

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

Chémia a technológie pre život

27. celoslovenská študentská vedecká konferencia
s medzinárodnou účasťou



Bratislava, 26. 11. 2025

ISBN 978-80-8208-162-9



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

Vydala:

© Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
v Slovenskej chemickej knižnici FCHPT STU
Slovenská technická univerzita v Bratislave
Radlinského 9, 812 37

Rok vydania: 2025

Vydanie: prvé, Slovenská chemická knižnica FCHPT STU v Bratislave

Forma: elektronický zborník recenzovaných príspevkov

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

Technická redakcia: Ing. Marián Hvolka

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

Za jazykovú úpravu príspevkov zodpovedajú autori.

ISBN 978-80-8208-162-9



Študentská vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou pod názvom „Chémia a technológie pre život“ sa dlhodobo profiluje ako platforma na podporu vedeckej práce a zdieľania kreatívnych myšlienok talentovaných študentov. Podporujeme vedecký výskum prinášajúci inovatívne riešenia, ktoré zohľadňujú udržateľnú priemyselnú produkciu, environmentálnu a spoločenskú zodpovednosť.



Garanti konferencie:

prof. Ing. Lucia Bírošová, PhD., FCHPT STU

doc. Ing. Milena Reháková, PhD., STU

Programový výbor:

prof. Ing. Anton Gatial, DrSc., predseda

prof. Ing. Albert Breier, DrSc.

prof. Ing. Miroslav Fikar, DrSc.

prof. Ing. Ján Híveš, PhD.

prof. Ing. Ľudovít Jelemenský, DrSc.

prof. Ing. Viktor Milata, DrSc.

prof. Ing. Peter Rapta, DrSc.

prof. Ing. Michal Rosenberg, PhD.

prof. Ing. Ivan Špánik, DrSc.

doc. Ing. Radko Tiňo, PhD.

prof. Ing. Ľubomír Valík, PhD.

doc. Ing. Monika Zatrochová, PhD.

Recenzenti:

prof. Ing. Michal Čeppan, PhD.

doc. Ing. Martin Pisárčik, CSc.



Organizačný výbor:

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

Ing. Lukáš Kolarič, PhD.

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

Ing. Martina Kuperová, PhD.

Ing. Michaela Horváthová, PhD., *podpredsedníčka*

Ing. Jaroslava Maroszová, PhD.

Ing. Lenka Galčíková, PhD., *podpredsedníčka*

Ing. Silvia Mošovská, PhD.

Ing. Tatiana Holkovičová, *podpredsedníčka*

doc. Ing. Petra Olejníková, PhD.

Ing. Erika Plšičík Pavlovičová, *podpredsedníčka*

Ing. Mária Petková, PhD.

Ing. Barbora Jankovičová, PhD., *podpredsedníčka*

doc. Ing. Roderik Plavec, PhD.

Ing. Marek Wadinger, *podpredseda*

Ing. Veronika Rupčíková

Viktória Veličová, *podpredsedníčka*

Ing. Zuzana Silná

Ing. Michaela Benköová, PhD.

Ing. Viktória Szebellaiová

Ing. Kamila Ďurišová, PhD.

doc. Ing. Peter Szolcsányi, PhD.

Ing. Marek Fronc, PhD.

Ing. Renáta Števuľová

Ing. Dušana Grešová

Ing. Lívia Švorcová

doc. Ing. Katarína Hroboňová, PhD.

Ing. Peter Vašítk, PhD.

Ing. Veronika Jančíková



Sekcie:

1. Alternatívne procesy a materiály v chemickej technológii
2. Analytické metódy pre analýzu biologicky aktívnych zlúčenín
3. Analytické metódy pre analýzu zložitých vzoriek
4. Anorganická chémia
5. Aplikované biotechnológie
6. Biochémia, Mikrobiológia a Potraviny
7. Fermentačné a rekombinantné biotechnológie
8. Fyzikálna chémia a chemická fyzika
9. Chemické a biochemické inžinierstvo
10. Chemické a environmentálne inžinierstvo
11. Organická chémia
12. Pokročilé analytické metódy
13. Pokroky v materiálovej chémii a technológiách spracovania
14. Potravinárska a kozmetická chémia a technológia
15. Potravinárska technológia, Biochémia a Biotechnológia - doktorandi
16. Riadenie procesov
17. Technológie spracovania a ochrany prírodných a syntetických materiálov
18. Trendy vo fyzikálnej, organickej a environmentálnej chémii
19. Posterová sekcia pre študentov stredných škôl



27. 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, s podporou Aliancie EULIST, CHEM spolok študentov FCHPT STU a Univerzitného technologického inkubátora STU.



FAKULTA CHEMICKEJ A
POTRAVINÁRSKEJ
TECHNOLÓGIE
STU V BRATISLAVE



NADÁCIA PRE ROZVOJ FCHPT
STU



SLOVENSKÁ TECHNICKÁ
UNIVERZITA V BRATISLAVE



ALIANCIA EULIST –
EUROPEAN UNIVERSITIES
LINKING SOCIETY AND
TECHNOLOGY



CHEM ŠTUDENSKÝ SPOLOK
FCHPT STU



Univerzitný technologický
inkubátor STU
UNIVERZITNÝ TECHNOLOGICKÝ
INKUBÁTOR STU

Študentská vedecká konferencia je organizovaná pod záštitou:



MINISTERSTVO ŠKOLSTVA,
VÝSKUMU, VÝVOJA A MLÁDEŽE
SR



ZVÄZ SLOVENSKÝCH
VEDECKOTECHNICKÝCH
SPOLOČNOSTÍ



ZVÄZ CHEMICKÉHO
A FARMACEUTICKÉHO
PRIEMYSLU SR



SLOVENSKÁ CHEMICKÁ
SPOLOČNOSŤ



SLOVENSKÁ SPOLOČNOSŤ
CHEMICKÉHO INŽINIERSTVA



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

Partneri ŠVK



SLOVNAFT



ENVIEN GROUP



CENTRUM VÝSKUMU A VÝVOJA



ESET



L'ORÉAL



MONDELÉZ



AXENCE



YEME



OPTIMAL CONTROL LABS



ASOCIÁCIA ČISTIARENSKÝCH
EXPERTOV SLOVENSKEJ
REPUBLIKY



HUMUSOFT



MARTINUS



ANWELL



CONTINENTAL



RAJO



BIOSYNTH



TWO COSMETICS

MCCARTER



Partneri sekcií ŠVK

ANORGANICKÁ CHÉMIA:

BIOSYNTH S.R.O.
ANWELL

CHEMICKÉ A BIOCHEMICKÉ INŽINIERSTVO:

SLOVENSKÁ SPOLOČNOSŤ CHEMICKÉHO INŽINIERSTVA
CENTRUM VÝSKUMU A VÝVOJA

OBNOVITELNÉ ZDROJE A MATERIÁLY A ICH VYUŽITIE:

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

ORGANICKÁ CHÉMIA:

BIOSYNTH S.R.O.

RIADENIE PROCESOV PODPORENÉ INFORMAČNÝMI TECHNOLOGIAMI:

HUMUSOFT
HONEYWELL

TECHNOLÓGIE SPRACOVANIA A OCHRANY PRÍRODNÝCH A SYNTETICKÝCH MATERIÁLOV

EMBA, S.R.O.
CLOETTA SLOVAKIA S.R.O.
PAPÍRNY BRNO A.S.

Predslov

Milí účastníci konferencie,

s radosťou vás vítame na 27. ročníku Študentskej vedeckej konferencie Fakulty chemickej a potravinárskej technológie STU. Tento rok opäť otvárame dvere do sveta vedeckého bádania, objavov a tvorivosti, ktorý sa za tie roky stal pevnou súčasťou akademického života našej fakulty.

Teší nás najmä skutočnosť, že naša konferencia sa stále viac stáva miestom, kde mladí vedci nielen prezentujú svoje práce, ale aj inšpirujú a vzájomne si obohacujú poznatky. Vybudovali sme komunitu, v ktorej nachádzajú uplatnenie nielen študenti vysokých škôl, ale aj stredných škôl, a kde mladé talenty môžu naplno rozvíjať svoj potenciál.

Táto konferencia je pre vás skvelou príležitosťou zapojiť sa do dynamického sveta vedy, nadviazať cenné kontakty a získať skúsenosti, ktoré vám môžu výrazne pomôcť na vašej vedeckej a profesionálnej ceste. Každý váš príspevok, bez ohľadu na jeho rozsah, môže byť malým krokom k obohateniu našej spoločnej vedomostnej základne a veľkým krokom smerom k osobnému rozvoju a úspechu.

V mene organizátorov vám želáme veľa inšpirácie, úspechov a nezabudnuteľných zážitkov počas celej konferencie. Veríme, že dnešný deň vám poskytne nový pohľad na vaše študentské i vedecké úsilie a podnieti vás k ďalšiemu tvorivému bádaniu.

Prajeme vám úspešnú a podnetnú konferenciu!

„Budúcnosť patrí tým, ktorí veria v krásu svojich snov.“

Nikola Tesla



doc. Ing. Milena Reháková, PhD.
garant konferencie za STU,

prorektorka pre oblasť vzdelávania
a starostlivosti o študentov



prof. Ing. Lucia Bírošová, PhD.
garant konferencie za FCHPT STU,

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

Obsah

Alternatívne procesy a materiály v chemickej technológii

METALATED PCN-222: MESOPOROUS METAL-ORGANIC FRAMEWORKS AS HYDROGEN EVOLUTION REACTION PHOTOCATALYSTS

Ebrahimi, A. 3

POROVNANIE HLINÍKOVEJ A RECYKLOVANEJ HLINÍKOVEJ ZLIATINY NA ODLIATKY

Petkanič, Z. 5

NANOKATALYZÁTORY NA PRÍPRAVU ZELENÝCH ÉTEROV

Kuzina, A., Soták, T., Silná, Z. 7

ŠTÚDIUM APLIKOVATELNOSTI MRI NA ZOBRAZOVANIE 3D BIOAKTÍVNEJ KERAMIKY

Hurik, P. 9

PRÍPRAVA BIONAFITY Z ODPADNÝCH OLEJOV

Vanko, A., Bérešová, M., Horňáček, M. 12

CHEMICKÁ RECYKLACE POLYKARBONÁTU V PRŮTOČNÉM REAKTORU

Chanyshv, A., Auersvald, M. 15

HYDROKRAKOVÁNÍ PYROLÝZNÍHO OLEJE Z ODPADNÍHO PLASTU BOHATÉHO NA POLYOLEFINY

Vyskočil, V., Auersvald, M. 17

FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ VLASTNOSTI ŠPECIFICKÝCH TYPOV KVAPALNÝCH HNOJÍV

Almašiová, A. 19

KRYŠTALIZÁCIA VSÚSTAVE KCL - MGSO₄ - H₂O

Čech, L., Jurišová, J. 21

Analytické metódy pre analýzu biologicky aktívnych zlúčenín

ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF CALCIUM CHANNEL BLOCKER AMLODIPINE USING 3D-PRINTED CARBON ELECTRODES

Haivoronska, V. 25

BÓROM DOPOVANÁ DIAMANTOVÁ ELEKTRÓDA AKO MODERNÝ SENZOR PRE STANOVENIE ANTIHISTAMINIKA CETIRIZÍNU

Povchan, J., Švorc, L. 27

STANOVENIE LI ATÓMOVOU ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU S ATOMIZÁCIOU V PLAMENI

Kopásková, N., Frišták, V. 29

ELEKTROCHEMICKÉ CHOVÁNÍ BOREM DOPOVANÝCH DIAMANTOVÝCH ELEKTROD TERMINOVANÝCH FLUOREM A DUSÍKEM PRO ELEKTROANALÝZU

Hrudková, I., Taylor, A., Schwarzková-Pecková, K. 31

MONITORING PFAS VE VODNÍM PROSTŘEDÍ S VYUŽITÍM PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ	
Šimáčková, B., Svobodová, V., Dvořáková, D., Pulkrabová, J.	33
VÝVOJ EKOLOGICKY PRIJATELNEJ QUECHERS GC-MS/MS METÓDY PRE STANOVENIE PESTICÍDOV V POĽNOHOSPODÁRSKYCH EKOSYSTÉMOCH	
Raganová, J., Fehér, F. A., Hrouzek, J., Szarka, A., Krascenits, Z., Hrouzková, S.	35
STANOVENÍ LÁTEK S ALERGENNÍM POTENCIÁLEM V KOSMETICE	
Kebortová, A., Filatova, M., Stupák, M.	37
VÝVOJ A CHARAKTERIZÁCIA POLYMÉRNÝCH SORBENTOV PRE SELEKTÍVNU EXTRAKCIU CYPERMETRÍNU	
Barák, M., Hroboňová, K., Špačková, A.	39
MODIFIKACE POVRCHU BOREM DOPOVANÉ DIAMANTOVÉ ELEKTRODY S VYUŽITÍM REDUKTIVNÍHO GRAFTINGU ANTRACHINON-1-DIAZONIUM CHLORIDEM PRO VÝVOJ BIOSENSORŮ	
Štěpánová, T., Čambal, P., Schwarzková-Pecková, K.	41
POROVNANIE ÚČINNOSTI HPLC ENANTIOSEPARÁCIE VYBRANÝCH LIEČIV POUŽITÍM MAKROCYKLICKÝCH A POLYSACHARIDOVÝCH TYPOV STACIONÁRNYCH FÁZ	
Chlaňová, M., Hroboňová, K., Lazorová, P., Halačová, L.	43
Analytické metódy pre analýzu zložitých vzoriek	
VÝVOJ NOVEJ GC-FID METÓDY NA STANOVENIE LAKTÓZY V TEKUTÝCH MLIEČNYCH VÝROBKOCH	
Smetanová, M., Fulín, M., Blaško, J., Kubinec, R.	47
STANOVENIE VITAMÍNU C V OVOCÍ A ZELENINE	
Lieskovský, J., Čacho, F.	49
STANOVENIE ŤAŽKÝCH KOVŮ (PB, CD) V KOMERČNÝCH E-LIQUIDOCH METÓDOU AAS	
Madžunková, N., Čacho, F.	51
POLYMÉRNÝ ADSORBENT S ODTLAČKOM MOLEKULY NA BÁZE HLBOKO EUTEKTICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL – PRÍPRAVA A TESTOVANIE PRE SELEKTÍVNE ZACHYTÁVANIE KUMARÍNOV	
Vavreková, P., Lišková, P., Hroboňová, K.	53
ANALÝZA FENOLOVÝCH ZLÚČENÍN A KUMARÍNOV V LIKÉROCH POMOCOU VYSOKOÚČINNÉJ KVAPALINOVEJ CHROMATOGRAFIE	
Tarajová, L., Hroboňová, K.	55
SCREENING PSYCHOAKTIVNÝCH LÁTEK V POTRAVINÁCH NA ČESKÉM TRHU	
Beranová, Z., Bínová, Z., Beneš, F.	57
MINIATURIZÁCIA QUECHERS POSTUPU PRE ANALÝZU REZIDUÍ PESTICÍDOV VO VČELOM ODPADE – MELIVE	
Suran, R., Grigová, N., Hrouzek, J., Szarka, A., Hrouzková, S.	59

MODIFIKÁCIA A OPTIMALIZÁCIA TECHNIKY QUECHERS PRI IZOLÁCII BOSKALIDU A PYRAKLOSTROBINU ZO VZORIEK MALÍN	
Šebestová, S., Hrouzek, J., Szarka, A., Hrouzková, S.	61
APLIKÁCIA HMOTNOSTNEJ SPEKTROMETRIE V ANALÝZE POVÝSTRELOVÝCH SPLODÍN	
Dovalová, J., Pulkrabová, J., Pařízek, O.	63
Anorganická chémia	
SYNTÉZA A APLIKÁCIE MOF MATERIÁLOV PRIPRAVENÝCH NA BÁZE AZO-KARBOXYLÁTOVÝCH LIGANDOV	
Obšatník, P., Király, N.	67
UIO-66-NH ₂ AS AN ADSORBENT OF ANIONIC XENOBIOTICS FROM AQUEOUS ENVIRONMENTS	
Holéczyová, L. M., Zauška, L., Almáši, M.	69
SYNTÉZA JEDNOJADROVÝCH HEXAKOORDINOVANÝCH CO(II) KOMPLEXOV S POUŽITÍM ASYMETRICKÝCH ACETYLACETONÁTOV	
Rosík, J., Rajnák, C.	71
SCHIFFOVE LIGANDY AKO OVERENÉ PLATFORMY PRE NOVÉ FE(III) KOMPLEXY	
Šušuková, V., Rajnák, C.	73
FOTOKATALYTICKÝ ROZKLAD DIKLOFENAKU VO VODNOM PROSTREDÍ	
Dyrdina, M., Šípoš, R., Mackulák, T., Zalibera, M., Drdanová, A. P., Kooš, P., Markovič, M., Haššo, M.	75
PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA KOMPLEXOV NIKLU SO SCHIFFOVÝMI ZÁSADAMI A ŠTÚDIUM ICH BIOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ.	
Kočková, S., Kuchtanin, V.	77
KATENA-[ZN(H ₂ O) ₂ (μ ₂ -TDCA)]N: NOVÝ ZINOČNATÝ KOMPLEX NA BÁZE KYSELINY TIOFÉN-2,5-DIKARBOXYLOVEJ - SYNTÉZA A FYZIKÁLNO-CHEMICKÁ CHARAKTERIZÁCIA	
Šimčák, M.	78
KOMPLEXY ŽELEZA(III) S LIGANDAMI NA BÁZE DERIVÁTOV 2-HYDROXYBENZOFENÓNU: PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA ŠTRUKTÚRNYCH, SPEKTRÁLNYCH A MAGNETICKÝCH VLASTNOSTÍ	
Mykhailiuk, D.	79
Aplikované biotechnológie	
VPLYV KULTIVAČNÝCH PODMIENOK NA PRODUKCIU TROPÁNOVÝCH ALKALOIDOV V KOREŇOVÝCH KULTÚRACH DATURA STRAMONIUM L.	
Mikulášková, S., Kaňuková, Š.	83
PREPARATION OF FUNCTIONAL BEER WITH PROBIOTIC PROPERTIES	
Ferencz, L., Brunner, J., Vašítk, P.	85

APLIKÁCIA NESACHAROMYCÉTNYCH DRUHOV KVASINIEK V PIVOVAR- NÍCTVE PRE VYLEPŠENIE AROMATICKÉHO PROFILU PIVA	
<i>Krupenia, M., Brunner, J., Vašítk, P.</i>	87
PRODUKCIA BIOMASY KVASINIEK S VYSOKOU HUSTOTOU BUNIEK V BIOREAKTORE PRE VÝROBU MEDOVINY	
<i>Franček, Š., Drábová, B.</i>	90
EXPRESSION OF LYSOPHOSPHATIDIC ACID ACYLTRANSFERASE FOR THE PRODUCTION OF ACETYLATED DIACYLGLYCEROLS IN YARROWIA LIPOLYTICA	
<i>Lopa, M., Hambalko, V., Gajdoš, P.</i>	92
OPTIMALIZÁCIA PODMIENOK LABORATÓRNEJ A POLOPREVÁDZKOVEJ PRÍPRAVY CYKLODEXTRÍN GLYKOZYLTRANSFERÁZY	
<i>Major, L. I., Štefuca, V.</i>	94
ENZÝMY DEGRADUJÚCE LIGNÍN-SACHARIDOVÉ KOMPLEXY	
<i>Poliačik, M., Kántorová, K.</i>	96
BIOTECHNOLOGICAL PRODUCTION OF L-ASPARAGINASE FROM EN- DOPHYTIC BACTERIA OF ZINGIBER OFFICINALE	
<i>Saravanakumar Shanthi, H., Varkey, I. C.</i>	98
EXTRACELULÁRNA PRODUKCIA CYKLODEXTRÍN GLUKANOTRANSFE- RÁZY VO VIBRIO NATRIEGENS	
<i>Pásztorová, O., Struhárňanská, E., Stuchlík, S.</i>	100
ENZYMES FOR APPLICATIONS IN BIOREFINERIES	
<i>Awwad, J., Kočenda, M., Dobrovodský, P., Rebroš, M.</i>	102
ŠTÚDIUM TRANSGLYKOZYLAČNEJ PRÍPRAVY ALKYL GALAKTOZIDOV POMOCOU IMOBILIZOVANEJ β -GALAKTOZIDÁZY	
<i>Pidvysotska, N., Kaniaková, K., Štefuca, V.</i>	104
Biochémia, Mikrobiológia a Potraviny	
OXIDAČNÝ STRES AKO SÚČASŤ ADAPTÍVNEJ ODPOVEDE N. CRASSA NA AZOLOVÉ ZLÚČENINY	
<i>Jurčeková, K., Taušová, M., Olejníková, P.</i>	109
ANTIMIKROBIÁLNA AKTIVITA NOVOSYNTETIZOVANÝCH KOVOVÝCH KOMPLEXOV	
<i>Schlettová, D., Lištiak, M., Pagáč, T., Olejníková, P., Víglaš, J.</i>	111
PREVENCIA A LIEČBA ZVÁPENATENIA VČELIEHO PLODU POMOCOU LÁTKO PRÍRODNÉHO PÔVODU OBSIAHNUTÝCH V ESENCIÁLNYCH OLE- JOCH	
<i>Kocian, M., Olejníková, P., Koljančíč, N.</i>	112
ENTEROTOXIGÉNNY POTENCIÁL A REZISTENCIA STAFYLOKOKOV IZO- LOVANÝCH Z VEGÁNSKYCH VÝROBKOV	
<i>Mitura, M., Koreneková, J., Bírošová, L.</i>	114
MIKROBIOLOGICKÁ KVALITA MŮK A RASTLINNÝCH PRÁŠKOV NA SLO- VENSKOM TRHU	
<i>Babková, U., Koreneková, J., Bírošová, L.</i>	116

IZOLÁCIA MYROZINÁZY Z VESNOVKY OBYČAJNEJ <i>Ozániková, E.</i>	118
Chemické a biochemické inžinierstvo	
INTEGROVANÝ MODEL TRANSPORTU IÓNOV A CHEMICKÝCH ROVNO- VÁH V PROCESE ZÍSKAVANIA LÍTIA POMOCOU DONNANOVEJ DIALÝZY <i>Tomášik, M., Hlavatý, L., Červeňanský, I., Markoš, J.</i>	121
TRIGENERATION USING A COMBUSTION ENGINE AND ABSORPTION COOLING - A CASE STUDY <i>Turinič, N. F., Buchan, V.</i>	123
DYNAMIC MODELING OF AN AMMONIA TANK <i>Valiyeva, K., Vestenický, J.</i>	125
DEMONŠTRÁCIA PRINCÍPOV CHEMICKÉHO INŽINIERSTVA PRI NÁVRHU REAKTORA S FLUIDNÝM LÔŽKOM NA PRODUKCIU PUKANCOV. <i>Vashchenchuk, M., Kurák, T.</i>	127
MODELOVANIE A ANALÝZA LIMITNÝCH PARAMETROV DESTILAČNEJ KOLÓNY PRE C3 FRAKCIU <i>Hribík, D., Variny, M.</i>	128
VÝVOJ MERACIEHO ZARIADENIA NA URČOVANIE SÁLAVÉHO A KON- VEKČNÉHO PRENOSU TEPLA V PRIEMYSELNÝCH OBJEKTOCH <i>Pipíška, A.</i>	130
Chemické a environmentálne inžinierstvo	
BEZPEČNOSŤ A RENTABILITA VYUŽITIA VODÍKA AKO NÍZKOEMISNÉHO PALIVA V RAFINÉRSKOM A METALURGICKOM PRIEMYSELE <i>Dúbravská, D., Variny, M., Labovská, Z.</i>	135
VPLYV PYROLÝZNYCH MATERIÁLOV A DIGESTÁTU Z BIOPLYNOVEJ STANICE NA FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ CHARAKTERISTIKY PÔDNEHO SUBSTRÁTU <i>Rychlý, M., Frišták, V.</i>	137
VÝVOJ A TESTOVANIE DUTOVLÁKNOVÉHO MEMBRÁNOVÉHO MODULU NA ZACHYTÁVANIE HOREČNATÝCH IÓNOV <i>Rothová, A., Lang, M., Červeňanský, I.</i>	139
NÁVRH REAKTÍVNEJ SPREJOVEJ ABSORPČNEJ KOLÓNY NA DEKARBO- NIZÁCIU SPALÍN <i>Halabuk, L.</i>	141
PREDÚPRAVA ODPADOVEJ VODY Z POTRAVINÁRSKEHO PRIEMYSLU <i>Krajčí, M., Jankovičová, B.</i>	142
VPLYV VYBRANÝCH KONTAMINANTOV NA AKTIVOVANÝ KAL ČIS- TIARNE ODPADOVÝCH VÔD <i>Žgančíková, Z., Imreová, Z.</i>	144

Fermentačné a rekombinantné biotechnológie**EXTRACELULÁRNA EXPRESIA REKOMBINANTNÝCH PROTEÍNOV A MOŽNOSTI ICH IZOLÁCIE**

Görögová, D., Petrovičová, T. 149

ČERVENÝ FLUORESCENČNÝ PROTEÍN AKO REPORTÉROVÝ PROTEÍN V EXPRESNOM SYSTÉME PICHIA PASTORIS

Mrázová, I., Marčeková, Z. 151

INTERAKCIE METYLÉNOVEJ MODREJ S FORMAMI TAU PROTEínu

Ferková, K., Cehlár, O. 153

RASTLINNÉ TIOGLUKOZIDÁZY A ICH REKOMBINANTNÁ PRODUKCIA POMOCOU KVASINKOVÝCH EXPRESNÝCH SYSTÉMOV

Súkeník, A., Petrovičová, T. 155

OPTIMALIZÁCIA PURIFIKÁCIE BAKTERIÁLNEJ LON PROTEÁZY

Fábryová, N., Struhárňanská, E., Karatkevich, I., Křížová, A., Levarski, Z., Stuchlík, S. 157

MOŽNOSTI VYUŽITIA ČISTÝCH KULTÚR SACCHAROMYCES CEREVISIAE VO VINÁRSTVE

Dujčáková, K., Labovská, G., Furdíková, K. 159

MOŽNOSTI VYUŽITIA SACCHAROMYCES BOULARDII VO VINIFIKÁCI

Frühwald, J., Labovská, G., Furdíková, K. 161

POSSIBLE APPLICATION OF YEASTS OF THE GENUS METSchnikOWIA IN WINEMAKING

Filipenko, A., Labovská, G., Furdíková, K. 163

CHARAKTERIZÁCIA ĽUDSKÝCH ALDO-KETOREDUKTÁZ

Štifnerová, C., Hronská, H. 165

IMOBILIZÁCIA G4-AMYLÁZY A JEJ VYUŽITIE PRI HYDROLÝZE ŠKROBU

Žák, I., Bílek, T., Hronská, H. 167

Fyzikálna chémia a chemická fyzika**KINETICKÁ ANALÝZA TERMICKEJ DEGRADÁCIE KYSELINY POLYM-LIEČNEJ S BIODEGRADOVATEĽNÝMI PLNIVAMI**

Hubert, M., Dubaj, T., Peidayesh, H. 171

STUPEŇ PREMENY PODĽA CHEMICKEJ KINETIKY A TERMICKEJ ANALÝZY V IZOKONVERZNÝCH METÓDACH

Fülöp, T., Dubaj, T. 173

NOVÁ METÓDA PRE ODCÍTANIE REDOXNÉHO POTENCIÁLU Z CYKLIC-KEJ VOLTAMETRIE

Puffler, M., Májek, M. 175

TOWARDS THERMODYNAMIC JUSTIFICATION OF AGGREGATION PHENOMENA IN POLYMETHINE AND RHODAMINE DYES VIA RESPECTIVE MODELS USING THE ELECTRONIC STRUCTURE THEORY

Kharadzha, A., Vishnikin, A. 177

REDOXNÉ REAKCIE NOVO PRIPRAVENÉHO DIMERICKÉHO KOMPLEXU NI(II) S REDOXNÝM NONINNOCENT LIGANDOM, ŠTUDOVANÝMI IN-SITU SPEKTROELEKTROCHEMICKÝMI TECHNIKAMI	
<i>Borošová, M. M., Rapta, P.</i>	179
TERMODYNAMIKA DISOCIÁCIE O-C VÄZBY METOXYLOVEJ SKUPINY DERIVÁTOV GUAJAKOLU	
<i>Leštinská, O., Kováčová, A., Uhliar, M.</i>	181
Organická chémia	
BIS-INDOLOVÉ DERIVÁTY ODVODENÉ OD INDOLOVÝCH FYTOALEXÍ- NOV: SYNTÉZA A ANTIPROLIFERAČNÝ PROFIL	
<i>Chovanová, S.</i>	185
SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FRAGRANT ROMANDOLIDE ANALO- GUES	
<i>Tóthová, M., Nikipelov, A., Szolcsányi, P.</i>	187
MECHANOCHEMICAL APPROACH TO CHIRAL BRØNSTED ACID CATA- LYZED STEREOSELECTIVE INVERSE ELECTRON-DEMAND AZA-DIELS- ALDER REACTION	
<i>Doblejová, T., Kisszékelyi, P., Rakovský, E., Šebesta, R.</i>	189
VYUŽITIE PD-KATALYZOVANEJ OXY-KARBONYLÁCIE PRI SYNTÉZE PRÍRODNÝCH TETRAHYDROPYRÁNOVÝCH DERIVÁTOV	
<i>Wollner, P., Juríková, I., Malatinský, T.</i>	191
RADICAL NEWMAN-KWART REARRANGEMENT UNDER MECHANOCHE- MICAL ACTIVATION ON O-ARYL THIOCARBAMATES	
<i>Žilková, E.</i>	192
PRÍPRAVA 4-BRÓM-SUBSTITUOVANÝCH SPIROIZOXAZOLÍNOV	
<i>Sládková, P., Ďurina, L.</i>	194
POLYSUBSTITUOVANÉ ARYLAZOPYRIDÍNY: PRÍPRAVA A ŠTÚDIUM FO- TOCHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ	
<i>Matuška, J., Fischer, R.</i>	196
SYNTÉZA A CHARAKTERIZÁCIA NOVÝCH SOLUBILIZOVANÝCH N- HETEROCYKLOV S POTENCIÁLNYM VYUŽITÍM VO FOTODYNAMICKEJ TERAPII	
<i>Ondruška, A., Bortňák, D.</i>	198
PRÍPRAVA KARBODIIMIDOVÉHO POLYMÉRU A JEHO VYUŽITIE AKO AK- TIVÁTORA KARBOXYLOVÝCH KYSELÍN PRE NÁSLEDNÉ TRANSFORMÁ- CIE	
<i>Kormančík, F., Malatinský, T.</i>	200
TOTÁLNA SYNTÉZA FORODEZÍNU S VYUŽITÍM STABILNÝCH CYCLIC- KÝCH NITRÓNOV	
<i>Könözsiová, E., Fischer, R.</i>	202

Pokročilé analytické metódy

CHIRÁLNA GC SEPARÁCIA ENANTIOMÉROV α -IONÓNU ZA ÚČELOM ZISTENIA AUTENTICITY MALINOVEJ ARÓMY

Fulín, M., Smetanová, M., Blaško, J., Kubinec, R. 207

PYROLÝZNE PRODUKTY APLIKOVATELNÉ V ZELENEJ ANALYTICKEJ CHÉMII

Beliančinová, K., Frišták, V. 209

LA-ICP-MS FOR THE ANALYSIS OF ESSENTIAL ELEMENT IN STRESS-INDUCED REMODELLED CARDIAC TISSUES

Machalová, M., Vašinová Galiová, M., Stračina, T. 211

DETERMINATION OF MELAMINE IN INFANT FORMULA BY MICROCHIP ELECTROPHORESIS WITH CONDUCTIVITY DETECTION

Clance, S. 213

NEW APPROACHES IN ENVIRONMENTAL ANALYSIS USING GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Šachrová, S., Jurnečka, R., Komendová, R. 215

ANALYSIS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF TAR PRODUCED BY GASIFICATION OF SPRUCE WOOD CHIPS

Amrichová, A., Imrichová, A., Baláš, M., Zlámalová Gargošová, H. 217

FATE OF ENROFLOXACIN AND ITS METABOLITES IN CHICKEN FAECES AFTER ANTIBIOTIC TREATMENT

Hamplová, M., Partovi Nasr, M., Čejková, D., Farková, V., Zlámalová Gargošová, H. 219

Pokroky v materiálovej chémii a technológiách spracovania

HIGHLY EFFICIENT SINGLET OXYGEN GENERATING RE(I) COMPLEXES WITH ONE- AND TWO-PHOTON EXCITATION

Mathradan, A. 223

PSEUDO-QUADRUPOLEAR (V-SHAPED) FURAN AND THIOPHENE CORED DERIVATIVES WITH BORONATED BENZOTHAZOLES AS PROMISING TWO-PHOTON ABSORBING DYES

Thalekela, M. K. 224

FROM NATURAL CLAYS TO SMART HYBRIDS: TACKLING TOLUENE POLLUTION SUSTAINABLY THROUGH DFT-D3 ANALYSIS

Asbat, A. 225

VÝVOJ ZELENÝCH EXTRAKČNÝCH TECHNÍK NA IZOLÁCIU FENOLOVÝCH ZLÚČENÍN Z KÔRY AKO VEDLAJŠIEHO PRODUKTU DREVOSPRACUJÚCEHO PRIEMYSLU

Štosel, M., Ház, A., Stašová, M., Krokhmalna, T. 226

INFLUENCE OF DOSAGE, TEMPERATURE, AND COMPETING IONS ON THE ADSORPTION OF ^{133}Ba BY A PERLITE-ALGINATE-CHITOSAN ADSORBENT

Singh, V., Kusumkar, V. V., Viglašová, E., Galamboš, M. 228

BIOPOLYMER ENTERIC CAPSULES PREPARED VIA HME AND FDM 3D PRINTING	
<i>Pospíšilová, A.</i>	230
3D PRINTABLE POLY(ETHYLENE GLYCOL) BASED HYDROGELS AS AUSPICIOUS MATERIALS FOR DRUG DELIVERY SYSTEMS	
<i>Sokolinsky, J., Kreuzerová, M., Sedláček, P., Michlovská, L.</i>	232
STUDIES ON THE EFFECTS OF GREEN SYNTHESIZED SILVER NANOPARTICLES WITH SMOKE SATURATED WATER ON BIOCHEMICAL, PHYSIOLOGICAL AND GROWTH PARAMETERS OF SUNFLOWER (HELIANTHUS ANNUUS L.)	
<i>Anas, M.</i>	234
ŘÍZENÁ IONOTROPNÍ GELACE ALGINÁTU JAKO NÁSTROJ PRO VÝVOJ FUNKČNÍCH A ADAPTABILNÍCH HYDROGELŮ	
<i>Kouřilová, L.</i>	235
CYTOTOXICITY OF COPPER (II) PHOSPHATE CERAMICS	
<i>Sivčáková, T., Varchulová Nováková, Z., Čacho, F., Veteška, P., Vašková, I., Janek, M., Bača, L.</i>	237
CYTOTOXICITA A MECHANICKÉ VLASTNOSTI KOMPOZITOV NA BÁZE HYDROXYAPATITU PRE BIOMEDICÍNSKE SKAFFOLDY	
<i>Fialka, R., Janek, M.</i>	239
Potravinárska a kozmetická chémia a technológia	
ZMĚNY KVALITATIVNÍCH PARAMETRŮ ROSTLINNÝCH OLEJŮ BĚHEM DLOUHODOBÉHO SKLADOVÁNÍ	
<i>Kinnertová, M.</i>	243
STANOVENIE OBSAHU β -KAROTÉNU V PLODE RUŽE MOYESOVEJ (ROSA MOYESII)	
<i>Bystričanová, M.</i>	245
SKRÍNINGOVÁ ANALÝZA VÝLISKOV VZNIKAJÚCICH PRI LISOVANÍ HROZNA	
<i>Polyáková, V.</i>	247
TUKY V ČOKOLÁDE	
<i>Donets, D., Minarovičová, L.</i>	249
FALŠOVANIE A METÓDY AUTENTIFIKÁCIE MEDU	
<i>Khvostenko, S., Minarovičová, L.</i>	251
ANALÝZA BIOMARKERŮ EXPOZICE FTALÁTŮM A BISFENOLŮM V LIDSKÉ MOČI	
<i>Horejšová, L.</i>	253
MOŽNOSTI VYUŽITIA PRODUKTOV VČELIEHO PÔVODU V ZUBNÝCH PASTÁCH	
<i>Đurišová, L., Holkovičová, T.</i>	255
VYUŽITIE CÍCERA BARANIEHO NA VÝROBU CESTOVÍN	
<i>Dvořáková, L.</i>	257

REZIDUA PESTICIDŮ V ČESKÝCH MEDECH	
<i>Lovus, A.</i>	259
BENEFITY PROPOLISU V KOZMETIKE A VÝVOJ KOZMETICKÉHO VÝ- ROBKU S PROPOLISOM	
<i>Litviaková, V.</i>	261
VYUŽITIE VČELEJ KAŠIČKY PRI OCHRANE KOŽE	
<i>Kováčová, N.</i>	263
Potravinárska technológia, Biochémia a Biotechnológia - doktorandi	
VPLYV ROZDIELNEHO PRÍDAVKU TUKU A SOLI NA TEXTÚRNE VLAST- NOSTI PAŠTÉTY Z RODINNEJ FARMY	
<i>Ďurka, E., Kohajdová, Z., Lauková, M., Staruch, L.</i>	267
AMARANTH AS A RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF BEVERA- GES	
<i>Píri, V., Kohajdová, Z.</i>	269
RASTLINNÉ KMEŇOVÉ BUNKY ODVODENÉ Z KALUSOVÝCH BUNIEK HYBRIDNEJ LEVANDULE (LAVANDULA X INTERMEDIA)	
<i>Veničáková, L., Gubišová, M., Kraic, J., Kaňuková, Š.</i>	271
MECHANIZMY FOTODYNAMICKEJ INAKTIVÁCIE A ICH ODRAZ V PRO- TEOMICKÝCH ZMENÁCH PRI INFEKCI RICKETTSIA CONORII	
<i>Peresh, Y. Y., Zúñiga Navarette, F., Kováčová, M., Špitálsky, Z., Škultéty, E., Špi- talská, E.</i>	273
ŠTÚDIUM EFEKTOROVÝCH PROTEÍNOV RICKETTSIA SPP. POMOCOU VYBRANÝCH OMÍK METÓD	
<i>Kaliukanov, S., Quevedo Diaz, M., Csicsay, F., Škultéty, L.</i>	276
VYUŽITIE ZMESNÝCH MÚK S OBSAHOM OVSA SIATEHO (AVENA SATIVA L.) NA ZLEPŠENIE NUTRIČNÝCH A SENZORICKÝCH VLASTNOSTÍ TRA- DIČNÝCH PŠENIČNÝCH VÝROBKOV	
<i>Jánoška, D., Havrlentová, M.</i>	278
KVANTIFIKÁCIA SPRÁVANIA SA RASTU PROBIOTICKÉHO KMEŇA LAC- TICASEIBACILLUS RHAMNOSUS GG V RYŽOVOM NÁPOJI	
<i>Brhelová Čmiková, T.</i>	280
ÚLOHA ŽELEZA V ŽIVOTNOM CYKLE COXIELLA BURNETII	
<i>Janik, M., Hopková, D., Peresh, Y., Škultéty, L.</i>	282
FUNKCIONALIZOVANÉ NANOČASTICE NESTECHEIOMETRICKÉHO OXIDU MOLYBDÉNU AKO SLUBNÝ NÁSTROJ VO FOTOTERMÁLNEJ TERAPII PANKREATICKÝCH NÁDOROV	
<i>Talač, T., Labudová, M., Škvarková, L., Hvizdošová Annušová, A., Švastová, E., Csáderová, L.</i>	284
POROVNANIE VPLYVU MUTÁCIÍ NA ROZPUSTNOSŤ REVERZNEJ TRANS- KRIPTÁZY	
<i>Karatkevich, I., Šutovský, A., Bellová, B., Křížová, A., Struhárňanská, E., Levar- ski, Z., Stuchlík, S.</i>	286

VLIV DLOUHODOBÉHO SKLADOVÁNÍ NA JAKOSTNÍ ZNAKY LYOFILIZOVANÉHO MARINOVANÉHO HOVĚŽÍHO MASA <i>Trenzová, K.</i>	288
Riadenie procesov	
KINETIC MODELING OF LDPE PYROLYSIS <i>Fedor, A.</i>	293
DATA-DRIVEN PROCESS MODELING FOR INDUSTRIAL SYSTEMS <i>Arbetová, P., Fáber, R.</i>	295
DATA RECONCILIATION FOR INVENTORY MONITORING IN A PETROL REFINERY <i>Gaborčík, J., Paulen, R., Lubušký, K.</i>	297
AUTOMATIC EXTRACTION OF SCIENTIFIC KNOWLEDGE FOR MATHEMATICAL MODELS CREATION <i>Suslov, S.</i>	298
AUTOMATIZOVANÝ PRÍSTUP K MONITOROVANIU PRODUKCIE BIOPLYNU POČAS FERMENTAČNÝCH PROCESOV <i>Molitoris, J., Habara, M., Jankovičová, B.</i>	299
FROM TEXT TO OPTIMIZATION: AN AGENT-BASED SYSTEM FOR AUTOMATED OPTIMIZATION <i>Bartková, A., Wadinger, M., Kvasnica, M.</i>	301
MODERNIZATION OF THE STUDENT SCIENCE CONFERENCE MANAGEMENT SYSTEM USING THE LARAVEL FRAMEWORK <i>Melicherová, H.</i>	303
Technológie spracovania a ochrany prírodných a syntetických materiálov	
3D TLAČENÉ UHLÍKOVÉ ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY MODIFIKOVANÉ 2D MATERIÁLMI <i>Parshin, A., Gregová, K., Gemeiner, P.</i>	307
VÝVOJ BIOPOLYMÉRNÝCH ZMESÍ PRE APLIKÁCIE V TKANIVOVOM INŽINIERSTVE <i>Košútová, Z., Vašková, I.</i>	309
ANALÝZA A OPTIMALIZÁCIA SYSTÉMU REGULÁCIE KONZISTENCIE V PROCESE VÝROBY PAPIERA <i>Holubová, A.</i>	311
STANOVENÍ LIMITUJÍCÍCH FAKTORŮ APLIKACE PAPIROVÝCH MATERIÁLŮ MODIFIKOVANÝCH TENKOVRSŤVÝMI NÁNOSY POLYMERŮ PŘI BALENÍ POTRAVIN <i>Kotrbaček, M.</i>	312
EXTRAKCIA BIOAKTÍVNYCH LÁTKOK Z JEDLOVEJ KÔRY POMOCOU ZELENÝCH ROZPŮŠŤADIEL <i>Stašová, M.</i>	314

POROVNANIE EXTRAKCIE BIOAKTÍVNYCH LÁTOK Z DUBOVEJ KÔRY ZELENÝMI ROZPÚŠŤADLAMI A KONVENČNOU METÓDOU ASE	
<i>Krokhmalna, T.</i>	316
VPLYV PRÍRODNÉHO POLYMÉRU ŽELATÍNY NA MECHANICKÉ A ELASTICKÉ VLASTNOSTI PAPIERA	
<i>Nižnanský, B.</i>	319
KOMPLEXNÉ REŠTAUROVANIE RUKOPISU KNIHA LEKÁRSKÝCH RÁD	
<i>Galdíková, S.</i>	321
SIEŤOTLAČENÉ BIOCHAROVÉ BIOSENZORY, ICH AKTIVÁCIA A VYUŽITIE NA DETEKCIU SARKOZÍNU	
<i>Čolláková, K., Kováč, M., Gemeiner, P.</i>	323
MATERIÁLOVÝ PRIESKUM A IDENTIFIKÁCIA MIKROVRSTIEV V UMELECKÝCH DIELACH SLOVENSKEJ NÁRODNEJ GALÉRIE/SLOVENSKEHO NÁRODNÉHO MÚZEA	
<i>Subbotin-Pavlotskyi, G., Malečková, S.</i>	325
Trendy vo fyzikálnej, organickej a environmentálnej chémii	
FLUORESCENČNÁ SPEKTROELEKTROCHÉMIA S VYUŽITÍM 3D TLAČENÝCH ELEKTROD	
<i>Hurajtová, M.</i>	329
COMPARISON OF IODIDE AND IODATE ACCUMULATION AND DRY WEIGHT BY SOIL-DWELLING MICROSCOPIC FILAMENTOUS FUNGI	
<i>Zamani, Z., Duborská, E.</i>	331
SYNTHESIS OF 6,13-BIS(10-BROMOANTHRACEN-9-YL)-6,13-DIHYDRODIBENZO[B,I]BORANTHRENE A KEY PRECURSOR FOR THE PREPARATION OF BORON DOPED NANOGRAPHENES	
<i>Patra, S., Sykora, M., Tisovsky, P.</i>	332
EFFECT OF SLUDGE AND BIOCHAR ON SOIL DEHYDROGENASE ACTIVITY AND GROWTH OF AVENA SATIVA	
<i>Marcinko, J., Zlámalová Gargošová, H.</i>	334
PULZNÉ ELEKTRICKÉ POLE	
<i>Mydla, G., Sebechlebská, T., Kolivoška, V.</i>	336
PRIÍPRAVA HEXAFLUÓRIZOPROPOXYBENZÉNOV	
<i>Krotká, S., Májek, M.</i>	338
VYUŽITIE STAVEBNÉHO ODPADU AKO FILTRAČNÝ MATERIÁL V TECHNOLÓGII KOREŇOVÝCH ČISTIARNÍ	
<i>Lukáč, T.</i>	340
MODULÁCIA KINETICKÝCH A SPEKTROSKOPICKÝCH VLASTNOSTÍ IMINOTHIOINDOXYLOVÝCH FOTOPREPÍNAČOV METÓDAMI POČÍTAČOVEJ CHÉMIE	
<i>Ošťadnický, M.</i>	342
ŠTÚDIUM BIOLOGICKÉHO ROZKLADU ODPADOVÝCH PRÚDOV Z VÝROBY METYLOLALKÁNOVÝCH KYSELÍN	
<i>Wolfová, P., Jankovičová, B., Hutňan, M.</i>	344

Posterová sekcia - stredoškolskí účastníci

OPTIMIZATION OF CULTURE MEDIUM COMPOSITION FOR PRIMARY ROOT CULTURES OF DATURA STRAMONIUM L. USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY	
<i>Némethy, S.</i>	349
VYUŽITIE EKOLOGICKÝCH EXTRAČNÝCH ROZPÚŠŤADIEL A POSTUPOV PRE IZOLÁCIU ÚČINNÝCH LÁTOK Z RASTLINNÝCH MATERIÁLOV	
<i>Kurucová, E.</i>	351
STANOVENIE SACHARIDOV V POTRAVINÁCH A VÝZNAM PRE VÝŽIVU VČIEL	
<i>Lukačovičová, N.</i>	353
TRANSFORMÁCIA BIOETANOLU NA UŽITOČNÉ CHEMIKÁLIE	
<i>Šuška, M., Goralka, T.</i>	355
STANOVENIE KYSELINY MLIEČNEJ V POTRAVINÁCH A DÔKAZ BAKTÉRIÍ MLIEČNEHO KVASENIA	
<i>Duchovič, T.</i>	357
ANALÝZA INTERAKCIE VITAMÍNU C A KOFEÍNU PRI VOLTAMPÉROMETRI: SYNERGICKÝ EFEKT ALEBO ANALÓGIA	
<i>Polrecká, P.</i>	359
HODNOTENIE ÚROVNE KONTAMINÁCIE MLIEK S AFLATOXÍNOM M1	
<i>Vavro, M., Kolarič, L., Hodalová, R.</i>	361
MUTAGÉNNY POTENCIÁL α -ŽIARENIA URÁNOVÉHO SKLA NA IN VITRO KULTÚRU KVASINIEK SACCHAROMYCES CEREVISIAE	
<i>Liener, J. J.</i>	363
MIKROEXTRAČNÁ TECHNIKA MEPS PRE IZOLÁCIU PESTICÍDOV ZO VZORIEK VÔD S NÁSLEDNOU GC-ECD ANALÝZOU	
<i>Mazan, Š.</i>	366
3D TLAČ NIKLOVÝCH ELEKTRÓD PRE VÝROBU VODÍKA V ZERO-GAP ALKALICKEJ ELEKTROLÝZE	
<i>Šimeková, T.</i>	368
PRÍPRAVA ADAMANTYLSUBSTITUOVANÝCH ENAMÍNOV A ŠTÚDIUM ICH BIOLOGICKEJ AKTIVITY	
<i>Pisárová, E.</i>	370
RYŽOVÉ ŠUPKY AKO ZÁKLAD NOVÝCH EKOLOGICKÝCH MATERIÁLOV	
<i>Matkovičová, N.</i>	372
MODERNÉ ELEKTROCHEMICKÉ METÓDY V PRAXI: ANALÝZA LIEČIVA NA HYPERTENZIU V JEDNEJ KVAPKE	
<i>Koláriková, K., Švorc, L.</i>	374

Alternatívne procesy a materiály v chemickej technológii

Metalated PCN-222: Mesoporous metal-organic frameworks as hydrogen evolution reaction photocatalysts

A. Ebrahimi,¹ Stephen Nagaraju Myakala,² Alexey Cherevan,² Dominik Eder² and Martin Motola¹

¹Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovakia

²TU Wien, Institute of Materials Chemistry, Getreidemarkt 9/BC/02, 1060 Vienna, Austria

Email address: ebrahimi4@uniba.sk

Abstract

Developing a rapid and versatile synthetic route is a crucial step for advancing porphyrinic metal-organic frameworks (PMOFs) materials in catalysis. In this contribution, we report the preparation of Zr-PCN-222 and a broad range of its metalated derivatives (Pd, Zn, Ni, Cu, and Pb) using a streamlined three-step microwave-assisted method. The photocatalytic activity was systematically evaluated through light-driven hydrogen evolution reaction (HER) experiments. Notably, the Pd analogue, Zr-PCN-222(Pd), displayed the highest performance, achieving HER activity under both UV and visible light comparable to state-of-the-art benchmarks synthesized by far more laborious procedures.

Introduction

Porphyrinic metal-organic frameworks (PMOFs) represent an important subclass of MOFs, constructed through the integration of metalloporphyrins (MPs) into their frameworks to yield porous, crystalline architectures. Owing to the redox activity and distinctive light absorption/emission characteristics of MPs, PMOFs have emerged as promising materials for applications in energy conversion, photocatalysis, and sensing.¹

The photocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) refers to the generation of hydrogen molecules from water using a photocatalyst activated by UV or visible light irradiation. This reaction is widely regarded as a highly sustainable approach to green hydrogen production and has driven extensive research in sustainability and solar fuel technologies over recent decades.²

Our work focuses on developing a rapid microwave-assisted synthesis of a series of metalated PCN-222 derivatives (M = Pd, Zn, Ni, Cu, Pb) that enables ready access to metalated PMOFs and expands their potential applications, demonstrated here as heterogeneous photocatalysts. Their photocatalytic performance was evaluated in light-driven hydrogen evolution, with PCN-222(Pd) showing the highest activity under both UV and visible irradiation, comparable to previously reported benchmark PMOFs.

Materials and methods

The preparation of metal-free PCN-222 and its metalated derivatives was accomplished based on a modified procedure reported previously.³ Photocatalytic HER tests were conducted at 15 °C with continuous stirring for a total duration of 3 h in a sealed reactor irradiated from a side. At 1 h intervals, the evolved gas was sampled and analyzed by GC.⁴

Results and discussion

The powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of the as-obtained PCN-222 and its metalated derivatives (Figure 1a) closely match those reported for PCN-222 in the literature, confirming both successful synthesis/metalation and the high crystallinity of the PCN-222(M) series. Additionally, the reflections at 7.3° and 9.8° are indicative of the hexagonal framework characteristic of PCN-222.

Among all tested compounds, PCN-222(Pd) exhibited the highest HER activity, producing 120.5 $\mu\text{mol g}^{-1}$ of H_2 after 3 h of UV light illumination. This performance suggests efficient transfer of photoexcited electrons from the porphyrin moiety to the Pd centers, where they participate in proton reduction to generate dihydrogen. Under narrow-band visible-light irradiation, PCN-222(Pd) also maintained a notable HER rate of 24.1 $\mu\text{mol g}^{-1}$, only 3-5 times lower than that observed under UV illumination (Figure 1b).

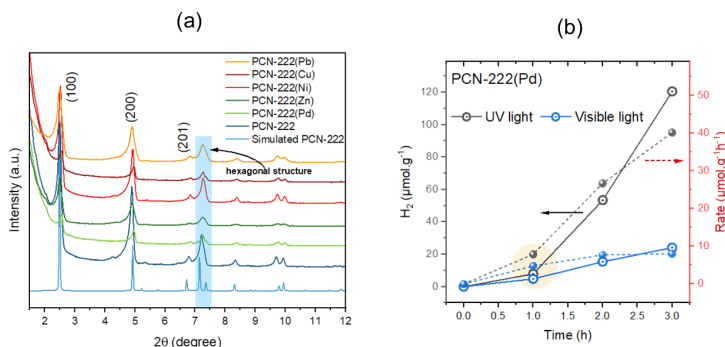


Figure 1. (a) PXRD spectra obtained for the fabricated PCN-222(M) (M = Pd, Zn, Ni, Cu and Pb), and (b) HER activity of PCN-222(Pd) under UV- and visible-light radiation.

Conclusion

To put in a nutshell, a rapid microwave-assisted strategy was employed to synthesize PCN-222 and its metalated derivatives with Pd, Zn, Ni, Cu, and Pb. Owing to its strong visible-light absorption, PCN-222(Pd) exhibited substantial photocatalytic activity under both UV and visible irradiation. The stability and recyclability of the most active photocatalyst was further confirmed by sustained HER performance over continuous cycles. This work demonstrates the potential of metal-integrated PMOFs in photocatalysis and paves the way for their broader applications.

Acknowledgements

The authors wish to thank financial support from OeAD-GmbH organization, the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of Slovak Republic and Slovak Academy of Sciences VEGA, Project No. 1/0669/22, and the facilities provided by TU Wien which was funded by the Austrian Science Fund (FWF) [10.55776/COE5] (Cluster of Excellence MECS).

References

- [1] Ebrahimi, A.; Krivosudský, L. *Molecules* **2022**, *27*, 4917.
- [2] Ebrahimi, A.; Krivosudský, L.; Cherevan, A.; Eder, D. *Coord. Chem. Rev.* **2024**, *508*, 215764.
- [3] Carrasco, S.; Sanz-Marco, A.; Martín-Matute, B. *Organometallics* **2019**, *38*, 3429-3435.
- [4] Wang, J.; Cherevan, A. S.; Hannecart, C.; Naghdi, S.; Nandan, S. P.; Gupta, T.; Eder, D. *Appl. Catal. B: Environ.* **2021**, *283*, 119626.

Porovnanie hliníkovej a recyklovanej hliníkovej zliatiny na odliatky

Bc. Zoran Petkanič, doc. Ing. Matilda Zemanová, PhD.

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

xpetkanic@stuba.sk

Úvod:

Opakovateľná recyklovateľnosť je jednou z najväčších výhod hliníka, pretože pri recyklovaní dochádza k zachovaniu väčšiny fyzikálnych a chemických vlastností. Aj keď si hliník po recyklácii zachováva väčšinu svojich vlastností, môžu sa objaviť rozdiely v mechanických vlastnostiach, mikroštruktúre alebo pri celkovej povrchovej kvalite, čo môže ovplyvniť náročnosť následného spracovania alebo jeho životnosť. Hliník a jeho zliatiny sa dajú efektívne povrchovo upravovať za účelom zlepšenia ich vlastností. Jednou z najpoužívanějších povrchových úprav je anodická oxidácia hliníka, kde sa na povrchu vytvára ochranná vrstva oxidu hlinitého, zabezpečujúca lepšiu koróznú odolnosť materiálu, odolnosť voči oderom, teplotným zmenám a taktiež izoláciu materiálu.

Efektívnosť a kvalita povrchovej úpravy úzko súvisí s typom a vlastnosťami hliníkovej zliatiny, spôsobom výroby zliatiny, no taktiež aj s prítomnosťou legujúcich prvkov, ktoré ovplyvňujú elektrochemické správanie povrchu.

Práca je zameraná na štúdium vlastností recyklovanej a nerecyklovanej hliníkovej zliatiny. Skúmané boli rozdiely v zložení, farebnosti a koróznej odolnosti neupravenej ako aj anodicky oxidovanej vzorky zliatiny hliníka. Bolo potrebné nájsť vhodné podmienky anodickej oxidácie pre oba typy zliatin tak, aby došlo k vytvoreniu vrstvy oxidu hlinitého s hrúbkou minimálne 10 μm [1].

Vykonávala sa prírodná a tvrdá anodická oxidácia vzoriek zliatin hliníka.

Experimentálna časť:

Anodická oxidácia bola uskutočnená v elektrolyte zriedenej kyseliny sírovej (označované aj ako metóda GS) za použitia prúdovej hustoty 2,2 A/dm² po dobu 60 minút. Priemerná hrúbka vytvorených vrstiev oxidu hlinitého dosiahla 10 μm pri recyklovaných a 15 μm pri nerecyklovaných zliatinách.

Parameter L^* sa vyhodnocoval pred a po ponorení vzoriek zliatin do roztoku pripraveného podľa normy ASTM po dobu 168 hodín.

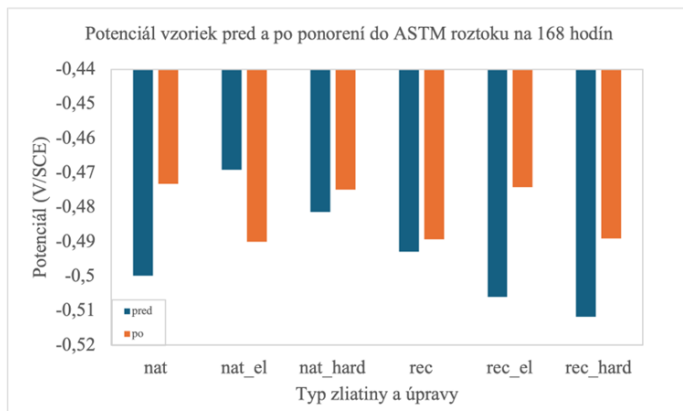
Korózna odolnosť sa študovala meraním zmien samovoľného korózneho potenciálu v prostredí simulujúcom vzdušnú atmosféru. Merania boli uskutočnené pred a po ponorení vzoriek zliatin po dobu 168 hodín do roztoku pripraveného podľa normy ASTM simulujúceho vzdušnú atmosféru.

Výsledky a diskusia:

Pri porovnaní efektívnosti anodickej oxidácie pri rovnakých podmienkach bola priemerná hrúbka vytvorenej vrstvy oxidu hlinitého 1,5x väčšia pre nerecyklované hliníkové zliatiny ako pre recyklované.

Pomocou EDX analýzy sa potvrdilo, že skúmané zliatiny obsahujú kremík a mangán ako legujúce prvky. Bližším pozorovaním morfológie povrchu sa preukázali rozdiely medzi recyklovanými a nerecyklovanými vzorkami.

Pri pozorovaní parametra L^* pred a po ponorení vzoriek do roztoku simulujúceho atmosférické podmienky na dobu 168 hodín dosiahla najväčšiu zmenu (pokles) vzorka recyklovanej anodicky neupravenej zliatiny.



Obrázok č.1: Grafické znázornenie zmeny samovoľných korózných potenciálov vzoriek zliatin s rôznou úpravou pred a po ponorení do ASTM roztoku na 168 hodín.

Po meraniach samovoľného korózneho potenciálu vzoriek zliatin s rôznou povrchovou úpravou pred a po ponorení do roztoku simulujúceho atmosférické podmienky na dobu 168 hodín sa údaje graficky znázornili.

Z grafu sa dá pozorovať zmena samovoľného korózneho potenciálu vzoriek zliatin k zápornejším hodnotám pre vzorku nerecyklovanej zliatiny s prírodnou anodickou oxidáciou, čo znamená, že vzorka umožňuje komunikáciu iónov roztoku so základným materiálom. Posun samovoľného korózneho potenciálu ku kladnejším hodnotám pre všetky ostatné vzorky značí lepšiu koróznou odolnosť.

Z uvedených údajov vyplýva, že korózne najodolnejšou zliatinou v danom prostredí po 168 hodinách bola nerecyklovaná tvrdo anodicky oxidovaná zliatina hliníka.

Záver:

Na základe výsledkov anodickej oxidácie sa vyhodnotilo, že pre úspešné vytvorenie vrstvy hrubej aspoň 10 μm pre obe zliatiny je potrebné použiť elektrolyt s odporúčanou koncentráciou H_2SO_4 a Al^{3+} , času anodickej oxidácie 60 minút a za použitia prúdovej hustoty 2,2 A/dm².

EDX analýzou sa potvrdila prítomnosť kremíka a mangánu ako legujúcich prvkov u nerecyklovanej ako aj recyklovanej zliatiny hliníka.

Meraním farebnosti vzoriek zliatin sa zistilo, že k najväčšej zmene vo farebnosti k zápornejším hodnotám došlo pri vzorke recyklovanej anodicky neupravovanej zliatiny.

Na základe merania korózne odolnosti sa ako najodolnejšia vzorka zliatiny preukázala nerecyklovaná tvrdo anodicky oxidovaná zliatina.

Výsledky meraní potvrdili vplyv spôsobu spracovania hliníkovej zliatiny na kvalitu. Morfológia, vytvorená hrúbka oxidu hlinitého po anodickej oxidácii a korózna odolnosť sú rozdielne porovnaním recyklovanej a nerecyklovanej hliníkovej zliatiny.

Literatúra

[1] MICHNA, Š.; LUKÁČ, I.; OČENÁČEK, V.; KOŘENÝ, R.; DRÁPALA, J.; SCHNEIDER, H.; MIŠKUFOVÁ A. a kol. – Encyklopedie hliníku, Adín, 2005

NANOKATALYZÁTORY NA PRÍPRAVU ZELENÝCH ÉTEROV

Anastasiia Kuzina, Tomáš Soták, Zuzana Silná

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xkuzina@stuba.sk

Úvod

V súčasnosti sa chemický priemysel stále viac sústreďuje na „zelené“ technológie a na vývoj nových metód výroby chemikálií s minimálnym dopadom na životné prostredie, a to z dôvodu zhoršovania environmentálnej situácie a vyčerpania neobnoviteľných zdrojov energie. Medzi takéto látky patrí aj etyltetrahydrofurfuryléter (ETFE). ETFE je potenciálne využiteľný ako prísada do palív, pretože má vysoké cetánové číslo, znižuje emisie pevných častíc, dymu, oxidov dusíka a síry¹.

Je to nesymetrický éter, ktorý sa tradične pripravuje Williamsonovou syntézou. Tento spôsob prípravy využíva reagenty, ktoré predstavujú značné riziko pre životné prostredie a ľudské zdravie.

ETFE je možné vyrábať aj z obnoviteľných zdrojov, predovšetkým z furfuralu. Furfural patrí medzi najperspektívnejšie látky pochádzajúce z biomasy. Výroba éterov na báze furfuralu prebieha v dvoch hlavných krokoch: najprv sa furfural hydrogenáciou premieňa na furfurylalkohol alebo tetrahydrofurfurylalkohol (THFA) a následne sa tieto zlúčeniny éterifikujú s vybraným alkoholom (napr. etanolom). Tento proces vyžaduje použitie kyslých katalyzátorov. Jednou z najvýznamnejších skupín heterogénnych katalyzátorov, ktoré sa v týchto reakciách využívajú, sú zeolity.

Experimentálna časť

Práca sa zameriava na štúdium účinnosti vybraných typov heterogénnych katalyzátorov na prípravu ETFE éterifikáciou THFA a etanolu (EtOH). Ako katalyzátory boli použité iónovymenné živice typu Amberlyst a zeolity s rôznymi typmi štruktúr a pomermi Si/Al. Boli skúmané vplyvy reakčných podmienok, ako sú reakčná teplota, a vlastností katalyzátora – pomeru Si/Al. ETFE bol syntetizovaný vo vsádzkovom reaktore. Reakčná zmes obsahovala EtOH a THFA v pomere 5:1 a vybraný kyslý heterogénny katalyzátor. Reakcia prebiehala počas piatich hodín za stáleho miešania pri rôznych reakčných teplotách. Ďalej reakčná zmes sa ochladila a katalyzátor sa odstránil filtráciou. Reakčné produkty sa analyzovali pomocou plynovej chromatografie. Na základe kalibračných kriviek štandardných roztokov ETFE a THFA sa stanovila konverzia THFA, výťažok ETFE a selektivita tvorby ETFE.

Výsledky a diskusia

Skúmali sme vplyv reakčnej teploty na účinnosť katalyzátora zeolit H-ZSM-5(25). Tento katalyzátor sme testovali pri štyroch rôznych teplotách. Najlepšie výsledky sa dosiahli pri 190 °C, kde výťažok ETFE dosiahol 10,0 %, konverzia THFA 39,1 % a selektivita tvorby ETFE 25,5 %. Pri 200 °C už výťažok ETFE klesol na 7,8 %, preto bola ako optimálna reakčná teplota zvolená 190 °C.

Na základe zistenia, že optimálna reakčná teplota je 190 °C, boli následne testované rôzne typy zeolitových katalyzátorov za rovnakých reakčných podmienok (190 °C, 5 hodín). Najvyšší výťažok

a selektivita tvorby ETFE boli dosiahnuté pri použití katalyzátora H-ZSM-5(25). Preto sa tento katalyzátor ukázal ako najvhodnejší pre tvorbu ETFE.

Dalej sme skúmali vplyv rôznych pomerov Si/Al katalyzátora H-ZSM-5(25) na tvorbu ETFE pri 190 °C. Najnižší výťažok ETFE (6,5 %) s najvyššou selektivitou (32,2 %) sa dosiahol pri najnižšom pomere Si/Al = 15. S nárastom pomeru Si/Al na 40 sa výťažok ETFE zvýšil na 7,7 %, konverzia THFA na 41,9 %, ale selektivita klesla na 18,3 %. Najlepší výsledok bol pri katalyzátore s pomerom Si/Al = 25, kde výťažok ETFE dosiahol 10,0 %, konverzia THFA 39,1 % a selektivita tvorby ETFE 25,5 %.

Bola tiež testovaná účinnosť rôznych typov iónomenených živíc pri teplote 190 °C. Najlepší výsledok dosiahol katalyzátor Amberlyst 39W s výťažkom ETFE 24,5 %, konverziou THFA 76,0 % a selektivitou tvorby ETFE 32,3 %.

Po sérii experimentov na prípravu ETFE, ktoré sme realizovali za rôznych reakčných podmienok, boli vybrané dva katalyzátory s najvyššou účinnosťou, a to Amberlyst 39W a H-ZSM-5(25). Selektivita tvorby ETFE týchto katalyzátorov je podobná: 32,3 % a 25,5 %. Výťažok ETFE je vyšší pri použití katalyzátora Amberlyst 39W (24,5 %) oproti 10,0 % pri H-ZSM-5(25). Konverzia THFA dosahovala 76,0 % pri katalyzátore Amberlyst 39W a 39,1 % pri použití H-ZSM-5(25). Je však nutné poznamenať, že katalyzátor Amberlyst 39W sa pri teplote 190 °C rozpadá a kyslé centrá sa vymývajú do reakčnej zmesi, čím ju znečisťuje. Taktiež ho nie je možné recyklovať.

Záver

V tejto práci sme sa venovali procesu prípravy etyltetrahydrofurfuryléteru éterifikáciou tetrahydrofurfurylalkoholu s etanolom v kvapalnej fáze použitím heterogénnych katalyzátorov. Výsledky ukázali, že najlepšie výsledky poskytli katalyzátory H-ZSM-5(25) a Amberlyst 39W. Porovnanie katalyzátorov ukazuje, že napriek vyššiemu výťažku ETFE pri použití katalyzátora Amberlyst 39W je zeolitový katalyzátor H-ZSM-5(25) lepším variantom pre prípravu ETFE. Zeolity majú vyššiu tepelnú stabilitu ako iónovymenné živice, ktoré sa v procese reakcie môžu degradovať a strácať svoju aktivitu. Vďaka týmto vlastnostiam sa zeolity je možné použiť niekoľkokrát, čo je výhodné pre výrobu éterov.

Literatúra

[1] de Jong E., Vijlbrief T., Hijkoop R., Gruter G. J.M., van den Waal J.C.: Biomass Bioenerg. **2012**, 36, 151-159.

ŠTÚDIUM APLIKOVATEĽNOSTI MRI NA ZOBRAZOVANIE 3D BIOAKTÍVNEJ KERAMIKY

P. Hurik¹, L. Bačiak², Z. Varchulová Nováková³, R. Fialka¹, S. Kašparová², M.
Janek¹, E. Bača¹

¹ Oddelenie anorganických materiálov, FCHPT Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

² Centrálné Laboratória NMR a MS, FCHPT Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia

³ Univerzita Komenského, Lekárska fakulta, Ústav lekárskej biológie, genetiky a klinickej
genetiky, Sasinkova 4, 811 08 Bratislava, Slovakia
patohurik@gmail.com

Úvod

Magnetická rezonancia (MRI) je známa svojím vynikajúcim kontrastom mäkkých tkanív. Avšak konvenčné MRI techniky majú obmedzenú schopnosť zobrazovať tvrdé tkanivá, ako sú **kosti a zuby**, kvôli ich nízkemu obsahu protónov a veľmi krátkym relaxačným časom spin-spinovej relaxácie T2. [1,2] To vedie k slabým alebo úplne chýbajúcim signálom, ktoré zabraňujú ich priamemu zobrazeniu.

Štúdie ukazujú, že MRI môže dosiahnuť **rozmerovú presnosť porovnateľnú s kužeľovým lúčom CT (CBCT)** pri vybraných zubných a maxilofaciálnych štruktúrach [3,4]. Okrem toho sa MRI skúma aj na **posúdenie mikroarchitektúry kostí** a na **súčasnú zobrazovanie tvrdých aj mäkkých tkanív**, čím sa rozširujú jej možnosti v diagnostike a výskume [5,6].

Táto práca sa zamerala na prípravu komplexných štruktúr z bioaktívnej keramiky. Takéto štruktúry sa experimentálne študovali pomocou magnetickej rezonančnej metódy v prostredí fyziologického roztoku ako náhrada kostného tkaniva. Výhodou MRI zobrazovania oproti CT je absencia ionizujúceho röntgenového žiarenia.

Experimentálna časť

Na prípravu 3D štruktúr imitujúcich tvrdé tkanivo sa použil experimentálny filament, ktorý obsahoval 50 % (hm.) farmaceutického hydroxyapatitového (HAP) prášku. Tento filament bol vyvinutý na Oddelení anorganických materiálov, FCHPT, STU. 3D štruktúry, ktoré sa použili pri výskume sa vytlačili na 3D tlačiarňu Crealty Ender 5 Pro (Čína). Bolo vytlačených niekoľko štruktúr diskového tvaru s priemerom od 5 do 30 mm a hrúbkou 2 mm. Podmienky tlače boli nastavené na 200 °C pre trysku a 60 °C pre podložku.

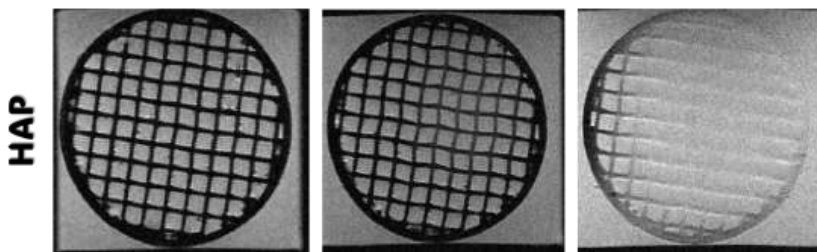
Všetky MRI experimenty sa robili na horizontálnom magnet s indukciou 4,7 T (Agilent, Yarnton, UK) s použitým gradientom SGRAD 205/120/HD/S s vnútorným priemerom 12 cm a maximálnou intenzitou gradientu 400 mT/m. Na meranie bola použitá RF cievka (STARK contrast, Erlangen, Germany) s priemerom 25 mm pracujúca v kvadrátornom režime. Na zobrazenie skafoldov vo fyziologickom roztoku bolo použité rýchle spinové echo (FSEMS) a gradientové echo (GEMS) v 2D sekvencii s rozlíšením 256x256 pixlov za časovú dobu 3 minúty. Na vytvorenie 3D snímku HAP štruktúry sa využila FSEMS sekvencia s rozlíšením 128x128x128 pixlov s časom 9 hodín a 10 minút, čím sa získalo izometrické rozlíšenie vzorky 0,1 a 0,5 mm. Na dosiahnutie rôznych kontrastov sa využil dlhý čas opakovania 3000 ms, vrátane T2- a T1- vážených obrazov.

Výsledky

Všetky vytlačené 3D štruktúry sa dali do pece, kde sa odstránilo organické polymérne spojivo (obrázok 1 vľavo). Následne sa vzorky spekali pri 1300 °C po dobu 1 hodiny, čím sa dosiahli ich konečné mechanické vlastnosti (obrázok 1 vpravo). Po odstránení spojiva boli vnútorné steny štruktúry jemne zvlnené, čo však nepredstavovalo problém pre štúdium ich zobrazovania pomocou MRI. Po spekaní sa na vzorkách zmenali rozmery a porovnali s rozmermi východiskových štruktúr. Vypočítalo sa lineárne zmrštenie pre všetky vzorky pričom v horizontálnom smere dosiahlo hodnotu $36,3 \% \pm 0,7 \%$ a vo vertikálnom $31,9 \% \pm 1,2 \%$.

MRI meranie sa uskutočnilo na biokeramickej HAP štruktúre, ktorá sa vložila do injekčnej striekačky, do ktorej sa následne natiahol čerstvý fyziologický roztok. Vzorka bola úplne ponorená v roztoku (obrázok 1 vpravo). Takto pripravená vzorka sa vložila a zafixovala v cievke magnetu.

Vzorky sa merali na MRI, čím sa získali relatívne kvalitné snímky použitých štruktúr. Na obrázku 2 je zobrazená 3D štruktúra hydroxyapatitovej keramiky v horizontálnom reze, pričom hrúbka rezu bola 0,5 mm s izotermickým rozlíšením 0,1 mm. Z výsledkov MRI merania je zrejmé, že štruktúra umiestnená vo fyziologickom roztoku bola úspešne zobrazená s veľmi dobrým kontrastom a rozlíšením jednotlivých detailov ako napríklad zvlnené steny infilu.



Obrázok 1: Snímky HAP štruktúry v horizontálnom reze zmerané spin echo 3D sekvenciou s izometrickým rozlíšením 0,1 mm.

Získané MRI snímky naznačujú, že nepriame zobrazenie biokeramiky, ktorá mimikuje tvrdé tkanivá by mohlo byť využité pri pozorovaní regenerácie kostných tkanív v čase bez negatívneho dopadu ionizačného žiarenia v porovnaní s CT technikou. Pri porovnaní 2D a 3D snímkov sa v 3D snímkoch vyskytuje menej artefaktov z dôvodu lepšieho priestorového zarovnania roviny snímania s rovinou vzorky. Po nastavení MRI na mikroimaging sa získalo rozlíšenie 0,05 mm, čo by teoreticky bolo dostatočné aj na kontinuálne zobrazenie rastu kostných buniek. Na základe literatúry by mezenchymálne kmeňové bunky mali byť vo veľkosti 0,01 - 0,03 mm rôzneho tvaru v závislosti od zdroja. [update] Ak by veľkosť ATSC buniek bola na úrovni rozlíšenia MRI, tak je veľká pravdepodobnosť, že rast buniek, alebo ich aktivita by boli viditeľné pri použití MRI rozlíšení 0,1 mm a hrúbke vrstvy 0,5 mm.

Záver

Výsledky tejto práce ukázali, že sa pomocou 3D tlače úspešne pripravili hydroxyapatitové skafoldy, ktoré sa dajú zobrazovať metódou mikro-MRI (μ -MRI). Pri analýze μ -MRI sa porovnávali sekvencie spinového a gradientového echa, pričom gradientové echo je horšie z dôvodu výraznejších artefaktov. Zároveň táto štúdia navrhla základné zhodnotenie možností μ -MRI na zobrazovanie malých vzoriek a zároveň ukazuje aj potenciál MRI na opakované merania implantovaných biokeramických skafoldov in vivo.

PodĎakovanie

Za finaSurvey of MRI Usefulness for the Clinical Assessment of Bone Microstructure podporu ďakujeme Slovenskej grantovej agentúre VEGA (číslo grantu VEGA 1/0070/22) a Agentúre na podporu výskumu a vývoja v rámci zmluvy č. APVV-21-0173, APVV-23-0352 a projektu „Zvyšovanie kapacít a kompetencií univerzít vo výskume, vývoji a inováciách“ („ACCORD“) ITMS2014+:313021X329, spolufinancovaného Európskym fondom regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] Mastrogiacomo, S.; Dou, W.; Jansen, J. A.; Walboomers, X. F. Magnetic Resonance Imaging of Hard Tissues and Hard Tissue Engineered Bio-Substitutes. *Molecular Imaging and Biology*. **2019**, pp 1003–1019.
- [2] Florkow, M. C.; Willemsen, K.; Mascarenhas, V. V.; Oei, E. H. G.; van Stralen, M.; Seevinck, P. R. Magnetic Resonance Imaging Versus Computed Tomography for Three-Dimensional Bone Imaging of Musculoskeletal Pathologies: A Review. *Journal of Magnetic Resonance Imaging*. **2022**, pp 11–34.
- [3] Chong, L. R.; Lee, K.; Sim, F. Y. 3D MRI with CT-like Bone Contrast – An Overview of Current Approaches and Practical Clinical Implementation. *European Journal of Radiology*. **2021**.
- [4] Flügge, T.; Hövener, J. B.; Ludwig, U.; Eisenbeiss, A. K.; Spittau, B.; Hennig, J.; Schmelzeisen, R.; Nelson, K. Magnetic Resonance Imaging of Intraoral Hard and Soft Tissues Using an Intraoral Coil and FLASH Sequences. *Eur Radiol* **2016**, 26 (12), 4616–4623.
- [5] Soldati, E.; Rossi, F.; Vicente, J.; Guenoun, D.; Pithioux, M.; Iotti, S.; Malucelli, E.; Bendahan, D. Survey of Mri Usefulness for the Clinical Assessment of Bone Microstructure. *International Journal of Molecular Sciences*. **2021**, pp 1–27.
- [6] Algarín, J. M.; Díaz-Caballero, E.; Borreguero, J.; Galve, F.; Grau-Ruiz, D.; Rigla, J. P.; Bosch, R.; González, J. M.; Pallás, E.; Corberán, M.; Gramage, C.; Aja-Fernández, S.; Ríos, A.; Benlloch, J. M.; Alonso, J. Simultaneous Imaging of Hard and Soft Biological Tissues in a Low-Field Dental MRI Scanner. **2020**, 10 (1).

Príprava bionafty z odpadných olejov

Adam Vanko, Miroslava Bérešová, Michal Hornáček

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

xvankoa@stuba.sk

Úvod

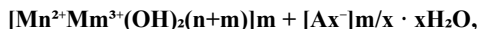
Cieľom tejto práce bolo vyvinúť vhodný alternatívny proces prípravy bionafty, ktorý by bol šetrnejší k životnému prostrediu a ekonomicky udržateľný.

Pojem bionafty väčšinou predstavuje dlhé reťazce metylesterov mastných kyselín (Fatty Acid Methyl Esters, FAME) z rastlinného alebo živočíšneho tuku. Vyrába sa transesterifikáciou triacylglycerolov s alkoholom s nízkou molárnou hmotnosťou, ktorým je najčastejšie metanol. Ako zdroje triacylglycerolov sa používajú väčšinou rastlinné oleje ako napríklad sójový, palmový alebo repkový. Bionafta sa môže používať ako palivo samo o sebe ale zatiaľ je komerčne dostupná ako prímes do nafty fosílného pôvodu v zastúpení 5 % až 10 %. [1]

Transesterifikácia je nukleofilná chemická reakcia premeny jedného molu triacylglycerolu na ester výmenou alkoxy skupiny esteru s alkoholom za prítomnosti zásaditého katalyzátora. Zásaditý katalyzátor poskytuje negatívne nabitú aktívnu centrálu kde sa adsorbuje metanol za vzniku alkoxidového iónu. Interakciou tohto iónu s alkylovou skupinou triacylglycerolu a alkoholu vzniká intermediát s tetraédrickou štruktúrou. Z povrchu katalyzátora sa potom naviaže H^+ na tento intermediát a vzniká metylester. [2, 3]

Konvenčný spôsob výroby FAME využíva homogénny katalyzátor – najčastejšie vodné roztoky hydroxidov alkalických kovov. Ako príklady heterogénnych zásaditých katalyzátorov, ktoré sú ľahšie separovateľné z reakčných zmesí a tým environmentálne prijateľnejšie, sú napríklad oxidy kovov (CaO, BaO, MgO), zmesné oxidy kovov (Al_2O_3 -ZnO), zeolity, hydrotalkity, katalyzátory na báze alkalických kovov, organické tuhé zásady. [4, 5]

Hydrotalkity patria do triedy zmesných vrstevnatých dvojitéch hydroxidov. Ich štruktúra je odvodená od brucitu ($Mg(OH)_2$) v ktorom ióny Mg^{2+} a OH^- tvoria oktaéder. Všeobecný štruktúrny vzorec hydrotalkitov je:



kde M^{2+} predstavuje dvojmocný kov (napr. Mg^{2+}), M^{3+} trojmocný kov (napr. Al^{3+}), Ax^- predstavuje anión (napr. CO_3^{2-}). [6]

Štruktúra hydrotalkitov pozostáva z dvoch vonkajších vrstiev tvorených kationmi a jednej medzivrstvy aniónov. Kladný náboj na vonkajších vrstvách stabilizuje záporný náboj medzivrstvy. Medzivrstva je viazaná vďaka elektrostatickým silám a vodíkovým väzbám. [7]

Medzi najčastejšie spôsoby syntézy hydrotalkitov patria co-precipitácia, sol-gel metóda a hydrolýza močoviny. [8]

Aby hydrotalkity získali svoju schopnosť katalyzovať reakcie musia prejsť kalcináciou. Pôsobením vysokej teploty na tuhú látku sa zmení jej štruktúra a uvoľnia sa plynné látky. V prípade hydrotalkitov nastáva zmena na zmesný oxid, s veľkým povrchom a pamäťovým efektom, ktorý sa využíva pri regenerácii katalyzátora. [8]

Experimentálna časť

Na syntézu katalyzátorov bola použitá metóda co-precipitácie. Boli pripravené dva typy katalyzátorov, základný hydrotalkitový (HT) katalyzátor obsahujúci ióny Mg^{2+} a Al^{3+} a hydrotalkit s obsahom niklu (Ni/HT) kde bol do základnej štruktúry zabudovaný aj kation niklu Ni^{2+} . Ako anióny do medzivrstvy boli použité CO_3^{2-} anióny. Roztoky kationov boli dávkované cez peristaltické čerpadlá. Roztok NaOH, ktorý bol použitý na zachovanie pH počas zrážania bol takisto dávkovaný cez peristaltické čerpadlo. Zrážanie prebiehalo za miešania magnetickým miešadlom a hriadeľom. Katalyzátory boli pred reakciou kalcinované pri troch teplotách a analyzované na FTIR IČ spektrometri.

Na výrobu bionafty bol použitý odpadný olej z domácnosti z fritézy, metanol a syntetizovaný katalyzátor. Reakcia prebiehala vo vsádzkovom reaktore pod inertnou atmosférou dusíka. Produkt reakcie bol odparený na vákuovej rotačnej odparke. Jednotlivé zložky boli oddelené centrifúgou a analyzované GC metódou vnútorného štandardu. Ako štandard bol použitý metylester kyseliny nondekánovej ako určuje norma.

Výsledky a diskusia

V tejto práci bol sledovaný vplyv teploty kalcinácie na štruktúru katalyzátora a výťažok FAME z heterogénnej transesterifikácie a vplyv zabudovania niklu do štruktúry hydrotalkitu na vlastnosti katalyzátora. Z FTIR spektra katalyzátorov bolo vidieť, že zvyšovaním kalcinačnej teploty sa zvyšovala interakcia kovov v kationovej vrstve. Taktiež bolo zjavné, že pri kalcinácii na teplotu 450 °C zanikla medzivrstva hydrotalkitu a nastal prechod hydrotalkitu na štruktúru zmesného oxidu. V oblasti 3500 cm^{-1} , ktorá predstavuje oblasť vibrácií OH^- iónov bol vidieť pokles až úplný zánik signálu v dôsledku vysušovania katalyzátora. V oblasti pri 1400 cm^{-1} , teda oblasti uhličitanových iónov je vidieť, že pri Ni/HT-450 nenastal úplný zánik medzivrstvy oproti HT-450 kde medzivrstva úplne zanikla a nastala zmena štruktúry. Tento jav mohol nastať z dôvodu, že zabudovanie niklu do štruktúry zvýšilo stabilitu uhličitanových aniónov v medzivrstve katalyzátora. Porovnaním signálov pre oblasť vibrácie OH^- iónov bolo vidieť, že Ni/HT katalyzátor mal vyšší signál a teda bol vlhkejší.

Výsledky katalytických testov ukázali, že katalyzátory HT boli aktívnejšie ako Ni/HT v heterogénnej transesterifikácii výroby bionafty. Použitím katalyzátora HT-450 bola pripravená bionafta normou požadovanej kvality, zatiaľ čo ani jeden z katalyzátorov Ni/HT neposkytol produkt, ktorý by mohol byť označený ako bionafta. Zároveň, reakcia s katalyzátormi HT poskytla viac ako 90 % FAME v zmesi produktu pre každý katalyzátor, zatiaľ čo Ni/HT katalyzátory dosiahli pri reakcii do druhého stupňa nižšie výsledky ako HT katalyzátory pri reakcii do prvého stupňa.

Záver

S rastúcou teplotou kalcinácie hydrotalkitov zaniká ich medzivrstva. Zabudovanie niklu do štruktúry hydrotalkitu malo za následok, že pri 450 °C nezanikla medzivrstva a nenastala úplná zmena na zmesný oxid.

Katalyzátory boli najaktívnejšie pri teplote kalcinácie 450 °C. Zabudovanie niklu do štruktúry malo za následok zníženie výťažku FAME. Touto reakciou bola podľa normy zároveň pripravená bionafta použitím katalyzátora HT-450. Z týchto poznatkov vyplýva, že HT katalyzátory boli aktívnejšie v heterogénnej transesterifikácii ako Ni/HT.

Literatúra

-
- [1] Jain Siddharth, „The Current and future perspective of biofuels,“ *Biopolymer-Based Material, and Bioenergy*, pp. 495-517, 2019.
- [2] Ondrejkočová Iveta, *Materiály a technológia pre budúcnosť*, Bratislava: FCHPT STU, 2017. ISBN: 978-80-89597-66-6
- [3] Razzak Shaikh Abdur; Hossain Zaki S.M.; Ahmed Usama; Hassain Mohhamad Mozahar; „Cleaner biodiesel production from waste oils (cooking/vegetable/frying): Advances in catalytic strategies,“ *Fuel*, zv. 393, %1. vyd.134901, pp. 2-18, 2025.
- [4] Wang Baohua; Wang Bingquan; Sukla K. Sudheesh; Wang Rui, „Enabling Catalysts for Biodiesel Production via Transesterification,“ *Catalysts*, zv. 13(4), %1. vyd.740, 2023.
- [5] LIU Xuejun; He Huayang; Wang Yujun; Zhu Shenlin, „Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst,“ *Catalysis Communications*, zv. 8 (7), pp. 1107-1111, 2007.
- [6] SIKANDER U.; Sufian U.; Salam M., „A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, zv. 42(31), pp. 19851-19853, 2017.
- [7] Reyero Inés; Arzamendi Gurutze; Gandía Luis M., „Hydrotalcites as Catalysts and Catalysts Precursors for the Synthesis of Biodiesel,“ *Key Engineering Materials*, zv. 571, pp. 1-3, 2013.
- [8] Lauermannová Anna-Marie; Paterová Iva; Patera Jan; Skrbek Kryštof; Jankovský Ondřej; Bartůněk Vilém; „Hydrotalcites in Construction Materials,“ 2020. [Online]. Available: https://www.mdpi.com/2076-3417/10/22/7989?type=check_update&version=1.
- [9] RAMASAMY K. Karthikeyan; Gray Michael; Job Heather; Santosa Daniel M.; Devaraj Arun; Karkamkar Abhi; Wang Yong, „Role of Calcination Temperature on the Hydrotalcite Derived MgO–Al₂O₃ in Converting Ethanol to Butanol,“ *Topics in catalysis*, zv. 59, pp. 46-51, 2015.

Chemická recyklace polykarbonátu v průtočném reaktoru

Artur Chanyshev, Miloš Auersvald

Ústav udržitelných paliv a zelené chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

chanysa@vscht.cz

Úvod

Cílem tohoto projektu je přispět k rozvoji udržitelných technologií recyklace plastů a podpořit cirkulární ekonomiku prostřednictvím chemické recyklace polykarbonátu za účelem získání monomeru (bisfenolu A) a jeho derivátů. Klíčovou inovací je využití průtočného reaktoru, který umožňuje realizaci procesu v kontinuálním režimu a zajišťuje lepší škálovatelnost oproti dosud publikovaným vsádkovým systémům [1].

V rámci prezentace budou diskutovány následující zmíněné parametry: vliv reakčních podmínek, výtěžek bisfenolu A a dalších produktů, konverze polymeru a stabilita katalyzátoru. Dále budou popsány optimalizace procesu vedoucí k bezproblémovému kontinuálnímu provozu reaktoru a k vyhodnocení jeho škálovatelnosti.

Experimentální část

Experimentální postup zahrnuje rozpuštění polykarbonátu v tetrahydrofuranu a jeho následnou reduktivní depolymeraci při různých teplotách (160–250 °C) a konstantním tlaku (4 MPa) v průtočném reaktoru s pevným katalytickým ložem obsahujícím redukovaný nikl na alumině. Reakční produkty, zejména bisfenol A, byly stanoveny dvoudimenzí plynovou chromatografií s plamenově ionizačním detektorem a hmotnostním spektrometrem.

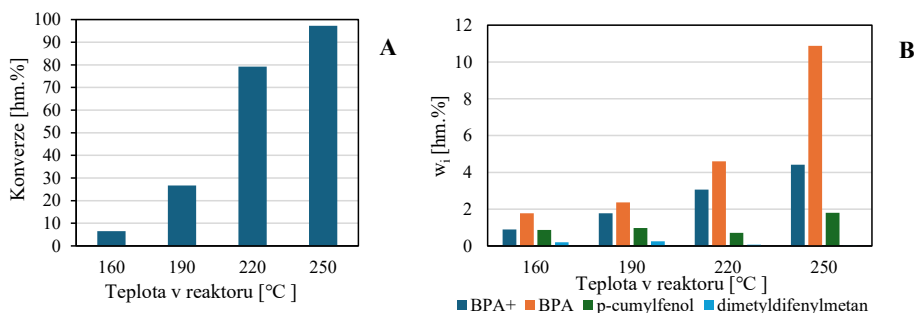
Stanovení konverze polykarbonátu se provádělo vysrážením nezreagovaného polymeru z roztoku přidáním vzorku do metanolu v poměru 1:5 (obj.) a následnou filtrací, sušením a vážením vysráženého polykarbonátu.

Výsledky a diskuze

Konverze plastu dosáhla maxima při teplotě 250 °C, kdy činila 97,3 hm.%. Na obr. 1A je patrný jednoznačný trend růstu konverze polykarbonátu se zvyšující se teplotou. Narůstající trend se zvyšující se teplotou vykazuje též výtěžek bisfenolu A (BPA). Při teplotě 250 °C a tlaku $H_2 = 4$ MPa byl dosažen výtěžek 10,9 hm.% vzhledem k hmotnosti plastu.

Byly sledovány i výtěžky derivátů bisfenolu A. Složka BPA^+ představuje blíže neidentifikovaný meziprodukt nedokonalé reduktivní depolymerace. Z toho lze posoudit vliv teploty na úplnost depolymerace. Ostatní složky na obr. 1B představují deriváty bisfenolu A s eliminovanou jednou (p-kumylfenol) nebo dvěma (dimetyldifenylmetan) hydroxylovými skupinami, podle nichž lze hodnotit intenzitu nežádoucích deoxygenačních reakcí.

Z analýzy obsahu uvedených složek a konverze vyplývá, že intenzita reakce koreluje s teplotou a optimální teplota reakce je 250 °C (nejvyšší výtěžek BPA). Teplota reakce je však omezena kritickým bodem rozpouštědla – tetrahydrofuranu (267,05 °C; 5,19 MPa), a proto nelze provádět reakce při vyšších teplotách a tlacích, jelikož dochází k vysrážení polykarbonátu a ucpání katalytického lože. [2, 3].



Obr. 1: (A) Konverze PC v závislosti na teplotě reakce.

(B) Výtěžky produktů vztahované ku hmotnosti polykarbonátu.

Závěr

Bylo zjištěno, že optimální teplota reduktivní depolymerace polykarbonátu je 250 °C, při níž konverze činila 97,3 hm.% a výtěžek bisfenolu A 10,9 hm.%. Lze konstatovat, že teplota výrazně ovlivňuje intenzitu depolymerace a zvyšuje výtěžek cílového produktu.

Tento experiment tvoří základ pro další výzkum vlivu dalších reakčních podmínek (tlak, množství katalyzátoru, doba zdržení aj.), jehož výsledky mohou být aplikovatelné v praxi při vývoji průmyslových technologií chemické recyklace polykarbonátu.

Literatura

- (1) Marquez, C.; Aerts, A.; Parida, D.; Glassee, I.; Mitta, H.; Li, L.; Van Geem, K. M.; Vanbroekhoven, K.; Feghali, E.; Elst, K. Monomer recycling of virgin polycarbonate (PC), end-of-life PC and PC-ABS blends by Ni-catalyzed reductive depolymerization. *Green Chem.* 2025, 27, 5709–5714.
- (2) Kobe, K. A.; Ravicz, A. E.; Vohra, S. P. Critical Properties and Vapor Pressures of Some Ethers and Heterocyclic Compounds. *Ind. Eng. Chem. Chem. Eng. Data Ser.* 1956, 1, 50–56.
- (3) Majer, V.; Svoboda, V. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation; Blackwell Scientific Publications: Oxford, U.K., 1986.

Hydrokrakování pyrolýzního oleje z odpadního plastu bohatého na polyolefiny

Vít Vyskočil, Miloš Auersvald

Ústav udržitelných paliv a zelené chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

vyskocit@vscht.cz

Úvod

Naše společnost ročně vyprodukuje stovky milionů tun plastu, které z velké většiny končí na skládkách a pouze malá část se recykluje. Mechanická recyklace tvoří podstatnou většinu, zatím co chemická pouze malou část. V příštích letech se však očekává výrazný nárůst investic do chemické recyklace, a to především díky rostoucímu důrazu na udržitelnost, technologickému pokroku a požadavkům na cirkulární hospodářství s plasty [1]. Pyrolýza je jedním z nejperspektivnějších procesů pro chemickou recyklaci, jenž umožňuje depolymerizovat odpadní plast na produkty jako olej, plyny a pevný zbytek. Průmyslové využití má především pyrolýzní olej (PO), který je možné dále využít pro výrobu paliv nebo základních chemikálií (monomerů). Současná technologie jako parní krakování tuto přeměnu umožňuje. Odpadní plasty jsou však kontaminovány, což vede ke zvýšenému obsahu heterosloučenin v oleji a velkému množství olefinů, jejichž množství přesahuje limity pro parní krakování [2]. Pro využití PO jako suroviny pro výrobu monomerů je nezbytné zlepšit jeho kvalitu. Mezi nejperspektivnější metody patří hydrolafrinace a hydrokrakování, jímž byl věnován tento výzkum. Cílem hydrolafrinace bylo především snížit obsah dusíku a olefinů ve studovaném PO. Cílem hydrokrakovacího experimentu bylo především snížit konec destilace PO a maximalizovat zisk frakce vrací do 200 °C.

Experimentální část

Studovaný pyrolýzní olej byl vyroben z odpadního plastu bohatého na polyolefiny. Tento PO je charakteristický širokým destilačním rozsahem, který vede k vyšší teplotě tání oleje (35 °C). Mezi hlavní parametry PO limitující jeho přímé využití jako suroviny pro parní krakování patří vysoký obsah olefinů a vysoký obsah dusíku.

V rámci studie byly zkoumány dvě cesty: hydrokrakování kompletního oleje po hydrolafrinaci a hydrokrakování hydrolafrinované frakce s bodem varu vyšším 200 °C. Komplexní hydrogenační zpracování bylo realizováno na průtočném reaktoru s pevným ložem za následujících konstantních podmínek: Tlak = 6 MPa, hmotnostní prostorová rychlost = 2 h⁻¹, poměr vodíku vůči surovině = 1000 m³/m³. Celkem byly realizovány tři experimenty, s cílem popsat vliv teploty na úpravu výše zmíněných parametrů.

I) Hydrolafrinace byla realizována na sulfidickém NiMo/Al₂O₃. Screening teplot byl proveden v rozsahu 210 – 360 °C. Během tohoto experimentu byla stanovena teplota potřebná k odstranění dostatečného množství kontaminantů pro parní krakování a současně pro snížení obsahu dusíku pod 25 mg/kg pro minimalizaci deaktivace hydrokrakovacího katalyzátoru.

II) Hydrokrakování bylo realizováno na sulfidickém katalyzátoru NiW/zeolit, kdy surovina nejdříve prošla hydrogenační rafinací za optimální reakční teploty 360 °C. Provozní teploty se lišily v závislosti na typu zpracované suroviny, kdy nejnižší teplota byla zvolena tak aby došlo pouze k minimálním změnám frakčního složení oproti surovině, zatím co za nejvyšší teploty většinu tvořila frakce do 250 °C.

a) Pro hydrokrakování celého oleje se teplota pohybovala v rozmezí od 360 do 400 °C.

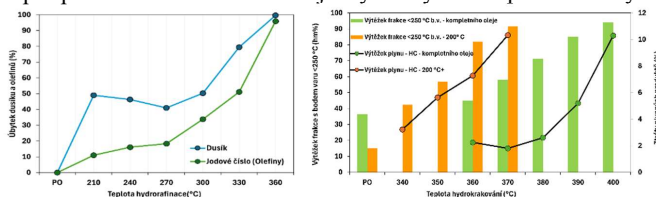
b) Pro hydrokrakování frakce nad 200 °C byla teplota od 340 do 370 °C.

Produkty byly následně podrobeny stanovení obsahu dusíku, olefinů a destilační křivky.

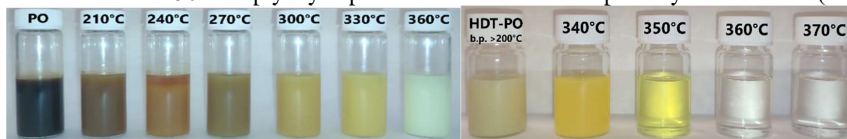
Výsledky a diskuze

S rostoucí teplotou hydrorafinace byl zaznamenán pokles obsahu dusíku a olefinů ve vzorku. Při maximální testované teplotě 360 °C byl úbytek dusíku 99,7 % a úbytek olefinů 95,9 %. Z **obrázku 1** vyplývá, že pro dosažení srovnatelného výtěžku jsou při hydrokrakování frakce 200 °C+ vyžadovány nižší teploty nežli při hydrokrakování celého oleje. Ztráty plynného produktu byly v obou případech velmi podobné.

Úbytek kontaminantů má za následek změnu barvy vosku. Při nejnižší testované teplotě 210 °C má vosk tmavě hnědou barvu. S rostoucí teplotou se barva postupně mění na světle hnědou (270 °C), tmavě žlutou (300 °C) až na velmi světle žlutou/bílou (360 °C) (**obrázek 2**). S trendem rostoucí teploty se také mění barva produktu po hydrokrakování. V návaznosti na absenci těžkých uhlovodíkových řetězců a aromátů vzorek při vyšších teplotách hydrokrakování ztrácel charakteristickou žlutou barvu (340 °C) a měnil se do čiré bezbarvé kapaliny s výrazně nižší viskozitou (370 °C) (**obrázek 2**). Celkem bylo v rámci těchto experimentů zpracováno 30 kg tuhého oleje a za různých experimentálních podmínek bylo získáno 20 kg upraveného oleje různé kvality, který bude využit pro parní krakování. Podrobnější výsledky budou prezentovány na konferenci.



Obrázek 1: (Vlevo) Úbytek dusíku a olefinů v závislosti na teplotě hydrorafinace. **(Vpravo)** Výtěžky frakce s bodem varu <250 °C a plynných produktů v závislosti na teplotě hydrokrakování (HC).



Obrázek 2: (Vlevo) Vliv teploty hydrorafinace na vzhled pyrolýzního oleje. **(Vpravo)** Vliv teploty hydrokrakování frakce 200 °C+ na vzhled produktu.

Závěr

Studie prokázala, že hydrorafinace s hydrokrakováním jsou účinné cesty, jak zvýšit kvalitu pyrolýzního oleje, zejména pro parní krakování. Proces však vyžaduje optimalizaci, aby se minimalizovala tvorba polymerních sraženin, které ucpávají vstup do reaktoru. Odstranění lehkých uhlovodíků z hydrokrakované suroviny sice nevedlo ke snížení ztrát kapalného produktu, avšak přispělo ke snížení požadované reakční teploty pro dosažení srovnatelné míry hydrokrakování.

Literatura

- [1] Akční plán Cirkulární Česko 2040 pro období 2022-27. mzp.gov.cz. <https://mzp.gov.cz/cz/agenda/odpadove-hospodarstvi-a-cirkularni-ekonomika/cirkularni-ekonomika/cirkularni-cesko/akcni> (accessed Oct 30, 2025).
- [2] Kusenberg, M.; Eschenbacher, A.; Djokic, M. R.; Zayoud, A.; Ragaert, K.; De Meester, S.; Van Geem, K. M. *Waste Management* **2022**, *138*, 83–115.

Fyzikálno-chemické vlastnosti špecifických typov kvapalných hnojív

Ing. Marta Ambrová, PhD., Bc. Adela Almašiová

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Oddelenie anorganickej technológie*

xalmasiovaa@is.stuba.sk

Úvod

Keďže celosvetovo stúpa dopyt po potravinách a rôznych plodinách, stále sa hľadajú nové a čoraz výhodnejšie spôsoby pestovania rastlín. Jednou z nich je aj hydroponické pestovanie. Ide o pestovanie v špeciálnych typoch živných roztokov a bez použitia pôdy. Toto pestovanie má mnoho výhod. Rastlinám poskytuje potrebné živiny v správnom množstve, pomere a čase, šetrí miesto, spotrebu vody a nie je vystavené rôznym poveternostným podmienkam. Pri tomto pestovaní je aj lepšia kontrola výskytu rastlinných chorôb a škodcov. Hydroponické systémy sa delia na dve základné skupiny a to na uzavreté a otvorené. Pri uzavretých hydroponických systémoch roztok, z ktorého rastlina prijíma živiny neustále v systéme cirkuluje, nevypúšťa sa, potrebné živiny sa do neho iba dopĺňajú. Naopak, pri otvorených hydroponických systémoch sa roztok po odčerpaní živín rastlinami zo systému vypúšťa. Nevýhodou oboch typov hydroponického pestovania je produkcia odpadových vôd (použitých hydroponických živných roztokov), ktoré často obsahujú značné množstvo dusíka, fosforu ale aj ťažkých kovov. Preto sa skúmajú rôzne možnosti ich spracovania alebo využitia. Jednou z možností je použiť ich na zavlažovanie alebo po úprave aj opäť na hnojenie, prípadne ochranu rastlín. Odpadové vody z hydroponického pestovania sa navzájom líšia najmä zložením a z toho vyplývajúcimi fyzikálno-chemickými vlastnosťami. Pre správne nastavenie technologických prvkov a postrekových zariadení je preto potrebné poznať predovšetkým ich hustotu a viskozitu pri aplikačných a skladovacích podmienkach. V tejto práci sa preto merala hustota a viskozita roztokov štyroch kvapalných hnojív s rôznou koncentráciou makroživín (N, P, K, S, Ca, Mg) pri teplotách (288, 293, 298, 303, 308, 313 a 318) K. Okrem toho sa zisťovalo, či v meranom koncentračnom a teplotnom rozsahu nevznikajú zrazeniny, ktoré by mohli upchať trysky postrekových zariadení a *pH* roztokov kvapalných hnojív pri 298 K. Roztoky kvapalných hnojív sa pripravili tak, aby zložením reprezentovali odpadové vody z otvorených hydroponických systémov. Takéto roztoky možno použiť na zavlažovanie aj ochranu rastlín, čím možno eliminovať ich negatívny vplyv pri vypúšťaní do vodných tokov.

Experimentálna časť

Pred vlastným meraním hustoty, viskozity a *pH* roztokov hnojív sa urobila kalibrácia prístrojov pomocou deionizovanej vody v rovnakom teplotnom intervale ako pri roztokoch kvapalných hnojív.

Hustota roztokov sa merala metódou ponorného telieska. Na meranie sa použili analytické váhy Radwag AS 60/220.X2. Váhy pracujú vo viacerých režimoch a umožňujú aj automatické meranie hustoty kvapalín. Na meranie kinematickej viskozity hnojív sa použil Ubbelohdeho viskozimeter (ViscoClock plus, SI Analytics). V tomto prípade sa kinematická viskozita merala nepriamo a to meraním času prietoku kvapaliny cez kapiláru. Zo získaných údajov sa následne vypočítala

kinematická viskozita. *pH* všetkých roztokov kvapalných hnojív sa meralo pomocou *pH* metra Metrohm 827 *pH* lab pri teplote 298 K (25°C).

Výsledky a diskusia

Ako sa predpokladalo, hustota roztokov kvapalných hnojív klesala so zvyšujúcou sa teplotou a stúpala so zvyšujúcou sa koncentráciou (molalitou). Uvedené závislosti boli spracované graficky. Pre výpočet hustoty v závislosti od teploty a koncentrácie (molality) boli navrhnuté empirické vzťahy.

Z teplotných závislostí viskozít sa ukázalo, že viskozita so stúpajúcou teplotou klesá, avšak namerané hodnoty kinematických viskozít boli nižšie, resp. podobné (pre najzriedenejší roztok kvapalného hnojiva) tabelovaným hodnotám kinematických viskozít vody. Ukázalo sa, že tento jav je spôsobený prítomnosťou dusičnanu draselného v roztoku, a že namerané hodnoty viskozít sú v dobrej zhode s publikovanými údajmi [1, 2]. Ako sa predpokladalo, viskozita so stúpajúcou koncentráciou (molalitou) klesala. Závislosti viskozít od teploty a koncentrácie (molality) boli spracované graficky a pre ich výpočet boli navrhnuté empirické vzťahy.

Priemerné hodnoty *pH* roztokov kvapalných hnojív pri 298 K sa pohybovali medzi 4,59 a 4,76. Nižšie hodnoty *pH* boli spôsobené jednak vplyvom oxidu uhličitého prítomného vo vzduchu, jednak prítomnosťou ďalších solí vo vodných roztokoch kvapalných hnojív. Ako sa predpokladalo, najvyššiu hodnotu *pH* mal roztok kvapalného hnojiva s najvyššou koncentráciou dusičnanu draselného.

V meranom teplotnom a koncentračnom rozsahu skúmané roztoky kvapalných hnojív nevykazovali tvorbu zrazenín.

Záver

Táto práca sa zaoberá sledovaním fyzikálno-chemických vlastností roztokov kvapalných hnojív, ktoré boli pripravené tak, aby reprezentovali vyčerpané živné roztoky z otvoreného hydroponického systému. Skúmalo sa, či uvedené roztoky možno ďalej využiť na zavlažovanie, hnojenie, prípadne ochranu rastlín. Zistilo sa, že skúmané roztoky kvapalných hnojív z hľadiska sledovaných fyzikálno-chemických vlastností vyhovujú zamýšľanému účelu použitia. Roztok kvapalného hnojiva s najnižšou koncentráciou živín možno priamo použiť ako závlahovú vodu s hnojivým účinkom. Roztoky kvapalných hnojív s vyššími koncentraciami živín možno použiť aj na ochranu rastlín (vo forme postreku), prípadne spolu so závlahovou vodou na hnojenie.

Literatúra

- [1] Isono, T. J. Chem. Eng. Data 1984, 29(1), 45-52.
- [2] Kao, Y.Ch., Tu, Ch.H. J. Chem. Eng. Data 2009, 54, 1927-1931.

Kryštalizácia v sústave KCl - MgSO₄ - H₂O

Lukáš Čech, Jana Jurišová

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

lukas.cech25@gmail.com

Úvod

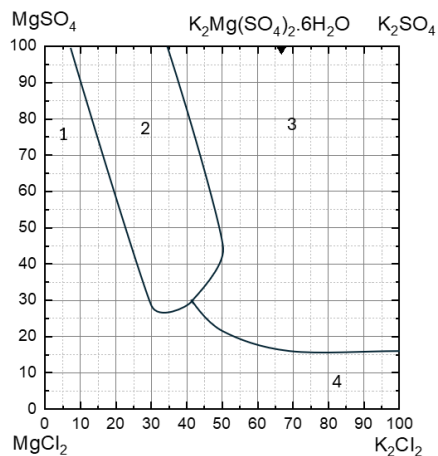
Syntetické anorganické hnojivá predstavujú neodmysliteľnú súčasť dnešného poľnohospodárstva, keďže pôdu obohacujú o základné biogénne prvky, akými sú dusík, draslík, fosfor, kyslík a uhlík. Výroba hnojív sa opiera o technologické postupy, akým je aj kryštalizácia, kde sa využíva rozdielna rozpustnosť solí v závislosti od teploty a zloženia roztoku. Skúmaná sústava je základnou sústavou pre výrobu hnojív obsahujúcich draslík, síru a v menšom množstve aj horčík. Cieľom práce bolo experimentálnym meraním zvolených bodov fázového diagramu $2K^+$, Mg^{2+} // SO_4^{2-} , $2Cl^-$ – H_2O spresniť kryštalizačné oblasti v časti fázového diagramu zaujímavej z hľadiska prípravy zmesných hnojív v nadväznosti na diplomovú prácu [1].

Experimentálna časť

Bolo pripravených 6 vodných roztokov solí síranu horečnatého a chloridu draselného v rôznych pomeroch. V týchto vzorkách sa testovala stabilita diagonály KCl – MgSO₄ v recipročnej sústave. Do jednotlivých zmesí sa postupne za neustáleho miešania magnetickým miešadlom pridávala deionizovaná voda, až kým nevznikol nasýtený roztok. Roztoky boli následne izotermicky kryštalizované pri laboratórnych podmienkach. Po 7 dňoch sa tuhá fáza odfiltrovala a z filtrátu sa sekundárnou kryštalizáciou získala ďalšia tuhá fáza. Zvyškový filtrát sa tiež nechal odpariť do sucha. Kryštalické vzorky boli analyzované metódou XRPD.

Výsledky a diskusia

Na základe nameraných údajov sa odhadlo rozmiestnenie kryštalizačných polí hlavných zlúčenín vo fázovom diagrame. Zistilo sa, že diagonála KCl – MgSO₄ nie je stabilná, pri styku týchto dvoch zlúčenín vo vodnom roztoku kryštalizuje K₂SO₄. V tejto recipročnej sústave existuje aj oblasť kryštalizácie podvojnej zlúčeniny K₂Mg(SO₄)₂·H₂O.



Obr.č.1 Fázový diagram recipročnej sústavy s vyznačením kryštalizačných fáz
1. $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 3. K_2SO_4 ; 4. KCl

Pod'akovanie

Financované EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I04-03-V02-00058.

Literatúra

[1] Karl'ová M., Diplomová práca: Fázový diagram sústavy draselno-horečnatého hnojiva. **2019**.

Analytické metódy pre analýzu biologicky aktívnych zlúčenín

Electrochemical determination of calcium channel blocker amlodipine using 3D-printed carbon electrodes

Vladislava Haivoronska^{1*}, Katarína Gregová², Miroslav Kováč²,
Lubomír Švorc¹

¹*Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

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

xhaivoronska@stuba.sk

Introduction

Ensuring the safety and quality of pharmaceutical products requires analytical methods that are both accurate and efficient. Electroanalytical methods are practical and reliable alternatives to conventional chromatographic and spectroscopic techniques [1]. In recent years, three-dimensional (3D) printing has gained significant attention in analytical chemistry, offering novel opportunities for the development of custom electrochemical sensors for various applications [2].

3D-printed electrodes produced from a composite of thermoplastic filaments and carbon-derived materials are fabricated with a minimal environmental footprint. Manufactured sensors provide excellent electrical conductivity, design flexibility, chemical stability, and cost-effectiveness [2].

In this study, 3D-printed carbon electrodes were utilized to develop a simple and convenient method for the electrochemical determination of a calcium channel blocker, amlodipine (AML), that is widely prescribed for hypertension and cardiovascular diseases. Accurate quantification of AML is essential, as excessive concentrations can lead to adverse effects, while insufficient dosing compromises therapeutic efficiency. To achieve this, the work focused on the AML electrochemical behavior, method optimization, and application to analysis of pharmaceutical sample [3].

Experimental part

Voltammetric measurements were performed using the AUTOLAB PGSTAT302N potentiostat (Metrohm Autolab B.V., Netherlands) with a three-electrode system: a custom 3D-printed carbon electrode (3D-CE) as the working electrode (WE), a silver/silver chloride electrode (Ag/AgCl) as the reference electrode (RE), and a platinum wire as the counter electrode (CE). 3D-printed electrodes were prepared from a composite of polylactic acid and carbon black using the Original Prusa i3 MK3S+ 3D printer (Prusa Manufacturing, Czech Republic) and activated by air plasma for 40 s. Britton-Robinson (BR) buffer (pH 2–12) was used as the supporting electrolyte, prepared by mixing 0.04 M solutions of boric, phosphoric, and acetic acids. A 1 mM stock solution of AML was prepared in deionized water and stored at 4–6 °C. All measurements were carried out using cyclic voltammetry (CV), differential pulse voltammetry (DPV), and square wave voltammetry (SWV).

Results and discussion

The electrochemical behavior of AML on 3D-CEs was first investigated using CV in BR buffer (pH 2–12). AML oxidation was found to be proton-dependent, with the highest peak was observed at +1.07 V using pH 6, which was selected as the supporting electrolyte for subsequent analyses.

Instrumental parameters for DPV and SWV were optimized to maximize sensitivity and signal stability. For DPV, optimal conditions were modulation amplitude of 100 mV and modulation time of 150 ms, while SWV provided the best response at amplitude of 75 mV and frequency of 10 Hz. Under these conditions, calibration curves were constructed over the concentration range of 0.5–30 μM AML. Using DPV, the following analytical parameters were obtained: linear concentration range (LCR) of 0.7–10 μM , limit of detection (LOD) of 0.09 μM , RSD of 6.6% for repeatability ($n = 10$) and 0.9% for reproducibility (for 5 different 3D-CEs). For SWV, the corresponding parameters were: LCR of 0.5–30 μM , LOD of 0.17 μM , RSD of 8.7% for repeatability and 2.1% for reproducibility [3]. The optimized methods were finally applied to analysis of commercial pharmaceutical formulation *Agen 5* (Zentiva, Czech Republic) using the standard addition method, yielding recoveries of 97.1% (SWV) and 113.4% (DPV). The illustrative example is given in Fig. 1.

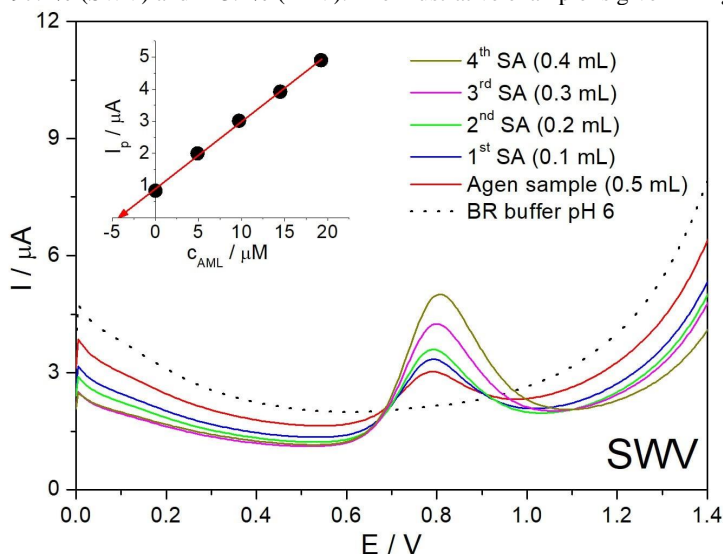


Fig. 1 SW voltammograms of the analysis of the pharmaceutical product *Agen 5* in BR buffer of pH 6 using a 3D-CE with standard additions of 1 mM AML: 0.1 mL, 0.2 mL, 0.3 mL, 0.4 mL. Inset: Graphical representation of AML determination using the standard addition method.

Conclusions

3D-printed carbon electrodes were successfully applied for the electrochemical determination of amlodipine, showing consistent and well-defined electrochemical responses. The methods demonstrated sufficient analytical performance and reliability for the quantification of AML pharmaceutical formulation. These results highlight the potential of 3D-printed electrodes as a low-cost, environmentally friendly, and effective platform for routine drug and clinical analyses, with prospects for application to other cardiovascular drugs.

Acknowledgement

This work was supported by projects VEGA No. 1/0036/24 and APVV-23-0066.

References

- [1] Jadon, N.; Jain, R.; Pandey, A. J. *Electroanal. Chem.* **2017**, 788, 7–13.
- [2] Chang, Y.; Cao, Q.; Venton, B. J. *Curr. Opin. Electrochem.* **2023**, 38, 101228.
- [3] Haivoronska, V. Bachelor thesis **2025**, FCHPT STU in Bratislava

Bórom dopovaná diamantová elektróda ako moderný senzor pre stanovenie antihistaminika cetirizínu

Jozef Povchan*, Ľubomír Švorc

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

**xpovchan@stuba.sk, jozo.povchan@gmail.com*

Úvod

Moderné elektroanalytické metódy v súčasnosti reagujú na požiadavky vývoja presných, cenovo dostupných, jednoducho realizovateľných a do praxe ľahko implementovateľných analytických postupov. Výskum v tejto oblasti sa zameriava na vývoj a testovanie nových typov miniaturizovaných elektródových systémov, ktoré označujeme ako elektrochemické senzory. Medzi takéto senzory patria aj sieťotlačené elektródy (SPE – *screen-printed electrodes*), ktoré majú na jednom telese pracovnú, referenčnú aj pomocnú elektródu. Ich výhodou je možnosť vykonávať merania priamo na mieste (*in situ*) alebo pri lôžku pacienta (*bedside analysis*). Cetirizín dihydrochlorid (CZN) patrí do druhej generácie antihistaminík zo skupiny derivátov piperazínu. Vďaka svojej chemickej štruktúre má výrazne nižší vplyv na centrálny nervový systém ako antihistaminiká prvej generácie, čím sa predchádza vedľajším účinkom (najmä ospalosti), avšak zároveň má dlhší účinok. [1, 2]

Hlavným cieľom predkladaného príspevku je systematický vývoj novej, jednoduché a rýchle elektroanalytickej metódy na stanovenie CZN vo farmaceutických prípravkoch, s potenciálnou aplikáciou aj na biologické vzorky.

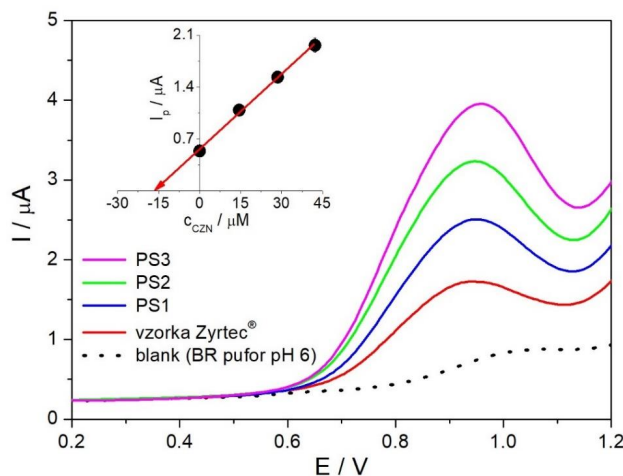
Experimentálna časť

Na merania sa použil senzor pripravený technikou sieťotlače s pracovnou bórom dopovanou diamantovou elektródou (SP-BDDE) od spoločnosti Metrohm. V prvom kroku sa sledovala elektrochemická aktivita 1 mM CZN a vplyv pH Brittonovho-Robinsonovho (BR) pufru, v rozsahu pH 2-12 pomocou cyklickej voltampérometrie (CV). Po určení optimálnej hodnoty pH prostredia sa pomocou CV skúmal vplyv polarizačnej rýchlosti na prúdovú odozvu CZN, a to v rozmedzí hodnôt od 5 do 100 mV/s. Následne prebiehala optimalizácia inštrumentálnych parametrov citlivých pulzových techník, diferenčnej pulzovej voltampérometrie (DPV) a štvorcovovlnovej voltampérometrie (SWV). Tie boli v ďalšom kroku použité na zostrojenie kalibračnej závislosti prúdovej odozvy od koncentrácie CZN. Vyhodnotením tejto závislosti sa získali základné validačné parametre vyvíjanej metódy. Po vyhodnotení dosiahnutých výsledkov bola technika DPV použitá na priame stanovenie CZN vo vybranom farmaceutickom prípravku pomocou metódy viacnásobného prídavku štandardu.

Výsledky

V procese optimalizácie vhodných experimentálnych podmienok boli študované inštrumentálne parametre u pulzových techník, pri ktorých sa sledoval vplyv jednotlivých parametrov na prúdovú

odozvu CZN. V prípade DPV sa jednalo o modulačný čas (25 ms) a modulačnú amplitúdu (125 mV), v prípade SWV o frekvenciu (50 Hz) a amplitúdu (75 mV). Závislosť prúdovej odozvy od koncentrácie CZN bola vyhodnotená pomocou kalibračnej krivky. Kalibračná krivka vykazovala linearitu v rozsahu koncentrácií 1,95 μM až 76,40 μM v oboch prípadoch. Smernica priamky, resp. citlivosť metódy, predstavovala 0,0519 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ pre DPV a 0,0810 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ pre SWV. Ďalšími parametrami boli (v poradí DPV, SWV): koeficient determinácie $R^2 = 0,996$ a 0,995; limit detekcie 0,6 μM a 0,8 μM , opakovateľnosť (RSD) na úrovni 4,6 % a 4,4 % pri 12 opakovaných meraniach po sebe bez čistenia povrchu pracovnej elektródy. Optimalizovaná technika DPV bola použitá na elektrochemické stanovenie CZN metódou viacnásobného prídavku štandardu vo voľnopredajnom farmaceutickom prípravku Zyrtec® s obsahom účinnej látky 10 mg. Zistené množstvo CZN pomocou vyvinutej metódy využívajúcej BDD senzor bolo ($10,4 \pm 0,9$) mg, čo predstavovalo výťažnosť na úrovni 104 %.



Obr. 1 DP voltampérogramy analýzy farmaceutického prípravku Zyrtec® v BR pufrí s pH 6. Vložený obrázok: Grafické určenie koncentrácie CZN metódou viacnásobného prídavku štandardu (PS1 – 1. prídavok štandardu, PS2 – 2. prídavok štandardu a PS3 – 3. prídavok štandardu).

Záver

Predkladané štúdium bolo zamerané na vývoj novej elektroanalytickej metódy na elektrochemické stanovenie CZN vo farmaceutických prípravkoch s využitím sieťotlačenej elektródy s pracovnou elektródou z bórom dopovaného diamantu. Na kvantifikáciu sa použila metóda viacnásobného prídavku štandardu, ktorej hlavnou výhodou je elimináciu vplyvu matrice vzorky. V budúcnosti bude cieľom využitie vyvinutej metódy aj na analýzu ďalších dostupných farmaceutických prípravkov s obsahom CZN, prípadne analýza modelovej vzorky moču.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov VEGA 1/0036/24 a APVV-23-0066.

Literatúra

- [1] Fumagalli, D.; Aidli, W.; Falciola, L.; Pifferi, V. *Electroanalysis*. **2025**, 37 (2), 12018.
- [2] Karakaya, S.; Dilgin, D. G. *Monatsh. Chem.* **2019**, 150, 1003-1010.

Stanovenie Li atómovou absorpčnou spektrometriou s atomizáciou v plameni

Natália Kopásková, Vladimír Frišták

Katedra chémie, Pedagogická fakulta, Trnavská univerzita v Trnave

natalia.kopaskova@tvu.sk

Úvod

Rozvoj spoločnosti so sebou prináša rozvoj priemyslu a dopyt po strategických surovinách. Lítium ako dôležitý prvok predstavuje základný komponent pre elektromobilitu ako aj uskladňovanie energie ako takej. Z pohľadu súčasného nastavenia EU je elektromobilita a teda vývoj nových a efektívnejších nabitelných lítium-iónových autobaterií pre elektrické vozidlá vysoko žiadúca. Okrem samotnej technológie spracovania a použitia suroviny je nevyhnutné vyvíjať a modifikovať aj analytické metódy stanovenia tohto analytu v širokom spektre matric. Rovnako sú tieto metódy žiadúce pri monitoringu, resp. kontrole kvality recyklácie, spracovania a uskladnenia odpadov pochádzajúcich zo spracovania materiálov s obsahom lítia. Atómová absorpčná spektrometria predstavuje spoľahlivú metódu stanovenia lítia vo vzorkách s mnohými matricami.

Experimentálna časť

Pri realizácii experimentálnej časti sme stanovili Li v reálnych vzorkách. Prvotne sme sa zamerali na určenie základných metrologických parametrov merania, ktoré sú linearita, opakovateľnosť, vplyv interferentov, atomizačné prostredie a parametre LOD a LOQ. Reálne vzorky predstavovali komerčne dostupné batérie od výrobcu Switchon a LiCB. Pre stanovenie celkovej koncentrácie Li v batériách sme zrealizovali mokrý rozkladný proces účinkom koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej 37%. Doba rozkladu bola 6 dní, pri laboratórnej teplote a atmosférickom tlaku. Prvú sériu batérii sme podrobili experimentu simulujúcemu proces starnutia vplyvom zmeny teploty. Batérie sme vložili na 24 hodín do mrazničky, následne nechali 24 hodín voľne pri laboratórnej teplote a 24 hodín na laboratórnej trepačke extrahovať v 10 ml dažďovej vody. Druhú sériu batérii sme mechanicky poškodili desiatimi údermi kladivom. Spolu s kontrolnými nepoškodenými batériami sme extrahovali pri teplote 25 °C po dobu 1 týždeň dažďovou vodou pri 150 rpm. Proces sme opakovali pri zvýšenej teplote 35 °C opäť po dobu 1 týždeň za rovnakých podmienok. Extrahované Li sme v oboch prípadoch stanovili pomocou AAS (Agilent 240FS AA).

Výsledky a diskusia

Pri FAAS analýze reálnej vzorky sme v prvom rade kvantifikovali celkovú koncentráciu Li prítomnú v HCl-mineralizátoch Li-baterií od výrobcov Switchon a LiCB. Pri stanovení sme používali parametre, získané počas optimalizácie, ktoré vyhodnocovali najvyššiu hodnotu absorbancie. Zistená hodnota Li pre batériu LiCB bola $74,6 \pm 0,1$ mg na jednu batériu. V prípade batérie od výrobcu Switchon sme stanovili $62,9 \pm 0,1$ Li v HCl-mineralizáte batérie. Hodnoty uvádzané výrobcami v závislosti od kapacity batérie by mali byť v rozmedzí 48-72 mg/batériu.

V časti zameranej na zistenie extrahovateľnosti lítia vplyvom dažďovej vody, mechanického poškodenia a teploty sme pracovali s rovnakým typom batérií. Starnutie batérií ma za následok postupnú degradáciu výkonu batérií s čím je spojená aj extrakcia Li do okolitého prostredia.

Životný cyklus batérie ovplyvňuje okolitá teplota, zaťaženie prúdu, napätie a i. ([1, 2]). Vplyv simulovaného starnutia batérie sme testovali v 3 zmrazovacích-rozmrazovacích cykloch (-20 °C/+20 °C). Získané extrakty získané extrakciou batérií dažďovou vodou sme analyzovali pre obsah Li metódou FAAS. Získané výsledky naznačujú významnejší vplyv zmeny teploty na poškodenie batérie Switchon a následné uvoľňovanie Li vplyvom extrakcie dažďovou vodou do okolia. V prípade LiCB nebol tento vplyv preukázaný, keďže koncentrácie po všetkých 3 cykloch boli <LOD nami použitej metódy FAAS.

Tab. 1: Koncentrácia extrahovateľného lítia (mg/l) z batérií Switchon a LiCB získané v rámci 1., 2. a 3. zmrazovo-rozmrazovacieho cyklu v dažďovej vode pri 25°C, 40 rpm, 24 h.

	zmrazovo-rozmrazovací cyklus/ c_{Li} (mg/l)		
batéria	1.	2.	3.
Switchon	0,0946	0,0455	0,0535
LiCB	<LOD	<LOD	<LOD

Na sledovanie vplyvu mechanického poškodenia na extrahovateľnosť Li sme použili batérie LiCB, ktoré sme extrahovali dažďovou vodou pri teplote 25°C /1 týždeň a následne 35°C/ 1 týždeň. V prípade batérie bez mechanického poškodenia sme s nárastom teploty pozorovali vyššiu extrahovateľnosť lítia. V prípade mechanického poškodenia bola extrahovateľnosť lítia vyššia pri prvej sekvencii extrakcie a teda 7-dňovej extrakcii pri teplote 25°C. Následná sekvencia pri 35°C a rovnako po dobu 7 dní už nemala významný vplyv na extrahovateľnosť lítia z poškodenej batérie.

Tab. 2: Koncentrácia extrahovateľného lítia (mg/l) z batérií LiCB Obsah lítia v dažďovej vode po prvom týždni (25°C) a po druhom týždni (35°C)

	Teplota extrakcie / c_{Li} (mg/l)	
batéria	25 °C	35 °C
LiCB – bez poškodenia	0,1031 ± 0,01	0,1718 ± 0,03
LiCB – s poškodením	1,8990 ± 0,1	0,1138 ± 0,01

Záver

V HCl-mineralizátoch komerčných Li-iónových batérií sme potvrdili koncentráciu Li, ktorá je deklarovaná aj výrobcom. Pri simulovanom starnutí lítium-iónových batérií sme potvrdili vplyv zmrazovo-rozmrazovacích cyklov na extrahovateľnosť Li dažďovou vodou. Rovnako sme potvrdili vplyv teploty a mechanického poškodenia na extrahovateľnú koncentráciu Li z batérií. Na základe uvedeného môžeme usúdiť, že atómová absorpčná spektrometria ako analytická metóda predstavuje efektívny nástroj pre stanovenie Li nielen v modelových, ale aj reálnych vzorkách životného prostredia.

Literatúra

- [1] Spitthoff L.; Shearing P.R.; Burheim O. S.; Energies, **2021**, 14, 1996 – 1073.
- [2] Xiong R.; Pan Y.; Shen W.; Li H.; Sun F.; Renew. Sustain. Energy Rev., **2020**, 131, 1364 – 0321.

Elektrochemické chování borem dopovaných diamantových elektrod terminovaných fluorem a dusíkem pro elektroanalýzu

Iva Hrudková^a, Andrew Taylor^b, Karolina Schwarzová-Pecková^a

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

^b *FZÚ - Fyzikální ústav Akademie věd ČR v. v. i., Na Slovance 1999/2, 182 21 Praha 8, Česká republika*

hrudkovi@natur.cuni.cz

Úvod

Fluorem terminované BDD elektrody představují významný pokrok v oblasti elektrochemických materiálů. Modifikace povrchu diamantových elektrod atomy fluoru výrazně ovlivňuje jejich elektrochemické vlastnosti, zejména zvyšuje jejich chemickou odolnost, stabilitu a hydrofobicitu [1, 2]. Pilotní studie ukazují, že díky těmto vlastnostem se fluorem terminované BDD elektrody mohou uplatnit v náročných prostředích, např. pro detekci biologicky aktivních látek [1], pro přípravu antibakteriálních povrchů [2] nebo v tranzistorových zesilovačích [3].

Vedle běžně používaných BDD povrchů terminovaných vodíkem a kyslíkem proběhly v posledních letech také pokusy o přípravu dusíkem terminovaných BDD elektrod (NH-BDD). NH-terminace představuje specifickou úpravu, při níž jsou na povrch diamantové mřížky navázány aminoskupiny ($-NH$ nebo $-NH_2$). Tyto skupiny modifikují fyzikální a elektrochemické vlastnosti povrchu a mohou přispívat ke zlepšení přenosu elektronů mezi elektrodou a elektrolytem. Byla prokázána citlivost NH-BDD na pH roztoku [4].

Experimentální část

F- a N-terminované BDD elektrody byly připraveny na Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky ve spolupráci s Univerzitou Bristol (Velká Británie) dle metody popsané v literatuře [2]. Polykrystalické BDD elektrody připravené metodou chemické depozice par s mikrovlnným ohřevem o obsahu boru v plynné fázi při depozici B/C = 500, 2000 a 4000 ppm (způsob přípravy popsán v [5]) byly umístěny do plasma získaného v přítomnosti NH_3 (pro NH-BDD) a SF_6 (pro F-BDD) [2]. Polykrystalické BDD byly dále potenciostaticky aktivovány pro získání terminace vodíkem (H-BDD) či kyslíkem (O-BDD).

Voltametrické měření bylo prováděno na přístroji Eco-Tribo Polarograf se softwarem MultiElChem (verze 3.2.0). Měření bylo provedeno pomocí referenční argentchloridové elektrody naplněné roztokem 3 mol l^{-1} KCl (Elektrochemické detektory, ČR). Pomocná elektroda byla platinová a jako pracovní elektrody byly použity polykrystalické H-BDD, O-BDD, NH-BDD nebo F-BDD, všechny získané s poměrem B/C při depozici par 500, 2000 nebo 4000 ppm. Měření bylo prováděno pomocí metody cyklické voltametrie (CV). K charakterizaci BDD elektrod byly využity redoxní systémy vnější a vnitřní sféry vyměňující jeden elektron, konkrétně $0,1 \text{ mmol l}^{-1} K_4[Ru(NH_3)_6]$ a $0,1 \text{ mmol l}^{-1} K_4[Fe(CN)_6]$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ roztoku KCl.

Výsledky a diskuze

Hodnoty rozdílu potenciálu anodického a katodického píku ΔE_p byly charakterizovány pro všechny terminace, tj. H-BDD, O-BDD, F-BDD a NH-BDD. U redoxního systému $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ byly naměřeny nízké hodnoty ΔE_p , které odpovídají typickému mechanismu vnější sféry. Elektronový přenos v tomto systému probíhá bez výrazné interakce mezi komplexem a povrchem elektrody, a je proto prakticky nezávislý na jeho chemické terminaci. Naměřené hodnoty ΔE_p se pohybují v rozmezí 66 – 69 mV pro NH-BDD a 48 – 66 mV pro H-BDD, což svědčí o velmi rychlé kinetice blížící se reverzibilnímu průběhu reakce. Na NH-terminovaném povrchu s poměrem B/C 500 ppm byl zaznamenán signál, u kterého nebyl patrný žádný zřetelný redoxní pík. U fluorovaného (F-BDD) a oxidovaného (O-BDD) povrchu lze pozorovat mírné zpomalení elektronového přenosu charakteristické pro kvazireverzibilní chování. Celkově však rozdíly mezi jednotlivými povrchovými úpravami zůstávají malé.

Naopak redoxní systém $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, kde přenos elektronu probíhá mechanismem vnitřní sféry, vykazuje výrazně vyšší hodnoty ΔE_p , tj. kvazireverzibilní chování a pomalejší kinetiku elektronového přenosu. Na O-BDD se ΔE_p pohybuje v rozmezí 75 – 369 mV, na F-BDD 174–453 mV a na NH-BDD se hodnoty pohybují mezi 75 – 276 mV. Pro H-terminovaný povrch zůstává v závislosti na koncentraci boru rozmezí hodnot ΔE_p velmi malé (60 – 75 mV), z čehož lze usoudit, že tento povrch ovlivňuje přenos elektronu minimálně i pro redoxní systém vnitřní sféry, tj. dochází k minimální interakci ligandu a povrchu.

Celkově lze konstatovat, že systém vnější sféry $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ je na chemickou povahu povrchu téměř necitlivý a vykazuje rychlý, téměř ideálně reverzibilní elektronový přenos, zatímco systém vnitřní sféry $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ je naopak výrazně ovlivněn terminací BDD povrchu.

Závěr

Terminace fluorem (F-BDD) vede k výraznému zpomalení elektronového přenosu a kvazireverzibilnímu chování v důsledku své hydrofobnosti a ztíženému přenosu elektronu pro oba studované redoxní systémy vnitřní $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a vnější $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ sféry. Naopak dusíkem terminovaný povrch (NH-BDD) vykazuje rychlejší kinetiku a nižší hodnoty ΔE_p , což svědčí o jeho vyšší elektrochemické aktivitě a rychlejším přenosu elektronů ve srovnání s F- a O-terminací. V případě terminace vodíkem (H-BDD) je přenos elektronu pro oba redoxní systémy nejrychlejší a chování systému se blíží reverzibilitě.

Poděkování

Tento výzkum probíhal za finanční podpory grantů GAČR (projekt 23-05688S) a Univerzity Karlovy (Specifický univerzitní výzkum, projekt (SVV 260690)). Poděkování patří i prof. P. W. Mayovi (Univerzita Bristol) za přípravu F- a NH-terminovaných borem dopovaných diamantových elektrod.

Literatura

- [1] Yamaguchi, C.; Natsui, K.; Iizuka, S.; Tateyama, Y.; Einaga, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21, 13788–13794.
- [2] Dunseath, O.; Smith, E.J.W.; Al-Jeda, T.; Smith, J.A.; King, S.; May, P.W.; Nobbs, A.H.; Hazell, G.; Welch, C.C.; Su, B. *Scientific Reports* **2019**, 9, 881.
- [3] Shintani, Y.; Kawarada, H. *Materials* **2022**, 15, 2966.
- [4] Falina, S.; Kawai, S.; Oi, N.; Yamano, H.; Kageura, T.; Suaebah, E.; Inaba, M.; Shintani, Y.; Syamsul, M.; Kawarada, H. *Sensors* **2018**, 18, 2178.
- [5] Schwarzová-Pecková, K.; Vosáhlová, J.; Barek, J.; Šloufová, I.; Pavlova, E.; Petrák, V.; Závázalová, J. *Electrochim. Acta* **2017**, 243, 170–182.

Monitoring PFAS ve vodním prostředí s využitím pasivních vzorkovačů

Barbora Šimáčková, Veronika Svobodová, Jana Pulkrabová, Darina Dvořáková

Vysoká škola chemicko-technologická; Technická 5, Praha 6 – Dejvice, 160 00, Česká republika

simackob@vscht.cz

Úvod

Per - a polyfluoralkylové sloučeniny (PFAS) představují rozsáhlou skupinu sloučenin tvořených zcela (per-) nebo částečně fluorovaným uhlíkovým řetězcem (poly-). Zahrnují téměř pět tisíc látek, které se od poloviny 20. století vyrábějí a používají v různých odvětvích průmyslu i ve spotřebním zboží, například při výrobě nepřilnavých povrchů, voděodolných textilií, kosmetiky či některých typů hasicích pěn. Jejich toxicita a chování v organismu závisí na konkrétní chemické struktuře [1] přičemž mezi nejčastěji sledované a legislativně regulované zástupce patří kyselina perfluoroktanová (PFOA), perfluoroktansulfonová (PFOS), perfluorhexansulfonová (PFHxS) a perfluorononanová (PFNA) [2].

Vzhledem k jejich širokému použití dochází k únikům PFAS do životního prostředí, a to již při výrobě, a následně také používání a likvidaci produktů, které tyto látky obsahují. Nejvýznamnějšími zdroji kontaminace vod jsou průmyslové provozy, komunální čistírny odpadních vod (ČOV), skládky odpadu a aplikace hasicích pěn. V závislosti na svých fyzikálně-chemických vlastnostech jsou PFAS vysoce mobilní a díky své chemické stabilitě přetrvávají ve vodním prostředí po dlouhou dobu, proto jsou označovány jako „věčné chemikálie“. Snadno se transportují povrchovou i podzemní vodou, a zejména těkavé PFAS mohou být přenášeny na velké vzdálenosti vzduchem. PFAS s kratším alkylovým řetězcem se obvykle vyskytují ve vodní fázi, zatímco látky s delším řetězcem se přednostně sorbují na sedimenty a akumulují se v organismech [3, 4].

Od roku 2000 exponenciálně roste počet vědeckých studií dokumentující výskyt PFAS v různých složkách životního prostředí. Pro jejich monitoring ve vodách se využívá aktivní nebo pasivní odběr vzorku. Aktivní odběr poskytuje informaci o okamžité koncentraci ve vodním sloupci, avšak nevypovídá o časové variabilitě, protože pokrývá jen krátký časový interval. Naproti tomu při využití pasivního vzorkovače se analyty dlouhodobě a kontinuálně kumulují na sorbent uvnitř vzorkovače, který je umístěný ve vodním prostředí, čímž vzniká časově-vážený průměr koncentrace, který poskytuje věrnější informaci o zatížení vodního prostředí [5].

Cílem práce je vyvinout metodu pro izolaci PFAS ze sorbentu WAX (slabě aniontově výměnný) a HLB (hydrofilně-lipofilně vyvážený), které jsou použity v pasivním vzorkovači a monitoring PFAS s využitím pasivního vzorkovače v povrchových vodách na vstupu do úpravní pitných vod.

Experimentální část

Vybraná metoda je založena na desorpci PFAS sorbentu umístěného v plastovém rezervoáru s fritou pomocí vhodného polárního rozpouštědla. Analýza vzorků vod na vstupu a výstupu z úpravní pitné vody je s využitím extrakce na tuhou fázi (SPE). Mezi sledované PFAS patří C4-C14 perfluorkarboxylové kyseliny (PFCA), C4-C13 perfluorsulfonové kyseliny (PFSA), 6:2 fluorotelomerní sulfonát, C6-C9 perfluorované etherové kyseliny (ether-PFAS) a perfluoroktansulfonamid (FOSA). Všechny vzorky byly analyzovány pomocí ultraúčinné kapalinové chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií (UHPLC-MS/MS).

Výsledky a diskuse

Ve vzorcích vod na vstupu a výstupu z úpravní pitné vody byly opakovaně detekovány převážně PFAS s krátkým řetězcem (<C6), u kterých se koncentrace pohybovaly v rozmezí 0,1-11 ng/l. Obecně byly nálezy PFAS v jednotlivých odběrech jen mírně rozdílné, což naznačuje relativně stabilní a kontinuální přítomnost těchto látek jak na vstupu, tak výstupu z úpravní vod. U kalibračních vzorků, respektive sorbentů, odebíraných v týdenních intervalech byly pozorovány drobné změny v zastoupení jednotlivých PFAS, avšak celkové množství těchto látek v průběhu 4 týdnů lineárně narůstal.

Závěr

Tato práce se zabývala studiem výskytu a chování PFAS v povrchových vodách, kde byly umístěny pasivní vzorkovače po dobu 4 týdnů pro jeho kalibraci. Získané výsledky přispívají k lepšímu pochopení transportu PFAS ve vodním prostředí.

Literatura

- [1] Rogers, R. D.; Reh, C. M.; Breyse, P. Advancing per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) research: an overview of ATSDR and NCEH activities and recommendations. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* **2021**, 31 (6), 961-971.
- [2] Wang, Z.; DeWitt, J. C.; Higgins, C. P.; Cousins, I. T. A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)? *Environ. Sci. Technol.* **2017**, 51 (5), 2508-2518.
- [3] Ahrens, L. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J. Environ. Monit.* **2011**, 13 (1), 20-31.
- [4] Alam, M. S.; Abbasi, A.; Chen, G. Fate, distribution, and transport dynamics of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in the environment. *J. Environ. Manag.* **2024**, 371, 123163.
- [5] Lai, F. Y.; Rauert, C.; Gobelius, L.; Ahrens, L. A critical review on passive sampling in air and water for per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *TrAC Trends Anal. Chem.* **2019**, 121, 115311.

Vývoj ekologickej prijateľnej QuEChERS GC-MS/MS metódy pre stanovenie pesticídov v poľnohospodárskych ekosystémoch

Janka Raganová^a, Fruzsina Anna Fehér^a, Ján Hrouzek^a, Agneša Szarka^a, Zoltán Krascenits^b, Svetlana Hrouzková^a

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

^b*Ústredný kontrolný a skúšobný ústav poľnohospodársky v Bratislave, Matúškova 21, 833 16 Bratislava*

xraganova@stuba.sk

Úvod

V poľnohospodárstve sa každoročne používa viac ako 350 000 ton pesticídov [1]. V mnohých prípadoch dochádza k ich úniku do pôdy, čo vedie ku kontaminácii životného prostredia a má množstvo nepriaznivých dôsledkov [2]. Narastá preto potreba validovaných metód na sledovanie rezíduí pesticídov v pôde na nízkych koncentračných hladinách, pričom použitý extrakčný postup musí minimalizovať vplyv matrice. Extrakcia pesticídov z pôdy sa vykonáva rôznymi spôsobmi, najčastejšie sa v súčasnosti používa postup QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe, čiže rýchly, jednoduchý, lacný, efektívny, robustný a bezpečný). Nasledujúce analýzy sú obvykle vykonávané plynovou (GC) alebo kvapalinovou (LC) chromatografiou spojenou s hmotnostnou spektrometriou (MS) alebo tandemovou hmotnostnou spektrometriou (MS/MS) [1].

Cieľom tejto práce bolo vyvinúť GC-MS/MS metódu na sledovanie vybraných rezíduí pesticídov v pôde a tiež vybrať vhodné parametre postupu QuEChERS s cieľom priniesť environmentálne akceptovateľnú analytickú metódu s vysokou selektivitou, citlivosťou a robustnosťou.

Experimentálna časť

Na izoláciu pesticídov z pôdy sme modifikovali postup QuEChERS (Amaral a kol. [4]). K vzorke pôdy sa pridala voda, zmes sa v skúmavke manuálne pretrepávala a následne vortexovala. Po pridaní extrakčného rozpúšťadla sa postup miešania manuálne a s vortexom zopakoval. Následne sa do zmesi pridali chlorid sodný a síran horečnatý, obsah skúmavky sa manuálne pretrepal a podrobil sa centrifugácii. Získaný supernatant sa odoberal a podrobil čistiackej fáze QuEChERS postupu, pridaním sorbentu primárny-sekundárny amín (PSA) a síranu horečnatého. Po ďalšom premiešaní na vortexe a centrifugácii sa získal konečný extrakt určený na analýzu.

Výsledné extrakty boli analyzované pomocou plynového chromatografu 8890 (Agilent Technologies, USA). Separácia analytov prebiehala na kapilárnej kolóne HP-5MS UI (15 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Na detekciu analytov bol použitý hmotnostný spektrometer s tandemovým kvadrupólovým analyzátorom 7010C GC/TQ (Agilent Technologies, USA) prevažne v režime „multiple reaction monitoring“ (MRM). Vzorky sa dávkovali v objeme 1 µl v móde splitless pri teplote dávkovateľa 220 °C. Ako nosný plyn sa použilo hélium s konštantným prietokom.

Výsledky a diskusia

Vývoj GC-MS/MS metódy (v móde MRM) sme začali výberom vhodných prekursorových a produktových iónov jednotlivých pesticídov. Pre každý pesticíd bola vybratá aj vhodná kolízna energia.

Vyvinutou metódou boli analyzované extrakty pripravené modifikovanou QuEChERS extrakciou. Na optimalizáciu postupu boli porovnávané štyri extrakčné rozpúšťadlá: acetonitril, etylacetát, hexán a n-amylacetát. V extraktoch fortifikovanej pôdnej vzorky a v matricových štandardoch bolo sledovaných 15 pesticídov, pre ktoré boli vypočítané extrakčné výťažnosti. Najviac pesticídov s výťažnosťou extrakcie v rozsahu 70 – 120 % bolo pri použití n-amylacetátového extraktu (12) a pri použití etylacetátového extraktu to bolo 11. Preto sa ďalej hodnotil aj vplyv vybraných extrakčných parametrov, napríklad objemu použitého rozpúšťadla, na dosiahnutú výťažnosť. Opakovateľnosť analýz bola vyjadrená pomocou relatívnej štandardnej odchýlky (RSD).

Záver

Vývoj analytickej metódy reflektuje potrebu praxe kontrolovať kvalitu životného prostredia. Pre tento účel sa vyvíjala analytická metóda na sledovanie vybraných pesticídov vo vzorkách pôdy. Z porovnania rôznych extrakčných rozpúšťadiel sa ako najvhodnejšie ukázalo použitie n-amylacetátu v objeme 1 ml, ktorý poskytol vhodné extrakčné výťažnosti a dobrú opakovateľnosť výsledkov.

V ďalšej fáze výskumu plánujeme pokračovať vo výbere vhodných extrakčných parametrov a aplikovať vyvinutú metódu na analýzu reálnych vzoriek pôdy.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla s podporou Nadácie ZSE a tiež bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. SK-SRB-23-0020.

Literatúra

- [1] Acosta-Dacal, A.; Rial-Berriel, C.; Díaz-Díaz, R.; Bernal-Suárez, M. d. M.; Luzardo, O.P. Sci. Total Environ. **2021**, 753, 142015.
- [2] Tsiantas, P.; Bempelou, E.; Doula, M.; Karasali, H. Molecules **2023**, 28(11), 4268.
- [3] Singh, A.; Singh, A.; Singh, P.; Chakravarty, A.; Singh, A.; Singh, P.; Mishra, M. K.; Singh, V.; Srivastava, A. K.; Aggarwal, H.; Sagadevan, S. Sci. Technol. Indones. **2022**, 7(2), 238–250.
- [4] Amaral, B.; Peralta-Zamora, P.; Nagata, N. Environ. Sci. Pollut. Res. **2022**, 29(26), 39102–39115.

Stanovení látek s alergenním potenciálem v kosmetice

Andrea Kebortová, Maria Filatova, Michal Stupák

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

kebortoa@vscht.cz

Úvod

Kosmetické přípravky představují komplexní směsi obsahující široké spektrum složek, jako jsou zjemňující a hydratační přísady, konzervanty či vonné kompozice a přírodní extrakty. Některé z těchto složek mohou u citlivých jedinců vyvolat imunitně zprostředkované kožní reakce. Mezi nejčastější rizikové skupiny patří vonné alergenů, které mohou způsobovat alergickou kontaktní dermatitidu a u citlivých osob vyvolat příznaky i při velmi nízkých koncentracích^{1,2}.

Evropská legislativa, konkrétně nařízení (EC) č. 1223/2009 o kosmetických přípravcích, dosud vyžadovala povinné označování 26 vonných alergenů na obalech výrobků. Na základě nového posouzení vědeckým výborem pro bezpečnost spotřebitelů byl v roce 2023 tento seznam rozšířen na 65 jednotlivých chemicky definovaných látek a 14 přírodních rostlinných extraktů s komplexním složením. Tato změna byla zavedena nařízením (EC) č. 2023/1545. Povinnost uvádět tyto látky v seznamu přísad na obalech kosmetických produktů platí při koncentracích vyšších než 0,001 % u přípravků, které se neoplachují a 0,01 % u přípravků, které se oplachují.

Rozšíření seznamu regulovaných vonných alergenů a stanovení velmi nízkých limitů jejich povinného označování vytváří potřebu vysoce citlivých a selektivních analytických metod, které umožní spolehlivou detekci a kvantifikaci v komplexních kosmetických maticích, a tím zajistí soulad s novou legislativou i ochranu citlivých spotřebitelů.

Experimentální část

V rámci experimentální části byly analyzovány různé typy kosmetických surovin obsahující vonné složky, a to esenciální oleje, hydroláty a bylinné extrakty ethanolicke, polyethylen glykolové a isopropyl myristátové.

Esenciální oleje byly upraveny jednoduchým ředěním hexanem, zatímco hydroláty, ethanolicke a polyethylen glykolové bylinné extrakty byly nejprve podrobeny opakované extrakci ethylacetátem a až poté ředěny do hexanu. Extrakt, pro jehož výrobu byl použit isopropyl myristát byl před analýzou pouze naředěn směsí ethylacetátu a hexanu. Takto připravené vzorky byly dále použity pro analytické stanovení vonných alergenů.

Validace analytických metod byla realizována pomocí vzorků, které byly uměle kontaminovány směsí cílových alergenů na hmotnostní koncentraci 0,003 %. Každý vzorek byl zpracován v šesti opakováních a podroben přípravě odpovídající typu matrice.

Pro stanovení látek s alergenním potenciálem byla zvolena plynová chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií (GC-MS/MS) s hmotnostním analyzátelem typu trojitý kvadrupól. Separace analytů byla provedena na polární koloně HP-INNOWax (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm). Při stanovení některých analytů v isopropyl myristátovém extraktu docházelo ke koeluci se signálem isopropyl myristátu, proto byla pro tyto analyty použita nepolární kapilární kolona HP-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm), která umožnila separaci těchto látek od signálu matrice.

Výsledky a diskuse

Byla provedena validace metody pro stanovení 65 látek s alergenním potenciálem v esenciálních olejích, hydrolátech a bylinných extraktech. Výťažnosti metod se pohybovaly v rozmezí 70-120 % s opakovatelností do 20 %, což odpovídá obecně akceptovaným kritériím pro kvantitativní analytické metody tohoto typu. Dále byly stanoveny limity kvantifikace (LOQ) v rozmezí 0,0001 %-0,0008 %, tedy pod spodní legislativní hranicí pro povinné označování vonných alergenů 0,001 %.

Analýza 2 esenciálních olejů ukázala, že spodní legislativní limit překročilo až 18 sledovaných vonných alergenů, přičemž koncentrace některých z nich dosahovaly řádů jednotek procent. Nejvyšší zastoupení bylo zjištěno pro linalool, který dosahoval až 28 % v esenciálním oleji bazalky a 15 % v oleji šalvěže. Četnost výskytu těchto látek v esenciálních olejích a vysoké koncentrace některých z nich potvrzují potřebu jejich dalšího sledování, neboť při absenci správného označení na obalu by kosmetické výrobky mohly nevyhovovat aktuálním legislativním požadavkům.

V 15 analyzovaných vzorcích ethanolických a polyethylen glykolových extraktů byly u dvou z nich zaznamenány koncentrace některých látek přesahující spodní legislativní limit. Nejvyšší naměřená hodnota činila 0,06 % pro eugenol v extraktu konopí. Celkově byl obsah vonných alergenů v analyzovaných extraktech nižší než u esenciálních olejů. Vzhledem k tomu, že tyto extrakty představují pouze jednu ze vstupních surovin při výrobě kosmetických produktů a koncentrace sledovaných látek v nich jsou velmi nízké, lze předpokládat, že výsledné produkty budou v tomto ohledu splňovat platné legislativní limity pro označování na obalech produktů.

Závěr

Validovaná metoda pro stanovení vonných alergenů v surovinách určených pro výrobu kosmetických přípravků prokázala dostatečnou výtěžnost, opakovatelnost i citlivost v souladu s legislativními požadavky. Implementace této metody umožňuje účinnou legislativní kontrolu přítomnosti regulovaných vonných alergenů v kosmetických výrobcích a surovinách, čímž podpoří dohled nad dodržováním platné evropské legislativy. Zároveň poskytuje výrobcům nástroj pro přesnější a spolehlivější označování těchto látek na obalech produktů a citlivým spotřebitelům umožňuje těmto alergenům předcházet a vyhnout se tak nežádoucím alergickým reakcím.

Literatura

- [1] Bercovitch, L. *J. Am. Acad. Dermatol.* **2002**, 46 (2), 324.
- [2] Sukakul, T.; Bruze, M.; Svedman, C. *Acta Derm. Venereol.* **2024**, 104, 40332.

Vývoj a charakterizácia polymérnych sorbentov pre selektívnu extrakciu cypermetrínu

Marek Barák, Katarína Hroboňová, Andrea Špačková

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie,
Ústav Analytickej Chémie, Radlinského 9, 812 37, Bratislava*

xbarak@is.stuba.sk

Úvod

Cypermetrín ($C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$) patrí medzi syntetické pyretróidy, ktoré napodobňujú účinok prirodzených pyretrínov nachádzajúcich sa v kvetoč *Chrysanthemum cinerariaefolium*. Ide o insekticíd so širokým uplatnením v poľnohospodárstve aj v domácnostiach. Vyznačuje sa vysokou účinnosťou už pri nízkych dávkach. Cypermetrín je vysoko toxický (orálna hodnota LD_{50} – letálna dávka pre 50 % testovanej populácie – sa pohybuje od $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ pri rozpustení v oleji až po viac ako $5000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ vo vodných roztokoch) [1] pre vodné organizmy a môže mať dlhodobý negatívny vplyv na vodné ekosystémy. Niektoré štúdie poukazujú aj na možné karcinogénne účinky cypermetrínu, keďže dlhodobá expozícia môže zvyšovať riziko vzniku rakoviny či ovplyvňovať reprodukčné zdravie a plodnosť [2]. Tieto nežiadúce účinky poukazujú na potrebu analytických metód pre jeho spoľahlivejšie detekcie v environmentálnych vzorkách.

Popri tradičných extrakčných technikách sa čoraz viac uplatňujú moderné a efektívnejšie prístupy. Na izoláciu cypermetrínu z environmentálnych vzoriek sa bežne využíva extrakcia kvapalina–kvapalina (LLE) alebo extrakcia tuhou fázou (SPE), pričom výber vhodného sorbentu predstavuje kľúčový krok celého procesu. V posledných rokoch sa do popredia dostávajú sorbenty s vysokou selektivitou k cieľovým analytom. Polyméry s odtlačkom molekuly (MIP) sú syntetické materiály navrhnuté tak, aby selektívne rozpoznávali konkrétne molekuly, a ponúkajú tak významný potenciál v rôznych oblastiach analytickej chémie [3].

V práci sme sa venovali príprave rôznych foriem sorbentu. Polymér s odtlačkom molekuly pre templát cypermetrín bol pripravený blokovou polymerizáciou (MIP) a polymerizáciou na povrchu magnetických častíc ($Fe_3O_4@MIP$). Pre pripravené polyméry bolo sledované napučiavanie a kinetika sorpcie. Na popísanie rovnováhy pri adsorpcii sa použili modely adsorpčných izoterm. Laboratórne pripravené polyméry sa testovali ako sorbenty pre SPE.

Experimentálna časť

MIP bol pripravený blokovou polymerizáciou a $Fe_3O_4@MIP$ suspenznou polymerizáciou na povrchu magnetických častíc (60°C , 24 h). Ako templát bol použitý cypermetrín a ako funkčný monomér sa použila kyselina metakrylová. Zmes acetonitril:acetón (9:1, v/v) bola použitá ako porogénne rozpúšťadlo, azoizobutyronitril ako iniciátor a etylénglykoldimetakrylát ako sieťovacie činidlo. Na odstránenie templátu z dutín polyméru bola použitá Soxhletova extrakcia (24 h) s extrakčným činidlom metanol : kyselina octová (9:1, v/v). Na posúdenie miery špecifických interakcií polymérnych sorbentov s analytom sa pripravili aj sorbenty bez odtlačku molekuly- NIP a $Fe_3O_4@NIP$. Napučiavanie bolo vyjadrené hodnotami napučiavacích pomerov v rozpúšťadlách- voda, metanol, etanol, acetonitril, zmes acetonitril:acetón (9:1, v/v) a zmes metanol:kyselina octová (9:1, v/v). Sorpčná kapacita sorbentov sa vyhodnotila vsádzkovým spôsobom. Cypermetrín sa stanovil pomocou HPLC-DAD ($\lambda = 210 \text{ nm}$). Ako stacionárna fáza bola použitá kolóna Nucleosil

100-5 C18 (4,6 x 125 mm, 5 μ m), ako mobilná fáza sa použila zmes voda:acetonitril (30:70, v/v) s prietokom 1 ml.min⁻¹ a dávkovaný objem bol 20 μ l.

Výsledky a diskusia

V práci bol pripravený MIP a aj jeho magnetická forma Fe₃O₄@MIP pre templát cypermetrín spolu s nepotlačenými formami NIP a Fe₃O₄@NIP. Experimentálne výsledky ukázali, že hodnota napučiavacieho pomeru (S_r) pre MIP a Fe₃O₄@MIP bola vo väčšine prípadoch vyššia v porovnaní s nepotlačenými formami NIP a Fe₃O₄@NIP, čo znamená, že sa počas polymerizácie vytvorilo bohaté množstvo dutín. Mechanizmus adsorpcie cypermetrínu na pripravených polyméroch sa vyhodnocoval pomocou modelov adsorpčných izoteriem- Langmuirova a Freundlichova izoterma a porovnala sa vhodnosť ich použitia. Zistilo sa, že najvhodnejším modelom bola Freundlichova izoterma, ktorá indikuje prítomnosť heterogénnych sorpčných miest na sorbentoch. Hodnota špecifickej sorpčnej kapacity bola 2,48 μ g.g⁻¹ pre MIP a 12,35 μ g.g⁻¹ pre Fe₃O₄@MIP. V ďalšej fáze práce sa uskutočnilo testovanie vhodnosti pripravených sorbentov pre SPE. Výťažnosť MIP-SPE a Fe₃O₄@MIP-SPE sa sledovala na 3 koncentračných úrovniach s výťažnosťami nad 73%. Extrakty sa analyzovali pomocou vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie so spektrofotometrickou detekciou. Odozva detektora bola lineárna v rozsahu koncentrácií od 0,014 do 1,0 mg.ml⁻¹. Hodnota LOD sa určila výpočtom z parametrov kalibračnej závislosti a má hodnotu 4,2 μ g.ml⁻¹.

Záver

Pripravili sa a porovnali niektoré vlastnosti dvoch foriem polymérneho sorbentu, MIP a Fe₃O₄@MIP, pre templát cypermetrín. MIP je vhodnejší na SPE v kolónke, zatiaľ čo Fe₃O₄@MIP je vhodnejší na vsádzkovú extrakciu pretože umožňuje jednoduché oddelenie fáz použitím externého magnetu. Ďalším krokom bude príprava molekulárne potlačenej membrány (MIM) pre templát cypermetrín, ktorá by sa použila pri extrakcii cypermetrínu z environmentálnych vzoriek.

Podakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-21-0178.

Literatúra

- [1] <https://echa.europa.eu/documents/10162/468982d9-a8b4-9370-44d5-1242ff7cc718>, 29.10.2024
- [2] Singh, A. K.; Tiwari, M. N.; Prakash, O.; Singh, M. P. Curr Neuropharmacol. 2012, 10, 64-71.
- [3] BelBruno, J. J. Chem. Rev. 2019, 119, 94-119.

Modifikace povrchu borem dopované diamantové elektrody s využitím reduktivního graftingu antrachinon-1-diazonium chloridem pro vývoj biosensorů

Terezie Štěpánová, Peter Čambal, Karolina Schwarzková-Pecková

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Hlavova 8, 128 00 Praha 2, Česká republika

stepanoterez@natur.cuni.cz

Úvod

Borem dopované diamanty (BDD) představují vysoce stabilní a chemicky odolné materiály s širokým potenciálovým oknem [1]. Modifikace povrchu elektrod je účinný nástroj pro vylepšení jejich vlastností a může probíhat několika způsoby, a to fyzikální adsorpcí, chemickou adsorpcí nebo graftingem - kovalentním navázáním molekul [2]. Grafting může být iniciován chemicky, elektrochemicky, fotochemicky nebo plazmou [3]. Během elektrochemické modifikace diazoniovou solí se na elektrodu aplikuje záporný potenciál, který způsobí redukci diazoniové skupiny na arylový radikál. Tento radikál je vysoce reaktivní a kovalentně se váže na uhlíkový povrch elektrody [4,5]. Takto upravený povrch lze dále modifikovat pro vývoj biosensorů např. navázáním enzymu či DNA.

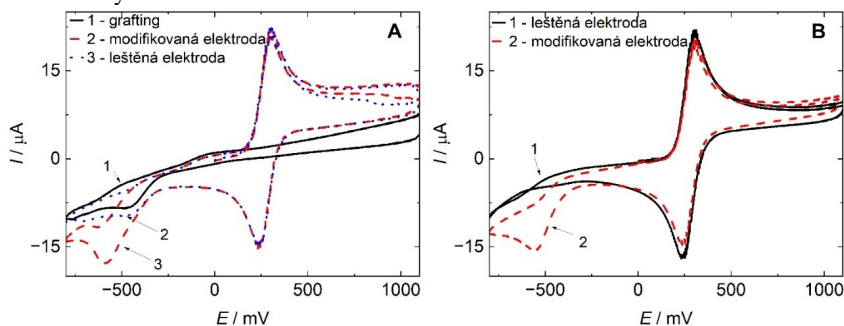
Bis(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-1-diazonium) chlorid zinečnatý (AQD) je organická sloučenina, která se řadí mezi aryl-diazoniové sole. Díky přítomnosti chinoidní struktury je AQD elektrochemicky redukovatelný na antracen-9,10-diol, který lze oxidovat zpět na antrachinon. V této práci byla optimalizována elektrochemická metoda pro modifikaci BDD elektrody reduktivním graftingem diazoniovou solí AQD a charakterizován takto modifikovaný povrch.

Experimentální část

Voltametrická měření byla prováděna na přístroji Eco-Tribo polarograf (ECO-Trend Plus, ČR) ovládaným programem MultiElChem 3.2.0, v tříelektrodevém zapojení. Jako pracovní elektroda byla použita komerční BDD elektroda BioLogic SAS (průměr BDD disku 3 mm). Jako referentní elektroda byla použita argentschloridová elektroda ($\text{Ag}|\text{AgCl}|1\text{ mol dm}^{-3}\text{ KCl}$) a pomocná byla platinová elektroda (obě Elektrochemické detektory, Turnov). Pro cyklickou voltametrii (CV) byl připraven roztok $1\text{ mol dm}^{-3}\text{ KCl}$ a roztok $1 \cdot 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}\text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ v $1\text{ mol dm}^{-3}\text{ KCl}$. Na elektrochemický grafting byl připraven roztok $1 \cdot 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}\text{ AQD}$ soli v prostředí $1\text{ mol dm}^{-3}\text{ KCl}$ s objemovou koncentrací acetonitrilu 10 %. Modifikace probíhala dvěma způsoby - cyklickou voltametrií (CV) a potenciostatickým graftingem. Cyklické voltamogramy $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ byly měřeny anodicky od 0 V do +1100 mV, katodicky do -750 mV a anodicky zpět do +1100 mV. Elektroreduktivní grafting nasyceného roztoku AQD soli byl prováděn CV od +1100 mV do -750 mV. Rychlost skenu v obou případech byla 100 mV s^{-1} . Při modifikaci potenciostatickým graftingem byl na elektrodu aplikován záporný potenciál -800 mV po dobu 10 s. Povrch BDD elektrody byl před nagraftováním vždy leštěn pomocí suspenze aluminu (velikost částic 1,1 μm , Elektrochemické detektory, Turnov, ČR). Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) byla prováděna pomocí potenciostatu $\mu\text{Autolab}$ typ III s modulem FRA, který byl řízen programem Nova 2.1.7 (Metrohm, Švýcarsko) a byla připravena $1 \cdot 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ ekvimolární směs systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ v $1\text{ mol dm}^{-3}\text{ KCl}$.

Výsledky a diskuse

Z obr. 1A vyplývá, že vlastní grafting CV se projevil píkem při potenciálu -462 mV, který odpovídá odštěpení molekuly N_2 z molekuly diazoniové soli AQD a vzniku arylového radikálu. Modifikace se dále projevila katodickým píkem při potenciálu -589 mV, který pravděpodobně odpovídá redukci navázaného antrachinonu na povrchu elektrody. Anodický pík odpovídající zpětné oxidaci antracen-9,10-diolu na antrachinon však chybí. Pro charakterizaci leštěné BDD před a po modifikaci byl dále použit redoxní systém $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$. Z obr. 1A je evidentní, že po provedení graftingu nebyla pozorována výrazná změna v odezvě tohoto systému. Při modifikaci potenciostatickým graftingem nebyla pozorována změna v odezvě systému $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, ale objevuje se zde pík při potenciálu -549 mV, který pravděpodobně ukazuje redukci antrachinonu (obr. 1B). Z měření EIS vyplývá, že elektroda modifikovaná potenciostatickým graftingem nasyceného roztoku AQD soli při potenciálu -800 mV po dobu 10 s vykazuje vyšší hodnotu odporu k přenosu náboje než elektroda leštěná, což ukazuje na možnou přítomnost modifikační vrstvy.



Obr. 1 A CV (1) graftingu nasyceného roztoku AQD soli a $1 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} systému $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ na (2) modifikované BDD elektrodě a na (3) leštěné (nemodifikované) BDD elektrodě. Obr. 1 B CV $1 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} systému $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ na (1) leštěné BDD elektrodě a na (2) elektrodě po modifikaci potenciostatickým graftingem.

Závěr

Naměřená redoxní aktivita po modifikaci, která byla potvrzena přítomností katodických signálů zřejmě odpovídajících redukci navázaného antrachinonu a nárůstem odporu k přenosu náboje, však poukazuje na změny, které mohou být důsledkem částečné modifikace povrchu. Takto upravená elektroda by mohla nástrojem pro vývoj pokročilých analytických zařízení a biosenzorů.

Poděkování

Tento výzkum probíhal za finanční podpory grantů GAČR (projekt 23-05688S) a Univerzity Karlovy (Specifický univerzitní výzkum, projekt (SVV 260690)) a grantu Grantové agentury Univerzity Karlovy (GAUK 80124).

Literatura

- [1] Baluchová, S.; Daňhel, A.; Dejmková, H.; Ostatná, V.; Fojta, M.; Schwarzová-Pecková, K. *Anal. Chim. Acta* **2019**, 1077, 30–66.
- [2] Hrdlička, V.; Matvieiev, O.; Navrátil, T.; Šelešovská, R. *Electrochim. Acta* **2023**, 456, 142435.
- [3] Hetemi, D.; Noél, V.; Pinson, J. *Biosensors* **2020**, 10, 4.
- [4] Wang, J.; Firestone, M. A.; Auciello, O.; Carlisle, J. A. *Langmuir* **2004**, 20, 11450–11456.
- [5] Bélanger, D.; Pinson, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3995.

Porovnanie účinnosti HPLC enantioseparácie vybraných liečiv použitím makrocyclických a polysacharidových typov stacionárnych fáz

Monika Chlaňová, Lucia Halačová, Paula Lazorová, Katarína Hroboňová

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

xchlanova@stuba.sk

Úvod

Nesteroidné protizápalové liečivá (NSAIDs), bežne využívané v humánnej aj veterinárnej medicíne, patria medzi chirálne zlúčeniny. Enantioméry NSAIDs majú rozdielnú farmakokinetiku, biologickú aktivitu, toxicitu, vrátane ekotoxicity [1, 2]. Ich monitorovanie v životnom prostredí za účelom efektívneho odbúravania si vyžaduje vývoj citlivých a spoľahlivých analytických metód. Separácia enantiomérov sa v HPLC najčastejšie realizuje pomocou chirálnych stacionárnych fáz (CSF). Polysacharidové CSF a CSF založené na makrocyclických antibiotikách umožňujú enantioseparáciu širokej škály zlúčenín, vrátane liečiv, aplikovaním rôznych separačných módo, reverzno-fázový, konvenčný, polárno-organický [3].

Cieľom tejto práce bolo optimalizovať podmienky pre chirálnu HPLC vybraných NSAIDs, ibuprofén, flurbiprofén, ketoprofén, fenoprofén a naproxén, s použitím polysacharidovej CSF v dvoch separačných módoch. Účinnosť enantioseparácie sa porovnala s CSF zo skupiny makrocyclických antibiotík.

Experimentálna časť

Na analýzu sa použil kvapalinový chromatograf Agilent (1200 seria), pozostávajúci z vysokotlakového čerpadla, manuálneho dávkovača, termostatu kolón a spektrofotometrického detektora. Chirálna HPLC-UV separácia bola uskutočnená na kolóne so stacionárnou fázou Lux Amylose 1 (4,6×250 mm, 5 µm) a makrocyclických CSF Chirobiotic (4×250 mm, 5 µm; chirálne selektory teikoplanín (T), vankomycín (V), ristocetín (R)). Na prípravu mobilných fáz boli použité chemikálie: metanol a acetonitril (pre HPLC), kyselina mravčia, octan amónny, kyselina octová (p.a). Prietok mobilnej fázy bol 0,7 ml.min⁻¹, kolóna bola udržiavaná pri teplotách 10 - 25 °C a dávkovaný objem bol 20 µl. Detekcia prebiehala pri vlnovej dĺžke 230 nm.

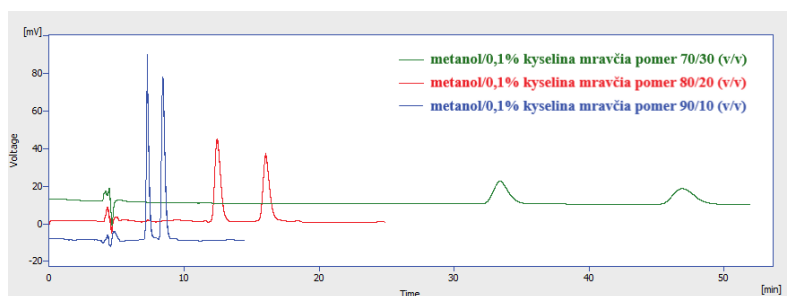
Výsledky a diskusia

Chirálna HPLC-UV separácia vybraných NSAID na polysacharidovej CSF (chirálny selektor – amyloza 3,5-dimetylfenyl karbamát) bola realizovaná za použitia dvoch separačných módo, separačný mód s obrátenými fázami (RP) a polárno organickom móde (PO). Pri RP móde s mobilnou fázou metanol/0,1 % kyselina mravčia (90/10, v/v) došlo k separácii enantiomérov flurbiprofenu a ibuprofenu s rozlíšením $R_{ij} = 2,79$ a 0,48. Znižovaním obsahu metanolu v mobilnej fáze sa zvyšovali elučné charakteristiky enantiomérov analytov a rozlíšenie (Obr.1). Pri pomere 70/30 (v/v) sa dosiahla aj čiastočná separácia enantiomérov fenoprofenu $R_{ij} = 0,59$. V ďalšom kroku sa zmenil typ organického modifikátora v mobilnej fáze. Pomocou mobilnej fázy acetonitril/0,1 % kyselina

mravčia 70/30 (v/v) sa separovali enantioméry flurbiprofenu $R_{ij} = 1,35$. Pri nižších obsahoch organickej zložky v mobilnej fáze sa okrem flurbiprofenu rozseparovali aj enantioméry ibuprofenu. Pri pomere 30/70 (v/v) R_{ij} dosiahlo hodnotu 1,28.

V PO móde, s použitím mobilnej fázy metanol/acetonitril/kyselina mravčia v pomere 90:10:0,1 – 25:75:0,1 (v/v/v) sa nedosiahla separácia enantiomérov.

Separácia NSAID bola uskutočnená aj pomocou CSF zo skupiny makrocyclických antibiotík v kombinácii s RP a PO módom. Najúčinnnejšia separácia enantiomérov ibuprofenu a flurbiprofenu bola dosiahnutá na stacionárnej fáze Chirobiotic T v kombinácii s mobilnou fázou acetonitril/0,1% trietylamín acetátu (TEAA) v pomere 20/80 (v/v) pri 25 °C (R_{ij} (ibuprofén) = 1,17) a mobilnou fázou metanol/0,1% TEAA v pomere 30/70 (v/v) pri 10 °C (R_{ij} (flurbiprofén) = 0,82). Použitím CSF Chirobiotic R sa dosiahla účinnejšia separácia enantiomérov ketoprofenu ($R_{ij} = 1,06$) pri použití mobilnej fázy metanol/0,1% TEAA v pomere 30/70 (v/v) pri 10 °C. Separácia NSAID na CSF Chirobiotic V v RP móde a na všetkých makrocyclických CSF v PO móde nebola úspešná.



Obrázok 1: Chromatografické záznamy separácie flurbiprofenu na kolóne Lux Amylose 1 v RP separačnom móde pre rôzne zloženie mobilných fáz metanol/0,1 % kyselina mravčia

Záver

Vybraná skupina NSAIDs liečiv sa líši hydrofóbnou časťou molekuly, čo môžeme predpokladať za jeden z faktorov prispievajúci k zmenám účinnosti separácie enantiomérov na testovaných CSF a separačných módoch. Z výsledkov vyplynulo, že RP mód je vhodnejší na rozlíšenie enantiomérov vybraných analytov. Spomedzi testovaných stacionárnych sme dosiahli separáciu enantiomérov troch látok na fázach Chirobiotic T aj Lux Amylose 1, pričom na Lux Amylose 1 boli dosiahnuté vyššie hodnoty rozlíšenia pre flurbiprofén, ibuprofén a fenoprofén. Na HPLC separáciu enantiomérov vybraných liečiv na polysacharidovej kolóne sa javí ako vhodnejšia mobilná fáza metanol a 0,1 % kyselina mravčia s pomerom 70/30 (v/v).

V ďalšej práci by bolo vhodné testovať vplyv teploty polysacharidovej CSF na účinnosť separácie enantiomérov. Dosiahnuté výsledky budú príspevkom k vývoju analytickej metódy pre stanovenie vybraných NSAID v environmentálnych vzorkách.

Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol s podporou MŠVVaM SR a SAV na základe projektu VEGA č. 01/0332/24.

Literatúra

- [1] Neale, P. A.; Branch, A.; Khan, S. J.; Leusch, F. D. L. Sci. Total Environ. **2019**, 694, 133659.
- [2] Parikh, N. H.; Solanki, J.; Parikh, P. K.; Ranch, K.; Gajjar, A.; Dave, B.; Maheshwari, K.; Renukuntla, B.; Boddu, S. H. Arabian J. Chem. **2024**, 17, 105446.
- [3] Cavazzini, A.; Pasti, L.; Massi, A.; Marchetti, N.; Dondi, F. Anal. Chim. **2011**, 706, 205-222.

Analytické metódy pre analýzu zložitých vzoriek

Vývoj novej GC-FID metódy na stanovenie laktózy v tekutých mliečnych výrobkoch

Monika Smetanová¹, Michal Fulín¹, Jaroslav Blaško¹, Robert Kubinec¹

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

smetanova17@uniba.sk

Úvod

Sacharidy predstavujú esenciálne makroživiny, ktoré plnia úlohu primárneho zdroja energie, stavebných komponentov či metabolických prekursorov. V mlieku cicavcov má dominantné postavenie laktóza, ktorá tvorí až 80 % celkového obsahu cukrov. Jej koncentrácia sa mení v závislosti od živočíšneho druhu i technologického spracovania mlieka, pričom sa pohybuje v rozmedzí 2–8,5 %. Počas tepelnej či enzymatickej úpravy, ale aj mikrobiálnym pôsobením dochádza k hydrolýze laktózy na α -D-glukózu a β -D-galaktózu, čo ovplyvňuje nutričný profil a senzorické vlastnosti mliečnych výrobkov. [1]

Nedostatok alebo znížená aktivita enzýmu laktáza v ľudskom organizme spôsobuje neschopnosť efektívne tráviť laktózu a vedie k rozvoju laktózovej intolerancie. Tento stav je rozšírený predovšetkým u dospelých jedincov a je sprevádzaný gastrointestinálnymi ťažkosťami spolu s diétno-výživovými reštrikciami. Hoci laktózová intolerancia nepredstavuje život ohrozujúci stav, jej vysoká prevalencia podnietila rozvoj trhu s delaktózanými potravinami. Výrobcovia deklarujú obsah laktózy nižší ako 0,1g/100g, a predsa je potrebné realizovať kvantitatívnu analýzu s cieľom prevencie tráviacich ťažkostí u osôb s neznášanlivosťou tohto cukru. [1,2]

Pred samotnou analýzou mliečnej vzorky je nevyhnutné vhodne zvoliť predúpravný postup, čím sa odstránia interferujúce makrozložky, nežiadúce nečistoty a dôjde k uvoľneniu sacharidov z komplexnej štruktúr. Moderné separačné techniky, predovšetkým chromatografia, umožňujú efektívnu identifikáciu a kvantifikáciu laktózy aj v multikomponentálnych vzorkách. Vývoj nových, jednoduchších a spoľahlivejších metód analýzy je kľúčový pre oblasť potravinárskej chémie, ale aj klinickej praxe. [2]

Experimentálna časť

Kalibračné roztoky boli pripravené ako vodné roztoky monohydrátu laktózy. Pred uskutočnením plynovo-chromatografickej analýzy s plameňovo-ionizačnou detekciou (GC-FID) boli všetky kalibračné roztoky a vzorky podrobené rovnakému postupu spracovania. Ten pozostával z koagulácie bielkovín metanolom počas 30 minút na trepačke, centrifugácie (3 min, 2800 RPM) s cieľom eliminovať lipidy, sušenia získaného supernatantu a následnej derivatizácie. Derivatizácia prebiehala dvojstupňovo. V prvej fáze bolo k sacharidovému zvyšku pridaných 400 μ l acetonitrilu (ACN) obsahujúceho interný štandard (naftalén-2-ol, 2000 ppm), ďalej 300 μ l hexametyldisilazánu (HMDS) a 2 μ l kys. trifluóroctovej (TFA), pričom zmes bola miešaná 30 minút (300 rpm) pri 50 °C. Druhá fáza spočívala v pridaní 300 μ l N,O-bis(trimetylsilyl)trifluoroacetamidu (BSTFA) a opätovnom miešaní po dobu 30 minút pri teplote 80 °C.

Analýza vzoriek bola uskutočnená v troch paralelných sériách prostredníctvom plynového chromatografu Agilent 6850N vybavenom FID detektorom. Separácia derivatizovaných sacharidov prebiehala na kapilárnej kolóne HP Ultra 2 (25m x 0,2 mm x 0,33 μ m) s (5 %-fenyln)-

metylpolysiloxánovou stacionárnou fázou. Nosným plynom bol vodík s prietokom 1,9 ml/min. Do systému bol dávkaný 1 µl vzorky pri teplote dávkovača 300 °C v split móde (20:1). Teplota FID detektora bola nastavená na 320 °C. Teplotný program separácie začínal pri teplote 60 °C, s následným gradientom 20 °C/min až na teplotu 320 °C, ktorá bola udržiavaná po dobu 2 minút. Celkový čas analýzy bol 16 minút.

Výsledky a diskusia

Nevyhnutým krokom tejto práce bola optimalizácia plynovo-chromatografických podmienok s cieľom dosiahnuť selektívnu separáciu disacharidov od mono- a trisacharidov. Za optimálne sa považovali podmienky, pri ktorých boli píky symetrické a rozlíšenie dosiahlo hodnotu $\geq 1,5$. Následne bola pripravená séria kalibračných roztokov laktózy v rozsahu 0,1 – 10 %, čo pokrývalo predpokladané koncentrácie laktózy v mliečnych produktoch. Kalibračná závislosť vykazovala lineárny charakter (smernica $2,69 \cdot 10^{-5}$, úsek $8,29 \cdot 10^{-3}$, $R = 0,997$) a korekcia signálu bola definovaná ako pomer plôch všetkých foriem laktózy k ploche interného štandardu.

Vypracovanou metódou bolo analyzovaných 18 tekutých mliečnych vzoriek. Obsah laktózy bol stanovený využitím kalibračnej rovnice, pričom sa pohyboval v rozmedzí od 2,18 % do 4,82 %. Ako sa očakávalo, UHT mlieka obsahovali menej laktózy než surové mlieka v dôsledku jej tepelnej hydrolýzy. V delaktózovanom mlieku sa nepreukázala prítomnosť laktózy, čo súvisí s prídavkom laktázy a následnou enzymatickou hydrolýzou. Pasterizované a fermentované produkty vykazovali znížený obsah laktózy vplyvom tepelného spracovania a fermentácie.

Presnosť metódy a automatického dávkovania bola hodnotená opakovateľnosťou troch kalibračných roztokov (0,1 %, 5 % a 10 %) a troch paralelných vzoriek mlieka. Každá vzorka bola analyzovaná trikrát a výsledky boli spriemerované. Relatívne smerodajné odchýlky neprekročili 2 %, čo potvrdzuje vysokú presnosť dávkovania a derivatizácie.

Záver

Laktóza je disacharid, ktorý v dnešnej dobe spôsobuje tráviace ťažkosti značnej časti populácie. Z tohto dôvodu je dôležité monitorovať jej prítomnosť a obsah v potravinách. Presné stanovenie prítomnosti laktózy umožňuje výrobcem zabezpečiť kvalitu produktov a spotrebiteľom poskytnúť bezpečné informácie o zložení potravín. Na dosiahnutie týchto cieľov je potrebná spoľahlivá analytická metóda, ktorá dokáže laktózu efektívne detegovať a kvantifikovať.

Vyvinutá metóda pozostáva z jednoduchej predúpravy mliečnych vzoriek a následnej 16 minútovej GC-FID separácie derivátov sacharidov. Vďaka tomu je navrhnutá metóda vhodná na rýchlu a spoľahlivú analýzu tekutých mliečnych výrobkov, pričom výsledky vykazujú vysokú opakovateľnosť.

PodĎakovanie

Tento príspevok bol podporený projektami APVV-18-0282 a APVV-21-0323.

Literatúra

- [1] BeMiller, J. N. Carbohydrate chemistry for food scientists. Third edition. Elsevier Science & Technology **2019**, 22-60, ISBN 9780128120699.
- [2] Jensen, R. G. (ed.). Handbook of Milk Composition. Academic Press **1995**, 273-336, ISBN 0123844304.

Stanovenie vitamínu C v ovocí a zelenine

Jakub Lieskovský, František Čácho

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

jakub.lieskovsky1@gmail.com

Úvod

Kyselina askorbová, tiež známa ako vitamín C, je vo vode rozpustný mikronutrient, ktorý je pre ľudí esenciálny. Kyselina askorbová sa nachádza v rôznych druhoch ovocia a zeleniny, pričom obsah tohto vitamínu závisí nielen od druhu plodiny, ale aj od veľkého množstva iných faktorov, ako napríklad dĺžka dozrievania, región pôvodu a mnohých ďalších [1]. Vďaka svojej elektrochemickej aktivite je možné kyselinu askorbovú stanoviť pomocou elektroanalytických metód. Biosyntéza a degradácia kyseliny askorbovej sú pomerne zložité procesy, ktoré neboli doposiaľ dostatočne popísané, avšak v poslednej dobe sa ukazuje, že obsah kyseliny askorbovej je neznámym spôsobom spätý s rozličnými bio aktívnymi látkami, čo môže naznačovať, že presné stanovenie kyseliny askorbovej by mohlo slúžiť ako faktor posudzovania kvality plodín [2].

Cieľom predloženej práce je stanoviť kyselinu askorbovú v rozličných vzorkách ovocia a zeleniny a zároveň zistiť, či stupeň dozrievania má vplyv na obsah tohto vitamínu. Výraznejšie rozdiely by mohli mať vplyv na kvalitu potravín a tým pádom by sa tieto poznatky dali aplikovať pri kontrole kvality.

Experimentálna časť

Na stanovenie kyseliny askorbovej sme použili analyzátor EcaFlow GLP 150 od firmy ISTRAN. EcaFlow využíva princípy prietokovej elektrochémie, coulometrie a coulometrických titrácií, pričom na analýzu sme použili metódu prietokovej chronopotenciometrie.

Po čiastočnej validácii parametrov nasledovalo samotné aplikovanie metódy na analýzu reálnej vzorky. Časť vzoriek bola zakúpená v obchodných reťazcoch, jednalo sa o papriku, paradajku, limetku, cesnak, druhá časť vzoriek pozostávala zo vzoriek domáceho pôvodu, pričom sa jednalo o paradajky, na ktorých sa testoval predpoklad zmeny obsahu kyseliny askorbovej na základe stupňa dozrievania. Tieto vzorky pozostávali z paradajok dozretých, nezrelých a odtrhnutých nezrelých, ktoré dozreli mimo rastliny. Paradajky dozrievali na otvorenom balkóne, pričom jedna sada sa odtrhla pred dozretím a nechala sa dozrieť v sklenenej nádobe. Taktiež sme medzi vzorky zaradili čínsky a český cesnak, na overenie vplyvu regiónu pôvodu na obsah kyseliny askorbovej. Poslednou sériou vzoriek boli tablety od výrobcov Bio Pharma a Dr. Max, s výrobcom deklarovaným obsahom kyseliny askorbovej 500 mg/tableta. Tablety slúžili na overenie správnosti použitej metódy.

Vzorky boli skladované v chlade (približne 5 °C), aby sa zabránilo rýchlej degradácii kyseliny askorbovej.

Výsledky a diskusia

Vykonal sa čiastočná validácia, ktorá ukázala, že metóda je lineárna od 0,5 mg/l do 20,0 mg/l. Zistená hodnota medze detekcie bola 0,16 mg/l a medze stanovenia 0,48 mg/l. Pri 15 opakovaniach bola vypočítaná opakovateľnosť RSD = 3,4%.

Výsledky analýzy vzoriek kupovaných v obchodných reťazcoch boli nasledovné (obsah kyseliny askorbovej v mg/100g danej plodiny): limetka ($18,4 \pm 0,1$); paradajka (kupovaná) ($14,4 \pm 0,9$); paprika ($97,0 \pm 1,6$); cesnak (kupovaný) ($15,3 \pm 0,7$). V dvoch rôznych sadách domácich paradajok sme stanovili hodnoty (v mg/100g paradajok), paradajka zrelá ($71,2 \pm 5,8$) druhá sada ($89,6 \pm 1,8$); paradajka nezrelá ($25,6 \pm 0,8$) druhá sada ($68,1 \pm 1,2$); paradajka dozretá mimo rastlinu ($34,3 \pm 1,0$) druhá sada ($73,6 \pm 1,4$). Ďalšími vzorkami boli čínsky a český cesnak, pričom hodnoty kyseliny askorbovej (v mg/100g cesnaku) boli: cesnak čínsky ($6,0 \pm 0,5$); cesnak český ($3,8 \pm 0,2$). Analýza tabliet, ktoré mali výrobcom deklarovanú hodnotu kyseliny askorbovej 500 mg/tableta, bola nami zistená hodnota (v mg/tableta) pre tablety: Dr. Max ($546,0 \pm 39,0$); Bio Pharma ($550,0 \pm 37,0$).

Záver

Podarilo sa nám stanoviť kyselinu askorbovú v rôznych vzorkách, čo poukazuje na vhodnosť zvolenej metódy. Zároveň sme dokázali, že doba dozrievania má výrazný vplyv na obsah kyseliny askorbovej v domácich paradajkách, čo potvrdzujú vyššie uvedené výsledky. Takisto si môžeme všimnúť, že po odtrhnutí paradajky sa proces biosyntézy kyseliny askorbovej výrazne spomaľuje a tým pádom sa celkový obsah kyseliny askorbovej už výraznejším spôsobom nemení. Analýza čínskeho a českého cesnaku nám môže naznačovať, že región pôvodu môže mať vplyv na výsledný obsah kyseliny askorbovej a tým aj na celkovú kvalitu plodiny.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporovaná Vedeckou grantovou agentúrou VEGA MŠ SR a SAV (projekt č. 1/0017/23). Táto práca bola podporená Agentúrou pre výskum a vývoj pod číslom projektu APVV-23-0066.

Literatúra

- [1] Hacisevki, A.; Journal of Faculty of Pharmacy of Ankara University, **2009**, 38(3), 233-255.
- [2] Liao, G.; Xu, Q.; Allan, A. C.; Xu, X.; Plant Physiology, **2023**, 192(3), 1684-1695.

Stanovenie ťažkých kovov (Pb, Cd) v komerčných e-liquidoch metódou AAS

Nicole Madžunková, František Čácho

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav analytickej chémie, Radlinského 9, 812 07 Bratislava*

xmadzunkova@stuba.sk

Úvod

Elektronické cigarety (ENDS) generujú aerosól zahrievaním e-liquidov (tekutá zmes) bez spaľovania tabaku. Hoci redukujú niektoré pyroprodukty, pretrvávajú riziko stopových ťažkých kovov, najmä Pb a Cd. Tieto prvky sú toxikologicky významné pre svoju kumulatívnu a dlhú biologickú polčas. Cieľom práce bolo kvantifikovanie Pb a Cd v komerčných e-liquidoch a odhadnúť ich prenos do aerosólu.

Experimentálna časť

Vybrali sme šesť komerčných značiek: PUFF HOUSE, XEO VAPOR, EDGE, SALT, ELFBAR, VUSE GO. Výsledky umožňujú porovnanie medzi značkami a odhad relatívnej expozície používateľa. Metóda kombinuje účinné rozloženie matrice a citlivú detekciu na ng úrovni. Testovaním vzoriek e-liquidov zo šiestich komerčných značiek boli analyzované metódou AAS. Pred meraním boli všetky vzorky mikrovlne mineralizované zmesou $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (5 ml + 0,5 ml) pri 180 °C počas 20 minút. Po ochladení sa mineralizáty preniesli do odmerných baniek (25 ml pre Cd, 50 ml pre Pb) a doplnili destilovanou vodou. Koncentrácie boli vyjadrené v $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ po prepočte podľa hmotnostnej navážky. Simulovaný prenos bol testovaný prebublávaním dymu premývačkou s $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HNO_3 ako zachytávacím roztokom. Kalibrácia prebiehala s externými štandardmi Pb a Cd ($1,000 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) v kyslom prostredí HNO_3 , s tromi kalibračnými bodmi. Merania sa uskutočnili na spektrometri contrAA 700 (Analytik Jena, Nemecko) s elektrotermickou atomizáciou (grafitová kvyeta).

Výsledky a diskusia

V analyzovaných komerčných e-liquidoch sa koncentrácie kadmia (Cd) a olova (Pb) pohybovali na stopovej úrovni v rozsahu jednotiek až desiatok $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Pre Cd bol pozorovaný interval približne $8,36\text{--}87,80 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (minimum ELFBAR; maximum XEO VAPOR), kým pre Pb $0,50\text{--}9,36 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (minimum SALT; maximum VUSE GO). Hodnoty vychádzajú z trojnásobných meraní a dokumentujú výraznú medziznačkovú variabilitu. Vzťah medzi obsahom Cd a Pb naprieč značkami bol stredne silný ($r \approx 0,68$; $R^2 \approx 0,46$), čo naznačuje, že uvoľňovanie oboch prvkov môže byť čiastočne riadené spoločnými zdrojmi (materiál cievok, spájky) a prevádzkovými podmienkami (teplota, výkon). Tento obraz je konzistentný s prehľadmi, ktoré zdôrazňujú úlohu konštrukcie zariadenia a degradácie cievky vo formovaní kovovej záťaže [1,2,3]. Simulovaná inhalácia cez premývačku ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HNO_3) potvrdila prenos kovov do zachytávacieho média: pre e-cigaretu sa detegovalo Cd $\sim 17,15 \pm 0,25 \text{ ng}$ a Pb $\sim 1,06 \pm 0,02 \text{ } \mu\text{g}$. V porovnaní s dymom z jednej klasickej cigarety (Cd $\sim 101 \pm 1 \text{ ng}$; Pb $\sim 13,34 \pm 0,31 \text{ } \mu\text{g}$) ide o rádovo nižšie množstvá, hoci skutočná expozícia závisí od topografie ťahov, stavu cievky a zloženia náplne [4]. Výsledky podporujú, že medzi výrobkami existuje široké rozpätie kovovej záťaže, a preto nie je vhodné zovšeobecniť riziko na celú kategóriu

ENDS. Novšie práce upozorňujú najmä na jednorazové zariadenia, kde môže degradácia materiálov a použité zliatiny viesť k zvýšeným emisiám toxických kovov [3]. Z metrologického hľadiska vykazovala metóda dobrú opakovateľnosť a linearitu kalibrácie ($R^2 > 0,995$), čo je v súlade s požiadavkami na stopovú analýzu kovov v organickej matrici pri použití AAS s elektrotermickou atomizáciou a mikrovlnnej mineralizácie [5]. Výsledky poukazujú na významnosť štandardizovaného monitoringu [1].

Záver

Štúdia potvrdila prítomnosť kadmia a olova v komerčných e-liquidoch na stopovej úrovni (jednotky až desiatky $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$). Významná medziznačková variabilita poukazuje na materiálové a konštrukčné rozdiely zariadení a kvalitu výroby. Simulovaná inhalácia preukázala prenos kovov do zachytávacieho média, avšak rádovo nižší než pri klasickej cigarete. Použitá metodika (mikrovlnná mineralizácia + AAS s elektrotermickou atomizáciou) dosiahla vysokú linearitu a opakovateľnosť. Zistenia podporujú potrebu priebežného monitoringu a racionálnych regulačných opatrení zameraných na minimalizáciu rizík.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporovaná Vedeckou grantovou agentúrou VEGA MŠ SR a SAV (projekt č. 1/0017/23). Táto práca bola podporená Agentúrou pre výskum a vývoj pod číslom projektu APVV-23-0066.

Literatúra

- [1] Soulet, S. & Sussman, R. A. A. Critical Review of Recent Literature on Metal Contents in E-Cigarette Aerosol. *Toxics*. **2022**, 10(9), 510.
- [2] Aherrera, A. et al. Metal concentrations in e-cigarette aerosol samples. *Environmental Health Perspectives*. **2023**, 131(12).
- [3] Salazar, M. R., Saini, L., Nguyen, T. B., Pinkerton, K. E., Madl, A. K., Cole, A. M. & Poulin, B. A. Elevated Toxic Element Emissions from Popular Disposable E-Cigarettes: Sources, Life Cycle and Health Risks. *ACS Central Science*. **2025**, 11(8), 1345–1354.
- [4] Tichá, N., Čacho, F. Stanovenie kovov v tabakových výrobkoch. In: *Chémia a technológia pre život: 23. celoslovenská študentská vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou*. Bratislava: Slovenská chemická knižnica FCHPT STU. **2021**, s. 13–14. ISBN 978-80- 8208-064-6.
- [5] Rantaša, M., Majer, D. & Finšgar, M. A review of analytical techniques for the determination of e-liquid and electronic cigarette aerosol composition. *Journal of Chromatography A*. **2025**, 1748, 465859.

Polymérny adsorbent s odtlačkom molekuly na báze hlboko eutektických rozpúšťadiel – príprava a testovanie pre selektívne zachytávanie kumarínov

Petra Vavreková^{a*}, Petra Lišková^a, Katarína Hroboňová^a

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

xvavrekova@stuba.sk

Úvod

Polymér s odtlačkom molekuly (Molecularly Imprinted Polymer, MIP) je selektívny typ adsorbentu využívaný v extrakčných a separačných technikách, biosenzoroch, izolácii látok. Polymerizačnú zmes tvorí templát (odtláčaná zlúčenina, vďaka ktorej sa vytvoria dutiny na zachytenie analytu z matrice vzorky), funkčný monomér, sieťovacie činidlo a porogén [1]. Pri syntéze MIP sa často využívajú organické rozpúšťadlá, a preto je v súčasnosti snahou využívať alternatívne a ekologickejšie postupy prípravy a zložky polymerizačnej zmesi. Jedným z nich je využívanie hlboko eutektických rozpúšťadiel (Deep Eutectic Solvent, DES) ako náhrady za porogén či monomér [2].

Práca je zameraná na prípravu MIP adsorbentov pre templáty kumarín a umbeliferón s využitím DES tvoreného z cholín chloridu (ChCl) a kyseliny metakrylovej (MAA) vo funkcii monoméru v polymerizačnej zmesi. Prešetril sa vplyv pomeru zložiek DES na sorpčné vlastnosti adsorbentu a selektivitu.

Experimentálna časť

I) Príprava DES-MIP a DES-NIP: Polymerizačná zmes obsahovala DES (ChCl a MAA v pomere 1:1 a 1:2 mol/mol; funkčný monomér), kumarín alebo umbeliferón (7-hydroxykumarín; templát), chloroform alebo acetonitril (porogén), etylénglykol metakrylát (sieťovací monomér) a azobisisobutyronitril (iniciátor). Polymerizácia sa uskutočnila v olejovom kúpeli pri teplote 60 °C počas 24 hodín. Tuhý polymérny blok sa rozdrvil, preosial a dekantoval acetónom. Templát sa odstránil Soxletovou extrakciou (extrakčná zmes: metanol:kyselina octová v pomere 9:1, v/v; 24 hodín). Adsorbent bez odtlačku molekuly (Non-Imprinted Polymer, NIP) sa pripravil rovnakým postupom, avšak bez prídavku templátu do polymerizačnej zmesi.

II) Hodnotenie sorpcie kumarínov na MIP a NIP: K adsorbentu (50 mg) sa pridal roztok (1,25 ml) kumarínu/umbeliferónu (0,001 a 0,01 mg/ml pripravený v deionizovanej vode alebo v zmesi voda:metanol v pomere 1:1; v/v), zmes sa miešala 60 minút pri 25 rpm a laboratórnej teplote, potom sa centrifugovala 2 min pri 300 rpm.

III) HPLC-DAD: Na separáciu kumarínu a umbeliferónu sa použila kolóna CORTEX Shield RP18 (100 x 4,6 mm, 2,7 µm). Dávkovaný objem bol 20 µl, teplota kolóny 25 °C a prietok mobilnej fázy 0,7 ml/min. Testované boli tri mobilné fázy: 1% kyselina octová : 1% kyselina octová v metanole (65:35 v/v), 1% kyselina octová : 1% kyselina octová v etanole (70:30 v/v) a 1% kyselina octová : 1% kyselina octová v acetonitrile (65:35 v/v). Chromatogramy sa zaznamenali pri vlnových dĺžkach 280 nm (kumarín) a 320 nm (umbeliferón).

Výsledky a diskusia

Blokovou polymerizáciou sa pripravilo 10 DES-MIP a 5 DES-NIP (Tabuľka 1), pričom DES-MIP 9 nevytvoril tuhý blok polyméru. Testovanie sorpčných vlastností ukázalo, že MIP zachytili približne 30-50% z pridaného množstva kumarínov z roztokov pripravených vo voda:metanol (1:1 v/v). Sorpcia kumarínu a umbeliferónu z vodných roztokov nebola špecifická. Z prešetrenia vplyvu typu porogénu na účinnosť sorpcie kumarínov sa zistili lepšie výsledky pre DES-MIP pripravené s porogénom chloroform. Za perspektívne adsorbenty pre ďalšie testovanie sa zvolili DES-MIP 1 a DES-MIP 2 vzhľadom na vyššie hodnoty nasorbovaného množstva vybraných kumarínov (pre zvolené podmienky sorpcie). Z hodnotenia selektivity MIP vyplynulo, že DES-MIP 1 je selektívnejší pre umbeliferón (templát) v porovnaní s štruktúrnym analógom (kumarín).

Na analýzu extraktov sa vyvinula HPLC-DAD metóda s obrátenými fázami. Za najvhodnejšiu mobilnú fázu sa zvolila 1% kyselina octová : 1% kyselina octová v metanole (65:35 v/v). Čas analýzy bol 7 minút. Pre oba analyty sa určili niektoré validačné parametre, LOD_{KUM} ($0,02 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$), LOD_{UMB} ($0,08 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$), lineárny koncentračný rozsah $0,10\text{-}10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ pre kumarín a $0,25\text{-}10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ pre umbeliferón, opakovateľnosť elučných časov a plôch – RSD < 1,50 %.

Tabuľka 1 Prehľad pripravených DES-MIP a DES-NIP

DES-MIP	Templát	DES ChCl:MAA (mol/mol)	Porogén	DES-NIP	DES ChCl:MAA (mol/mol)	Porogén
1	U	1:1	CHF	1	1:1	CHF
2	K	1:1	CHF			
3	U	1:2	CHF	2	1:2	CHF
4	K	1:2	CHF			
5	U	1:2	CHF	3	1:2	CHF
6	K	1:2	CHF			
7	U	1:1	ACN	4	1:1	ACN
8	K	1:1	ACN			
9	U	1:2	ACN	5	1:2	ACN
10	K	1:2	ACN			

U – umbeliferón, K – kumarín, CHF – chloroform, ACN – acetonitril; templát:monomér:sieťovacie činidlo 1 : 4 : 16 mol/mol/mol

Záver

V práci sa otestoval vplyv pomeru zložiek DES a ďalších zložiek polymerizačnej zmesi na účinnosť sorpcie vybraných kumarínov pomocou DES-MIP. Za perspektívne zložky v polymerizačnej zmesi sa zvolili: monomér ChCl a MAA v pomere 1:1 (mol/mol) a porogén chloroform.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č.1/0332/24.

Literatúra

- [1] Špačková, A.; Hroboňová, K.; Chem. Listy **2023**, 117, 290-300.
- [2] Marć, M.; Jatkowska, N.; Plotka-Wasyłka, J.; Matue, G.D.; Turrilas Esteve, A.F.; De La Guardia, M.; TrAc Trends Anal. Chem. **2024**, 178, 117837.

Analýza fenolových zlúčenín a kumarínov v likéroch pomocou vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie

Lenka Tarajová^a, Katarína Hroboňová^a

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

xtarajova@stuba.sk

Úvod

Likéry (napr. ovocné, orechové, bylinné) predstavujú komplexné vzorky obsahujúce množstvo biologicky aktívnych zlúčenín rastlinného pôvodu, medzi ktoré patria aj fenolové zlúčeniny a kumaríny. Tieto skupiny látok významne ovplyvňujú senzorické vlastnosti nápojov, hlavne ich arómu a chuť. Vysokoúčinnná kvapalinová chromatografia na obrátených fázach (RP-HPLC) kombinovaná so spektrofotometrickou detekciou v UV oblasti žiarenia, alebo s fluorescenčnou detekciou je jednou z najčastejších metód na separáciu a stanovenie organických zlúčenín, vrátane fenolových zlúčenín a kumarínov [1]. Na dosiahnutie separácie zlúčenín s požadovaným rozlíšením ($R_{ij} \geq 1,5$) je v HPLC nevyhnutná optimalizácia separačných podmienok, ako sú typ stacionárnej fázy a zloženie mobilnej fázy, či gradientový profil. Vzhľadom na zložitú maticu likérov môže byť analýza vzoriek komplikovaná interferenciami mnohých látok. Zvýšenie selektivity separácie a aj detekcie je jedným z nástrojov pri vyvíjaní metód v HPLC pre priamu analýzu vzoriek a pre stanovenie cieľových analytov na nízkych koncentračných hladinách.

Práca je zameraná na výber stacionárnej fázy a gradientu mobilnej fázy pre simultánnu separáciu dvanástich vybraných fenolových zlúčenín a kumarínov. Pozornosť bola zameraná aj na voľbu podmienok UV-spektrofotometrickej detekcie pomocou detektora s diódovým poľom.

Experimentálna časť

Analýza bola uskutočnená na kvapalinovom chromatografe Agilent 1200 s DAD detektorom a vysokotlakovým čerpadlom s možnosťou gradientovej elúcie. Na separáciu zlúčenín (kyselina galová, kyselina vanilínová, kyselina ferulová, kyselina chlorogenová, kyselina kávová, kyselina p-kumarínová, eugenol, kumarín, herniarín, skopoletín, umbeliferón, skoparón) boli použité kolóny Nucleosil 100 Phenyl-hexyl (4×125 mm, 5 µm), Nucleodur 100-5 C18 ec. (4×250 mm, 5 µm), Lichrocart Lichrospher RP-18 (4×250 mm, 5 µm) a Lichrosorb RP-8 (4×250 mm, 10 µm). Mobilná fáza obsahovala zložky: 1 % kyselina octová (A) a 1 % kyselina octová:metanol 20/80 v/v (B). Na elúciu sa testovalo viacero gradientových programov. Prietok mobilnej fázy bol 1 ml/min a dávkovací objem bol 20 µl. Chromatogramy sa zaznamenávali pri vlnových dĺžkach 280 a 320 nm. Vzorky likérov boli prefiltrované cez 0,45 µm nylónový striekačkový filter.

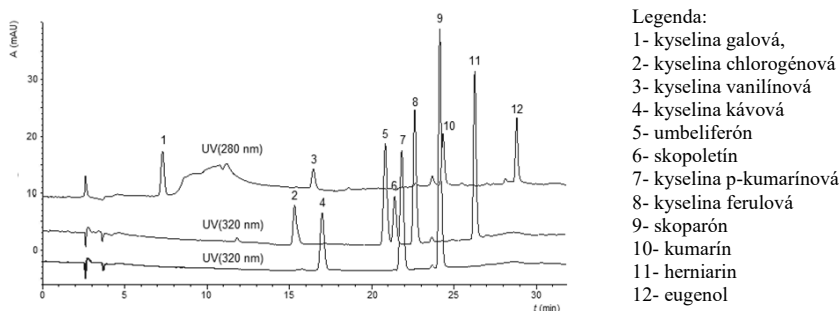
Výsledky a diskusia

Z rozdielnosti v štruktúre vybraných zlúčenín vyplýva, že ich separácia izokratickou elúciou v krátkom čase analýzy by bola nemožná, no gradientový spôsob elúcie môže separačný účinok výrazne zlepšiť a dosiahnuť požadované rozlíšenie ($R_{ij} \geq 1,5$). Spomedzi testovaných gradientov

mobilnej fázy bol zvolený nasledovný: 0–12 min, 0 % – 40 % A; 12–15 min, 40 % A; 15–18 min, 40 % – 50 % A; 18–26 min, 50 % – 100 % A; 26–36 min, 100 % A.

Selektivita separácie je v HPLC dôležitý nástroj na ovplyvnenie separácie. Stacionárna fáza je spolu s ďalšími faktormi (zloženie mobilnej fázy, teplota, povaha analytu) dôležitým parametrom ovplyvňujúcim selektivitu separácie [2]. Preto sa na výber vhodnej kolóny pre vývoj metódy bežne používa skríning kolón. V tejto štúdii boli testované stacionárne fázy typu C8, C18 a fenyl-hexyl. V práci sa hodnotili elučné rozdiely cieľových zlúčenín a selektivita kolón na základe Neuch deskriptora selektivity (hodnota S; $S = 100 \times (1 - R^2)^{0.5}$). Najvyššie rozdiely v selektivite sa pozorovali pre kolóny typu fenyl-hexyl a RP-18, zatiaľ čo kolóny s C18 ec. a fenyl-hexyl typom stacionárnej fázy boli z hľadiska selektivity podobnejšie. Chromatogramy separácie fenolových zlúčenín s použitím vhodného gradientu mobilnej fázy dokumentuje obrázok 1. Pre navrhnutú metódu boli zistené niektoré validačné parametre, LOD (0,3–85 µg/l) a lineárny koncentračný rozsah.

Navrhnuté podmienky boli použité na analýzu likérov. Vo vzorkách boli detegované nasledovné analyty: kyselina galová, kyselina chlorogénová, kyselina vanilínová, kyselina kávová, kyselina p-kumarínová, kyselina ferulová, kumarín a eugenol. Výsledky ukázali variabilitu v zložení analyzovaných vzoriek.



Obrázok 1: HPLC-DAD chromatogramy separácie zmesi fenolových zlúčenín na kolóne Nucleodur 100-5 C18 ec. použitím optimálneho gradientového profilu mobilnej fázy zaznamenané pri vlnových dĺžkach 280 nm a 320 nm.

Záver

Bola dosiahnutá požadovaná separácia skupiny vybraných fenolových kyselín a kumarínov použitím C18 typu stacionárnej fázy a gradientu mobilnej fázy. Čas analýzy bol 30 min. Výsledky tejto štúdie naznačujú variabilitu v zložení likérov a mohlo by byť zaujímavé študovať technologické premenné výrobného procesu, ako aj rôzny geografický pôvod surovín, či likérov.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. SK-SRB-23-0015 a projektom VEGA MŠ SR a SAV č. 1/0332/24.

Literatúra

- [1] Lima, M. S.; da Silva Monteiro, L.I.; de Brito Araújo Carvalho A.; Bastos, D.; Pimetel T.; Magnani, M. *J. Food Chem.* **2024**, 460, 140807.
- [2] Neue, U.D.; Gara, J.E.; Méndez, A. *J. Chromatogr. A.* **2006**, 1127, 161–174.

Screening psychoaktivních látek v potravinách na českém trhu

Zdeňka Beranová, Zuzana Bínová, František Beneš

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

beranovz@vscht.cz

Úvod

V České republice se objevuje stále více komerčně dostupných produktů obsahujících psychoaktivní látky. Typickými příklady jsou produkty s obsahem kanabinoidů (přírodních i syntetických) jako jsou např. želé bonbóny nebo lízátko, která nesou označení „Není určeno ke konzumaci“ a jsou prodávány jako produkty určené k průmyslovým, technickým a zahradnickým účelům. Na obalech a webových stránkách jsou ale často uvedeny informace i příchutích a údajných účincích na organismus, což může podněcovat ke konzumaci. Přestože jsou produkty určeny pro osoby starší 18 let, jejich atraktivní vizuální design s barevnými obaly a kreslenými charaktery může oslovit i mladší konzumenty.

Tyto produkty často nemají na obale uvedeny žádné informace o složení, takže případný zájemce neví, o jakou látku a jaké množství dané látky se v daném produktu nachází. Látky jsou uváděny pod nesmyslnými zkratkami (jako např. TGQ, T9HC, HHC420 atd.) Často to neví ani sami prodejci, kteří tyto produkty získávají od výrobců, kteří složení tají, aby nebylo snadné tyto látky popsat a zavést na seznam psychoaktivních látek (Nařízení vlády č. 11/2025 Sb.). Tyto látky využívají mezeru v legislativě a jejich užívání nese nekontrolovatelné toxikologické riziko. Cílem této práce bylo zjistit, jaké látky se v produktech nacházejí a dále je identifikovat a případně kvantifikovat.

Experimentální část

Vzorky byly zhomogenizovány a poté extrahovány ethanolem. Extrakty byly centrifugovány a filtrovány do baňky o objemu 100 ml. Výsledný extrakt byl dle potřeby naředěn (10x-1000x). Pro detekci a kvantifikaci látek byla využita ultra-účinná kapalinová chromatografie ve spojení s tandemovou vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrií (UHPLC-HRMS/MS).

Výsledky a diskuse

Analýza prokázala přítomnost psychotropních kanabinoidů (hlavně Δ^9 -THC a Δ^8 -THC) ve všech testovaných vzorcích, přičemž složení a koncentrace se výrazně lišily mezi jednotlivými produkty a v mnoha případech dosahovali stovek až tisíců mg/kg. V menším množství byl detekován kanabidiol (CBD) a další kanabinoidy. Je třeba zdůraznit, že při zohlednění akutní referenční dávky (ARfD) pro Δ^9 -THC, která činí 1 μ g/kg tělesné hmotnosti na den^[1], tedy 70 μ g Δ^9 -THC/den pro osobu o hmotnosti 70 kg, byla tato dávka po konzumaci jediného bonbonu či jiného výrobku v některých případech překročena i více než stonásobně.

Současně je nutné upozornit na potřebu zahrnout do rutinních analýz také další izomery Δ^9 -THC, zejména Δ^8 -THC, který rovněž vykazuje psychotropní účinky, avšak v přírodních extraktech a rostlinách se vyskytuje pouze ve stopových množstvích. V analyzovaných vzorcích byl v jednom

případě Δ^8 -THC detekován na úrovni 776 mg/kg; při úředních kontrolách by vzhledem k tomu, že tato sloučenina není běžně sledována, mohla uniknout pozornosti a výrobek by mohl být mylně považován za bezpečný.

Závěr

Komerčně dostupné potraviny s kanabinoidy mohou obsahovat psychoaktivní látky v koncentracích, které mohou vyvolat výrazný účinek na lidský organismus a mohou představovat zdravotní riziko. Vzhledem k nedostatečné regulaci a chybějícím informacím o bezpečnosti těchto produktů představují riziko zejména pro mladistvé a neinformované spotřebitele.

Literatura

[1] EFSA; Arcella, D.; Cascio, C.; Mackay, K. EFSA Journal **2020**, 18 (1), e05953.

Miniaturizácia QuEChERS postupu pre analýzu rezíduí pesticídov vo včel'om odpade — melive

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

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

xsuran@stuba.sk

Úvod

Pesticídy sú chemické látky používané na ochranu plodín pred škodcami, burinami a chorobami. Ich aplikácia však predstavuje riziko pre životné prostredie a necieľové organizmy, najmä včely, ktoré sú citlivým bioindikátorom environmentálnej kontaminácie [1]. Včelí úl je uzavretý ekosystém, v ktorom môže dochádzať k prenosu pesticídov medzi jednotlivými včelími produktmi. Včely pri zbere peľu a nektáru prichádzajú do kontaktu s pesticídmi a prenášajú ich do úľa, kde môžu kontaminovať med, vosk či propolis [2].

Mnohé štúdie sa pri analýze pesticídov zaoberajú bežnými včelími produktmi, prípadne včelami. Menej preskúmanou, no analyticky zaujímavou matricou je včelie melivo – zmes odpadu, produkovaná úlom, pozostávajúca z vosku, peľu, propolisu, fragmentov včiel a ďalších nečistôt. Melivo sa bežne využíva na monitorovanie prítomnosti *Paenibacillus larvae*, baktérie spôsobujúcej mor včelieho plodu. Zároveň však vďaka svojej komplexnosti umožňuje skúmať prítomnosť rezíduí pesticídov v rámci úľa. Na sledovanie pesticídov vo včelích produktoch sa v rámci úpravy vzorky často používa metóda QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe), ktorá ponúka jednoduchý a rýchly spôsob extrakcie sledovaných látok z komplexných matric a následné prečistenie extraktov.

Táto práca sa sústreďuje na miniaturizáciu upraveného QuEChERS postupu pre detekciu pesticídov vo včel'om melive. Miniaturizácia prináša viaceré výhody, vrátane zníženej spotreby rozpúšťadiel a vzoriek, ako aj menšej tvorby odpadu, čo znižuje náklady a environmentálnu záťaž [3]. Cieľom štúdie je optimalizovať objemy použitých reagensí tak, aby boli zároveň aj dosiahnuté akceptovateľné hodnoty extrakčných výťažností sledovaných pesticídov.

Experimentálna časť

Na úpravu vzoriek meliva bolo navrhnutých osem miniaturizovaných postupov QuEChERS, pričom ako extrakčné rozpúšťadlo sa použil acetonitril. Na prečistenie extraktov sa využili rôzne soli a sorbenty, konkrétne Florisil, C18 (silikagél modifikovaný okta-decylsilánom), PSA (primárny sekundárny amín) a síran horečnatý. Postupy sa odlišovali použitou hmotnosťou meliva a objemom vody a extrakčného rozpúšťadla, čo ovplyvnilo množstvo odoberaného extraktu a prislúchajúce návažky sorbentov na jeho prečistenie.

Separácia a detekcia analyzovaných látok sa realizovala pomocou plynového chromatografu Agilent 6890N v spojení s hmotnostným spektrometrom MSD 5975, ktorý pracoval v dvoch režimoch: FS (Full Scan – záznam všetkých iónov) a SIM (Selected Ion Monitoring – monitorovanie vybraných iónov).

Výsledky a diskusia

V rámci tejto práce sa skúmal vplyv kombinácií objemov reagensí na účinnosť extrakcie pesticídov z meliva s cieľom optimalizovať podmienky znižujúce spotrebu chemikálií a tvorbu odpadu. Experimentálne bolo testovaných osem miniaturizovaných variantov postupu QuEChERS, ktoré sa odlišovali pridaným objemom vody a acetonitrilu, ako aj množstvami použitých sorbentov a solí. Hodnotenie kvality jednotlivých postupov sa uskutočnilo porovnaním vypočítaných extrakčných výťažností sledovaných pesticídov.

Výsledky ukázali, že napriek rôznym objemom boli extrakčné výťažnosti väčšiny pesticídov akceptovateľné, pohybovali sa v rozmedzí 70 – 120 %, čo zodpovedá kritériám dokumentu SANTE/11312/2021 pre analýzu reziduí pesticídov v potravinách a krmivách [4].

Pri najmenších testovaných objemoch však dochádzalo k nedostatočnému prečisteniu extraktov sorbentmi, čo sa prejavilo tmavším sfarbením výsledných extraktov. Takéto vzorky môžu predstavovať riziko kontaminácie GC-MS systému a zároveň komplikujú vyhodnocovanie chromatografických záznamov.

Pre vybraný optimálny variant postupu bola následne vykonaná štúdia matricových efektov, ktorá umožnila hodnotiť vplyv zložiek meliva na ionizáciu a detekciu analyzovaných pesticídov v GC-MS. Analýza matricových efektov poskytuje informácie o tom, do akej miery prítomné zložky vzorky ovplyvňujú signál cieľových látok, a umožňuje správnu interpretáciu analytických výsledkov.

Záver

Miniaturizované postupy QuEChERS pre analýzu pesticídov v melive preukázali svoju efektívnosť a potenciál znížiť spotrebu rozpúšťadiel. Väčšina testovaných variantov dosiahla porovnateľné extrakčné výťažnosti, čo naznačuje, že zmeny objemov nemali výrazný vplyv na účinnosť extrakcie. Varianty s najmenšími objemami však vykázali nižšie extrakčné výťažnosti a zhoršené prečistenie extraktov, preto je potrebné nájsť kompromis medzi úsporou reagensí, dosiahnutím požadovanej extrakčnej výťažnosti a plynulým vyhodnocovaním chromatografických záznamov. Vývojom analytickej metódy tak prinášame príspevok ku kontrole životného prostredia berúc do úvahy princípy zelenej analytickej chémie.

Podakovanie

Táto práca bola podporená Programom na podporu mladých výskumníkov na STU (projekt APIGREEN), Programom na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov (projekt ENVIGREEN) a Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaM a SAV na základe projektu VEGA č. 1/0332/24.

Literatúra

- [1] Abati, R.; Sampaio, A. R.; Maciel, R. M. A.; Colombo, F. C.; Libardoni, G.; Battisti, L.; Lozano, E. R.; Ghisi, N. C.; Costa-Maia, F. M.; Potrich, M. Environ. Sci. Pollut. Res. **2021**, 28, 32282-32298.
- [2] Martinello M.; Manzinello C.; Borin A., Avram L. E.; Dainese N.; Giuliano I.; Gallina A.; Mutinelli F. Diversity **2020**, 12, 15.
- [3] Mateus, A., Barros, S., Pena, A., Sanches-Silvia, A. Food Chem. **2025** 481, 143898.
- [4] European Commission Directorate (2021) SANTE/11312/2021. Date of Access October **2025**, Available from: https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmp1t_article.asp?CntID=727.

Modifikácia a optimalizácia techniky QuEChERS pri izolácii boskalidu a pyraklostrobínu zo vzoriek malín

Simona Šebestová*, Ján Hrouzek, Agneša Szarka, Svetlana Hrouzková

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

*xsebestovas@stuba.sk

Úvod

Pesticídy tvoria rozmanitú skupinu organických aj anorganických zlúčenín, ktorých spoločným cieľom využitia je ochrana poľnohospodárskych plodín pred škodlivými organizmami. Ich aplikácia prispieva k zvyšovaniu poľnohospodárskej produkcie a kvalite úrody, avšak prítomnosť rezíduí pesticídov v potravinách môže predstavovať riziko pre zdravie konzumenta, aj pre životné prostredie [1]. Z tohto dôvodu je ich obsah v plodoch, ale aj vo vodách, či v pôde prísne regulovaný prostredníctvom maximálnych limitov rezíduí (MRL) [2], pričom ich monitorovanie si vyžaduje využitie citlivých a spoľahlivých analytických metód.

Maliny patria medzi obľúbené ovocie vďaka svojej chuti a nutričnej hodnote. Obsahujú veľké množstvo vitamínu C, vápnika, železa a zinku, ako aj bioaktívne látky, ktoré pôsobia ako silné antioxidanty [1]. Plody majú jemnú štruktúru a vysoký obsah vody, čo je častokrát problémom pri pestovaní a skladovaní. Vzhľadom na náchylnosť na plesňové ochorenia sa na ochranu malín využívajú v praxi veľmi často dva pesticídy – boskalid a pyraklostrobín. Pred konzumáciou malín sa síce odporúča maliny umyť, no pesticídy sa často viažu do vnútra štruktúry ovocia a z tohto dôvodu je dôležité ich sledovanie v potravinách. Stanovenie pesticídov v takýchto komplikovaných maticiach si vyžaduje účinnú extrakciu a prečistenie matrice, kde sa osvedčila metóda QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe).

Cieľom tejto práce bolo modifikovať postup predúpravy vzorky QuEChERS na izoláciu boskalidu a pyraklostrobínu zo vzoriek malín s cieľom aplikovania zásad zelenej analytickej chémie na úpravu postupu tak, aby sa prejavil zelený akcent metódy.

Experimentálna časť

Vzorky malín boli pôvodom z Portugalska, zakúpené v obchodnom reťazci YEME. Maliny boli následne umyté, zhomogenizované a zmrazené až do uskutočnenia analýz. Na úvod bol použitý modifikovaný postup QuEChERS, ktorý sa využíval pri vzorkách jahôd, optimalizovaný na 6 g vzorky a 3 ml rozpúšťadla. V prvom kroku extrakcie sa využili soli MgSO_4 (1,2 g) a NaCl (0,3 g). Ako extrakčné rozpúšťadlo bol zvolený acetonitril, ale testované boli aj alternatívnejšie a „zelenšie“ rozpúšťadlá amylacetát a dimetylkarbonát. V druhom (čistiacom) kroku extrakcie sa využili sorbenty a soli MgSO_4 (150 mg/ml), primárny a sekundárny amín (25

mg/ml), oktaedecylsilánom modifikovaný silikagél (25 mg/ml) a uhlíkaté sorbenty s veľkosťou častíc 500-200 µm (3 mg/ml).

Analýza extraktov bola vykonaná pomocou plynového chromatografu GC 8890 (Agilent Technologies, USA) vybaveného multimódovým dávkovačom (MMI). Bol použitý multikolónový systém - dve identické kapilárne chromatografické kolóny HP-5MS UI s rozmermi 15 m x 0,25 mm x 0,25 µm. Na detekciu sa použil hmotnostný spektrometer (Agilent 5977C) s jednoduchým kvadrupólom, ktorý pracoval v režime plného skenu iónov (FS) a v režime sledovania vybraných iónov (SIM).

Výsledky a diskusia

Použitím techniky QuEChERS a následnej analýzy GC-MS sa vo vzorke malín sledovali dva pesticídy – boskalid a pyraklostrobín. Z testovaných extrakčných rozpúšťadiel sa ako najvhodnejšie z hľadiska jednoduchosti použitia ukázalo rozpúšťadlo acetonitril. Ekologickejšie rozpúšťadlá, ako amylacetát a dimetylkarbonát, extrahovali zo vzorky malín okrem boskalidu a pyraklostrobínu aj zlúčeninu, ktorá má hmotnostné spektrum po elektrónovej ionizácii veľmi podobné dlhému n-alkánovému reťazcu. Táto zlúčenina eluuje v podobnom retenčnom čase ako boskalid a zároveň vykazovala zhodu dvoch z troch monitorovaných iónov boskalidu pri analýzach v režime SIM, čo ovplyvňovalo výsledky kvantitatívnej analýzy. Z hľadiska environmentálnej prijateľnosti sa však ako najvhodnejšia alternatíva javí použitie dimetylkarbonátu, pričom je potrebné optimalizovať parametre GC-MS analýzy, aby sa minimalizovali možné interferencie a dosiahla dostatočná selektivita, čo bude plánom ďalšieho výskumu v tejto téme.

Záver

V rámci výskumnej činnosti sa otestovali modifikácie postupu QuEChERS pri izolácii boskalidu a pyraklostrobínu zo vzoriek malín. Realizovala sa štúdia aplikovateľnosti vhodných extrakčných rozpúšťadiel, pričom pri výbere zohrávala veľkú úlohu práve „zelenosť“ použitého rozpúšťadla.

Podakovanie

Táto práca bola podporená Programom na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov (projekt ENVIGREEN).

Literatúra

- [1] Bravo Iniguez, A.; Du, M.; Zhu, M.-J. Trends Food Sci. Technol. **2025**, 163, 105106.
- [2] European Food Safety Authority (EFSA). EFSA J. **2019**, 17(10), 5285.

Aplikácia hmotnostnej spektrometrie v analýze povýstrelových splodín

Jennifer Dovalová, Jana Pulkrabová, Ondřej Pařízek

Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 160 00 Praha 6 - Dejvice

jennifer.dovalova@gmail.com

Úvod

Povýstrelové splodiny sú mikroskopické čiastočky kovov a nekovových častíc, ktoré vznikajú ako vedľajšie produkty výstrelu pri horení výmetnej náplne, zápalkovej traskaviny a prechodom projektilu cez hlavň zbrane. Tieto častice sa rozptyľujú v okolí zbrane cez hlavň, ale aj uzáver, čím sa dostávajú na ruky strelca. Povýstrelové splodiny sa delia na anorganické a organické.¹

Donedávna sa vo forenzej praxi využívala najmä detekcia anorganických povýstrelových splodín, analyzovaných skenovacou elektrónovou mikroskopiou v spojení s energeticky disperznou röntgenovou spektrometriou (SEM/EDS), kde medzi analyzované prvky patrili najmä olovo, bárium a antimón. V posledných desaťročiach sa vynakladá úsilie na vývoj munície, ktorá by neobsahovala ťažké kovy a nezaťažovala životné prostredie. Práve kvôli tomu sa v poslednej dobe výskumníci venujú možnosti použitia organických povýstrelových splodín (OGSR) vo forenzej praxi.²

Existuje viac ako 100 organických zlúčenín, ktoré by mohli prispievať ku tvorbe povýstrelových splodín. Avšak veľká časť týchto zlúčenín sú všadeprítomné látky ako napríklad polycyklické aromatické uhľovodíky a ftaláty. Minoritnú časť OGSR tvoria zlúčeniny, ktoré sú pre tieto splodiny špecifické, napríklad nitroaromáty ako je trinitrotoluén (TNT) či dinitrotoluén (DNT).³ Väčšina OGSR pochádza z výmetnej náplne. Najpoužívanším propelentom, teda látkou, ktorá slúži k pohonu, je nitrocelulóza, z ktorej pozostáva moderný bezdymový prach. Vo výmetnej náplni sa môžu nachádzať aj látky ako Akardit II, difenylamin a etylcentralit ako stabilizačné činidlá, pomocou ktorých sa zabezpečuje dlhšia trvanlivosť výmetnej náplne.⁴

Experimentálna časť

Cieľom tejto pilotnej štúdie je vývoj a optimalizácia metodiky využívajúcej stery z rúk pre analýzu OGSR s následnou analýzou pomocou hmotnostnej spektrometrie v spojení s kvapalinovou a plynovou chromatografiou. V prvej časti štúdie boli testované bavlnené materiály a extrakčné nádoby na prítomnosť OGSR a prípadných interferujúcich zlúčenín. Testovací materiál sa ponoril do rozpúšťadla (testovali sa organické rozpúšťadlá – hexán, acetón, acetonitril a metanol, vrátane ich zmesí) a nechal sa sonikovať 60 minút. Rozpúšťadlo sa odparilo a pridalo sa 0,5 ml izooktánu. Analýza prebehla pomocou plynovej chromatografie v spojení s vysokorozlišovacou hmotnostnou spektrometriou v móde elektrónovej ionizácie (GC-EI-HRMS).

V rámci tejto pilotnej štúdie následne prebehlo vzorkovanie OGSR pomocou steroz z rúk v priestoroch strelnice. Nastrieľali sa vzorky z 6 rôznych zbraní s použitím 9 druhov munície. Ruky strelca boli na začiatku umyté. Po výstrele sa pomocou vopred zvoleného materiálu urobili stery z oboch rúk strelca. Následne sa urobili stery z umytých rúk dvakrát po sebe. Taktiež sa z každej použitej zbrane vymietol zvyšok strelného prachu, ktorý sa neskôr analyzoval. Odobraté vzorky boli umiestnené do uzatvárateľných nádob a uložené v chladničke (5°C) do doby analýzy. Výsledný počet spracovaných vzoriek vrátane steroz z rúk, procesných slepých pokusov, terénnych slepých

pokusov a vzoriek povýstrelovej náplne bol 48. Pre extrakciu vzoriek steroidov a strelného prachu bol použitý postup z už publikovanej štúdie.⁵ Pri analýze obrúskov sa použil značený vnútorný štandard – deuterovaný difenylamín, ktorý sa pridal v určitom množstve ku každej vzorke ešte pred pridaním rozpúšťadla. Bola použitá opakovaná extrakcia 2x15 minút sonikácia metanolom. Zvyšky strelného prachu zo zbrane sa vymyli z nádoby použitím rozpúšťadla, nechali sa sonikovať 15 minút. Rozpúšťadlo sa odparilo a pridalo sa 0,5 ml metanolu. Vzorky sa analyzovali cieľenou analýzou na difenylamín pomocou plynového chromatografu s trojitým kvadrupólovým hmotnostným spektrometrom (GC-QQQ-MS). Ďalej sme vykonali cieľený screening 62 OGSR pomocou ultravýkonnej kvapalinovej chromatografie s ionizáciou pri atmosférickom tlaku a vysokorozlišovacej hmotnostnej spektrometrie (UHPLC-APCI-HRMS) v móde pozitívnej aj negatívnej ionizácie.

Výsledky a diskusia

Na základe analýzy sme ako vzorkovací materiál vybrali gázu, ktorá po premytí v rozpúšťadle obsahovala najmenší počet látok, z ktorých žiadna nebola identifikovaná ako látka nachádzajúca sa v povýstrelových splodinách. Ako extrakčnú nádobu sme vybrali laboratórne sklo.

Cieľená analýza povýstrelových splodín ukázala prítomnosť difenylamínu v steroidoch po výstrele v rozsahu od LOQ (1 ng/g) do 1120 ng/g, čo sú v porovnaní s literatúrou⁵ trochu vyššie koncentrácie, čo môže byť spôsobené druhom použitej munície. Ďalej cieľená analýza preukázala prítomnosť ostatných zlúčenín špecifických pre OGSR v strelných prachoch aj v steroidoch po výstrele. Procesné slepé pokusy a terénne slepé pokusy neobsahovali OGSR. V prípade steroidov po umytí rúk boli detegované OGSR, čo naznačuje, že dochádza ku ich sorpcii a teda jednoduché umytie rúk nepostačuje ku zbaveniu sa OGSR. Je potrebná optimalizácia metodiky.

Záver

V rámci tejto pilotnej štúdie bol prevedený výber extrakčnej nádoby a materiálu, pričom sa vybralo laboratórne sklo a gáza. Ďalej bola testovaná metodika steroidov, kde sa ukázalo, že stery obsahujú OGSR, ale dochádza taktiež ku sorpcii OGSR na rukách, keďže boli prítomné aj v prípade steroidov po umytí rúk, čo naznačuje nutnosť optimalizácie metodiky v budúcnosti.

Literatúra

1. Šimovček, I. et al. *Kriminalistika*, Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk, s.r.o.: Plzeň, 2011
2. Dalzell, K. A.; Ledergerber, T.; Trejos, T.; Arroyo, L. E. Incorporating Organic Gunshot Residue into the Forensic Workflow: A Study of Preservation and Stability of the PGSR and OGSR. *Forensic Chem.* **2025**, 100651. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2025.100651>.
3. Goudsmits, E.; Sharples, G. P.; Birkett, J. W. Recent Trends in Organic Gunshot Residue Analysis. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2015**, 74, 46–57. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.05.010>.
4. Ledergerber, T. D.; Barbosa, L.; Dalzell, K.; Arroyo, L.; Trejos, T. Characterization and Classification of Organic Gunshot Residue from Neat Smokeless Powder, Cartridge Cases, and the Hands of Known Shooters. *Forensic Chem.* **2025**, 45, 100683. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2025.100683>.
5. Şener, H.; Anilnırmert, B.; Mavis, M. E.; Gursu, G. G.; Cengiz, S. LC-MS/MS Monitoring for Explosives Residues and OGSR with Diverse Ionization Temperatures in Soil & Hands: 30 Minutes for Extraction + Elution. *Acta Chromatogr.* **2021**, 34 (3), 304–314. <https://doi.org/10.1556/1326.2021.00930>.

Anorganická chémie

Syntéza a aplikácie MOF materiálov pripravených na báze azo-karboxylátových ligandov

Peter Obšatník, Nikolas Király

*Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ,
Moyzesová 11, 041 54 Košice, Slovenská republika*

peter.obsatnik@student.upjs.sk

Úvod

Kovové-organické siete (metal-organic frameworks, MOF) si v posledných rokoch získali veľkú pozornosť vďaka ich vysokej pórovitosti, variabilite štruktúr a širokému spektru aplikácií. Významnú podskupinu týchto zlúčenín tvoria koordinačné polyméry s azo-ligandmi, kde prítomnosť azo skupiny v štruktúre pórovitej siete dopomáha k vyšším hodnotám adsorpcie plynov alebo azo skupina figuruje ako katalyticky aktívne miesto [1]. Multidentátne azo-ligandy zároveň podporujú tvorbu komplexných štruktúr s unikátnymi vlastnosťami, ktoré predstavujú sľubnú triedu materiálov s využitím v separácii a skladovaní plynov, heterogénnej katalýze či optoelektronike [2].

Experimentálna časť

V tejto časti práce bola úspešne navrhnutá a pripravená nová tritopická azo-karboxylátová kyselina 4,4',4''-((1E,1'E,1''E)-(nitrilotris(benzén-4,1-diyl))tris(diazén-2,1-diyl))tribenzoová (**H₃TBDTA**), ktorá doteraz nebola študovaná v oblasti MOF materiálov. Syntéza pozostávala z piatich reakčných krokov, ktoré zahŕňali nitráciu trifenylamínu a jeho následnú transformáciu na tris(4-aminofenyl)amín, premenu aminoskupiny na nitrózo v etyl 4-aminobenzoáte, Millsovu kondenzačnú reakciu medzi nitrózoderivátom a tris(4-aminofenyl)amínom a deesterifikačnú reakciu, ktorej produktom bola organická kyselina **H₃TBDTA**.

Nami pripravená kyselina **H₃TBDTA** bola následne použitá na syntézu novej kovovo-organickej siete **CdTBDTA** so vzorcom $\{[\text{Cd}_3(\text{TBDTA})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$. Tento materiál bol pripravený solvotermálnou reakciou ekvimolárneho množstva $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,029 mmol) a kyseliny **H₃TBDTA** (0,029 mmol) v roztoku *N,N'*-dimetylformamidu a vody (V:V, 8:1 ml) pri teplote 80 °C počas 9 dní. Reakcia prebiehala v sklenených vílkách, pričom výsledný produkt bol charakterizovaný dostupnými fyzikálno-chemickými metódami. Na pripravenom materiáli sa skúmala jeho stabilita voči atmosférickým vplyvom, schopnosť regenerácie a jeho fotovoltaičné vlastnosti.

Druhou organickou kyselinou použitou pri syntéze nových MOF materiálov bola kyselina 4,4',4'',4'''-(metántetrayltetrakis(benzén-4,1-diyl)tetrakis(aza))tetrakis(metán-1-yl-1-ylidén)tetrabenzoová (**H₄MTA**), ktorá bola pripravená trojstupňovou organickou syntézou [3].

Solvotermálnou reakciou pripravenej organickej kyseliny **H₄MTA** (0,09 mmol) s dusičnanmi lantanoidov $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,045 mmol) ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) v zmesi *N,N'*-dimetylformamidu a vody v pomere 6:1, pri teplote 80 °C počas 7 dní, boli úspešne syntetizované nové kovovo-organické siete obsahujúce všetky stabilné ióny skupiny lantanoidov. Všetkých 14 pripravených koordinačných polymérov **LnMTA** so vzorcom $\{[\text{Ln}_4(\text{MTA})_3] \cdot 7\text{DMF} \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ bolo detailne charakterizovaných dostupnými fyzikálno-chemickými metódami. Na vybraných materiáloch sa následne skúmali ich adsorpcné, katalytické, magnetické a fotovoltaičné vlastnosti.

Výsledky a diskusia

Materiál **CdTBDTA** bol analyzovaný pomocou IČ spektroskopie, CHN analýzy, termickej analýzy (TG) a meraní práškovej röntgenovej difrakcie (PXRD). PXRD merania potvrdili jeho vysokú kryštalinitu v čerstvom stave, avšak pri dlhšom kontakte so vzdušnou vlhkosťou dochádza k postupnej degradácii jeho kryštálovej mriežky. Napriek tejto citlivosti vykazuje materiál schopnosť úplnej regenerácie po re-expozícii matičnému roztoku, čím sa obnovujú jeho pôvodné štrukturálne vlastnosti.

Materiály **LnMTA** boli charakterizované pomocou meraní IČ spektroskopie, CHN, TG, PXRD a SC-XRD. Monokryštalová analýza potvrdila, že všetky materiály sú izoštruktúrne a kryštalizujú v ortorombickej sústave so štyrmi vzorcovými jednotkami v základnej bunke. Na základe koordinácie ligandu každý Ln^{3+} centrálny ión vykazuje chromofór $[\text{LnO}_8]$, s tvarom koordinačného polyédra - triakisový tetraéder. Jeden ligand koordinuje osem Ln^{3+} kationov cez *chelát-anti* mód. Štruktúra obsahuje dutiny s rozmermi $12,98 \times 10,78 \text{ \AA}^2$ pozdĺž kryštalografickej osi *c*, pričom obsah pórov je vyplnený molekulami vody a DMF. Keďže výsledky monokryštalovej štruktúrnej analýzy potvrdili prítomnosť dutín, koordinačné polyméry boli podrobené sorpčným meraniam oxidu uhličitého.

Sorpčné vlastnosti komplexov **LnMTA** boli študované pomocou CO_2 adsorpčných experimentov pri tlaku 1 bar a teplote 0°C a 20°C , pričom všetky materiály preukázali vysokú afinitu k CO_2 . Najvyššiu kapacitu pri nízkotlakej adsorpcii vykazoval materiál **TbMTA** so vzorcom $\{[\text{Tb}_4(\text{MTA})_3] \cdot 7\text{DMF} \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($3,7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 1 bar, 0°C). Adsorpčné vlastnosti **PrMTA** so vzorcom $\{[\text{Pr}_4(\text{MTA})_3] \cdot 7\text{DMF} \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ a **GdMTA** so vzorcom $\{[\text{Gd}_4(\text{MTA})_3] \cdot 7\text{DMF} \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ boli ďalej sledované pri vysokých tlakoch do 40 bar a teplotách 0°C , 10°C a 25°C . Najvyššia adsorpcia bola zaznamenaná pri 0°C a 21 baroch – **PrMTA** adsorboval $3,31 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ a **GdMTA** $4,38 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ CO}_2$. Okrem toho boli z izoteriem adsorpcie oxidu uhličitého meraných pri vysokých tlakoch a rôznych teplotách získané izosterické teplá adsorpcie CO_2 , Q_{iso} . Výsledky potvrdzujú vysoký potenciál **LnMTA** pre efektívnu zachytávanie CO_2 .

Katalytická aktivita koordinačného polyméru **GdMTA** bola študovaná na základe Knoevenagelovej kondenzácie medzi benzaldehydom a malononitrilom. Po aktivácii pri 100°C prebiehala reakcia v toluéne pri teplote 100°C a za pomoci plynovej chromatografie bola sledovaná konverzia v závislosti od množstva použitého katalyzátora. Optimálne výsledky boli dosiahnuté pri dávke 100 mg **GdMTA** s maximálnou konverziou 95 %. Výsledky potvrdzujú vysokú účinnosť **GdMTA** ako heterogénneho katalyzátora.

Záver

V rámci tejto práce sa nám podarilo úspešne pripraviť nový tritopický azo-karboxylátový ligand **H₃TBDTA**, ktorý bol následne použitý pri syntéze novej kovovo-organickej siete **CdTBDTA**. Paralelne sme na báze tetratopickej kyseliny **H₄MTA** navrhli a pripravili 14 nových kovovo-organických sietí s obsahom stabilných lantanoidových iónov. Všetky pripravené materiály boli detailne charakterizované pomocou dostupných fyzikálno-chemických analytických metód. Osobitná pozornosť bola venovaná štúdiu ich adsorpčných, katalytických a fotovoltackých vlastností, čím sa potvrdil ich potenciál pre využitie v rôznych oblastiach.

Podakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA 1/0058/25 a 1/0442/25 a Financované EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V05-00008 (VVGs-ESGV-2923)

Literatúra

- [1] Razavi, S. A. A.; Morsali, A. Coord. Chem. Rev. **2019**, 399, 213023.
- [2] Lao, Y.; Bernot, K.; Calvez, G.; Freslon, S. et al. CrystEngComm. **2013**, 15, 1882.
- [3] Almáši, M.; Király, N.; Zeleňák, V.; Vilková, M.; Bourrelly, S. RSC Adv. **2021**, 11, 20137.

UiO-66-NH₂ as an adsorbent of anionic xenobiotics from aqueous environments

Lara Mia Holéczyová, Ľuboš Zauška, Miroslav Almáši

*Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Science,
Pavol Jozef Safarik University, Moyzesova 11, 040 01 Kosice*

lara.mia.holeczyova@student.upjs.sk

Introduction

In recent years, there has been growing interest in developing metal-organic frameworks (MOFs) for environmental applications. These porous structures represent a promising approach in battling pollution of aqueous matrices [1]. MOFs, also known for high porosity and large surface area, are networks that can be modified for specific applications. Our work focuses on applying zirconium-based MOF, UiO-66-NH₂, for heavy metal adsorption in water systems.

Experimental Section

The UiO-66-NH₂ was synthesized via the solvothermal method and applied for metal ions adsorption from aqueous environment under varying conditions, e.g. mass concentration (50, 200 and 500 mg L⁻¹), pH (7, 5, 3) and UV irradiation (254 and 366 nm). The studied metals (manganese and chromium) in their anionic forms (MnO₄⁻, CrO₄²⁻ and Cr₂O₇²⁻) were selected due to their distinct colour in solution, which can be detected by UV/VIS spectroscopy. Applied methods of characterization were infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction and ultraviolet and visible light spectrophotometry.

Results and discussion

The infrared spectroscopy measured using the ATR technique, revealed characteristic bands of a primary amine at 3473 ($\nu_{as}(\text{NH})$) and 3376 ($\nu_s(\text{NH})$) cm⁻¹, the carboxylate was displayed at 1565 ($\nu_{as}(\text{COO}^-)$) and 1381 ($\nu_s(\text{COO}^-)$) cm⁻¹, in comparison with the starting material of 2-aminoterephthalic acid new signal was observed at 654 ($\nu(\text{ZrO})$) cm⁻¹ which corresponds to the zirconium oxygen bond. Observed absorption bands are consistent with the literature describing UiO-66-NH₂ structure [2]. The measured PXRD pattern aligned with the previously described record [2] with peaks at 7.40°, 8.55° and 25.70°, which correspond to (111), (200) and (600) crystal planes, respectively. The characterization was complete through the techniques mentioned above.

UiO-66-NH₂ has semiconductive properties due to its favourable band gap energy. The energy was determined from UV/VIS spectra by Tauc plot analysis. Both direct and indirect transitions were calculated with values being 2.82 eV and 2.52 eV, respectively. Arising from this fact, photocatalytic degradation of MnO₄⁻ was investigated. Adsorption capacity increased significantly under 254 nm UV irradiation compared to no UV irradiation (see Table 1).

The pseudo-first and pseudo-second order models were applied to the obtained data with the aim of a better understanding of the adsorption kinetics. Determined values of the maximum adsorption capacity, i.e. capacity in equilibrium and corresponding rate constants, are shown in Table 1.

Table 1 Kinetic models

	Pseudo-first order			Pseudo-second order		
	Q_{max} [% g ⁻¹]	k_1 [min ⁻¹]	R^2	Q_{max} [% g ⁻¹]	k_2 [g % ⁻¹ min ⁻¹]	R^2
$pH = 3, t = 30^\circ\text{C}, C_0 = 50\text{ mg L}^{-1}$						
MnO ₄ ⁻	96.73	0.758	0.9991	97.05	0.0839	0.9991
CrO ₄ ²⁻	83.21	0.646	0.9784	84.08	0.0398	0.9795
Cr ₂ O ₇ ²⁻	89.09	0.463	0.9916	90.14	0.0215	0.9884
$pH = 5, t = 30^\circ\text{C}, C_0 = 50\text{ mg L}^{-1}$						
MnO ₄ ⁻	93.51	0.779	0.9996	93.85	0.0883	0.9996
CrO ₄ ²⁻	72.06	0.143	0.9813	79.46	0.00251	0.9531
Cr ₂ O ₇ ²⁻	56.58	0.321	0.9991	58.59	0.0125	0.9968
$pH = 7, t = 30^\circ\text{C}, C_0 = 50\text{ mg L}^{-1}$						
MnO ₄ ⁻	95.80	0.965	0.9996	95.78	0.430	0.9995
CrO ₄ ²⁻	58.57	0.332	0.9905	60.35	0.0137	0.9849
Cr ₂ O ₇ ²⁻	39.26	0.351	0.9639	39.91	0.0291	0.9493
without UV irradiation, $pH = 7, t = 30^\circ\text{C}, C_0 = 100\text{ mg L}^{-1}$						
MnO ₄ ⁻	76.36	0.207	0.9965	82.62	0.00398	0.9847
$\lambda = 366\text{ nm}, pH = 7, t = 30^\circ\text{C}, C_0 = 100\text{ mg L}^{-1}$						
MnO ₄ ⁻	89.94	0.440	0.9976	92.18	0.0145	0.9982
$\lambda = 254\text{ nm}, pH = 7, t = 30^\circ\text{C}, C_0 = 100\text{ mg L}^{-1}$						
MnO ₄ ⁻	94.68	0.676	0.9996	95.15	0.0591	0.9992

Conclusions

After successful synthesis, characterization, and adsorption studies of anionic heavy metals MnO₄⁻, CrO₄²⁻ and Cr₂O₇²⁻, findings indicated that in acidic conditions, the adsorption was more efficient compared to neutral pH conditions. There was an evident correlation between decreasing pH and increasing adsorption capacity. Similarly, UV irradiation had an influence on the amount of adsorbate (MnO₄⁻) left in solution. Decreasing the UV wavelength led to a reduction in the amount of anionic metal left in the aqueous phase.

Acknowledgements

This work was supported by the projects APVV SK-CZ-RD-21-0068, LUASK22049 (INTER-EXCELLENCE II, MŠMT), VEGA 1/0058/25 and HORIZON-MSCA-2025-SE-01-01 No. 101299979 (MOFSDG).

References

- [1] Wen, Y.; Zhang, P.; Sharma, V. K.; Ma, X.; Zhou, H.-C. Cell Rep. Phys. Sci. **2021**, 2, 100348.
- [2] Luu, C. L.; Nguyen, T. T. V.; Nguyen, T.; Hoang, T. C. Adv. Nat. Sci.:Nanosci. Nanotechnol. **2015**, 6, 025004.

SYNTÉZA JEDNOJADROVÝCH HEXAKOORDINOVANÝCH Co(II) KOMPLEXOV S POUŽITÍM ASYMETRICKÝCH ACETYLACETONÁTOV

Jerguš Rosík, Cyril Rajnák

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

rosik1@ucm.sk, cyrilrajnak@ucm.sk

Úvod

Jednoiónové magnety založené na Co(II) ióne sú široko študované, pretože Co(II) ión je v mnohých prípadoch stabilný na vzduchu a má vysokú magnetickú anizotropiu [1]. Motivácia syntéz vychádza z článku, v ktorom autori pripravili hexakoordinovaný kobaltnatý komplex s použitím 4,4,4-trifluoro-1-fenylbután-1,3-diónu a 1,10-fenantrolínu [Co(TFPBD)₂(PHE)] DMF [2]. Zároveň táto práca nadväzuje na našu bakalársku prácu, v ktorej boli nasyntetizované hexakoordinované kobaltnaté komplexy s použitím Co(acac)₂ a Schiffovej bázy L¹ a L², s chromofórom {CoO₄N₂} [3].

V práci sme sa sústredili na prípravu a charakterizáciu dvoch jednojadrových hexakoordinovaných komplexov: a) [Co(TFDMH)₂(L¹)₂] (**1**); b) [Co(TFACAC)₂(L¹)₂] (**2**). Tieto komplexy sú vhodnými kandidátmi na štúdium pomalej magnetickej relaxácie aj vzhľadom na ich štruktúrnu podobnosť s vyššie uvedenými látkami.

Experimentálna časť

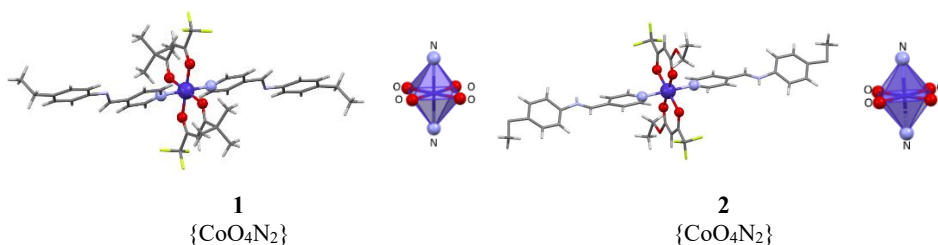
Všetky chemikálie a rozpúšťadlá boli použité bez ďalšej purifikácie a sušenia: 4-pyridínkarboxyaldehyd (97 %), 4-etylanilín (99 %), 4-benzylanilín (98%), Co(acac)₂ (99 %), CoCl₂ (≥ 98 %), NaOH (≥ 98 %), etyl 4,4,4-trifluoroacetoacetát (99%), 1,1,1-trifluoro-5,5-dimetyl-2,4-hexándión. Manipulácie a syntézy boli vykonané za prítomnosti vzduchu. Produkty boli filtrované cez skladaný filtračný papier a cez fritu s veľkosťou pórov S4.

Príprava komplexu [Co(TFDMH)₂(L¹)₂] (**1**): Do 50 ml varnej banky sa pridá 4-pyridínkarboxyaldehyd (65,6 µl) a 4-etylanilín (85,6 µl). Ako rozpúšťadlo sa použil etanol (15 ml). Reakcia sa intenzívne miešala pod spätným chladičom po dobu jednej hodiny pri teplote 70 °C. Následne sa do kadičky pridalo 5 ml etanolu, do ktorého sa pridalo 1,1,1-trifluoro-5,5-dimetyl-2,4-hexándión (49,15 µl), NaOH (9,24 mg). Reakčná zmes sa premiešala do úplného rozpustenia NaOH a následne bola pridaná soľ CoCl₂ (14,45 mg). Takto pripravená reakčná zmes sa následne pridala do prebiehajúcej reakcie. Reakcia sa miešala intenzívne 3 hodiny. Zmes sa prefiltrovala a nechala voľne kryštalizovať pri laboratórnej teplote 1 týždeň. Výťažok 30%.

Príprava komplexu [Co(TFACAC)₂(L¹)₂] (**2**): Ligand L¹ bol syntetizovaný rovnakým spôsobom ako v prípade komplexu **1**. V prípade komplexu **2** bol použitý opäť etanol (15 ml). K in-situ Schiffovej báze bola následne pridaná reakčná zmes etanolu (5 ml), etyl 4,4,4-trifluoroacetoacetátu (33,8 µl), NaOH (9,24 mg) a soli CoCl₂ (14,45 mg). Reakcia sa intenzívne miešala 3 hodiny pri teplote 70°C. Zmes sa prefiltrovala cez skladaný filtračný papier a nechala voľne kryštalizovať 1 týždeň pri laboratórnej teplote. Výťažok 41 %. V oboch prípadoch komplexu **1** a **2** sa izolovali kryštály oranžovej farby.

Výsledky a diskusia

V oboch prípadoch komplexov **1** a **2** bola uskutočnená substitučná reakcia centrálneho atómu Co za Na. Monokryštalická röntgenová štruktúrna analýza potvrdila nami predpokladanú štruktúru v prípade komplexu **1**. Ako zdroj centrálneho atómu bol použitý $\text{Co}(\text{TfDMH})_2$. Tento nami pripravený chelatujúci ligand obsadil koordinačné miesta v ekvatoriálnych polohách cez *O*-donorové atómy a zároveň Schiffova báza L^1 obsadila koordinačné miesta v axiálnych polohách cez *N*-donorové atómy. V prípade komplexu **2** bol ako zdroj centrálneho atómu použitý nami pripravený $\text{Co}(\text{TfACAC})_2$. Tento chelatujúci ligand taktiež obsadil koordinačné miesta v ekvatoriálnych polohách cez *O*-donorové atómy. V tomto prípade ligand L^1 nevytvára Schiffovu väzbu, ale imínovú väzbu, pretože tento komplex je rôzne dizortovaný. Dôvodom použitia rôznych typov ligandov bola snaha o prípravu štruktúrne a geometricky rozmanitých látok. V ďalšom kroku sa budú študovať magnetoštruktúrne korelácie.



Obr. 1. Komplexy **1** a **2** s vyňatými koordinačnými polyédrami.

Pripravené komplexy **1** a **2** sú jednojadrové kobaltnaté komplexy s koordinačným číslom $N_k = 6$. Chromofóry komplexov $\{\text{CoO}_4\text{N}_2\}$ sú v axiálnych polohách tvorené dvomi atómami dusíka, ktoré poskytla Schiffova báza L^1 a štyrmi atómami kyslíka, ktoré do koordinácie dodali chelatujúce ligandy 1,1,1-trifluoro-5,5-dimetyl-2,4-hexandión (**1**) a etyl 4,4,4-trifluoroacetoacetát (**2**). Geometria koordinačných polyédrov bola detailnejšie študovaná pomocou softvéru SHAPE a D_{str} parametrom.

Záver

Boli pripravené 2 nové, doposiaľ nepublikované hexakoordinované komplexy $\text{Co}(\text{II})$, ktoré sa charakterizovali metódami molekulovej spektroskopie. Štruktúrne jednotky nadobudli tvar blízky oktaédru, pričom je možné pozorovať deformáciu koordinačných polyédrov typickú pre predĺženú tetragonálnu bipyramídu, ktorú sme potvrdili D_{str} parametrom. Syntéza týchto komplexov predstavuje prvý krok v štúdiu magnetoštruktúrnych korelácií. Magnetické správanie pripravených komplexov bude študované v blízkej dobe.

PodĎakovanie

Autori ďakujú projektu VEGA 1/0191/22, Dr. Erike Samoľovej za riešenie štruktúr pomocou monokryštálovej röntgenovej difraktometrie, ako aj pánovi doc. Lukášovi Kalinovi a Dr. Matějovi Březinovi za poskytnutie laboratória a mikroskopu počas Erasmus štúdia na VUT Brno.

Literatúra

- [1] Dong, S.; Shi-Yuan, S.; Lin-Feng, S.; Xiaodong, Y.; Zhengfang, T. *Polyhedron.*, **2022**, p. 115614.
- [2] Hema, M.K.; Karthik, C.S.; Rajabathar, J.R.; Lohedan, H.A.Al.; Alsaigh, H.; Arokiyaraj, S.; Aldyan, D.M.; Lokanath, N.K. *Journal of Molecular Structure.*, **2024**, p. 13716
- [3] Rosík, J.; Variabilita koordinačného polyédra v $\text{Co}(\text{II})$ a $\text{Ni}(\text{II})$ komplexoch. *Bakalárska práca*. Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Trnava, Slovensko, **2024**.

SCHIFFOVE LIGANDY AKO OVERENÉ PLATFORMY PRE NOVÉ FE(III) KOMPLEXY

Vanessa Šušuková, Cyril Rajnák

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

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

Úvod

Železité komplexy, tvorené Schiffovými zásadami odvodenými od salicylaldehydu, vykazujú zaujímavé magnetické vlastnosti a predstavujú atraktívny predmet vedeckého výskumu. Medzi takéto komplexy patria napríklad zlúčeniny $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{MeO}})_2\text{Br}]$ a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{MeO}})_2\text{Cl}]$, pri ktorých bola pozorovaná pomalá magnetická relaxácia. Naopak, v komplexe $[\text{Fe}(\text{L}^5)(\text{NCSe})]$, bola potvrdená pomalá magnetická relaxácia ako aj jav spinového prechodu sprevádzaný termochromizmom [1, 2].

Cieľom práce bola syntéza a následná charakterizácia jednojadrových komplexov Fe(III) so Schiffovými bázami odvodenými od salicylaldehydu, respektíve jeho derivátu. Tieto bázy obsahujú tetrahydrofuranový heterocyklus viazaný prostredníctvom imínovej skupiny.

V rámci práce boli pripravené tri železité komplexy: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)_2]$ (**1**); $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^2)(\text{bsa})(\text{Br})]$ (**2**) a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^2)(\text{bsa})(\text{Cl})]$ (**3**), kde $\text{L}^1 = (\text{Z})\text{-2-}(((\text{tetrahydrofuran-2-yl)metyl})\text{imino})\text{metyl}]\text{fenol}$; $\text{L}^2 = (\text{Z})\text{-5-bromo-2-}(((\text{tetrahydrofuran-2-yl)metyl})\text{imino})\text{metyl}]\text{fenol}$.

Experimentálna časť

Všetky zakúpené reaktanty a rozpúšťadlá boli použité bez ďalšej purifikácie a sušenia. Konkrétne: 5-bromosalicylaldehyd (99 %); salicylaldehyd (98 %); tetrahydrofurfurylamín (97 %); $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98 %); FeBr_2 (98 %); acetonitril (99,5 %). Manipulácia s chemikáliami, ako aj reakcie prebiehali za prítomnosti vzduchu. Produkty sa získali odparením rozpúšťadla.

Ligand L^1 sa pripravil reakciou salicylaldehydu (1 mmol) s tetrahydrofurfurylamínom (1 mmol) v prostredí acetonitrilu (10 ml). V prípade ligandu L^2 , bol salicylaldehyd nahradený 5-bromosalicylaldehydom (1 mmol). Pripravené zmesi sa miešali pri teplote 90 °C po dobu 30 min. Následne bola pridaná anorganická soľ FeBr_2 (0,5 mmol; (**1**, **2**)), resp. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol; (**3**)). Po pridaní soli sa farba reakčnej zmesi zmenila zo žltej na čiernu a ďalej sa miešala 180 min.

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

Výsledky a diskusia

Komplex **1** s chromoforom $\{\text{FeN}_2\text{O}_4\}$, kryštalizoval v triklinickej kryštálovej sústave. V základnej bunke sa nachádzajú dve komplexné jednotky a oxo-dimér Fe(III). Tento dimér nie je súčasťou koordinačnej sféry komplexu, ale slúži na vyrovnanie náboja. V komplexných jednotkách sa centrálny atóm Fe(III) koordinuje v ekvatoriálnej polohe štyrmi atómami kyslíka a v axiálnej polohe dvojicou atómov dusíka pochádzajúcich z imínovej väzby (Obr. 1).

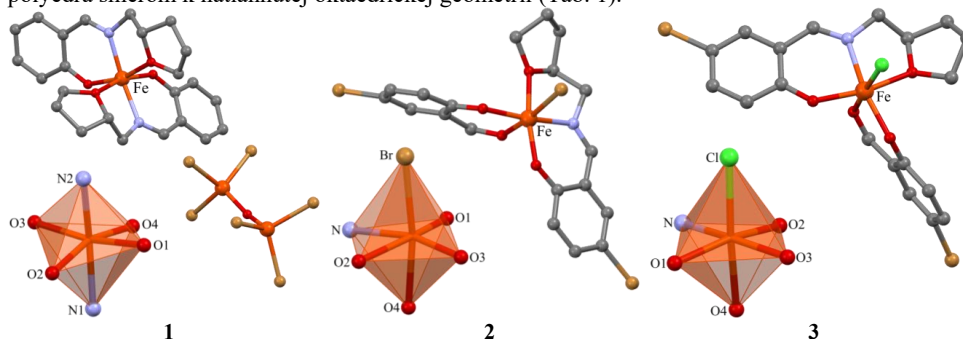
Komplex **2** s chromoforom $\{\text{FeNO}_4\text{Br}\}$, kryštalizoval v monoklinickej kryštálovej sústave. Atóm Fe(III) je v ekvatoriálnej polohe koordinovaný tromi atómami kyslíka a jedným atómom dusíka. Axiálne polohy obsadzujú atóm kyslíka a atóm brómu uzatvárajúci koordináciu (Obr. 1).

Komplex **3** s chromoforom $\{\text{FeNO}_4\text{Cl}\}$ kryštalizoval v triklinickej kryštálovej sústave. Podobne ako komplex **1**, obsahoval v základnej bunke dve komplexné jednotky. Centrálny atóm Fe(III) je v ekvatoriálnej polohe koordinovaný trojicou atómov kyslíka a atómom dusíka pochádzajúcim z imínovej väzby. Axiálnu polohu obsadzuje kyslík z aldehydovej funkčnej skupiny a atóm chlóru.

Infračervenou spektrometriou boli identifikované absorpčné pásy v oblastiach: 1611 cm^{-1} (C=N), 1541 cm^{-1} (C-O), 615 cm^{-1} (Fe-O) komplex **1**; 1626 cm^{-1} (C=N), 1589 cm^{-1} (Fe-Br), 540 cm^{-1} (C-Br) komplex **2**; 1624 cm^{-1} (C=N), 1589 cm^{-1} (Fe-Cl) a 530 cm^{-1} (C-Br) komplex **3**.

V komplexoch (**1-3**) možno pozorovať v UV-VIS oblasti d-d prechody, ktoré sa nachádzajú v oblastiach $\sim 20\,000\text{ cm}^{-1}$, ako aj „prechody prenosu náboja“ v oblastiach nad $25\,000\text{ cm}^{-1}$.

Štruktúrne parametre komplexov **1-3** boli vypočítané pomocou softvéru Shape, pričom ich koordinačné polyédre majú geometriu blízku oktaédru (Tab. 1). Vypočítané hodnoty D_{str} parametra naznačujú predĺženie väzieb Fe-L v axiálnych polohách, čo odráža miernu deformáciu koordinačného polyédra smerom k natiahnutej oktaédrickej geometrii (Tab. 1).



Obr. 1 Štruktúra komplexov **1-3**. Atómy vodíka sú pre prehľadnosť odstránené.

Tab. 1 Shape a D_{str} parametre komplexov **1-3**.

Komplex	Chromofor	Kryšt. sústava	N_k	Shape	D_{str} / pm
1	{FeN ₂ O ₄ }	triklinická	6	1,417 (OC-6); 1,136 (OC-6)	7,50 vs. 7,48
2	{FeNO ₄ Br}	monoklinická	6	1,436 (OC-6)	28,53
3	{FeNO ₄ Cl}	triklinická	6	1,186 (OC-6); 1,345 (OC-6)	20,48 vs. 19,38

* Poznámky: N_k : koordinačné číslo; OC-6: oktaéder

Záver

Boli syntetizované tri jednojadrové, hexakoordinované ($N_k = 6$) železité komplexy (**1-3**), ktorých štruktúry neboli dosiaľ registrované v databáze CCDC, a tým rozširujú veľmi úzku skupinu Schiffových báz, obsahujúcich tetrahydrofurfurylamín. Pre všetky komplexy bol vypočítaný Shape a D_{str} parameter, ktoré poskytujú informácie o odchýlkach od ich ideálnej symetrie. V blízkej budúcnosti plánujeme pripravené komplexy skúmať v magnetickom poli s cieľom definovať ich magnetoštruktúrne parametre.

Pod'akovanie

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

Literatúra

- [1] Rajnák, C.; Titiš, J.; Moncol', J.; Valigura, D.; Boča, R. Effect of the Distant Substituent to Slow Magnetic Relaxation of Pentacoordinate Fe(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 14878
- [2] Bridová, T.; Rajnák, C.; Titiš, J.; Samoľová, E.; Tran, K.; Malina, O.; Bieňko, A.; Renz, F.; Gembický, M.; Boča, R. A mononuclear Fe(III) complex showing thermally induced spin crossover and slow magnetic relaxation with reciprocating thermal behaviour. *Dalton Trans.* **2024**, 53, 10828.

Fotokatalytický rozklad diklofenaku vo vodnom prostredí

Maryna Dyrдина¹, Rastislav Šípoš¹, Tomáš Mackul'ak², Michal Zalibera³,
Alexandra Paulína Drdanová², Peter Koóš⁴, Martin Markovič⁴, Marek Haššo⁵

¹*OACH FCHPT STU, Radlinského 9, 81237 Bratislava ,*

²*OEI FCHPT STU, Radlinského 9, 81237 Bratislava*

³*OFCH FCHPT STU, Radlinského 9, 81237 Bratislava ,*

⁴*OOCH FCHPT STU, Radlinského 9, 81237 Bratislava ,*

⁵*OCH FPV UCM, Hlavná 418, 91951 Špačince*

dyrdinamaryna@gmail.com

Úvod:

Farmaceutické prípravky sa v posledných rokoch stali závažným environmentálnym problémom v súvislosti so znečistením vôd, keďže mnohé z nich nie je možné úplne odstrániť z odpadových vôd. Jedným z takýchto liečiv je diklofenak, nesteroidné protizápalové liečivo, široko využívané v medicíne.

Podľa údajov Európskej únie (EÚ, 2011) sa priemerná koncentrácia diklofenaku v sladkej vode pohybuje na úrovni $c_{\text{hm}} = 0,040 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, zatiaľ čo v morskej vode dosahuje približne $c_{\text{hm}} = 0,030 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Podľa údajov Spolkového úradu pre životné prostredie (UBA, Nemecko) predstavuje priemerná koncentrácia diklofenaku v povrchových vodách krajín Baltského mora hodnotu $c_{\text{hm}} = 0,29 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, čo výrazne prekračuje stanovené normy [1].

Táto práca sa zaoberá fotokatalytickým rozkladom diklofenaku (DCF) vo vodnom prostredí pomocou rôznych foriem grafitického nitridu uhlíka ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). Cieľom výskumu bolo porovnať účinnosť jednotlivých typov $\text{g-C}_3\text{N}_4$, optimalizovať podmienky ožarovania a sledovať vplyv typu katalyzátora, vlnovej dĺžky svetla a času expozície na priebeh degradácie DCF.

Experimentálna časť:

Experimenty prebiehali v reaktoroch s LED zdrojmi žiarenia rôznych vlnových dĺžok (405 nm, 420 nm, 460 nm). Po pridaní fotokatalyzátora ($0,5 \text{ g/dm}^3$) prebiehalo ožarovanie v úplnej tme, aby sa eliminoval vplyv okolitého svetla. Pokles koncentrácie DCF z počiatočnej koncentrácie 10 mg/dm^3 sa sledoval pomocou UV-Vis spektier na prístroji Carry 60 a doplnkovo pomocou HPLC systému Altesta TM Analyzer s UV detektorom; meralo sa aj pH roztokov. Počas každého experimentu sa odoberala vzorka zásobného roztoku a vzorky roztoku v časových intervaloch: 0 min, 2 h, 4 h a 6 h, 8 h a 10 h.

Výsledky:

Boli vykonané sady experimentov s 3 rôznymi typmi pripravených práškových g-C₃N₄. Získané výsledky ukázali, že najvyššiu účinnosť rozkladu dosahuje g-C₃N₄ pripravený metódou modifikácie (g-C₃N₄-MM), pri ktorom bolo po 6 hodinách ožarovania pozorované zníženie koncentrácie DCF až o 80–84 %. Výrazný vplyv mal aj pokles pH počas ožarovania, čo poukazuje na tvorbu kyslých organických produktov degradácie. EPR experimenty so spinovými lapačmi TMPO a DMPO ukázali, že g-C₃N₄ generuje počas ožarovania ako singletový kyslík, tak aj hydroxylový radikál.

Záver:

Po uskutočnení experimentov, pri ktorých sa vzorka ožarovala rôznymi vlnovými dĺžkami (405 nm, 420 nm, 460 nm), bola navrhnutá optimálna vlnová dĺžka ožarovania 405 nm. Porovnaním jednotlivých katalyzátorov bolo zistené, že g-C₃N₄-MM > g-C₃N₄-NR > g-C₃N₄ (006) z hľadiska účinnosti rozkladu DCF. Kompozitné materiály PA6 + 10 % g-C₃N₄ preukázali nižšiu aktivitu, avšak lepšiu stabilitu a jednoduchšiu manipuláciu. Výsledky potvrdzujú potenciál fotokatalytických procesov na báze g-C₃N₄ ako perspektívne riešenie na odstraňovanie farmaceutických látok z vodného prostredia.

PodĎakovanie:

Tento výskum bol financovaný Agentúrou na výskum a vývoj, čísla grantov APVV-24-0460, a VEGA Project No. 1/0686/23ю

Literatúra:

[1] HELCOM (2023). Diclofenac. HELCOM Pre-Core indicator report.

Príprava a charakterizácia komplexov niklu so Schiffovými zásadami a štúdium ich biologických vlastností.

Silvia Kočková, Vladimír Kuchtanin

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Slovenská technická univerzita v Bratislave*

xkockova@stuba.sk

V rámci tejto práce boli pripravené a charakterizované nové komplexné zlúčeniny niklu so Schiffovými bázami. Komplexy boli syntetizované reakciou nikelnatých solí s príslušnými Schiffovými bázami, čím vznikli stabilné tetrajadrové komplexy typu $[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{R})]$ (kde R = Butanol, Izopentanol). Pripravené zlúčeniny boli charakterizované pomocou infračervenej spektroskopie (IR), UV-Vis spektroskopie, a röntgenovej štruktúrnej analýzy monokryštálu.

Štruktúrne štúdie potvrdili prítomnosť jadra tvoreného štyrmi atómami niklu spojenými mostíkovými atómami kyslíka a dusíka, typickými pre zložené metaloorganické zoskupenia. Bioaktívne vlastnosti pripravených komplexov boli testované in vitro voči vybraným mikroorganizmom – *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Cryptococcus* a *Candida*. Získané výsledky naznačujú, že niektoré z pripravených nikelnatých komplexov vykazujú antibakteriálnu a antifungálnu aktivitu.

Tieto poznatky prispievajú k lepšiemu pochopeniu vzťahu medzi štruktúrou a biologickou aktivitou nikelnatých komplexov so Schiffovými bázami a poukazujú na ich potenciál ako modelových systémov pre vývoj nových bioaktívnych materiálov.

Literatúra

[1] Houcong, L.; Huijuan, L.; Mingzhu, W.; Yefan, Z.; Wenge, L.; Jing, H., J. Inorg. Bio. 2025, <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2025.113139>

***katena*-{[Zn(H₂O)₂(μ₂-TDCA)]}_n: Nový zinočnatý komplex na báze kyseliny tiofén-2,5-dikarboxylovej – syntéza a fyzikálno-chemická charakterizácia**

M. Šimčák¹, G. Kuzderová¹, Z. Vargová¹, R. Gyepes², J. Havličková²

¹*Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika*

²*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Hlavova 2030/8 128 00 Praha 2, Česká republika*

martin.simcak@student.upjs.sk

Vývoj nových látok s protinádorovým účinkom patrí medzi dôležité smery súčasného výskumu v medicínskej chémii. Osobitnú pozornosť získavajú v danom výskume koordinačné zlúčeniny kovov, ktoré už preukázali široké možnosti uplatnenia v liečbe nádorových ochorení – či už ide o klasické platínové liečivá alebo zlúčeniny biologicky relevantných kovov, ako je zinok [1]. Zinok ako prirodzená súčasť mnohých enzýmov predstavuje zaujímavý centrálny atóm pre návrh nových, potenciálne menej toxických komplexov [2]. V tejto práci sme sa zamerali na prípravu a charakterizáciu zlúčeniny *katena*-{[Zn(H₂O)₂(μ₂-TDCA)]}_n, v ktorej ako ligand vystupuje kyselina tiofén-2,5-dikarboxylová (TDCA) – heterocyklická zlúčenina s možnou biologickou aktivitou [3].

Syntetizovaný komplex bol analyzovaný infračervenou spektroskopiou (IR), termogravimetrickou (TGA), elementárnou a monokryštálovou štruktúrnou analýzou. Výsledky IR spektroskopie preukázali koordináciu ligandu cez karboxylové skupiny, TGA a elementárna analýza potvrdili zloženie komplexu a monokryštálová analýza poskytla detailný pohľad na jeho štruktúrne usporiadanie. Okrem toho bolo sledované správanie komplexu v roztoku pomocou potenciometrie a NMR spektroskopie a bolo uskutočnené jeho *in vitro* testovanie. Výsledky potvrdzujú štruktúru, zloženie pripravenej zlúčeniny, jej stabilitu v testovaných médiách a menej výraznú biologickú aktivitu.

PodĎakovanie:

Táto práca bola finančne podporená grantami VEGA 1/0268/24 a KEGA 007UPJŠ-4/2024 ako aj PF UPJŠ formou projektu Študentské pomocné sily.

Literatúra:

- [1] Simpson, Peter V., et al. "Metal-based antitumor compounds: Beyond cisplatin." *Future Medicinal Chemistry* 11.2 (2019): 119-135.
- [2] Stefanidou, M., et al. "Zinc: a multipurpose trace element." *Archives of toxicology* 80 (2006): 1-9.
- [3] Koparır, Pelin, and Akif Evren Parlak. "Investigation of antitumor and antibacterial properties of some new thiophene-2, 5-dicarboxylic acid bis-aryl (alkyl) amide compounds." *Cumhuriyet Science Journal* 39.2 (2018): 357-365.

Komplexy železa(III) s ligandami na báze derivátov 2-hydroxybenzofenónu: Príprava a charakterizácia štruktúrnych, spektrálnych a magnetických vlastností

Mykhailiuk Dmytro, Pogány Lukáš, Ján Moncol', Ivan Šalitroš

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

dmitry0dmf@gmail.com

V predkladanej práci boli syntetizované štyri nové koordinačné zlúčeniny železa(III) K1 – K4, ktoré možno popísať všeobecným vzorcom $[\text{FeL}]\text{X}\cdot n\text{S}$. Hexadentálny ligand L⁻ bol dianión Schiffovej bázy H2L, ktorá bola pripravená kondenzáciou 2-hydroxy-3,5-dimetylbenzofenónu s trietyléntetraaminom. Keďže ligand predstavuje dianión, na zachovanie elektroneutrality sa v štruktúre komplexov nachádza aj anión X⁻. Skúmané zlúčeniny obsahovali chloridový anión (K1), azidový anión (K2), hexafluoroantimoničnanový anión (K3) a tetrafluoroboritanový anión (K4). V kryštalickej štruktúre komplexov sa s výnimkou komplexu K3 s hexafluoroantimoničnanovým aniónom nachádzajú aj jedna alebo viac molekúl rozpúšťadla S. Komplex s hexafluoroantimoničnanovým aniónom je zároveň výnimočný symetrickými dĺžkami väzieb v koordinačnej sfére železa, čo nebolo pozorované v ostatných komplexoch. Za účelom presného určenia štruktúry komplexov $[\text{FeL}]\text{X}\cdot n\text{S}$ boli vypestované monokryštály pomocou izotermického odparovania rozpúšťadla pri izbovej teplote, ktoré následne boli skúmané pomocou monokryštálovej röntgenoštruktúrnej analýzy. Ako rozpúšťadlá na uskutočnenie reakcie a proces kryštalizácie boli vyskúšané bežne dostupné rozpúšťadlá, ako metanol, acetón a etylacetát. Bola uskutočnená snaha zvýšiť pravdepodobnosť úspešnej syntézy a kryštalizácie zavedením dodatočného čistenia medziproduktov, ako aj výberom optimálnej zásady na naviazanie kyseliny, ktorá vzniká počas reakcie. Väčšina látok bola taktiež charakterizovaná spektroskopickými metódami v infračervenej, viditeľnej a ultrafialovej oblasti spektra. Magnetické vlastnosti týchto zlúčenín boli skúmané pomocou SQUID magnetometra v teplotnom rozsahu 5–400 K. Z meraní vyplynul nízko-spinový stav centrálnemu atómu komplexov K1 – K4. U väčšiny koordinačných zlúčenín neboli pozorované odchýlky od Curie-Weissovho zákona, čo znamená neprítomnosť spin crossover javu. Avšak chloridový komplex prejavil nevratný prechod z nízko-spinového do vysokospinového stavu pri vyšších teplotách, čo možno vysvetliť jeho tepelným rozkladom.

Kľúčové slová: koordinačné zlúčeniny železa(III); o-hydroxyarylketóny; Schiffova báza; SQUID; spin crossover.

Literatúra

1. Pogány, L. Iron(III) and Cobalt(III) Complexes with Pentadentate and Hexadentate Schiff Base Ligands – Synthesis, Spectral, Structural and Magnetic Investigation. Dizertačná práca. Bratislava: FCHPT STU, 2017.
2. Hayami, S. – Gu, Z. – Shiro, M. – Einaga, Y. – Fujishima, A. – Sato, O. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 7126-7127.

Aplikované biotechnológie

VPLYV KULTIVAČNÝCH PODMIENOK NA PRODUKCIU TROPÁNOVÝCH ALKALOIDOV V KOREŇOVÝCH KULTÚRACH *DATURA STRAMONIUM* L.

Sofia Mikulášková¹, Šarlota Kaňuková^{1,2}

¹*Oddelenie biotechnológií, ÚBB, FPV UCM, Nám. J. Herdu 2, 917 01 Trnava*

²*NPPC- Výskumný ústav rastlinnej výroby, Bratislavská 122, 921 68 Piešťany*

mikulaskova@ucm.sk

Úvod

Durman obyčajný (*Datura stramonium* L.) je významným zdrojom tropánových alkaloidov, ako sú hyoscyamín, atropín a skopolamín, ktoré majú široké farmaceutické aj agronomické využitie [1]. Ich prirodzená produkcia v rastlinách je ovplyvnená genetickými, vývojovými a environmentálnymi faktormi, čo vedie k výraznej variabilite produkcie [2]. Biotechnologické prístupy využívajúce *in vitro* kultivačné systémy rastlín preto predstavujú efektívnu alternatívu umožňujúcu stabilnú a reprodukovateľnú syntézu sekundárnych metabolitov [3,4]. Medzi tieto prístupy patria *in vitro* koreňové kultúry, ktoré poskytujú vhodný systém na optimalizáciu kultivačných podmienok a tým dokážeme zvýšiť produkciu tropánových alkaloidov. Cieľom predloženej práce bolo vyhodnotiť vplyv zloženia médií na rast biomasy a produkciu hyoscyamínu a skopolamínu v koreňových kultúrach *D. stramonium* L. pomocou GC-MS analýzy.

Experimentálna časť

Z donorových rastlín durmanu obyčajného kultivovaných v *in vitro* podmienkach na ½ MS médiu boli odoberané koreňové explantáty dlhé približne 20 mm. Explantáty sa prenášali do Erlenmeyerových baniek s tekutým kultivačným médiom, ktoré bolo rozdelené do skupín podľa sledovaného faktora ovplyvňujúceho rast koreňovej biomasy. Hodnotené faktory zahŕňali typ kultivačného média, prídavok rastových regulátorov (IAA, IBA) a ich koncentráciu, kombináciu regulátorov, rôzne zdroje sacharidov, koncentráciu sacharózy, pH média a koncentráciu kyseliny askorbovej. Kultivácia prebiehala za stáleho miešania v tme pri teplote 23 ± 2 °C počas štyroch týždňov. Po jej ukončení boli v každej skupine vyhodnotené morfológické vlastnosti koreňov, tvorba kalusov, čerstvá a suchá hmotnosť koreňov, ako aj samotná analýza tropánových alkaloidov pomocou GC-MS [5].

Výsledky a diskusia

V rámci analýzy koreňových kultúr durmanu obyčajného boli hodnotené morfológické charakteristiky, čerstvá a suchá hmotnosť biomasy a množstvo tropánových alkaloidov, ktoré boli stanovené pomocou GC-MS. Výsledky potvrdili, že kultivačné podmienky významne ovplyvňovali nielen produkciu hyoscyamínu a skopolamínu, ale aj rast biomasy koreňov. Najvyššie hodnoty oboch parametrov boli zaznamenané v B5 médiu (3,164 g/L) so sacharózou (30 g/L) ako zdrojom uhlíka, a to 61,910 mg/g DW hyoscyamínu a 10,259 mg/g DW skopolamínu. Glukóza síce zvýšila produkciu hyoscyamínu (65,021 mg/g DW), avšak viedla k zníženiu rastu biomasy (0,465 g FW); zatiaľ čo sacharóza podporovala simultánny rast biomasy (1,9905 g FW) a produkciu metabolitov. Produkcia hyoscyamínu (50,285 mg/g DW) dosahovala maximum pri koncentrácii 60 g/L sacharózy, zatiaľ čo pre skopolamín (6-8 mg/g DW) boli vhodnejšie nižšie koncentrácie sacharózy medzi 10 - 20 g/L. V prípade sledovania vplyvu pH média boli najvýraznejšie rozdiely pozorované pri produkcii tropánových alkaloidov, pričom najvyššie množstvo hyoscyamínu bolo zaznamenané pri pH 5,8

(83,206 mg/g DW) a skopolamínu pri pH 4,5 až 5,5 (5 – 6 mg/g DW). Pri aplikácii rastových regulátorov v koncentrácii 2 mg/L dochádzalo k zvýšeniu obsahu hyoscyamínu (73,605 mg/g DW), zatiaľ čo v prípade skopolamínu nebol zaznamenaný štatisticky významný rozdiel v porovnaní s kontrolou. Ako doplnkový faktor bol sledovaný aj vplyv antioxidantu kyseliny askorbovej, ktorej prídavok redukoval hnednutie koreňov, avšak súčasne inhiboval biosyntézu oboch sledovaných alkaloidov.

Záver

Kultivačné podmienky významne ovplyvnili rast biomasy ako aj produkciu tropánových alkaloidov v koreňových kultúrach *Datura stramonium* L. Najvyšší nárast biomasy (2,035075 g FW) bol zaznamenaný v MS médiu so sacharózou 60 g/L bez rastových regulátorov, zatiaľ čo najvyšší obsah alkaloidov (61,910 mg/g DW hysocyamínu, 10,259 mg/g DW skopolamínu) v B₅ médiu s koncentráciou sacharózy 30 g/L. Najvyššia produkcia hyoscyamínu bola zaznamenaná pri vyššej koncentrácii sacharózy (60 g/L) a pH 5,8, zatiaľ čo vyššia tvorba skopolamínu bola pozorovaná pri nižšom pH (4,5–5,5) a nižšej koncentrácii sacharózy (10 - 20 g/L).

PodĎakovanie

Financované EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09103-03-V05-00004 (FPPV-03-2025 - Koreňové kultúry *Datura stramonium* L. ako zdroj tropánových alkaloidov)

Literatúra

- [1] Pandey, A.; Ghimire, S.; Dey, R.; Rana, A.; Shetha, R. *Phytochem. Rev.* **2023**, 22, 341 – 368
- [2] Zhao, J.; Davis, C. L.; Verpoorte, R. *Biotechnol. Adv.* **2005**, 23, 283-333
- [3] Mohaddab, M.; El Goumi, Y.; Gallo, M.; Montesano, D.; Zengin, G.; Fakiri, M. *Molecules.* **2022**, 27, 8093
- [4] Ozyigit, I. *Front Plant Sci.* **2023**, 1132555
- [5] Kaňuková, Š.; Mikulášková, S.; Scherrens, J.; Kraic, J. *Plant Cell Tiss. Org. Cult.* **2025**, 163, 1–12.

PREPARATION OF FUNCTIONAL BEER WITH PROBIOTIC PROPERTIES

Lukáš Ferencz, Ján Brunner, Peter Vašík

*Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9,
811 07 Bratislava 1*

xferencz@stuba.sk

Introduction

Research on functional beer with health beneficial properties is a response to the rapid growth of market with non-alcoholic beer. In the recent years, consumption of non-alcoholic beer significantly increased due to popularisation of healthy lifestyle resulting in decline of interest in alcoholic beverage consumption. This trend provides opportunities for innovations in this, still developing, branch of brewing. Enhancing beer with probiotic properties makes the product a perspective alternative to not only traditional beer, but also other probiotic products, such as dairy. These products provide health benefits to the consumer, mainly concerning gastrointestinal tract (GIT). The aim of this work was to perform microbiological characterisation of unconventional yeast *Wickerhamomyces anomalus*, *Kluyveromyces lactis*, *Kluyveromyces marxianus* and *Lachancea thermotolerans*, and to evaluate its potential in use to prepare functional beer.

Methods and materials

β -glucosidase activity was analysed on YPDA media enhanced with 0.1 % (w/v) aesculin and 0.05 % (w/v) ferric citrate. Media were spot inoculated with each strain and incubated for 24 hours. Dark complex formation within the proximity of growth indicated enzymatic activity. Tested yeast strains were evaluated for their tolerance to conditions encountered during beer preparation, storage, and consumption, including variations in pH, temperature, and iso- α bitter acid concentration. Each test was conducted in 10 ml of YPD medium modified accordingly to the examined tolerance. Growth under simulated conditions was determined by OD₆₀₀ measurement. Tested parameters included temperatures 3 °C, 20 °C, and 37 °C; pH 2.5, 3.5, 4.5 at 37 °C; and iso- α acid levels 10, 50, and 100 IBU at 20 °C. Yeast viability was examined after 48 h (37 °C and 100 IBU samples) using methylene blue staining, and after 2 h for pH 2.5 samples simulating gastric conditions. For beer production, 7 °P wort prepared by infusion mashing from 1.5 kg pale ale malt was fermented with tested strains. Primary fermentation occurred at 20 °C for 3 days with 1×10^9 yeast cells used as yeast starter, followed by secondary fermentation for 10 days with temperature continually lowering from 20 °C to 3 °C. Final beers were analysed using Anton Paar density meter for alcohol content and real degree of fermentation (RDF), HPLC-RID-DAD for non-volatile compounds, and GC-MS for volatile organic compounds. Each final product underwent sensorial evaluation.

Results and discussion

Basic requirements that need to be fulfilled in order to consider beer as functional include keeping the content of alcohol below 1.2 % vol., and maintaining the amount of colony forming units (CFU) in the final product at the minimum of 1×10^6 CFU/ml or 1×10^9 CFU in the product as a whole, while the microorganism has to be able to survive in the conditions of the GIT in order to have probiotic effects on the host organism [1,2]. β -glucosidase activity was observed in *W. anomalus*, *K. lactis* and

K. marxianus which means we could expect flavour-rich beer prepared with these strains [3]. With respect to the tolerance of tested strains to conditions of production, storage and consumption of beer, all tested strains showed to be suitable for production of probiotic beer. Satisfactory amounts of CFU were maintained under every tested condition and in the final product (over 1×10^9 CFU in the whole product). Despite satisfactory amount of CFUs in the final product prepared with *K. marxianus*, only 10 % of the total cell number were viable, which might be problematic for long-term storage of this product. Regarding alcohol content, only beer prepared with *L. thermotolerans* exceeded the limit of 1.2 % vol. (1.35 ± 0.12 % (v/v)). HPLC analysis of final products revealed that *L. thermotolerans* was the only strain to ferment maltose in addition to glucose. This is in accordance with higher alcohol content in this product as well as its RDF (38.7 ± 3.1 %), which was the highest in comparison to final products prepared with other strains as RDF of any of these products did not exceed 10 %. Disability of *W. anomalus*, *K. lactis* and *K. marxianus* to ferment maltose in beer is desirable as low alcohol content can be expected in beer produced with these strains [3]. Sensorial evaluation of final products showed that beer prepared with *W. anomalus*, *K. lactis* and *K. marxianus* were insufficiently carbonated and had wort-like, sweet taste. This problem, however, could be eliminated with artificial carbonation and enhancing the flavour with fruit-flavoured additives or dry hopping. Beer prepared with *L. thermotolerans* showed the best organoleptic properties as it was well carbonated and contained the broadest variety of aromas. This was supported by GC analysis, which identified the widest spectrum of aromatic compounds in beer prepared with this strain. Compounds such as phenylethyl acetate, 3-methyl-1-butanol or 4-vinylguaiacol were identified. While phenylethyl acetate is responsible for aromas reminiscent of the scent of roses, 3-methyl-1-butanol has alcohol and banana-like aroma. 4-vinylguaiacol is responsible for spicy, clove-like or phenolic aromas and can be considered as both positive and negative, depending on the desired type of prepared beer [4].

Conclusion

Microbiological characterisation of tested yeast strains suggests that they are all suitable for preparation of probiotic beer. Beer prepared with the use of yeast *W. anomalus*, *K. lactis* and *K. marxianus* fulfills all requirements for functional beer which means these strains can be considered as suitable for preparation of this type of beer. While beer prepared with the use of *L. thermotolerans* was characterised with the best organoleptic properties, its content of alcohol exceeded the maximum limit allowed for it to be considered as functional. This obstacle, however, can be resolved by ending the fermentation prematurely, reducing the amount of fermentable saccharides in wort or regulation of mashing process.

Literature

- [1] Senkarcinova, B.; Graça Dias, I. A.; Nespor, J.; Branyik, T. *LWT* **2019**, *100*, 362–367.
- [2] Chan, M. Z. A.; Toh, M.; Liu, S.-Q. Chapter 10 - Beer With Probiotics and Prebiotics. In *Probiotics and Prebiotics in Foods*; Gomes da Cruz, A., Ranadheera, C. S., Nazzaro, F., Mortazavian, A., Eds.; Academic Press, **2021**; pp 179–199.
- [3] Basařová, G.; Ševel, J.; Basař, P.; Basařová, P.; Brož, A. Pivovarství teorie a praxe výroby piva. Havlíček Brain Team **2021**. Praha. ISBN 978-80-87109-71-7.
- [4] Moreira, M. T. G.; Pereira, P. R.; Aquino, A.; Conte-Junior, C. A.; Paschoalin, V. M. F. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23* (22), 14147.

APLIKÁCIA NESACHAROMYCÉTNÝCH DRUHOV KVASINIEK V PIVOVARNÍCTVE PRE VYLEPŠENIE AROMATICKÉHO PROFILU PIVA

Maryna Krupenia, Ján Brunner, Peter Vašítk

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

xkrupenia@stuba.sk

Úvod

V posledných rokoch narastá záujem o využitie nesacharomycétnych druhov kvasiniek vďaka ich jedinečným enzymatickým vlastnostiam, schopnosti tvoriť metabolity priaznivo ovplyvňujúce aromatický profil piva a jednoduchej integrácii do výrobného procesu [3]. Nesacharomycétné kvasinky, na rozdiel od tradičných *Saccharomyces cerevisiae*, sa vyznačujú nižšou fermentačnou aktivitou, nižšou toleranciou na etanol a neschopnosťou fermentovať maltózu, čo obmedzuje ich samostatné využitie pri výrobe piva [3]. Ich kombinácia so štandardnými pivovarskými kmeňmi *S. cerevisiae* v procese kofermentácie však umožňuje využiť ich aromatický potenciál pri zachovaní fermentačnej účinnosti. Tento prístup vedie k tvorbe senzoricke atraktívnych, často pív s komplexnejším aromatickým profilom [2]. V rámci tejto práce boli mikrobiologicky charakterizované nesacharomycétné kvasinky vybraných druhov rodu *Cyberlindnera* – *C. americana*, *C. euphorbiae*, *C. misumaiensis*, *C. subsufficiens*, *C. saturnus* a *C. jadinii* – a zároveň bol skúmaný ich potenciál pri výrobe špeciálnych pív prostredníctvom kofermentácie so štandardným pivovarským kmeňom *S. cerevisiae*, pričom hlavným zameraním bol ich vplyv na výsledný aromatický profil produkovaných pív.

Experimentálna časť

Schopnosť skúmaných kmeňov fermentovať glukózu a maltózu, hlavné sacharidy pivovarskej mladiny, bola testovaná v skúmavkách s YD médiom obsahujúcim 0,5 % roztok brómtymolovej modrej ako pH indikátor a Durhamovu plynovku na zachytenie CO₂. Kultivácia prebiehala 7 dní pri 20 °C s každodenným pozorovaním. Zmena farby média a tvorba CO₂ indikovali prebiehajúcu fermentáciu. Rastové vlastnosti kmeňov boli hodnotené na YD médiu pri teplotách 3, 20 a 37 °C a pri koncentráciách etanolu 1, 3 a 6 % obj. meraním zmeny optickej hustoty (OD_{600nm}) po 24 a 48 h a mikroskopickým sledovaním po zafarbení metylénovou modrou. β -glukozidázová aktivita bola stanovená na ESC médiu (0,1 % hm. eskulín, 0,05 % citrónan železitý, 0,8 % kvasničný extrakt, 1,5 % agar) po 24-hodinovej inkubácii pri laboratórnej teplote, pričom aktivita sa hodnotila podľa sfarbenia difúznej zóny okolo kolónií.

Na prípravu pív bola sterilná mladina s pôvodným extraktom 10 % hm. inokulovaná testovanými kvasinkami v koncentrácii 10⁶ buniek/ml a ponechaná na statickú kultiváciu pri 20 °C počas 72 hodín. Po ukončení fermentácie boli odobraté vzorky piva na analýzu, zatiaľ čo zvyšný objem bol následne asepticky inokulovaný pivovarským kmeňom *S. cerevisiae* v koncentrácii 10⁶ buniek/ml pre rozbehnutie kofermentácie, ktorá prebiehala ďalších 72 hodín za nezmenených

podmienok. Analýza prchavých a neprchavých organických zlúčenín fermentovaných a kofermentovaných pív bola realizovaná pomocou plynovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou (GC-MS) a vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (HPLC). Pivá získané kofermentáciou boli následne senzoricky ohodnotené z hľadiska ich chuťového a aromatického profilu.

Výsledky a diskusia

Test skvasovania sacharidov preukázal, že všetky skúmané kmene boli schopné fermentovať glukózu, zatiaľ čo maltózu dokázal fermentovať iba druh *C. euphorbiae*. Ostatné nesacharomycétne kmene neprejavili schopnosť využívať maltózu ako zdroj uhlíka, čo potvrdzuje ich vhodnosť pre kofermentáciu so štandardným pivovarským kmeňom *S. cerevisiae*, ktorý zabezpečuje dokvasenie reziduálnych sacharidov [1]. Najintenzívnejší rast väčšiny kmeňov bol pozorovaný pri teplote 20 °C, zatiaľ čo pri 3 °C bol rast minimálny a pri 37 °C sa prejavila zvýšená citlivosť kvasiniek na teplotný stres. Rast bol inhibovaný pri koncentrácii etanolu 6 % obj., pričom pri nižších koncentráciách kvasinky vykazovali schopnosť prežívať a rásť [1]. Skúmané nesacharomycétne kmene rodu *Cyberlindnera* prejavili β -glukozidázovú aktivitu, zatiaľ čo kmeň *S. cerevisiae* ju nevykazoval. Pozitívna β -glukozidázová aktivita naznačuje schopnosť týchto kvasiniek uvoľňovať počas fermentácie monoterpénové alkoholy, ktoré prispievajú k zvýšenej komplexnosti aromatického profilu piva [4].

HPLC analýza neprchavých organických zlúčenín pív potvrdila nízku fermentačnú kapacitu kmeňov rodu *Cyberlindnera* (max. 0,92 % obj. etanolu) a výsledky testu skvasovania sacharidov [1]. GC-MS analýza prchavých zložiek odhalila, že pivá pripravené kofermentáciou kvasiniek rodu *Cyberlindnera* so *S. cerevisiae* obsahovali zvýšenú rozmanitosť esterov a vyšších alkoholov, najmä 2-fenyletylacetátu, 3-metylbutylacetátu a izoamylalkoholu, ktoré prispievajú k ovocným a sladkastým tónom výsledného piva. Senzorická analýza potvrdila súlad s výsledkami GC-MS analýzy prchavých organických zlúčenín [3]. Najlepšie hodnotené boli pivá pripravené kofermentáciou s kmeňmi *C. americana*, *C. euphorbiae* a *C. jadinii* v kombinácii so *S. cerevisiae*, ktoré sa vyznačovali čokoládovými, karamelovými a ovocnými tónmi v aromatickom a chuťovom profile.

Záver

Kofermentácia s nesacharomycétnymi kvasinkami rodu *Cyberlindnera* pozitívne ovplyvňuje senzorický profil výsledného piva. Ich využitie v pivovarskej praxi, najmä v spojení s tradičnými kmeňmi, predstavuje sľubný nástroj pre vývoj nových štýlov pív s výraznejšou arómou a komplexnejšou chuťou.

Literatúra

- [1] Bellut, K.; Michel, M.; Zarnkow, M.; Hutzler, M.; Jacob, F.; Atzler, J. J.; Hoehnel, A.; Lynch, K. M.; Arendt, E. K.. Screening and Application of *Cyberlindnera* Yeasts to Produce a Fruity, Non-Alcoholic Beer. *Fermentation*, **2019**, 5(4), 103.
- [2] Tan, M.; Caro, Y.; Shum-Cheong-Sing, A.; Petit, T. Evaluation of mixed-fermentation of *Saccharomyces cerevisiae* with *Saprochaete suaveolens* to produce natural fruity beer from industrial wort, *Food Chemistry*, **2021**, 340, 128804.
- [3] Vašítk, P.; Rosenbergová, Z.; Furdíková, K.; Klemková, T.; Šišmiš, M.; & Šmogrovičová, D. Potential of non-*Saccharomyces* yeast to produce non-alcoholic beer. *FEMS Yeast Research*, **2022**, 22(1).

[4] Zhang, P.; Zhang, R.; Sirisena, S.; Gan, R.; Fang, Z. Beta-glucosidase activity of wine yeasts and its impacts on wine volatiles and phenolics: A mini-review. *Food Microbiology*, **2021**, 100, 103859.

PRODUKCIA BIOMASY KVASINIEK KULTIVÁCIOU S VYSOKOU HUSTOTOU BUNIEK V BIOREAKTORE PRE VÝROBU MEDOVINY

Štefan Franček, Blažena Drábová

*Ústav biotechnológie, Fakulta biotechnológie a potravinárstva, SPU, Tr. A. Hlinku 2,
949 01 Nitra*

xfrancek@stuba.sk

Úvod

Medovina je tradičný alkoholický nápoj, avšak vo výrobe sa stretáva s rôznymi komplikáciami ako oneskorený začiatok kvasenia, predčasné ukončenie fermentácie, tvorba nežiaducich senzorických vlastností alebo nehomogenita výrobkov medzi šaržami [2].

Predkladaná štúdia si kladie za cieľ navrhnúť optimalizované postupy predkultivácie vínneho kmeňa kvasiniek – zloženie média, zdroj uhlíka a dusíka, prítomnosť kyslíka, teplotu, premiešavanie, pH a iné, za účelom získania maximálnej výťažnosti biomasy použiteľnej pre fermentačný proces výroby medoviny v bioreaktore.

Experimentálna časť

Cieľom praktickej časti výskumu bolo zostrojenie rastových charakteristík kvasiniek *Saccharomyces cerevisiae* Lalvin K1™ V1116. Testovanými živnými pôdami bolo YPD médium a vodný roztok medu s koncentráciou 370 g.dm⁻³. Medový roztok (pH 3,7) bol obohatený o 0,2 g.dm⁻³ živnej soli pre kvasinky, ktorá obsahovala fosforečnan amónny a vitamín B. Kultivácia prebiehala submerzne v 1000 ml bankách s guľatým dnom s objemom živnej pôdy 100 ml, pri teplote 30 °C, aeróbne a s premiešavaním pri 280 ot.min.⁻¹ na trepačke.

Počas 80 hodín kultivácie sme realizovali odbery v štvorhodinových intervaloch. Priebeh nárastu biomasy sme monitorovali turbidimetrickou (OD_{600nm}) a gravimetrickou metódou po odstredení kvasiniek z média. Z jednotlivých odberov sme pripravili natívne preparáty pre porovnanie fyziológie buniek kvasiniek v jednotlivých fázach rastovej krivky.

Výsledky a diskusia

Kultiváciou kvasiniek v YPD médiu sme zaznamenali schopnosť rýchlej adaptácie na médium s vrcholom exponenciálnej fázy v 16. hodine kultivácie. Od 32. do 80. hodiny kultivácie bola sledovaná stacionárna fáza kvasiniek.

V prípade kultivácie kvasiniek v medovom roztoku sme zaznamenali dlhšiu lag fázu v trvaní 8 hodín. Nárast biomasy bol najintenzívnejší medzi 8. a 20. hodinou kultivácie. Po zostavení rastových charakteristík sme zároveň pozorovali viacvrcholový rast kvasiniek, čo mohlo byť spôsobené vyčerpaním primárneho zdroja uhlíka a prechodu na iný zdroj uhlíka (jav diauxie).

Výťažnosť sušiny kvasničnej biomasy kmeňa K1™ V1116 pri kultivácii v medovom roztoku dosiahla po 48 hodinách kultivácie 1,015 g.dm⁻³. Výťažnosť biomasy bola mierne nižšia oproti kontrolnej vzorke v porovnanej štúdii [1], no po porovnaní s optimalizovaným medovým roztokom bola nižšia až o 1,392 g.dm⁻³.

Vysoká výťažnosť sušiny kvasničnej biomasy v štúdii bola zabezpečená optimalizáciou média v porovnanej štúdii [1] prídavkom vínaru draselného 5 g.dm⁻³, kyseliny jablčnej 3 g.dm⁻³ a hydrogénfosforečnanu diamónneho 1 g.dm⁻³.

V inom experimente bola najvyššia výťažnosť sušiny biomasy dosiahnutá pri úprave medového roztoku na pH 3,7 kyselinou jablčnou a vínanom draselným a s obsahom kvasinkami asimilovateľného dusíka na $267 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ pomocou hydrogénfosforečnanu diamónneho [3]. Následný čas fermentácie medoviny pri objeme vzorky 250 ml sa takouto úpravou znížil na 96 hodín z 240 hodín pri kontrolnej vzorke.

Záver

Z výsledkov nášho experimentu a z porovnania iných štúdií môžeme konštatovať, že jednoduché medové médium môže byť použité pre kultiváciu kvasiniek, avšak dôsledná optimalizácia živín v medovom roztoku by mohla výrazne zvýšiť výťažnosť biomasy a skrátiť následný proces fermentácie.

Optimalizovať medový roztok je možné najmä zabezpečením dostatočného a kvalitného zdroja asimilovateľného dusíka a úpravou a monitorovaním pH. Vhodne pripravená inokulačná dávka zároveň zabezpečuje rýchly nástup exponenciálnej fázy rastu kvasiniek, čím sa skracuje celkový čas fermentácie a zlepšuje sa kontrola nad celkovým procesom výroby.

Literatúra

- [1] Mendes-Ferreira, A.; Cosme, F.; Barbosa, C.; Falco, C.; Inês, A.; Mendes-Faia, A. Optimization of honey-must preparation and alcoholic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae* for mead production. *International Journal of Food Microbiology*. **2010**, 144 (1), 193-198.
- [2] Pereira, A. P.; Mendes-Ferreira, A.; Oliveira, L. M.; Estevinho, L. M.; Mendes-Faia, A. High-cell-density cultivation of *Saccharomyces cerevisiae* for the optimisation of mead production. *Food Microbiology*. **2013**, 33 (1), 114-123.
- [3] Pereira, A. P.; Mendes-Ferreira, A.; Oliveira, L. M.; Estevinho, L. M.; Mendes-Faia, A. Mead production: effect of nitrogen supplementation on growth, fermentation profile and aroma formation by yeast in mead fermentation. *Journal of the Institute of Brewing*. **2015**, 121 (1), 122-128.

EXPRESSION OF LYSOPHOSPHATIDIC ACID ACYLTRANSFERASE FOR THE PRODUCTION OF ACETYLATED DIACYLGLYCEROLS IN *YARROWIA LIPOLYTICA*

Marharyta Lopa, Veronika Hambalko, Peter Gajdoš

*Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9,
811 07 Bratislava 1*

xlopa@stuba.sk

Introduction

Acetylated diacylglycerols (acDAGs) form a special group of storage lipids with industrial and biomedical applications. Due to their lower viscosity, calorific value, and melting point, these lipids have advantages in food, cosmetics, and biofuels industries. As acDAGs are rarely found in nature, their microbial biosynthesis represents a promising alternative for their production. For this purpose, the plant gene *LdLPAAT* from *Limnanthes douglasii*, encoding a lysophosphatidic acid acyltransferase, was inserted into a recombinant strain of *Yarrowia lipolytica* expressing the gene *EeDAcT*, encoding the plant enzyme diacylglycerol acetyltransferase, which is crucial for the synthesis of acetylated diacylglycerols [1]. *Y. lipolytica* has exceptional oleaginous properties and, with some engineering modifications, can achieve a lipid content up to 90% of dry cell weight [2], [3]. Although genetic engineering tools for *Y. lipolytica* have advanced, DNA repair in this yeast still predominantly occurs via nonhomologous end joining (NHEJ) [4].

Experimental part

The initial aim of the study was to prepare insertion cassettes containing the *LdLPAAT* gene, which is naturally expressed in the *L. douglasii* plant. The *Escherichia coli* strains were used in this study for the storage and amplification of plasmid DNA (pDNA). After isolation, pDNA was purified and cleaved by the restriction enzyme NotI. As a parental strain for novel recombinant strains was chosen YL25 (*MATA leu2-270 ura3-302 xpr2-322, pTEF-EeDAcT-URA3ex*), which encodes the EeDAcT enzyme.

Transformation of expression cassettes into the selected auxotrophic strain YL25 was performed using a chemical method in the presence of polyethylene glycol, applying heat shock, and, subsequently, the suspension with transformants was spread onto three Petri dishes containing the appropriate selective medium. Then, both genetic screenings, using PCR and metabolic screening, were performed by culturing transformants to check for the presence of the gene of interest.

For verification of the production characteristics of the constructed strains, we conducted a scale-up cultivation in three biological replicates. The YL33 strain (*MATA leu2-270 ura3-302 xpr2-322, pTEF-EeDAcT-URA3ex, LEU2*) was used as a control strain. Yeast inoculum was prepared by cultivating in a liquid YPD medium for 24 hours at 28 °C and 130 rpm. Cultivations for production experiments were conducted using modified MedA+ medium, providing nitrogen-limited conditions. The cultivation was carried out for 72 hours at 28 °C and 130 rpm.

Then, chromatographic techniques were applied, total fatty acid profiles were analysed, and densitometric quantification was performed.

Results and discussion

The successful integration of the *LdLPAAT* gene into the genome of YL25 strain demonstrates that the NHEJ-based transformation method, supported by *zeta* sequences, can efficiently generate stable recombinant strains.

Following the transformation, genetic verification confirmed the successful integration of the *LdLPAAT* gene, while metabolic screening identified differences in lipid production among the 13 transformants. Most strains showed similar glucose utilization and biomass growth to the control strain, but the N strain exhibited the highest total fatty acid yield, with oleic acid as the dominant component, indicating its potential for enhanced lipid biosynthesis. TLC analysis revealed distinct lipid profiles among transformants, with N and Y strains showing the highest acDAG accumulation, while TAGs remained the dominant lipid fraction. PCR verification confirmed successful integration of the *LdLPAAT* gene in several transformants, and based on combined metabolic and genetic data, strains F (YL174), M (YL175), and N (YL176) were selected for scale-up cultivation.

The selected transformants were cultivated under identical conditions to assess lipid production, with YL33 showing the highest biomass growth, consistent with its higher glucose consumption. Fatty acid profiling revealed that all strains primarily produced C16 and C18 fatty acids, with transformants showing slightly increased levels of oleic and stearic acids, suggesting an influence of the inserted *LdLPAAT* gene on lipid metabolism. However, while TAG accumulation increased compared to the control, acDAG yields remained unchanged, indicating that constitutive expression of *LdLPAAT* under the *TEF1* promoter may not be optimal for enhancing acDAG synthesis.

Conclusion

The results showed that the insertion of *LdLPAAT* was performed successfully into the genomes of YL174, YL175 and YL176 strains. However, it did not contribute to a higher accumulation of acetylated diacylglycerols. In contrast, the transformants produced higher yields of triacylglycerols.

Acknowledgement

The work was supported by grant APVV-17-0262 from the Slovak Research and Development Agency, Slovak Republic.

Literature

- [1] Körbes, A. P.; Kulcheski, F. R.; Margis, R.; Margis-Pinheiro, M.; Turchetto-Zolet, A. C. Molecular evolution of the lysophosphatidic acid acyltransferase (LPAAT) gene family. *Mol. Phylogenet. Evol.* **2016**, 96, 55–69.
- [2] Blazcek, J.; Hill, A.; Liu, L.; Knight, R.; Miller, J.; Pan, A.; Otoupal, P.; Alper, H. S. Harnessing *Yarrowia lipolytica* lipogenesis to create a platform for lipid and biofuel production. *Nat. Commun.* **2014**, 5(1), 3131.
- [3] Quarterman, J.; Slininger, P. J.; Kurtzman, C. P.; Thompson, S. R.; Dien, B. S. A survey of yeast from the *Yarrowia* clade for lipid production in dilute acid pretreated lignocellulosic biomass hydrolysate. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2017**, 101(8), 3319–3334.
- [4] Park, Y. K.; Ledesma-Amaro, R. What makes *Yarrowia lipolytica* well suited for industry? *Trends Biotechnol.* **2023**, 41(2), 242–254.

OPTIMALIZÁCIA PODMIENOK LABORATÓRNEJ A POLOPREVÁDZKOVEJ PRÍPRAVY CYKLODEXTRÍN GLYKOZYLTRANSFERÁZY

Lukáš Imrich Major, Vladimír Štefuca

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

xmajor@stuba.sk

Úvod

Cieľom našej práce bol vývoj metódy produkcie enzýmu – cyklodextrín glykozyltransferázy z *Niallia circulans* (tiež známy ako *Bacillus circulans*) a zavedenie laboratórnych metód potrebných pre ďalší výskum.

Cyklodextrín glykozyltransferáza (CGTáza, EC 2.4.1.19) je enzým patriaci medzi α -amylázy. Táto transferáza má schopnosť účinne katalyzovať štiepenie glykozidových väzieb prítomných medzi dvoma sacharidmi, ako aj medzi nesacharidovou časťou a sacharidickým zvyškom. Zvláštnou vlastnosťou CGTázy je ich schopnosť katalyzovať transglykozylačné reakcie, pri ktorých dochádza k premene škrobu a iných 1,4-viazaných α -glukánov na neredukujúce oligosacharidy, nazývané cyklodextríny. Pre mikroorganizmy, ktoré natívne produkujú CGTázy, sú tieto enzýmy kritickou súčasťou ich metabolizmu. Primárnym využitím CGTáz týmito mikroorganizmami je účinné štiepenie komplexných polysacharidov, napríklad škrobu. CGTázy sú natívnym mikroorganizmom vylučované do mimobunkového prostredia, kde štiepia polysacharidy na cyklodextríny. Tieto cyklodextríny sú do bunky transportované špecifickými prenášačmi. Cyklodextrinázy v bunke hydrolyzujú cyklodextríny, ktoré môže bunka využívať ako zdroj uhlíka [1].

Experimentálna časť

V experimentálnej časti sme sa zamerali na vypracovanie spektrofotometrického stanovenia β -cyklodextrínu, optimalizáciu produkčných podmienok, izoláciu CGTázy z buniek, testovanie cyklizačnej aktivity CGTázy, odskúšanie produkcie biomasy v laboratórnom bioreaktore a čiastočnú purifikáciu CGTázy.

Koncentrácie β -cyklodextrínu sme stanovovali modifikovanou fenolftaleínovou spektrofotometrickou metódou [2]. Vzorka reakčnej zmesi bola na zastavenie reakcie zmiešaná s 1 M HCl v objemovom pomere 1:1 a odstredená, supernatant sa použil na spektrofotometrické stanovenie pri 550 nm. Metóda bola kalibrovaná na štandardné roztoky β -cyklodextrínu.

Ako produkčný mikroorganizmus sme používali rekombinantný kmeň *E. coli* BL21 (DE3) dodaný spoločnosťou Enantis, s.r.o. (Brno, Česká republika) nesúci plazmid pET28b s génom pre CGTázu z *Niallia circulans* s histidínovou kotvou. Experimentálne sme študovali vplyv koncentrácie induktora (IPTG), koncentrácie produkčného média a teploty na syntézu CGTázy.

CGTáza bola zo suspenzie buniek produkčného mikroorganizmu izolovaná pomocou tlakového bunkového disruptora. Výsledný homogenát sa zbavil tuhých podielov odstredením. Takto pripravený hrubý enzýmový preparát (HEP) sme použili pri testoch aktivity enzýmu. Na meranie aktivity CGTázy sme ako substrát použili 5% (w/v) roztok maltodextrínu s DE 5 – 7.

Na čiastočnú purifikáciu CGTázy sme použili niklom (Ni^{2+}) aktivovaný nosič Seplife Chelex 7350 (Sunresin, Čína) v kolónke s objemom 1 mL.

Výsledky a diskusia

V prvom kultivačnom experimente sme sa po predbežných experimentoch, rozhodli pre nižšiu teplotu kultivácie v produkčnej fáze (20 °C). Tiež sme okrem štandardnej koncentrácie LB média a induktora rozhodli sledovať aktivitu HEP pri nižších koncentráciách (66% LB oproti štandardným podmienkam a 0,1 mM IPTG). Najvyššia celková aktivita CGTázy bola dosiahnutá pri štandardných koncentráciách LB média a IPTG. Aktivita HEP z kultivácie s nižšou koncentráciou LB média bola približne o 55 % nižšia a aktivita HEP z kultivácie s nižšou koncentráciou IPTG bola porovnateľná so štandardnými podmienkami.

V druhom kultivačnom experimente sme sledovali vplyv teploty v produkčnej fáze na aktivitu HEP. Konkrétne sme sledovali teploty 25, 20 a 15 °C. Najvyššia aktivita a špecifická aktivita HEP bola pri 15 °C. Aktivita HEP pri 25 a 20 °C boli oproti aktivite HEP pri 15 °C približne 1,5 % a 70 %-né. Špecifické aktivity HEP pri 25 a 20 °C boli približne 1 % a 45 %-né. Priaznivý účinok teploty si vysvetľujeme možnosťou, že pri nižšej teplote dochádza k pomalšej expresii, vďaka čomu sa produkujú vo väčšej miere správne poskladané molekuly enzýmu.

V rámci zvyšovania objemu produkcie CGTázy sme odskúšali aj kultiváciu v bioreaktore s celkovým objemom produkčného média 2 L. Aktivita HEP z bioreaktora bola oproti HEP z kultivácie na trepačke pri rovnakej teplote po indukcii približne dvojnásobná. Ide o čiastočne očakávaný výsledok, nakoľko kultivácia v bioreaktore prebieha v podmienkach, ktoré sú priaznivejšie z hľadiska prevzdušňovania.

Po čiastočnej purifikácii aktivita CGTázy vzrástla približne o 16 % v porovnaní s aktivitou HEP. Toto mohlo byť spôsobené odstránením inhibítorov, ktoré sa nachádzali v HEP, čo však bude potrebné overiť v ďalšom experimentálnom štúdiu. Faktor prečistenia purifikovanej frakcie bol 16. Kapacita nami pripraveného nosiča bola 32,67 mg CGTázy na gram nosiča.

Záver

Nami zistené optimálne podmienky produkcie CGTázy z *Niallia circulans* pomocou rekombinantnej *E. coli* BL21 (DE3) boli: očkovanie LB média 1% inokulom, inkubácia pri 37 °C a 115 ot./min, prídavok induktora, produkčná fáza 24 h pri teplote 15 °C, koncentrácia induktora 0,5 mM. Purifikačný faktor bol 16 a kapacita nosiča Seplife Chelex 7350 bola 32,67 mg CGTázy na gram nosiča.

Pod'akovanie: Tento príspevok vznikol s podporou projektu APVV-22-0161

Literatúra

- [1] Rabadiya, K.; Pardhi, D.; Thaker, K.; Patoliya, J.; Rajput, K.; Joshi, R. A Review on Recent Upgradation and Strategies to Enhance Cyclodextrin Glucanotransferase Properties for Its Applications. *International Journal of Biological Macromolecules* **2024**, 259, 129315.
- [2] Mäkelä, M.; Korpela, T.; Laakso, S. Colorimetric Determination of β -Cyclodextrin: Two Assay Modifications Based on Molecular Complexation of Phenolphthalein. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* **1987**, 14, 85–92.

ENZÝMY DEGRADUJÚCE LIGNÍN-SACHARIDOVÉ KOMPLEXY

Marek Poliačik, Kristína Kántorová

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

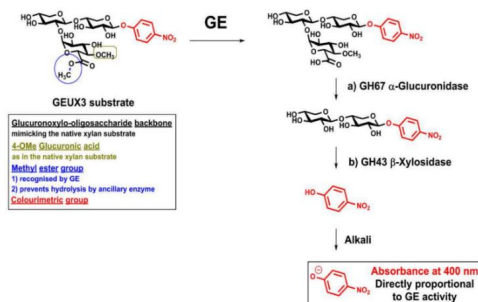
mapoliacik@gmail.com

Úvod

Glukuronoylesterázy (GE) sú mikrobiálne enzýmy schopné rozkladať esterové väzby medzi lignínom a polysacharidmi v rastlinných bunkových stenách, čo je kľúčové pre efektívny rozklad ligno-sacharidovej biomasy. Lignín ako aromatický polymér tvorí pevný a odolný základ bunkovej steny a jeho štruktúra je komplexná s rôznymi väzbami. Produkcia a aplikácia GE sa považuje za perspektívnu najmä v oblasti biopalív a výroby obnoviteľných surovín [1-3].

Experimentálna časť

Experimentálna časť práce bola zameraná na produkciu GE v expresnom systéme kvasinky *Pichia pastoris* KM71H. S cieľom zabezpečiť čo najefektívnejšiu produkciu rekombinantného enzýmu boli optimalizované kultivačné parametre, medzi ktoré patrilo experimentovanie s rôznymi koncentraciami metanolu, prídavok stopových prvkov a typ média vhodného pre rast a expresiu. Produkčný proces bol detailne monitorovaný pomocou niekoľkých analytických metód. Produkcia GE bola charakterizovaná meraním optickej hustoty kultúr, stanovením koncentrácie proteínov Bradfordovou metódou, sledovaním spotreby metanolu a glycerolu pomocou HPLC a potvrdením prítomnosti cieľového proteínu elektroforézou SDS-PAGE a farbením striebrom. Enzymatická aktivita GE bola meraná pomocou špecifických testov na substráte (GEUX3, Megazyme) (Obr. 1), pričom bol spektrofotometricky zaznamenávaný vznik para-nitrofenolu pri vlnovej dĺžke 400 nm. Ďalej boli skúmané rôzne podmienky dlhodobého skladovania proteínu pri rôznych teplotách a prídavku stabilizátorov, ako je glycerol, s cieľom identifikovať optimálne podmienky pre zachovanie aktivity. Na záver bola rekombinantná GE purifikovaná použitím rýchlo-proteínovej kvapalinovej chromatografie (FPLC).



Obr. 1 GEUX3 kit, reakcia katalyzovaná GE (<https://deltagen.com.au>) [4]

Výsledky a diskusia

Prácou sa podarilo dosiahnuť zvýšenú expresiu rekombinantnej GE pomocou optimalizovaného kultivačného protokolu. Na SDS-PAGE sa potvrdila prítomnosť enzýmu o veľkosti 46 kDa. Ďalej bolo zistené, že dlhodobá stabilita enzýmu je výrazne ovplyvnená podmienkami skladovania, s najlepšou dlhodobou stabilitou pri mrazení na -80 °C s glycerolom a pre krátkodobé skladovanie 4 °C bez prídavku stabilizátora. Teplotné optimum aktivity bolo určené približne na 35 °C, pričom aktivita enzýmu klesá pri teplotách mimo tohto rozsahu. Dodatočne bol enzým purifikovaný pomocou FPLC. Tieto výsledky potvrdzujú úspešnú optimalizáciu produkcie, exprese a skladovania rekombinantného enzýmu GE, čo prispieva k zlepšeniu jej potenciálneho použitia v priemyselných biotechnologických aplikáciách.

Záver

Práca sa venuje optimalizácii exprese rekombinantnej glukuronylesterázy v *Pichia pastoris*, stanoveniu jej teplotného optima a podmienok pre dlhodobé skladovanie. Cieľ práce bol splnený a použité metódy vykazovali spoľahlivé výsledky. Výsledné informácie sú dôležité pre budúce využitie enzýmu v biotechnologických aplikáciách zameraných na spracovanie lignocelulózovej biomasy, s potenciálom priemyselnej aplikácie.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-22-0207.

Literatúra

- [1] Rytioja, J.; Hildén, K.; Yuzon, J.; Hatakka, A.; De Vries, R. P.; Mäkelä, M. R. Plant-Polysaccharide-Degrading Enzymes from Basidiomycetes. *Microbiol Mol Biol Rev* **2014**, *78* (4), 614–649. <https://doi.org/10.1128/MMBR.00035-14>.
- [2] Dilokpimol, A.; Mäkelä, M. R.; Cerullo, G.; Zhou, M.; Varriale, S.; Gidijala, L.; Brás, J. L. A.; Jütten, P.; Piechot, A.; Verhaert, R.; Faraco, V.; Hilden, K. S.; De Vries, R. P. Fungal Glucuronoyl Esterases: Genome Mining Based Enzyme Discovery and Biochemical Characterization. *New Biotechnology* **2018**, *40*, 282–287. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2017.10.003>.
- [3] Yuan, Y.; Jiang, B.; Chen, H.; Wu, W.; Wu, S.; Jin, Y.; Xiao, H. Recent Advances in Understanding the Effects of Lignin Structural Characteristics on Enzymatic Hydrolysis. *Biotechnol Biofuels* **2021**, *14* (1), 205. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-02054-1>.
- [4] K-GEUX3_DATA.Pdf. https://deltagen.com.au/wp-content/uploads/2020/09/K-GEUX3_DATA.pdf (accessed 2025-10-24).

BIOTECHNOLOGICAL PRODUCTION OF L-ASPARAGINASE FROM ENDOPHYTIC BACTERIA OF *ZINGIBER OFFICINALE*

Harish Saravanakumar Shanthi*, Dr. Iwin C Varkey

Department of Biotechnology, School of Biological Sciences, CMS College of Science and Commerce, Coimbatore, Tamil Nadu, India.

xsaravanakumars@stuba.sk

Introduction

Microorganisms play a vital role in Biotechnology, particularly in enzyme production for industrial and medical applications. Bacterial species such as *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas* species are known producers of enzymes such as proteases, amylases and L-asparaginase. Among these enzymes, L-asparaginase is notable for its dual application: treating acute lymphoblastic leukemia (ALL) by depleting asparagine and reducing acrylamide formation in processed foods. Advances in Industrial Biotechnology and recombinant DNA technology have enhanced enzyme yield and stability, making microbial enzymes a cost-effective solution. It also explores recent trends in technology to address global industrial and medical needs.

Experimental Part

Bacterial cultures were isolated from surface-sterilized rhizomes of field-grown *Zingiber officinale* (ginger). Isolation was performed using modified M9 agar medium inoculated with sterilized rhizome buds and incubated at 40°C for 24 hours. Bacterial isolates were screened for L-asparaginase production using modified M9 medium supplemented with phenol red indicator. A pink-red colour change indicated positive enzyme activity. Submerged fermentation was carried out in modified M9 production media using 1.5% inoculum, incubated at 37°C for 24 hours in a shaker. Samples were collected every 24 hours for six days, centrifuged at 10,000 rpm for 10 minutes and the supernatant was used as crude enzyme.

Quantitative enzyme activity was measured using the Nesslerization method and protein concentration was determined by the Lowry method using BSA as standard. Isolates with maximum activity were selected for further analysis. Morphological and biochemical characterization of the isolate was carried out. Optimization studies were conducted to enhance enzyme production by varying environmental parameters (temperature, pH, shaking and static conditions) and media components (carbon and nitrogen sources). Enzyme activity and protein concentration were evaluated under optimized conditions. Partial purification was done using acetone precipitation and purity was assessed by SDS-PAGE. Kinetic parameters (K_m and V_{max}) were determined using the Michaelis-Menten equation.

Results and Discussion

Endophytic bacteria were isolated from the bud of *Zingiber officinale*, with four distinct species obtained through plating techniques [1]. Qualitative screening on modified M9 agar identified two L-asparaginase-producing isolates (X1 and X4). Isolate X4 showed peak enzyme activity on days 1 and 2, while X1 peaked on days 3 and 4. Hence, X4 was selected for further studies due to its early-phase production and scalability potential. Biochemical characterization identified X4 as *Bacillus sp.* The

result from this study aligns with existing data that suggest *Bacillus* sp., *Escherichia coli*, and *Erwinia carotovora*, as efficient L asparaginase producers [2].

Optimisation studies revealed maximum enzyme production at pH 6.0, 40°C, under shaking conditions (200 rpm), with sucrose and peptone as optimal carbon and nitrogen sources. These findings support the optimal activity of L-asparaginase enzyme has neutral to slightly acidic pH and moderate temperature [3]. Due to the catabolic repression of glucose, sucrose is used as a carbon source to enhance the enzyme production [4]. Enzyme activity increased by 16.7% in the optimized media. Partial purification via acetone precipitation improved enzyme purity, with 65–75% yield recovery confirmed by SDS-PAGE. Kinetic analysis showed Michaelis-Menten behaviour with a V_{\max} of 590.33 IU/mL and K_m of 15%, supporting the enzyme's efficiency under optimized conditions. These findings align with previous studies highlighting *Bacillus* spp. as effective L-asparaginase producers and confirm the potential of endophytic bacteria from ginger as alternative microbial sources for industrial and therapeutic enzyme production [5].

Conclusion

This study identified a novel L-asparaginase-producing bacterial strain from *Zingiber officinale*, showcasing the potential of endophytic bacteria as efficient enzyme sources. Optimization of culture conditions significantly enhanced the enzyme yield. Partial purification via acetone precipitation improved enzyme stability and concentration. Kinetic analysis revealed high substrate affinity and catalytic efficiency, indicating strong industrial and medical potential. Beyond its therapeutic use in leukemia, the enzyme also showed promise in reducing acrylamide in food, broadening its applications.

References

- [1]. Gulati, R.; Saxena, R. K.; Gupta, R. A rapid plate assay for screening l -asparaginase producing micro-organisms. *Letters in Applied Microbiology* **1997**, *24* (1), 23–26.
- [2]. El-Naggar, N. E.-A.; Moawad, H.; El-Shweihy, N. M.; El-Ewasy, S. M. Optimization of culture conditions for production of the Anti-Leukemic glutaminase free L-Asparaginase by newly Isolated *Streptomyces olivaceus* NEAE-119 using response surface methodology. *BioMed Research International* **2015**, *2015*, 1–17.
- [3]. Mukherjee, J.; Joeris, K.; Riechel, P.; Scheper, T. A simple method for the isolation and purification of l-asparaginase from *Enterobacter aerogenes*. *Folia Microbiologica* **1999**, *44* (1), 15–18.
- [4]. Prakasham, R. S.; Rao, Ch. S.; Rao, R. S.; Lakshmi, G. S.; Sarma, P. N. l-asparaginase production by isolated *Staphylococcus* sp. - 6A: design of experiment considering interaction effect for process parameter optimization. *Journal of Applied Microbiology* **2006**, *102* (5), 1382–1391.
- [5]. Manna, S.; Sinha, A.; Sadhukhan, R.; Chakrabarty, S. L. Purification, characterization and antitumor activity of l-asparaginase isolated from *Pseudomonas stutzeri* MB-405. *Current Microbiology* **1995**, *30* (5), 291–298.

EXTRACELULÁRNA PRODUKCIA CYKLODEXTRÍN GLUKANOTRANSFERÁZY VO *VIBRIO NATRIEGENS*

Olívia Pásztorová, Eva Struhárňanská, Stanislav Stuchlík

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta,
Ilkovičova 6, 841 04 Bratislava, Slovenská republika

pasztorova7@uniba.sk

Úvod

Cyklodextrín glukanotransferáza (CGTáza) je enzým katalyzujúci premenu lineárnych polysacharidov, nachádzajúcich sa v škrobe, na cyklodextríny. Tieto sacharidové molekuly majú štruktúru s hydrofilným vonkajškom a hydrofóbnou dutinou. Dokážu tvoriť inklúзивné komplexy s rôznymi hydrofóbnymi a organickými látkami, čím zvyšujú ich rozpustnosť a stabilitu [1]. *Vibrio natrie gens* je morská baktéria so sľubnými vlastnosťami pre efektívnejšiu produkciu, hlavne vďaka svojej rýchlej dobe rastu. Cieľom práce bola úspešná produkcia cyklodextrín glukanotransferázy do média pomocou nešpecifickej sekrécie vo *Vibrio natrie gens*.

Experimentálna časť

V našej práci sme použili kmeň *V. natrie gens*, ktorý obsahoval plazmid pRSFDuet s génom pre PBP. Predpokladá sa, že PBP (penicillin binding protein) dokáže vytvárať porty v cytoplazmatickej membráne, čo spôsobuje nešpecifickú sekréciu do média. Elektroporáciou sme transformovali nami pripravené elektrokompetentné bunky *V. natrie gens* plazmidom obsahujúci gén pre CGTázu. Transformanty sme následne roznokulovali na LB3 misky s obsahom antibiotík.

Z narasteneho klonu sme pripravili nočnú kultúru, z ktorej sme preočkovali do troch Erlenmayerových baniek s LB3 médiom. Indukovali sme 1 mM IPTG pri OD = 0,5. Expresia prebiehala 4h pri 37 °C. Každú hodinu sme odoberali vzorky média a buniek. Vzorky média sa zrážali pomocou TCA. Vzorky sme analyzovali na SDS-PAGE elektroforéze.

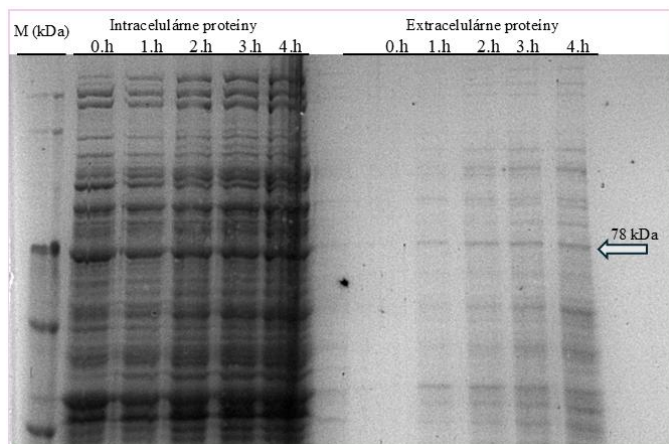
Po ukončení expresie sme kultúru centrifugovali a supernatant následne zrážali síranom amónnym s rôznou koncentráciou (30 % - 70 %). Po zrážaní sme z jednotlivých vzoriek merali aktivitu CGTázy upraveným postupom podľa Kaneko a kol. (1987) [2].

Výsledky a diskusia

Podarilo sa nám úspešne transformovať elektrokompetentné bunky *V. natrie gens*. Jednotlivé klony narástli na miskách s LB3 médiom a antibiotikami chloramfenikolom a kanamycínom, ktoré sme použili na selekciu.

Na géli z SDS-PAGE elektroforézy sme mohli pozorovať zvyšujúcu sa intenzitu viacerých bandov pri vzorkách z média postupom času (Obr. 1). Toto nám potvrdzuje nepretržitú nešpecifickú sekréciu proteínov do média od indukcie.

Aktivita CGTázy bola meraná na základe poklesu absorbancie. Čím viac cyklodextrínov sa nachádza vo vzorke, tým je nameraná hodnota absorbancie nižšia. Testovali sme aktivitu z troch vzoriek s rozličnými koncentraciami síranu amónneho. Najvyššiu aktivitu sme pozorovali pri vzorke zo zrážania 70 % síranom amónnym.



Obr. 1 SDS-PAGE analýza jednotlivých vzoriek intracelulárnych a extracelulárnych proteínov z expresie CGTázy počas jednotlivých hodín.

Záver

Úspešne sme produkovali cyklodextrín glukántransferázu do média pomocou *Vibrio natriegens* s aktivitou pri zrážaní 70% síranom amónnym. V budúcnosti by sme sa zamerali na zefektívnenie expresie a nájdenie vhodnej chromatografie na prečistenie CGTázy.

PodĎakovanie

Príspevok vznikol s podporou projektu APVV-22-0161: Využitie biotechnologických transformácií pri výrobe zdraviu prospešných nápojov.

Literatúra

- [1] Vassileva, A.; Atanasova, N.; Ivanova, V.; Dhulster, P.; Tonkova, A. Ann. Microbiol. **2007**, 57 (4), 609–615.
- [2] Kaneko, T.; Kishi, A.; Monma, M. J. Jpn. Soc. Starch Sci. **1987**, 34, 45-48.

ENZYMES FOR APPLICATIONS IN BIOREFINERIES

Jad Awwad; Mario Kočenda; Pavol Dobrovodský; Martin Rebroš

*Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology,
Institute of Biotechnology*

xawwad@stuba.com

Abstract

The increasing need for sustainable energy sources has led to the development of biorefineries, which convert renewable biomass into biofuels and value-added products. Enzymes play a crucial role in these processes by enabling the efficient hydrolysis of complex polysaccharides. Among them, exo- β -1,3-glucanases catalyse the degradation of β -1,3-glucans, major structural components of fungal and algal cell walls, producing glucose units from non-reducing chain ends. In this work, the methylotrophic yeast *Pichia pastoris* was used as the host for recombinant exo- β -1,3-glucanase production under the control of the AOX1 promoter. Cultivations were performed in 500 mL shake flasks, and four methanol induction strategies were compared following the method of [1]. Then the partial purification of the expressed enzyme was performed by ammonium sulphate precipitation at 20–80 % saturation, followed by SDS-PAGE and enzyme activity assay using the DNS method.

Optimization of methanol induction demonstrated a strong correlation between feeding strategy and protein expression. Frequent and moderate dosing resulted in higher biomass ($OD_{600} \approx 30$ – 33) and total protein concentration (≈ 65 – 68 $\mu\text{g/mL}$), while excessive single dosing caused methanol accumulation (> 20 g/L) and growth inhibition, consistent with findings by [2], who observed methanol toxicity in *P. pastoris*. Similarly, larger inoculum volumes led to improved growth and productivity. These findings confirm that optimized induction and inoculation strategies are key factors for efficient recombinant enzyme production in *P. pastoris*. Partial purification by ammonium sulphate precipitation revealed enzyme enrichment in the 60–80 % pellet fractions. However, SDS-PAGE analysis did not confirm a distinct 58 kDa band corresponding to the target protein, suggesting incomplete separation. As reported by [3], *P. pastoris* naturally secretes endogenous glucanases, which may have contributed to background activity and limited purification efficiency. Further optimization of incubation time and buffer conditions, as well as follow-up chromatography, is recommended.

This study successfully optimized methanol induction and inoculation parameters to produce recombinant glucanase in *Pichia pastoris*. Future work should focus on implementing chromatographic purification steps to isolate the target protein and characterize its activity for potential applications in biofuel production and biocatalysis.

Acknowledgment

Founded by the EU NextGenerationEU through the Recovery and Resilience Plan for Slovakia under the project No. 09I03-03-V04-00537.

Literature

- [1] Markošová, Kristína, Andrea Camattari, Michal Rosenberg, Anton Glieder, Nicholas J. Turner, and Martin Rebroš. 2018. 'Cloning and Upscale Production of Monoamine Oxidase N (MAO-N D5) by *Pichia Pastoris*'. *Biotechnology Letters* 40 (1): 127–133.
- [2] Min, Cheol-Ki, Jin-Won Lee, Kwang-Hoe Chung, and Hong-Woo Park. 2010. 'Control of Specific Growth Rate to Enhance the Production of a Novel Disintegrin, Saxatilin, in Recombinant *Pichia Pastoris*'. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 110 (3): 314–319.
- [3] Xu, Zhiwei, Ming-Che Shih, and Jonathan E. Poulton. 2006. 'An Extracellular Exo- β -(1,3)-Glucanase from *Pichia Pastoris*: Purification, Characterization, Molecular Cloning, and Functional Expression'. *Protein Expression and Purification* 47 (1): 118–127.

ŠTÚDIUM TRANSGLYKOZYLAČNEJ PRÍPRAVY ALKYLGALAKTOZIDOV POMOCOU IMOBILIZOVANEJ β-GALAKTOZIDÁZY

Nataliia Pidvysotska, Katarína Kaniaková, Vladimír Štefuca

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

xpidvysotska@stuba.sk

Alkylgalaktozidy sú O-glykozidy, v ktorých hydrofilná glykozidová časť (glykón) pozostáva z galaktózy a hydrofóbnu nesacharidickú časť (aglykón) predstavuje alkylový reťazec. Tieto látky predstavujú novú generáciu neiónových surfaktantov, ktoré sú netoxické, hypoalergénne a biodegradovateľné. Vďaka svojim fyzikálno-chemickým vlastnostiam, ako je chemická stabilita v kyslom aj zásaditom prostredí, vysokej povrchovej aktivite a antimikrobiálnej aktivite, tieto zlúčeniny nachádzajú uplatnenie v rôznych priemyselných segmentoch, vrátane chemického, farmaceutického, kozmetického a potravinárskeho priemyslu [1-3].

Alkylgalaktozidy sa dajú pripraviť chemickými metódami, ako sú Fischerova a Koenigs-Knorrova syntéza, alebo enzymaticky [2]. Konvenčné chemické metódy sú však často spojené s náročnými reakčnými podmienkami, ako sú vysoké reakčné teploty a tlaky, alebo prítomnosť solí ťažkých kovov. V reakcii pritom vzniká zmes α- a β-anomérov, ktoré je potrebné následne ešte deliť [2]. Enzymatická syntéza je všeobecne považovaná za ekologickejšiu alternatívu k tej chemickej, nakoľko nevyžaduje vysoké reakčné teploty a tlaky, ani toxické katalyzátory [2]. Navyše, reakcia je vysoko regio- a stereoselektívna, pričom výsledné produkty možno označiť ako „prírodné“ [2].

Enzymatická syntéza alkylgalaktozidov sa uskutočňuje prostredníctvom dvoch hlavných dráh – termodynamicky riadenej reverznej hydrolýzy alebo kineticky riadenej transglykozylácie. Pri reverznej hydrolýze dochádza k tvorbe alkylglykozidu reakciou monosacharidu s alkoholom, pričom posun rovnováhy smerom k syntéze sa dosahuje znížením aktivity vody, napríklad prídavkom rozpúšťadiel alebo zvýšením koncentrácie substrátu. Naopak, pri transglykozylácií sa ako donor glykozidovej jednotky slúži aktivovaný glykozid (napr. arylglykozidy alebo laktóza), zatiaľ čo alkohol v reakcii pôsobí ako nukleofilný akceptor [2]. Na transglykozylačnú syntézu alkylgalaktozidov je možné použiť β-galaktozidázy (EC 3.2.1.23), ktoré sú dostupné z rôznych mikrobiálnych zdrojov [2, 4].

Cieľom tejto práce bolo pripraviť imobilizovaný preparát β-galaktozidázy, ktorý by bolo možné využiť na transglykozylačnú syntézu metyl-galaktozidu z laktózy. Komerčný preparát β-galaktozidázy z vlákna huby *Aspergillus niger* bol kovalentne imobilizovaný na vybrané metakrylátové nosiče značiek Purolite Lifetech™, Sunresin® a Immobead, a následne testovaný vo vsádzkových reakciách. Imobilizované preparáty boli charakterizované z hľadiska transglykozylačnej aktivity a maximálneho výťažku metyl-galaktozidu. Priebeh enzymatickej reakcie a kvantifikácia reaktantov boli sledované pomocou HPLC.

Najlepšie výsledky boli dosiahnuté pri použití amino-funkcionalizovaného nosiča Seplife® EMC7225M aktivovaného glutaraldehydom, na ktorom imobilizovaná β-galaktozidáza vykazovala najvyššiu transglykozylačnú aktivitu a výťažok produktu. Vlastnosti tohto imobilizovaného preparátu boli následne bližšie charakterizované. Množstvo enzýmu schopného viazať sa na nosič bolo optimalizované a vyhodnotil sa jeho vplyv na transglykozylačnú aktivitu. Teplotný a pH profil imobilizovanej β-galaktozidázy bol porovnaný s profilom voľného enzýmu, pričom sa sledovala

nielen enzýmová aktivita, ale aj maximálny výťažok metyl-galaktozidu. Ďalej bol skúmaný vplyv prídavku rôzneho množstva metanolu do reakčnej zmesi na aktivitu a výťažok produktu, a to pre voľný aj imobilizovaný enzým. V neposlednom rade bola sledovaná skladovacia stabilita imobilizovaného enzýmu počas 4 týždňov pri teplotách 4 °C a 25 °C.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu APVV-22-0161.

Literatúra

- [1] von Rybinski, W.; Hill, K. Alkyl Polyglycosides—Properties and Applications of a New Class of Surfactants. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1998**, 37 (10), 1328–1345.
- [2] Rather, M. Y.; Mishra, S. β -Glycosidases: An Alternative Enzyme Based Method for Synthesis of Alkyl-Glycosides. *Sustainable Chemical Processes* **2013**, 1 (1), 2043 - 7129
- [3] Ahumada, D.; Arenas, F.; Martínez-Gómez, F.; Guerrero, C.; Illanes, A.; Vera, C. Synthesis of Butyl- β -D-Galactoside in the Ternary System: Acetone/1-Butanol/Aqueous Solution. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, **2020**, 8, 859.
- [4] Maksimainen, M.; Paavilainen, S.; Hakulinen, N.; Rouvinen, J. Structural Analysis, Enzymatic Characterization, and Catalytic Mechanisms of β -Galactosidase from *Bacillus circulans* sp. *alkalophilus*. *The FEBS Journal* **2012**, 279 (11), 1788–1798.

Biochémia, Mikrobiológia a Potraviny

Oxidačný stres ako súčasť adaptívnej odpovede *N. crassa* na azolové zlúčeniny

Katarína Jurčeková, Michaela Taušová, Petra Olejníková

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

xjurcekova@stuba.sk

Úvod

Jednou z celosvetových dominantných hrozieb posledných dekád sa stal signifikantný nárast fungálnych infekcií spôsobujúcich vysokú mortalitu až 1,7 milióna ľudí ročne (Houšť et al., 2020). Problémom sa stáva nielen nárast fungálnych infekcií, ale aj zvyšujúci sa podiel rezistentných fungálnych patogénov, čo je dôsledok nadmerného používania antifungálnych liečiv vedúceho k rozvoju rezistencie. Najviac zraniteľnou skupinou sú ľudia so zníženou imunitou, resp. potláčaním imunity v dôsledku transplantácie (kmeňové bunky, orgány), chemoterapie, ale aj infekcie vírusom ľudskej imunodeficiencie (HIV) (Pathakumari et al., 2020). Z toho dôvodu je snahou viacerých výskumných skupín objasniť spôsoby mechanizmu rezistencie fungálnych patogénov a následne zvýšiť účinnosť antifungálnych zlúčenín, nájsť nové terapeutické ciele, prípadne vyvinúť nové liečivá.

Teoretická časť

Najviac používanými antifungálnymi zlúčeninami v praxi sú azoly, ktoré delíme na základe štruktúry na dve skupiny – imidazoly a triazoly. (Teixeira et al., 2022).

Expozícia *N. crassa* azolovým zlúčeninám, ktoré inhibujú biosyntézu ergosterolu, výsledkom čoho je poškodenie a zmena membránových štruktúr, môže účinok azolov sprevádzať zvýšená miera oxidačného stresu vo fungálnych bunkách. Oxidačný stres predstavuje nerovnováhu medzi tvorbou reaktívnych foriem kyslíka (ROS) a kapacitou antioxidantných mechanizmov odstrániť zvýšenú hladinu ROS. Zvýšená akumulácia ROS v bunkách spôsobuje mnohé poškodenia bunkových štruktúr: dochádza k poškodeniu lipidov, proteínov a nukleových kyselín, pričom peroxidácia lipidov je významným markerom oxidačného poškodenia. Poškodenie v dôsledku ROS by mohlo prispievať k toxickému účinku azolov. Miera poškodenia závisí od schopnosti húb vysporiadať sa s oxidačným stresom. Ako odpoveď na zvýšenú tvorbu ROS, bunky reagujú aktiváciou antioxidantných enzýmov, ich úlohou je znížiť hladinu ROS a zabezpečiť bunkám redoxnú rovnováhu. Ako marker aktivácie antioxidantných mechanizmov sa sleduje aktivita antioxidantných enzýmov katalázy (CAT) a superoxid dismutázy (SOD), ktoré v bunkách zaistujú rozklad peroxidu vodíka a superoxidu (Gonzalez-Jimenez et al., 2023; Jusuf a Mansour, 2024).

Experimentálna časť

Ako testované antifungálne zlúčeniny sa v práci použili azoly, a to konkrétne vorikonazol, flukonazol, ravukonazol a ketokonazol s koncentráciou zodpovedajúcou hodnote MIC₈₀. Mycélium bolo azolovými zlúčeninami exponované v exponenciálnej fáze rastu. Miera oxidačného stresu rodičovského kmeňa *N. crassa* azolovými zlúčeninami bola sledovaná po dvojhodinovej expozícii

jednotlivým azolom. Tvorba ROS bola vizualizovaná fluorescenčnou mikroskopiou. Nasledovne sme paralelne stanovovali aktivity antioxidantných enzýmov - CAT a SOD, ako aj mieru peroxidácie lipidov (marker oxidačného stresu) po 12 hod pôsobení azolov.

Výsledky a diskusia

Fluorescenčnou mikroskopiou sme po dvojhodinovej expozícii azolom zaznamenali len mierny nárast ROS v bunkách *N. crassa*. Napriek miernemu nárastu ROS, aktivity enzýmov CAT a SOD nevykazovali signifikantné rozdiely v porovnaní s kontrolnými podmienkami. Analogický trend sme sledovali stanovením peroxidácie lipidov, ktorej úroveň bola porovnateľná s podmienkami v kontrole. Naše výsledky naznačujú, že krátkodobá expozícia azolom síce indukuje tvorbu ROS, no ich hladina nie je natoľko vysoká, aby prispievali k toxickému účinku azolov. Vzhľadom na porovnateľnú špecifickú aktivitu antioxidantných enzýmov a mieru peroxidácie lipidov s kontrolnými podmienkami, môžeme usúdiť, že pripravenosť mycélia čeliť výzve oxidačného stresu je postačujúca na rýchle zabezpečenie redoxnej homeostázy bez nutnosti zvyšovania enzýmovej aktivity CAT a SOD. Naše výsledky poukazujú na schopnosť buniek tolerovať mieru oxidačného stresu spôsobenú azolovými zlúčeninami a na schopnosť buniek udržať redoxnú homeostázu v prítomnosti azolov.

Záver

Expozícia *N. crassa* azolom indukuje mierny nárast hladiny ROS. Aktivita katalázy a SOD zostávajú na úrovni kontrolných podmienok, čo je postačujúce na zabezpečenie redoxnej homeostázy v bunkách húb. Výsledky naznačujú, že bunky dokážu tolerovať mierny oxidačný stres a udržiavať redoxnú homeostázu bez významného oxidačného poškodenia. Predpokladáme, že úloha zvýšenej hladiny ROS v bunkách by mohla predstavovať signál pre aktiváciu adaptívnej odpovede na úrovni aktivácie syntézy sfingolipidov, ktoré by mohli zabezpečiť kompenzáciu deplécie ergosterolu v lipidových raftoch. Úloha sfingolipidov v adaptívnej odpovedi, tak ostáva predmetom ďalších štúdií.

Podakovanie

Tento výskum bol podporený Agentúrou Ministerstva školstva, vedy a výskumu SR v projekte VEGA 1/0388/22.

Literatúra

- GONZALEZ-JIMENEZ, Irene; PERLIN, David S.; SHOR, Erika. Reactive oxidant species induced by antifungal drugs: identity, origins, functions, and connection to stress-induced cell death. *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, 2023, 13: 1276406.
- HOUŠŤ, Jiří; SPÍŽEK, Jaroslav; HAVLÍČEK, Vladimír. Antifungal drugs. *Metabolites*, 2020, 10.3: 106.
- JUSUF, Sebastian; MANSOUR, Michael K. Catalase Deactivation Increases Dermatophyte Sensitivity to ROS Sources. *Journal of Fungi*, 2024, 10.7: 476.
- PATHAKUMARI, Balaji; LIANG, Guanzhao; LIU, Weida. Immune defence to invasive fungal infections: A comprehensive review. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2020, 130: 110550.
- TEIXEIRA, Melissa Martins, et al. New antifungal agents with azole moieties. *Pharmaceuticals*, 2022, 15.11: 1427.

ANTIMIKROBIÁLNA AKTIVITA NOVOSYNTETIZOVANÝCH KOVOVÝCH KOMPLEXOV

Diana Schlettová, Matúš Lištiak, Tomáš Pagáč, Ján Víglaš, Petra Olejníková

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

xschlettova@stuba.sk

Meď je esenciálny stopový prvok, ktorý má zásadný význam pre mnohé biologické a biochemické procesy, najmä pre činnosť enzýmov, imunitnú odpoveď a bunkový metabolizmus. Okrem svojho dlhodobého priemyselného využitia nachádza meď uplatnenie aj v medicíne, predovšetkým vďaka svojim antimikrobiálnym a redoxným vlastnostiam [3].

Kým v minulosti sa meď využívala najmä pri liečbe infekčných ochorení, súčasný výskum sa sústreďuje na jej širšie terapeutické možnosti. V modernej medicíne sa uplatňuje hlavne pre svoje antimikrobiálne účinky a potenciál v liečbe porúch súvisiacich s narušenou homeostázou medi, vrátane vývoja nových protinádorových liečiv [2].

V biologických systémoch meď často interaguje s aminokyselinami, ako sú cysteín, metionín a histidín, môže interagovať aj s nukleovými kyselinami. Ióny Cu^{2+} môžu v bunkách reagovať s glutatiónom a vytvárať Cu^+ komplexy, ktoré sa líšia chemickými vlastnosťami aj biologickou aktivitou. Okrem toho môžu Cu^{2+} ióny reagovať s peroxidom vodíka za vzniku hydroxylových a hydroperoxidových radikálov. Tieto reaktívne formy kyslíka vyvolávajú oxidačný stres, ktorý môže viesť k poškodeniu biomolekúl, vrátane DNA, proteínov a lipidov [1].

V našej práci sme sa venovali hodnoteniu inhibičných účinkov novo syntetizovaných komplexov medi na rast vlákňitých húb *A. alternata*, *M. gypseum*, *R. oryzae* a baktérií *E. coli* a *S. aureus*. Výraznejšia antifungálna aktivita bola pozorovaná pri komplexoch obsahujúcich 1,10-fenantrolín. Významnú antifungálnu aktivitu preukázal aj samotný 1,10-fenantrolín. Antibakteriálne účinky voči grampozitívnym aj gramnegatívnym baktériám preukázali oba typy testovaných komplexov. Komplexy Cu^{2+} s ligandmi 1,10-fenantrolín aj 2,2-bipyridín preukázali významnú antibakteriálnu aktivitu. Získané výsledky naznačujú potenciál meďnatých komplexov ako perspektívnych kandidátov pre ďalší výskum v oblasti vývoja nových antimikrobiálnych látok.

Literatúra

- [1] JOZEFÍKOVÁ, F., SPYROS, P., KOŇARÍKOVÁ, K., ŠVORC, L., MAZÚR, M., PSOMAS, G., & MONCOL, J. (2022). In vitro biological activity of copper(II) complexes with NSAIDs and nicotinamide: Characterization, DNA- and BSA-interaction study and anticancer activity. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 228. doi:10.1016/j.jinorgbio.2021.111696
- [2] MALKOFF, D. (2021). Ancient Native Americans were among the world's first coppersmiths. *Science*. doi:10.1126/science.abi6135
- [3] SORENSON, J. R., & DOLLWET, H. H. (1985). Historic uses of copper compounds in medicine. *Trace Elements in Medicine*, 2(2), 80 - 87.

Prevenca a liečba zväpenatenia včelieho plodu pomocou látok prírodného pôvodu obsiahnutých v esenciálnych olejoch

Marek Kocian, Petra Olejníková, Nemanja Koljančič

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave
Ústav biochémie a mikrobiológie*

xkocian@stuba.sk

Úvod

Zväpenatenie včelieho plodu je ochorenie mykotického pôvodu, ktoré spôsobuje ascomycetná huba *Ascophæra apis*. Najčastejšie sa dostáva do včelstiev prostredníctvom potravy. Spóry *Ascophæra apis* klíčia v tráviacom trakte lariev včiel, prerastajú stenu tráviaceho traktu a svojím mycéliom vyplnia celú telovú dutinu lariev, čím dochádza k mumifikácii a úhynu lariev včiel. Zväpenatenie včelieho plodu sa v praxi zatiaľ nelieči, avšak Štátna veterinárna a potravinová správa Slovenskej republiky odporúča premiestniť včelstvá na suché a svetlejšie miesta, poprípade spáliť plásty s infikovaným plodom (Štátna veterinárna a potravinová správa SR, 2024). Naším cieľom bolo nájsť prostriedok, ktorý by pomohol pri liečbe zväpenatenia včelieho plodu. Zamerali sme sa na možnosť využiť antifungálnu aktivitu tymolu.

Tymol sa využíva vo včelárstve na liečbu nozematózy – ochorenie spôsobujúce *Nosema apis*, alebo na dezinfekciu, respektíve preliečenie proti klieštikovi včeliemu *Varroa destructor* (Štátna veterinárna a potravinová správa SR, 2024). Do včelstiev sa aplikuje prostredníctvom cukromedových ciest alebo špeciálnych gélov. V našej práci sme sa rozhodli okrem čistej látky tymolu, overiť antifungálnu účinnosť tinktúr pripravených z liečivých bylín, kde je deklarovaný obsah tymolu ako súčasť esenciálneho oleja. Antifungálnu účinnosť tinktúr sme porovnali s účinnosťou tymolu.

Experimentálna časť

Izoláty *A. apis* sme izolovali priamo z uhynutých lariev včiel v plodisku a sita úľa. Čisté kultúry dvoch morfológicky podobných fungálnych izolátov (AA a AB) sme typizovali na základe molekulárno-biologických metód pomocou ITS sekvencií. Makrodilučnou metódou sme stanovili citlivosť fungálnych izolátov na tymol a tinktúry získané z liečivých bylín. Tinktúry sme pripravili maceráciou liečivých bylín v etanole (4g bylín na 50 ml etanolu). Analýza zloženia esenciálnych olejov sa realizovala metódou GC-MS.

Výsledky a diskusia

Izolát vláknitej huby získaný zo zväpenateného včelieho plodu sme identifikovali ako *Ascophæra apis* na základe 99,7% podobnosti amplifikovanej ITS sekvencie so sekvenciou uloženou v GeneBank. Dilučnou metódou sme stanovili citlivosť fungálneho patogénu na tymol, pričom výsledky poukázali na významnú antifungálnu aktivitu no v prítomnosti tymolu s vyššou koncentráciou v živnom médiu. Parciálnu inhibíciu rastu sme stanovili na základe hodnôt $IC_{50} = 50 \mu g \cdot ml^{-1}$. Vyššie koncentrácie tymolu ($>100 \mu g \cdot ml^{-1}$) už predstavujú hraničné toxické koncentrácie pre včelstvá (Glavinić, 2023), preto sme sa zamerali na možnosť inhibície *A. apis* prostredníctvom tinktúr

získaných z liečivých rastlín, kde by koncentrácia tymolu dosiahla nižšie hodnoty. Antifungálnu aktivitu tinktúr sme nepotvrdili. Dôvodom bol nízky obsah účinnej zložky v tinktúrach. Prítomnosť tymolu sa zaznamenala v tinktúrach dúšky tymianovej *Thymus vulgaris* L., *Lamiaceae* (168,331 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$), pamajoránu obyčajného *Origanum vulgare* L. (2,646 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$), dúšky materinej *Thymus serpyllum* L. (2,599 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) a rozmarínu lekárskeho *Rosmarinus officinalis* L. (1,966 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$).

Záver

Na základe našich poznatkov o inhibičnej koncentrácii tymolu pre *Ascophæra apis*, a genotoxicite tymolu pre včely sme vybrali nenáročne rastliny, najmä liečivé byliny, ktorých obsah tymolu v nadzemnej časti rastliny nie je vyšší ako 65 %. Do ďalších experimentov plánujeme pripraviť tinktúry z rozmarínu lekárskeho *Rosmarinus officinalis* L., dúšky materinej *Thymus serpyllum* L., dúšky tymianovej *Thymus vulgaris* L., *Lamiaceae* alebo pamajoránu obyčajného *Origanum vulgare* L., predĺžiť maceráciu rastlín, aby sa dosiahla vyššia koncentrácia účinnej zložky. V praxi by aplikácia mohla spočívať v umiestnení drievka napusteného účinnou látkou do úľa. Aj keď účinná zložka nedosiahne koncentráciu, ktorá zabezpečí 100 % inhibíciu rastu patogénu, jej parciálny inhibičný účinok by mohol byť postačujúci aby prispel k zníženiu výskytu a šíreniu ochorenia.

Literatúra

GLAVINIČ, U. a i. 2023. Genotoxic Potential of Thymol on Honey Bee DNA in the Comet Assay. In *Insects*, 14, 2023. s. 451.

Štátna veterinárna a potravinová správa Slovenskej republiky. [online]. 2024. [cit. 2025-28-10.]. Dostupné na: < <https://svps.sk/zvierata/choroby-zvierat/parazitarné-choroby-vciel-a-vcelieho-plodu/>>.

Štátna veterinárna a potravinová správa Slovenskej republiky. [online]. 2024. [cit. 2025-28-10.]. Dostupné na: < <https://svps.sk/zvierata/choroby-zvierat/mykotické-choroby-vciel-a-vcelieho-plodu/>>.

Enterotoxigénny potenciál a rezistencia stafylokokov izolovaných z vegánskych výrobkov

Mitura M., Koreneková J., Bírošová L.

Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Ústav potravinárstva a výživy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xmitura@stuba.sk

Úvod

Staphylococcus aureus je jednou z hlavných príčin alimentárnych intoxikácií na celom svete, z dôvodu produkcie tepelne stabilných enterotoxínov (SEs) [1]. Na vyvolanie akútnej alimentárnej intoxikácie postačuje veľmi malá dávka SEs (20-100 ng), čo z nich robí vážnu hrozbu pre zdravie spotrebiteľov [2]. Produkcia SEs bola preukázaná nielen u koagulázopozitívnych stafylokokov (CoPS), ale aj u koagulázonegatívnych kmeňov (CoNS). Väčšina publikovaných štúdií sa zameriava len na detekciu *S. aureus*, hoci iné stafylokoky, vrátane CoNS, sú častejšie prítomné v potravinách ako CoPS. Napriek týmto poznatkom monitorovanie prítomnosti CoNS v potravinách nie je súčasťou požiadaviek Nariadenia Komisie (ES) č. 1441/2007 [3].

V súčasnosti sa na detekciu SEs v potravinách najčastejšie využívajú metódy založené na enzýmovej imunoanalýze, ktoré umožňujú rýchlu a vysoko citlivú identifikáciu produkcie enterotoxínov typu A-E v rôznych potravinových matriciach. Napriek svojej presnosti a jednoduchosti sa pri nízkych koncentráciách toxínov odporúča potvrdenie výsledkov metódami založenými na inom technologickom princípe [4].

Dalším významným problémom je rezistencia voči antibiotikám u *S. aureus*, ktorá predstavuje riziko pre zdravie spotrebiteľov. Rezistentné a najmä meticilín-rezistentné kmene (MRSA) sa vyskytujú naprieč celým potravinovým reťazcom vrátane rastlinných výrobkov. Gény *mecA* a *mecC*, sprostredkujúce rezistenciu voči meticilínu, sa môžu šíriť medzi mikroorganizmami, čo robí potraviny potenciálnym rezervoárom génov rezistencia a to zdôrazňuje potrebu dôsledného monitorovania [5].

Z uvedených dôvodov bolo cieľom práce komplexne charakterizovať potravinové izoláty z hľadiska produkcie enterotoxínov, rezistencia voči antibiotikám, tvorby biofilmu a tým prispieť k pochopeniu potenciálneho rizika pre bezpečnosť potravín.

Experimentálna časť

V práci sme analyzovali 32 izolátov stafylokokov pochádzajúcich z vegánskych potravinových výrobkov. Identifikáciu izolátov a stanovenie prítomnosti delta-toxínu sme realizovali pomocou hmotnostnej spektrometrie (MALDI-TOF). Profil antibiotickej citlivosti sme stanovili mikrodilučnou metódou, pričom hraničné hodnoty rezistencia boli porovnávané s hodnotami danými výborom EUCAST. U vybraných izolátov sme stanovovali produkciu SEs typu A-E pomocou enzýmovej imunoanalýzy na pevnej fáze (ELISA). Detekciu génov kódujúcich produkciu SEs (*se-*), termostabilnú nukleázu (*nuc*) a rezistenciu voči meticilínu (*mec-*) sme realizovali PCR metódou s následným vyhodnotením gélovou elektroforézou. Intenzitu produkcie biofilmu sme testovali v mikrotitračných platničkách s použitím kryštálovej violete. Stanovenie nadprodukcie efluxných púmp sme realizovali v mikrotitračných platničkách metódou s etídiom bromidom (EtBr), pričom miera efluxu resp. akumulácie EtBr bola určená na základe poklesu resp. nárastu fluorescence v čase.

Súčasťou práce bola aj optimalizácia metodiky detekcie SEs pomocou vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (HPLC) a MALDI-TOF.

Výsledky:

Pomocou MALDI-TOF sme celkovo identifikovali 8 druhov rodu *Staphylococcus*, z ktorých mal majoritné zastúpenie *S. aureus* (53 %), zvyšných 47 % izolátov patrilo do skupiny CoNS. Prítomnosť *muc* génu, ktorý sa používa ako marker na identifikáciu druhu *S. aureus*, sme potvrdili u 93 % CoNS izolátov, čo naznačuje, že jeho prítomnosť nemusí byť úplne spoľahlivým identifikačným znakom. Aktivitu agr systému, riadiaceho produkciu virulentných faktorov vrátane SEs, sme potvrdili detekciou delta-toxínu, ktorý bol prítomný u 94 % izolátov *S. aureus*. Pomocou PCR metódy sme u 59 % izolátov potvrdili prítomnosť aspoň jedného génu kódujúceho produkciu SE typu A-E, pričom 26 % izolátov patrilo medzi CoNS. Najčastejšie detegovaným *se*- génom bol *sec*, ktorý sme zaznamenali u 34 % izolátov, pričom všetky boli identifikované ako *S. aureus*. U 27 % izolátov CoNS bol detegovaný gén *sea*, ktorý je najčastejšie detegovaným *se*- génom medzi ľudskými kmeňmi. U 17 náhodne vybraných izolátov sme sa zamerali aj na stanovenie produkcie SE pomocou ELISA metódy. Produkcia SE bola potvrdená u 71 % daných izolátov, z čoho 23 % predstavovalo CoNS. Pri stanovovaní profilu citlivosti sme najčastejšie detegovali rezistenciu voči penicilínu 56 %, erytromycínu 62 % a ciprofloxacínu 53 %. Multirezistenciu sme stanovili u 14 izolátov, pričom takmer polovicu (48 %) predstavovali izoláty *S. aureus*. Na fenotypovej úrovni sme rezistenciu voči meticilínu nepozorovali, napriek tomu sme u 84 % izolátov detegovali gény *mecA* a *mecC*. V prípade stanovenia naprodukcie efluxných púmp malo takmer 40 % izolátov významne zníženú citlivosť na EtBr (IC₅₀ ≥ 10 µg/ml). Pri stanovení produkcie biofilmu, sme 78 % izolátov zaradili do skupiny veľmi silných producentov a zvyšných 22 % patrilo do skupiny silných producentov biofilmu.

Záver:

V poslednej dobe vegánske výrobky naberajú na popularite a atraktivite. V našej práci sme sa zamerali na charakterizáciu izolátov rodu *Staphylococcus*, získaných z vegánskych výrobkov, z pohľadu produkcie SE a rezistencie voči antibiotikám. Napriek tomu, že sa v súčasnosti platná legislatíva zameriava len na stanovenie produkcie SEs u *S. aureus*, naše výsledky potvrdili, že aj CoNS sú schopné produkcie SEs a tým môžu prispievať k alimentárnym intoxikáciám. Znepokojenie môže vyvolať aj rezistencia prípadne multirezistencia medzi charakterizovanými izolátmi. Nadprodukcia efluxných púmp ako aj prítomnosť génov *mecA* a *mecC* môže viesť k zvýšenej rezistencii vrátane rezistencie voči meticilínu. Zvýšená produkcia biofilmu u väčšiny izolátov tiež prispieva k zvýšeniu rizika, pretože chráni baktérie a podporuje ich odolnosť a prežitie. Naše výsledky nám potvrdzujú nutnosť správnej manipulácie s potravinami s cieľom zníženia rizika výskytu alimentárných intoxikácií spôsobených SEs.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená výzvou pre doktorandov a mladých výskumných pracovníkov STU na naštartovanie výskumnej kariéry (Grant 23-04-02-A).

Literatúra

- [1] Mairi, A.; Ibrahim, N. A.; Idres, T.; Touati, A. *Toxins* **2025**, 17, 319.
- [2] Grisoldi, L.; Karama, M.; Armani, A.; Hadjicharalambous, C.; Popescu, S.; Cenci-Goga, B. T. *Ital. J. Food Saf.* **2021**, 10(1), 1871428.
- [3] Koreneková, J.; Bírošová, L. *J. Food Nutr. Res.* **2025**, 64(1), 1–15.
- [4] Li, Q.; Qin, D.; Zhu, J.; Yang, X.; Lu, Z.; Ye, S.; Zhang, Y.; Yang, H.; Wang, Z.; Shen, J.; Wen, K. *Food Control* **2024**, 166, 110630.
- [5] Léguillier, V.; Pinamonti, D.; Chang, C. M.; Mukherjee, R. *Microbe* **2024**, 2(3), 145–162.

MIKROBIOLOGICKÁ KVALITA MÚK A RASTLINNÝCH PRÁŠKOV NA SLOVENSKOM TRHU

Babková U., Koreneková J., Bírošová L.

Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Ústav potravinárstva a výživy, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xbabkova@stuba.sk

Úvod

V posledných rokoch bolo zaznamenaných viacero prípadov alimentárnych ochorení spojených s konzumáciou alebo ochutnávaním surovej múky a cesta, spôsobených najmä baktériami rodu *Salmonella* a *Escherichia* [1,2]. Hoci sa múka tradične považuje za produkt, ktorý z dôvodu nízkej aktivity vody neposkytuje vhodné podmienky pre rast a prežívanie mikroorganizmov, výskumy a epidemiologické údaje preukázali, že suché prostredie nezaručuje mikrobiálnu bezpečnosť [3].

Patogény môžu múku kontaminovať už počas zberu plodín, prepravy, mletia alebo manipulácie so surovinou a dokážu v nej prežívať niekoľko mesiacov [4]. Epidemiologické údaje z USA poukazujú na prípady alimentárnych infekcií z dôvodu konzumácie múčnych výrobkov. Ochorenia boli vyvolané prítomnosťou salmonely a *E. coli* a viedli k desiatkam hospitalizácií a následnému stiahnutiu kontaminovaných múk z trhu [5,6].

V poslednej dobe sú čoraz populárnejšie náhrady múky v podobe rastlinných práškov, ktoré konzumenti vyhľadávajú nielen zo zdravotných dôvodov. Tieto produkty môžu byť tiež kontaminované mikroorganizmami a ich mikrobiologická kvalita je často nedostatočne monitorovaná [8].

Okrem bakteriálnych patogénov sa v múkach môžu vyskytovať aj kvasinky a vlákňité huby. Prítomnosť baktérií rezistentných voči antibiotikám môže predstavovať ďalšie nebezpečenstvo pre spotrebiteľa, z dôvodu potenciálneho prenosu génov sprostredkujúcich rezistenciu do ľudskej črevnej mikrobioty [7].

Z uvedených dôvodov bolo cieľom práce zhodnotiť mikrobiologickú kvalitu rôznych druhov múk a rastlinných práškov dostupných na slovenskom trhu, detegovať prítomnosť potenciálne patogénnych mikroorganizmov ako aj baktérií rezistentných voči antibiotikám. Získané výsledky môžu slúžiť na hodnotenie mikrobiologického rizika spojeného s konzumáciou týchto produktov.

Experimentálna časť

V práci sme analyzovali 24 vzoriek – 12 pšeničných múk a 12 rastlinných práškov dostupných na slovenskom trhu. Mikrobiologickú kvalitu múk sme hodnotili na základe stanovenia celkového počtu mikroorganizmov na neselektívnom GTK agare a kvasiniek a vlákňitých húb (KaVH) na selektívnom GKCH agare. Zamerali sme sa aj na stanovenie prítomnosti stafylokokov (STAF) a indikátorových skupín mikroorganizmov ako sú koliformné baktérie (KFB) a enterokoky (ENT). Na detekciu sme používali selektívne agarové média Manitol Salt agar na detekciu STAF, Chromocult Coliform agar pri stanovení KFB a Slanetz-Bartley agar pri ENT. Prítomnosť rezistentných baktérií sme stanovovali na agarových médiách s prídavkom antibiotík, ktorých koncentrácia bola zvolená na základe európskych (EUCAST) noriem. V prípade KFB sme používali antibiotiká ampicilín (AMP), ciprofloxacín (CIP), gentamicín (GEN), chloramfenikol (CHF) a tetracyklín (TET). V prípade detekcie rezistentných ENT sme aplikovali antibiotiká AMP, CIP, GEN a Vankomycín (VAN). Na stanovenie prítomnosti rezistentných STAF sme použili antibiotiká penicilín (PEN), erytromycín

(ERY), CIP, GEN, VAN a TET. Identifikácia rezistentných izolátov bola realizovaná pomocou hmotnostnej spektrometrie MALDI-TOF.

Výsledky

Analýza 24 vzoriek (12 pšeničných múk a 12 rastlinných práškov) preukázala, že väčšina testovaných produktov spĺňala požiadavky na mikrobiologickú kvalitu. Najvyšší celkový počet mikroorganizmov bol zistený vo vzorkách celozrnnnej ražnej múky (3,71 log KTJ/g), banánovom prášku (3,56 log KTJ/g) a v pohánkovej múke (> 2,48 log KTJ/g) pričom najnižšie hodnoty boli zaznamenané v praženom lieskovoorieškovom prášku (<1,48 log KTJ/g) a semolinovej múke (<1,48 log KTJ/g). Koliformné baktérie boli prítomné v 42 % vzoriek obilninových múk a 33 % rastlinných práškov, stafylokoky v 33 % vzoriek rastlinných práškov a enterokoky v 8 % vzoriek rastlinných práškov. Vyšší výskyt koliformných baktérií bol zaznamenaný v obilninových múkach, naopak prítomnosť stafylokokov a enterokokov sme detegovali v rastlinných práškoch. Pomocou MALDI-TOF bolo identifikovaných 40 bakteriálnych izolátov, z toho 73 % predstavovali KFB, 15 % ENT a 12 % STAF. Izolované koliformné baktérie patrili najčastejšie k rodom *Enterobacter* (69 %) a *Klebsiella* (28 %), pričom ojedinele sa vyskytli aj druhy *Escherichia coli* (3 %). Zo stafylokokov boli identifikované prevažne koagulázonegatívne druhy ako *Staphylococcus xylosus* (20 %) a *Staphylococcus succinus* (80 %), zatiaľ čo enterokoky boli zastúpené druhmi *Enterococcus faecium* (33 %), *Enterococcus mundtii* (50 %) a *Enterococcus gallinarum* (17 %). U koliformných baktérií bola najčastejšie detegovaná rezistencia voči AMP (50 %), GEN (25 %) a TET (8 %), pričom u ENT bola rezistencia pozorovaná len voči GEN.

Záver

Získané výsledky potvrdili výskyt mikroorganizmov aj v produktoch s nízkou aktivitou vody, čo poukazuje na to, že tieto potraviny nemožno považovať za mikrobiologicky bezrizikové. Naše zistenia zároveň zdôrazňujú potrebu pravidelného monitorovania mikrobiologickej kvality múk a rastlinných práškov, vrátane sledovania výskytu baktérií rezistentných voči antibiotikám. Takýto dohľad je dôležitý na zabezpečenie bezpečnosti potravín, minimalizáciu zdravotných rizík a zvýšenie povedomia spotrebiteľov o nutnosti dodržiavať zásady správnej manipulácie a tepelnej úpravy týchto produktov.

Literatúra

- [1] Koreneková, J.; Krahulcová, M.; Cverenkárová, K.; Červenčík, K.; Bírošová, L.; *Foods* 2022, 11, 3582
- [2] Centers for Disease Control and Prevention (CDC); *Multistate Outbreak of Salmonella Infections Linked to Raw Flour*, 2023.
- [3] Gould, L.H.; et al. *J. Food Prot.* 2019, 82, 1800–1812.
- [4] Beuchat, L.R.; *Int. J. Food Microbiol.* 2007, 123, 1–8.
- [5] Food and Drug Administration (FDA); *Flour Safety and Outbreaks*, 2022.
- [6] Hoffmann, S.; et al. *Emerg. Infect. Dis.* 2017, 23, 1879–1887.
- [7] van Hoek, A.H.A.M.; et al. *Int. J. Food Microbiol.* 2011, 150, 83–94.
- [8] Patel, S.; Goyal, A.; *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2012, 52, 483–495.

Izolácia myrozinázy z vesnovky obyčajnej

Eliška Ozániková, Helena Galádová

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

xozanikova@stuba.sk; helena.galadova@stuba.sk

Myrozináza (tioglukozid glukohydroláza) je špecifický enzým patriaci do triedy S-glykozidáz, ktorý sa vyskytuje najmä v bežne dostupných rastlinách čeľade Brassicaceae (kapustovité) [1]. Spoločne so svojím širokým spektrom substrátov vytvára prirodzený obranný mechanizmus rastlín proti škodcom. Úlohou myrozinázy v tomto systéme je štiepenie glukozinolátov (GSL) – sírnych sekundárnych metabolitov, ktoré sú za bežných podmienok chemicky stabilné a neaktívne. Myrozináza katalyzuje ich hydrolytické štiepenie, čím vznikajú vysoko reaktívne produkty s významnou obrannou funkciou [2]. Medzi najvýznamnejšie glukozinoláty patria izotiokyanáty, nitrily, tiokyanáty či epitionitily. Známe sú svojimi protirakovinovými, antimikrobiálnymi a antioxidačnými účinkami, čím poskytujú široké uplatnenie, či už v medicíne pri protinádorovej a preventívnej liečbe, alebo v poľnohospodárstve ako biopesticíd [3]. Najznámejším produktom štiepenia je bioaktívna látka sulforafan, vznikajúca z alifatického GSL glukorafanínu, o ktorej je známe množstvo vedeckých dôkazov potvrdzujúcich jej antioxidačné, protizápalové a protirakovinové účinky na rôzne typy buniek a tkanív [1,3].

Hlavný cieľom práce bola izolácia myrozinázy z rastliny vesnovka obyčajná. Samotný proces čistenia enzýmu z rastlinných listov sa uskutočnil v niekoľkých krokoch. Po prvotnej dezintegrácii rastlinných pletív sa vzorka očistila pomocou čierneho aktívneho uhlia. Po jej koncentrovaní prostredníctvom ultrafiltrácie sa využili chromatografické metódy. Ako prvá sa uskutočnila gélová filtrácia na Sephadex G-100. Frakcie, v ktorých bola detegovaná myrozinázová aktivita sa ďalej purifikovali prostredníctvom afinitnej chromatografie na kolóne s imobilizovaným konkanavalínom A. Tento purifikačný proces izolácie priniesol 49,7 % výťažok enzýmu s purifikačným faktorom 285. Súčasne sa vykonala aj čiastočná charakterizácia myrozinázy. Výsledky sledovania optimálnej hodnoty pH naznačujú prítomnosť dvoch izoenzýmov, a to pri dvoch výrazne rozdielnych pH.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja vedenú pod č. APVV-22-0383.

Literatúra

- [1] Piekarska, A.; Kusznierevicz, B.; Mellerová, M.; Dziedziul, K.; Namieśnik, J.; Bartoszek, A. *Ind. Crops Prod.* **2013**, 50, 58–67.
- [2] Burmeister, W. P.; Cottaz, S.; Driguez, H.; Iori, R.; Palmieri, S.; Henrissat, B. *Structure* **1997**, 5, 663–675.
- [3] Peñas, E.; Frias, J.; Martínez-Villaluenga, C.; Vidal-Valverde, C. J. *Agric. Food Chem.* **2011**, 59, 3772–3778.

Chemické a biochemické inžinierstvo

Integrovaný model transportu iónov a chemických rovnováh v procese získavania lítia pomocou Donnanovej dialýzy

Matúš Tomášik*, Lukas Hlavatý, Ivan Červeňanský, Jozef Markoš

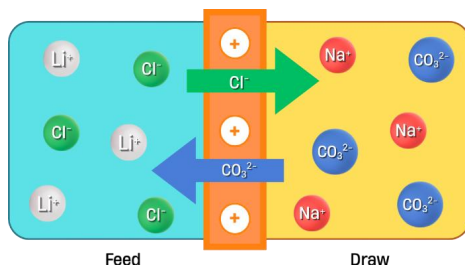
Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU v Bratislave,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

*tomasik@stuba.sk

Úvod

V súčasnosti lítium zaznamenáva výrazný dopyt najmä pre jeho kľúčovú úlohu pri výrobe Li-ion batérií pre elektromobily a systémy akumulácie energie z obnoviteľných zdrojov. Nakoľko prírodné zdroje lítia nie sú neobmedzené, veľké úsilie je venované práve skúmaniu a vývoju rôznych metód a technológií pre jeho opätovné získavanie z rôznych odpadových materiálov, resp. materiálových prúdov, akými sú napríklad odpadové vody vznikajúce pri výrobe Li-ion batérií. Ako jedna z perspektívnych metód ekologickej obnovy lítia sa javí membránová kryštalizácia s využitím Donnanovej dialýzy [1]. Princíp tejto metódy spočíva v konverzii lítnych iónov z odpadovej vody obsahujúcej najmä lítne kationy a chloridové anióny, na uhličitan lítny za predpokladu, že iónovú výmennú membránou budú prechádzať iba chloridové ióny zo suroviny a uhličitanové ióny z roztoku uhličitanu sodného na druhej strane membrány. Za vhodných podmienok potom môže lítium z roztoku kryštalizovať vo forme uhličitanu lítneho.

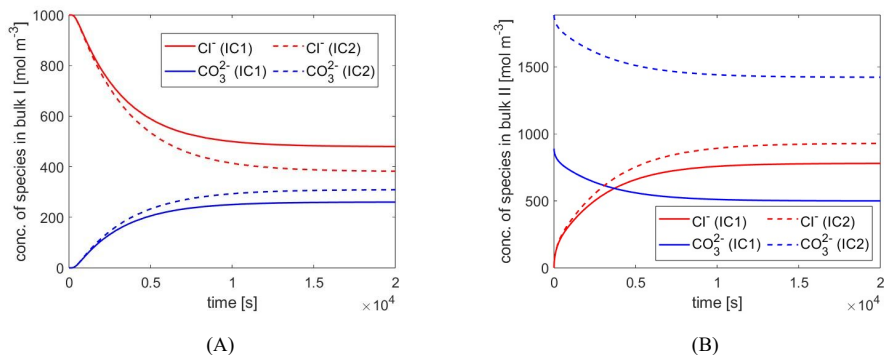
Integrácia poznatkov od chemických rovnováh cez opis vlastností roztokov elektrolytov [2], až po modelovanie transportu iónov cez iónovú výmennú membránu je kľúčová pre kvalitný opis procesu získavania lítia zo soľných roztokov. Pri voľbe vhodných okrajových a počiatočných podmienok, s uvažovaním podmienky elektroneutrality a vzťahov chemickej rovnováhy sa matematické modelovanie stáva silným prostriedkom pre získanie opisu správania systému so zmenou rôznych parametrov bez potreby vykonania experimentu.



Obr. 1 Schematické znázornenie Donnanovej dialýzy s aniónvýmennou membránou [3].

Výsledky

Cieľom tejto práce bolo zostaviť a aplikovať matematický model pre opis transportu kľúčových iónov cez aniónvú výmennú membránu s ohľadom na acidobázické rovnováhy v pracovných roztokoch. Za účelom opisu transportu iónov sa použila Nernst-Planckova rovnica [4]. Simulácia procesu Donnanovej dialýzy s využitím zostaveného matematického modelu bola vykonaná v prostredí programu Matlab pre rôzne počiatočné koncentrácie pracovných roztokov na okrajoch aniónvýmennnej membrány, a pre jej meniace sa parametre.



Obr. 2 Koncentračné profily iónov v roztokoch na okrajoch membrány pre rôzne počiatočné podmienky: IC1 – koncentrácia LiCl v roztoku I ($1 \cdot 10^3 \text{ mol m}^{-3}$) a koncentrácia Na_2CO_3 v roztoku II ($1 \cdot 10^3 \text{ mol m}^{-3}$), IC2 – koncentrácia Na_2CO_3 v roztoku II ($2 \cdot 10^3 \text{ mol m}^{-3}$).

Záver

Zostavený matematický model poskytuje do určitej miery zjednodušený pohľad na daný systém a poukazuje na množstvo ďalších faktorov, ktorými je vhodné sa zaoberať v ďalších štúdiách. Možnosť rozšírenia matematického modelu za účelom skvalitnenia teoretického opisu procesu Donnanovej dialýzy sa ponúka niekoľko. Vychádzajúc z prijatých predpokladov pri odvodení nášho matematického modelu sa možno v ďalšom štúdiu zamerať na opis transportu iónov v laminárnej vrstve v okolí membrány, ako aj na opis transportu ďalších iónov prítomných v pracovných roztokoch. Teplota hrá kľúčovú úlohu v následnom procese kryštalizácie uhličitanu lítneho. Okrem toho sa vplyv teploty významne prejavuje i na transportných javoch a chemických rovnováhach, čo otvára možnosti ďalšieho rozšírenia tejto štúdie.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmlúv č. APVV-22-0038, VV-MVP-24-0365 a grantom VEGA č. 1/0658/24.

Literatúra

- [1] Cwirko, E. H.; Carbonell, R. G. A Theoretical Analysis of Donnan Dialysis Across Charged Porous Membranes. *J. Membr. Sci.* **1990**, 48, 155-179. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(90\)85003-4](https://doi.org/10.1016/0376-7388(90)85003-4)
- [2] Pitzer, K. S.; Mayorga, G. Thermodynamics of Electrolytes, II. Activity and osmotic coefficients with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.* **1973**, 19, 2300-2308.
- [3] Tomášik, M.; Markoš, J.; Červeňanský, I.; Hlavatý, L. Modeling of Mass Transfer through an Ion-Exchange Membrane in Lithium Recovery by Donnan Dialysis. In: *Proceedings of the 51st International Conference of SSCHE*. Bratislava (Slovensko): Slovak Chemical Library FCHPT STU, **2025**, s. 146. ISBN 978-80-8208-158-2.
- [4] Agarwal, C.; Goswami, A. Nernst–Planck Approach on Non–Steady State Flux for Transport in a Donnan Dialysis Process. *J. Membr. Sci.* **2016**, 507, 119-125. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.02.021>

Trigeneration Using a Combustion Engine and Absorption Cooling – A Case Study

Turinič, N. F.¹, Buchan, V.²

¹*Institute of chemical and environmental engineering, Faculty of chemical and food technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic*

²*AZC Services, Rajska 7, 811 08 Bratislava, Slovak Republic*

xturinic@stuba.sk

Introduction

Combined heat and power (CHP) based on reciprocating internal combustion engines is a widely deployed technology for self-generation of power. The integration of a third product stream, such as chilled water produced by an absorption chiller fired by engine waste heat upgrades CHP to trigeneration.

The reciprocating engine offers high electrical efficiency in the power range, partial-load flexibility, and good dynamic response, while its exhaust gas and engine cooling water heat constitute a stable source to drive a single-effect absorption chiller. The technical feasibility and economic performance of such trigeneration systems are given by the temperature levels of recovered heat, the matching between engine operating regime and time-varying loads, and the achievable coefficient of performance of the absorption cycle. This contribution analyzes the thermal integration of a representative gas engine CHP with domestic hot-water supply and an absorption chiller, quantifies the achievable cooling output and total system efficiency, and discusses the influence of driving-water temperature constraints and seasonal operation on overall performance [1].

Used methods

Firstly, power, heat and cooling demands in the studied plant were analyzed. Currently, the plant generates a part of its electric supply via PV and purchases the rest from the grid. Cooling is done on water-cooled compression chillers. Next, an optimal power output of the cogeneration unit was selected based on the duration curves of power, heat, and cooling demand. Supplying the entire heat demand of the plant was deemed economically unjustified from a total cost of ownership perspective. Instead, the unit was sized to cover only the heat demand associated with make-up water preheating for the plant's steam boilers, which can be effectively supplied using engine cooling heat. The temperature level of this heat makes it unusable for absorption chiller driving. Currently, the make-up water is preheated to 100 °C using heat from a power plant. Preheating to this temperature is not possible because of the primary cooling cycle temperature of 90/70 °C, which means that part of the flue gas heat has to also be utilized for water preheating, and a part of the engine heat will remain unutilized.

For this reason, three different configurations were analyzed. First two configurations were created with a chiller that is directly heated with the engine's flue gas. Directly heated absorption chillers generally have a higher COP (1.2-1.4), compared to indirectly heated chillers utilizing water at temperature levels around 95-110 °C (0.6-0.8) [2]. In all configurations, water is preheated in the engine cooling cycle from 45 to 85 °C. Then, in configuration 1 (Figure 1a), the water is heated to 100 °C using heat from the flue gas before it is used for absorption chiller driving. Configuration 2 (Figure 1b) focuses on maximizing cooling power, so the water is preheated using the flue gas that exits the absorption chiller. Based on available data sheets, the chiller outlet temperature of the flue gas was set to 170 °C. In configuration 3 (Figure 1c), the flue gas was used to heat a water cycle that drives the absorption chiller, allowing for higher heat utilization, but at a price of a lower COP.

Results

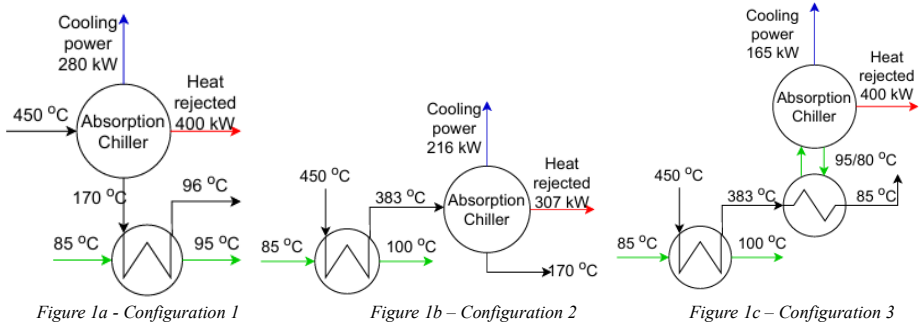


Table 1 - Overview of selected results

		Configuration 1	Configuration 2	Configuration 3
Power generation	[kW]	453	453	453
Useful heat	[kW]	283	306	306
Cooling power	[kW]	280	216	165
Unused engine heat	[kW]	60	60	60
Flue gas stack temperature	[°C]	96	170	85
Combined cycle efficiency	[%]	83.5	79.9	63.4
Preheated water temperature	[°C]	95	100	100
Heat rejected	[kW]	400	307	400

The results in Table 1 show, that even though in configuration 3 the flue gas exits the system at the lowest temperature, the combined cycle efficiency is the lowest. This is because the low efficiency of the absorption chiller itself, which also results in a high amount of rejected heat per unit of cooling power.

Configuration 1 provides the highest cooling power and overall cycle efficiency at the price of lower make-up water temperature, which results in higher fuel consumption in the plant boilers. The optimal configuration and feasibility of it is subject to economic analysis, which will be studied further.

Literature

1. Gluesenkamp, K.; Radermacher, R. *Heat-Activated Cooling Technologies for Small and Micro Combined Heat and Power (CHP) Applications*. In *Small and Micro Combined Heat and Power (CHP) Systems: Advanced Design, Performance, Materials and Applications*; Woodhead Publishing/Elsevier: Cambridge, UK, **2011**; pp 262-306. DOI: 10.1533/9780857092755.2.262.
2. LG Electronics. *Catalogue: Absorption Chillers*; LG Electronics: Seoul, South Korea, **2015**. https://www.lg.com/global/business/download/resources/sac/Catalogue_Absorption%20Chillers_ENG_F.pdf (accessed 26.10.2025)

Dynamic modeling of an ammonia tank

Valiyeva, K.¹, Vestenický, J.²

¹ *Institute of chemical and environmental engineering, Faculty of chemical and food technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic*

² *DUSLO, a.s., Administratívna budova ev. č. 1236, 927 03 Šaľa, Slovak Republic*

xvaliyeva@stuba.sk

Introduction

Ammonia is one of the most important industrial chemicals. Annual global production exceeds more than 250 million metric tons per annum, with the majority used in the manufacture of nitrogen fertilizers such as ammonium nitrate and urea. Because the equilibrium boiling temperature of ammonia at atmospheric pressure is -33°C , it is used as a refrigerant or as a feedstock for the synthesis of numerous organic compounds. However, at atmospheric pressure ammonia is a gas, which makes it very difficult to store. To prevent the tank (system) from being over pressured, the vapor phase of NH_3 is continuously withdrawn from the tank by a compressor. Storage tank for such substance must be properly designed, manufactured, installed, and tested in accordance with generally accepted standards. Due to the low boiling temperature, tanks for liquid ammonia are raised from the ground, because the ground would transfer heat to the bottom of the tank, which would heat the ammonia and cause it to evaporate. It should also be well insulated to minimize heat ingress [1, 2, 3].

In industrial practice, for long-term storage, it is better to store at -33°C and atmospheric pressure. A certain fraction of the product inevitably evaporates, and this evaporation must be taken into account in material and heat balance calculations. Engineering models of storage and phase removal are used to properly design and operate such systems [2].

Methods

In the present work, a model of a pressured ammonia storage tank is considered. The input data includes the feed of ammonia to the tank, the initial level of liquid ammonia, and the mass of liquid ammonia withdrawn. The pressure is kept at a constant value of 2.5 kPa (g). Based on the heat and material balance of the system, the evaporation rates and gas outflow are determined [3]. The model was prepared in Excel. The calculation included heat transfer from all sides of the tank (including insulation). The model solved two possible scenarios:

1. No liquid feeds the tank.

In this case, the calculation determined what fraction of the ammonia evaporates, and by what percentage does the level of liquid decrease when the pressure is increased by 1 kPa (from 2.5 kPa(g) to 3.5 kPa(g)). This part of the model was also solved in reverse. The pressure rise was estimated assuming that ammonia vapor was not released at all from the tank.

2. Dynamic case with liquid inflow.

In this scenario, liquid ammonia is coming in (the pressure and temperature will be constant). The model calculates the required gas vent rate needed to maintain constant pressure. Calculating has principle, that the higher the liquid level, the greater the evaporation rate (due to a larger heat exchange surface), which means the evaporation rate of the liquid depends on the liquid level in the tank.

Both of this part are illustrated in Figure 1.A and in Figure

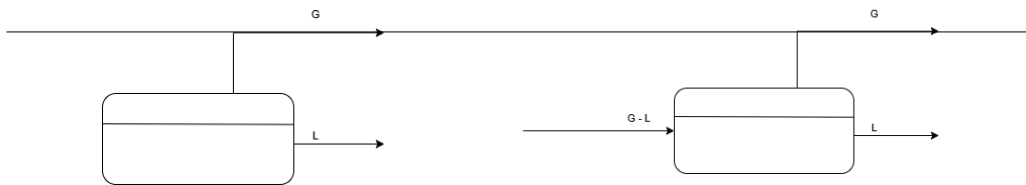


Figure 1.A) Case with no inflow

Figure 1.B) Case with inflow

Results

The second case of this model was calculated based on material balances of vapor and liquid phases in the tank. The ammonia inflow into the tank is continuous and stable at 60.000 kg/h (Volume of tank is 31105.2 m³). With such an inflow and smaller liquid outflow, the level in the tank increases, so increases the heat exchange surface, and at constant conditions applied to the tank (ambient temperature), ammonia evaporation will increase too. If the liquid ammonia withdrawn is higher than the inflow, then the level in the tank decreases, which reduces the heat exchange surface and reduces the evaporation itself (ammonia evaporates to cool itself). By lowering the level, the volume above the surface also increases and therefore the amount of gaseous ammonia that needs to be withdrawn from the tank decreases. Result of this describing is illustrated in plot in Figure 2.

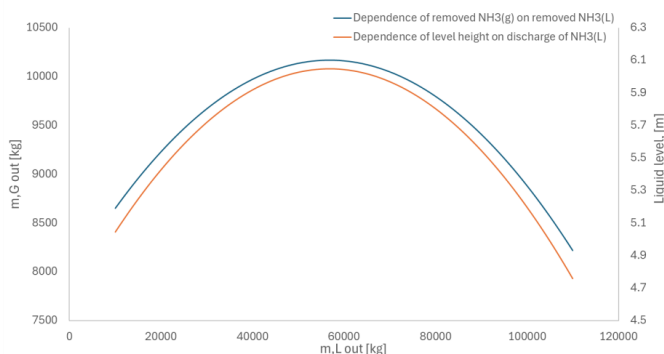


Figure 2. Dependence of discharge NH₃(g) and level height on discharge of NH₃(l)

The blue curve refers to ammonia gas, which must be removed from the tank to prevent it from becoming over pressured. And the orange curve refers to dynamic level height of liquid ammonia. Since ammonia is required year – round, the calculation was based on an annual storage. The ambient temperature profile over the year 2024 was used as input to the model to capture the effect of seasonal variations.

Literature

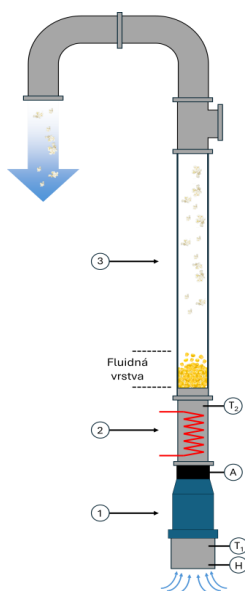
1. “Storage of Ammonia in Tanks,” Ammoniak Nowhow, accessed October 27 2025, <https://ammoniaknowhow.com/ammonia-storage-tanks/>.
2. “Global ammonia production capacity from 2000 to 2024 (in million metric tons per year),” Statista, accessed October 27 2025, <https://www.statista.com/statistics/1065865/ammonia-production-capacity-globally/>
3. Consultations with employees of DUSLO, a.s.

Demonštrácia princípov chemického inžinierstva pri návrhu reaktora s fluidným lôžkom na produkciu pukancov.

Mark Vashchenchuk*, Ing. Tomáš Kurák, PhD.

Ústav Chemického a Environmentálneho inžinierstva,
Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie, Slovenská Technická Univerzita
Radlinského 9, Bratislava

*xvashchenchuk@stuba.sk



Obrázok 1. Schéma reaktora. V dolnej časti vzduch je nasávaný ventilátorom (1). Ďalej vzduch je ohrievaný špirálou (2) na prevádzkovú teplotu. Prúd vzduchu zabezpečuje fluidizáciu a ohrev zŕn kukurice ktoré po vypuknutí uletujú von z telesa reaktora (3)

Vysvetliť podstatu chemického inžinierstva býva náročné aj pre ľudí pôsobiacich v tejto sfére. Tento projekt má za úlohu objasniť princípy chemického inžinierstva na názornom príklade: návrhu reaktora na výrobu pukancov. Cieľom je predstaviť komplexné inžinierske procesy v jednoduchej a zrozumiteľnej forme, ktorá bude prístupná nielen záujemcom o štúdium tohto odboru, ale aj širokej verejnosti.

Prvým bodom návrhu je literárna rešerš, z ktorej sa určuje proces výroby. Výrobu a separáciu dokážeme spojiť v jednom zariadení – reaktore s fluidným lôžkom. Tento typ reaktora bol vybraný pre jednoduchosť ohrevu kukurice a efektívnu separáciu pukancov na základe ich odlišnej plochy¹. Z rešerše boli stanovené aj kľúčové prevádzkové podmienky: teplota a prietok vzduchu². Na obrázku možno vidieť schému a popis navrhnutého zariadenia.

Ďalším krokom je návrh experimentov na určenie závislosti medzi týmito parametrami. Typickou úlohou chemického inžiniera je následné spracovanie a analýza dát, ktoré slúžia ako základ pre vytvorenie matematického modelu.

Matematický model umožňuje simulovať rozličné procesné podmienky, ako napríklad zmena teploty vzduchu pri zmene výkonu ohrevu, prietoku vzduchu, priemeru rúry, a hlavne poznať dynamickú odozvu výroby (reaktora) na zmenu týchto podmienok.

Výsledkom práce je univerzálna, názorná a jednoduchá pomôcka, ktorá spája prestup tepla, tok tekutín, matematické modelovanie a mnoho iných základných princípov tvoriacich podstatu chemického inžinierstva.

Literatúra

- (1) Karababa, E. Physical Properties of Popcorn Kernels. *J. Food Eng.* **2006**, 72 (1), 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.11.028>.
- (2) Syahrul, S.; Sutanto, R.; Mulyanto, A.; Tira, H. S.; Wirawan, M.; Ayatullah, A. The Minimum Fluidization Velocity of Drying Corn in Fluidized Bed. In *Proceedings of the First Mandalika International Multi-Conference on Science and Engineering 2022, MIMSE 2022 (Mechanical and Electrical)*; Sugiman, S., Asmara, Y. P., Ray, P. K., Wijayanta, A. T., Eds.; Atlantis Press International BV: Dordrecht, 2023; pp 25–29. https://doi.org/10.2991/978-94-6463-078-7_4.

Modelovanie a analýza limitných parametrov destilačnej kolóny pre C3 frakciu

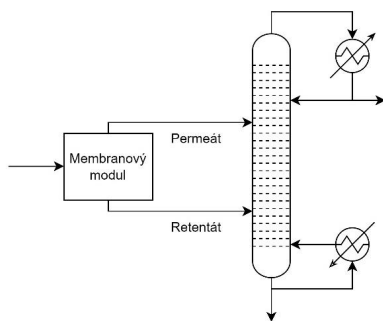
Hríbik D., Variny M.

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

xhribik@stuba.sk

Úvod

Dynamický rast svetovej produkcie polypropylénu, presahujúci 90 miliónov ton propylénu ročne, spôsobuje výrazné kapacitné zaťaženie existujúcich separačných jednotiek na separáciu C3-frakcie (C3 kolóna) [1]. Konvenčné C3 kolóny sú energeticky mimoriadne náročné a zároveň často predstavujú hlavné obmedzenie v procesných linkách výroby propylénu [2]. Hoci hybridné systémy založené na kombinácii membránovej separácie a destilácie preukázali významný potenciál znižovania energetickej spotreby, ich vplyv na prevádzkovú flexibilitu a možnosti „debottleneckingu“ v existujúcich zariadeniach ostáva nedostatočne preskúmaný. Predkladaná štúdia sa zameriava na numerickú analýzu a hodnotenie účinnosti integrácie membránovej jednotky a konfigurácie s dvoma nástrekmí (Obr. 1) do prevádzkovaných C3 kolón s cieľom zvýšiť kapacitu a znížiť špecifickú energetickú spotrebu bez potreby zásadných investičných zásahov.



Obr. 1: Membránová jednotka s dvojnástrekovou konfiguráciou C3 kolóny.

Metodika

Modelovanie bolo realizované v softvéri Aspen Plus V14 a MATLAB pre dve konfigurácie C3 kolóny. Nízkotlakový variant (11 bar) s tepelným čerpadlom a vysokotlakový variant (20 bar) so štandardným konvenčným spôsobom [3,4].

Pre model bola použitá štvorzložková surovina s prietokom 10,32 t/h a obsahom 82,1 mol % propylénu [5]. Termodynamický model Peng-Robinson bol po analýze stanovený ako vhodný. Optimalizácia bola založená na minimalizácii celkových ročných nákladov (TAC) pri zmene polohy nástreku a počtu skutočných etáží kolóny.

Následne bola integrovaná membránová jednotka s parametrami a prevádzkovými charakteristikami z dostupnej literatúry [6]. Výsledkom separácie v membránovej jednotke bol permeát obohatený na 98,5 mol % propylénu a retentát obohatený propánom [6], ktoré boli zavedené do kolóny. Analyzoval sa vplyv integrácie na refluxný pomer, celkovú energetickú bilanciu a identifikáciu potenciálnych úzkych miest.

Záver a výsledky

Výsledky optimalizácie základných konfigurácií boli stanovené na 165 etáži a refluxným pomerom 15,5 pri 11 baroch a 215 etážami s refluxným pomerom 19,4 pri 20 bar. Variant s tepelným čerpadlom dosiahol koeficient výkonnosti $COP = 11,2$, čo potvrdzuje jeho vysokú energetickú účinnosť.

Integrácia membránovej jednotky a rozdeleného napájania umožnila zníženie refluxného pomeru o 40 % (11 bar) a 38 % (20 bar), čo viedlo k zvýšeniu spracovateľskej kapacity o 56 % a 45 %, pričom nebola potrebná výmena hlavných technologických celkov. Identifikované prevádzkové obmedzenia (kompresor, výmenníky) definovali horné limity možného zvýšenia prietoku. Porovnanie špecifickej spotreby energie ukázalo pokles o 1,4 % pri nízkotlakovom a o 30,5 % pri vysokotlakovom variante. Zároveň sa potvrdila výrazná závislosť dosiahnuteľného nárastu kapacity od zloženia vstupnej C3 frakcie, najmä od podielu propylénu v nástreku.

Ekonomické hodnotenie potvrdilo výhodnosť variantu s integrovaným tepelným čerpadlom, pričom doplnenie membránového modulu poskytlo ďalšie zníženie energetickej náročnosti a zvýšenie flexibilitnosti procesu bez podstatných investičných nákladov.

PodĎakovanie

Táto práca bola vypracovaná s podporou grantu Agentúry na podporu výskumu a vývoja č. VV-MVP-24-0365.

Citácie

- [1] Shirzad, P.; Kantor, I. R. *Sus. Eng. Trans.* **2025** 51, 498-518.
- [2] Kiss, A. A.; Smith, R. *Energy* **2020**, 203, 117778.
- [3] Quadri, G. P. *Hydrocarbon Process* **1981**, 60, 147-151.
- [4] Shahandeh, H.; Ivakpour, J.; Kasiri, N. *Energy* **2014**, 74:662-74.
- [5] Variny, M.; Furda, P.; Kováč, N.; Mierka, O. *Acta. Chim. Slov.* **2019**, 12, 127-135.
- [6] Zhang, J.; Shahidi, K.; Sekhon, G.; Hudson, A.; Hatahet, M.; Salih, F. *J. Membr. Sci.* **2024**.

Vývoj meracieho zariadenia na určovanie sálavého a konvekčného prenosu tepla v priemyselných objektoch

Bc. Adam Pipiška

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

pipiskaa@vscht.cz

Úvod

Sálavé vykurovanie sa v priemyselných objektoch využíva pre schopnosť efektívne prenášať teplo na veľké vzdialenosti bez potreby ohrievať celý objem vzduchu [1]. V praxi sa však ohrev riadi prevažne podľa teploty vzduchu alebo povrchu, nie podľa intenzity sálania. Meraním teploty vzduchu a povrchu nedokážeme predpovedať vývoj teploty objektov s rôznymi fyzikálnymi vlastnosťami, nakoľko sa prejavuje vplyv tepelnej vodivosti, kapacity, hustoty a tvaru. Inými slovami ak chceme predikovať zmenu teploty viacerých odlišných objektov, potrebujeme pre každý referenčné meranie. Teplota vzduchu vystihuje sekundárny efekt sálavého ohrevu. Vzduch sa nezohrieva priamo, ale až následne od teplejších povrchov, takže jeho teplota neodzrkadľuje aktuálnu intenzitu dopadajúceho žiarenia. Teplota povrchu poskytuje informáciu o stave materiálu a dáva nám predstavu o rozložení radiačného poľa [2]. Ani pri tomto spôsobe merania nevieme rozlíšiť, aká časť energie pochádza zo žiarenia a aká z konvekcie a nie je možné určiť žiarivý tok. Pre úplný popis správania objektov ohrievaných pomocou sálavého vykurovania je nutné meranie intenzity dopadajúceho žiarenia v rozsahu 1–10 μm . V tomto spektre sa nachádza dominantná časť žiarenia emitovaného sálavými vykurovacími systémami.

Priame meranie radiačného toku je možné pomocou radiometrov. Tieto prístroje však pracujú len v čiastkových spektrách: pyranometre v rozsahu 0,3–2,8 μm , pyrhelimetre v rozsahu 0,2–4,0 μm a pyrgeometre v rozsahu 4,5–42 μm [3,4]. V dôsledku toho dokáže pyrhelimeter zachytiť približne 60 % a pyrgeometer približne 33 % celkovej vyžiarenej energie zo žiarivých. Preto je použitie jedného typu radiometra pre komplexné meranie sálavého toku nepostačujúce a kombinácia viacerých senzorov sa javí ako nevyhnutná. Ďalším obmedzením sú vysoké obstarávacie náklady radiometrov, znemožňujúce ich rozšírené nasadenie v priemyselných aplikáciách.

Cieľom práce je vyvinúť meracie zariadenie, ktoré umožní určiť žiarivý tok a koeficient prestupu tepla v priemyselných objektoch bez nutnosti špecializovaných radiometrov.

Experimentálna časť

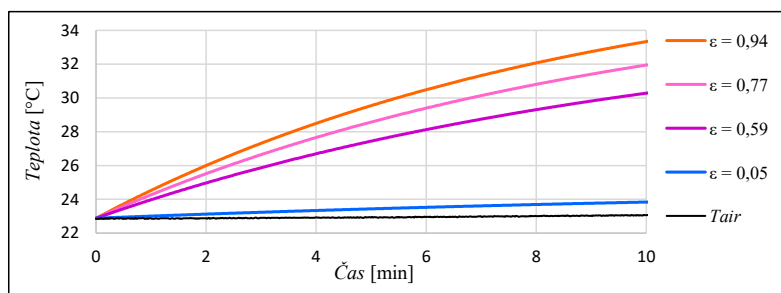
Meracia zostava pozostáva zo štyroch hliníkových terčov s rozdielnou emisivitou povrchu ε v rozsahu 0,05–0,94. Terče majú zadnú stranu tepelne izolovanú a spredu sú exponované zdroju sálavého tepla. Teplota každého terča sa sníma teplomerom a súčasne sa meria teplota okolitého vzduchu v bezprostrednej blízkosti terčov. Po zapnutí zdroja žiarenia sa zaznamenáva rast teploty terčov v čase. Vyhodnotenie koeficientu prestupu tepla h a intenzity dopadajúceho IR žiarenia I prebieha na základe energetickej bilancie každého terča počas ohrievania:

$$mc \frac{dT_i}{dt} = A [I \varepsilon_i + \sigma \varepsilon_i (T_{air}^4 - T_i^4) + h(T_{air} - T_i)]$$

kde m je hmotnosť terča, c jeho tepelná kapacita a A povrch terča, ktorý nie je zaizolovaný. T_i je meraná teplota terča, ε_i je emisivita povrchu terča, σ je Stefan-Boltzmannova konštanta a T_{air} je meraná teplota okolitého vzduchu. Predpokladáme, že táto teplota je rovnaká v celom okolí, do ktorého terče vyžarujú (vlastná emisia IR). Použitie štyroch terčov s rôznou emisivitou nám dáva štyri nezávislé rovnice pre dve neznáme I a h . Tie sa riešia súčasne z prvej derivácie teplotných kriviek. Vypočítaná intenzita sálavého toku sa následne porovnáva s teoretickým modelom zdroja pri rovnakej geometrii a meracej konfigurácii, aká bola použitá počas experimentu.

Výsledky a diskusia

Po zapnutí zdroja žiarenia rástla teplota v súlade s emisivitami, pričom terč s najnižším ε sa ohrieval najpomalšie, zatiaľ čo terč s najvyšším ε najrýchlejšie. Teplota vzduchu ostala počas experimentu prakticky nezmenená ($\approx 23\text{ }^{\circ}\text{C}$).



Obr. 1: Nárast teploty terčov s rôznou emisivitou pri sálavom ohreve.

Výsledné hodnoty pre použitú experimentálnu geometriu sú $I = 195\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ a $h = 6,5\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. Hodnota h zodpovedá typickému rozsahu prirodzenej konvekcie vo vnútornom prostredí ($\approx 5\text{--}10\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$). Vypočítaný žiarivý tok sa porovnal s modelom zdroja pre rovnakú geometriu, ktorý má hodnotu $I_{model} = 208\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Odchýlka od modelu predstavuje približne 6 %.

Záver

Navrhnuté zariadenie a metóda vyhodnocovania boli experimentálne overené. Získané hodnoty ($I = 195\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ a $h = 6,5\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) sa líšili od modelovej intenzity zdroja len o približne 6 %. Oproti radiometrom umožňuje zariadenie rozlíšiť radiačnú a konvekčnú zložku prenosu tepla, nevyžaduje drahé senzory a je vhodné aj pre priemyselné aplikácie. Nasledovať bude kalibrácia referenčným zdrojom a úprava pre dlhodobé meranie v priemyselných podmienkach.

Literatúra

- [1] Zajiček, M.; Kic, P. Heating of large agricultural and industrial buildings. *Agronomy Research* **2014**, *12* (1), 237–244.
- [2] Dudkiewicz, E.; Jeżowiecki, J. Measured radiant thermal fields in industrial spaces served by high intensity infrared heater. *Energy and Buildings* **2009**, *41* (1), 27–35.
- [3] EKO Instruments. <https://eko-instruments.com/products/> (accessed Nov 02, 2025).
- [4] Kipp & Zonen: Solar Radiation Measurement. <https://www.kippzonen.com/ProductGroup/1/Solar-Instruments> (accessed Nov 02, 2025).

Chemické a environmentálne inžinierstvo

Bezpečnosť a rentabilita využitia vodíka ako nízkoemisného paliva v rafinérskom a metalurgickom priemysle

Daniela Dúbravská, Miroslav Variny, Zuzana Labovská

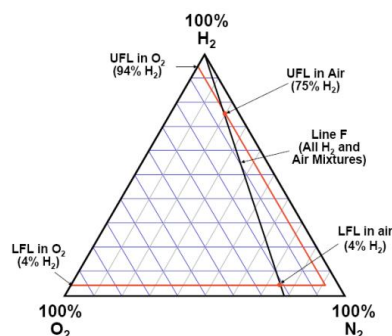
Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Radlinského 9
812 37 Bratislava, Slovenská republika

xdubravska@stuba.sk

Úvod

V dôsledku neustále sa zhoršujúcej klimatickej situácie je potrebné vyvíjať ekologickejšie varianty k už existujúcim procesom. Spaľovacie procesy významne prispievajú ku globálnemu otepľovaniu práve kvôli tvorbe oxidu uhličitého, ktorého koncentrácia v atmosfére od priemyselnej revolúcie výrazne vzrástla. V tejto práci bude analyzovaný vplyv vodíka ako nízkoemisného paliva na ekologickosť, bezpečnosť a prevádzkové náklady dvoch existujúcich procesov z rafinérského a metalurgického priemyslu. Tieto dve odvetvia priemyslu sa javia ako vhodné na využitie vodíka ako paliva, práve z dôvodu jeho využitia ako suroviny v procesoch odsírenia palív a úpravy kovov.

Napriek tomu, že vodík predstavuje ekologickejšiu variantu k bežne používaným palivám, jeho využitie v priemysle predstavuje bezpečnostné riziko. Vodík je netoxický, ale ako znázorňuje obr. 1 [1], jeho zmesi so vzduchom sú v širokom rozsahu (4 až 75 obj.% vodíka vo vzduchu) výbušné (UFL - horný limit horľavosti, LFL - dolný limit horľavosti). Minimálna iniciačná energia tejto zmesi je v porovnaní s inými palivami výrazne nižšia (iba 0,02 mJ), čo robí vodík silno výbušnou a horľavou látkou [2]. Z týchto vlastností vyplýva, že pri úniku vodíka do atmosféry môže ľahko dôjsť k závažnej priemyselnej havárii nielen so stratami na majetku, ale aj na ľudskom zdraví a živote.



Obr. 1: Diagram horľavosti vodíka

Experimentálna časť

V rámci prípadovej štúdie z rafinérského priemyslu bola skúmaná časť procesu rafinácie ropy, pri ktorej dochádza k spracovávaní benzínu s cieľom zvýšenia jeho oktanového čísla. Nástreky prechádza sériou pecí a reaktorov, v ktorých sa menej cenné suroviny premieňajú na cennejšie produkty. V prípadovej štúdii z metalurgického priemyslu bola objektom skúmania narážacia pec, v ktorej dochádza spaľovaním paliva ku ohrevu brám pred ich ďalším spracovaním. V oboch spomínaných prípadových štúdiách sa predpokladalo, že palivá, ktoré sú v súčasnosti spaľované v peciach, budú nahradené zeleným vodíkom. Zelený vodík je vyrábaný elektrolyzou pomocou energií z obnoviteľných zdrojov, čiže jeho uhlíková stopa je takmer nulová.

Na základe známych procesných údajov bolo možné určiť a porovnať spotreby palív v spomínaných procesoch. Pri výpočtoch bol prijatý predpoklad dokonalého spaľovania. V bilancovanej časti procesu z rafinérského priemyslu predstavovala ročná spotreba vykurovacieho plynu 31 641 t, zatiaľ čo príslušná spotreba vodíka by bola takmer tretinová, t.j. 11 744 t. Taktiež

došlo, po zmene palivovej základne, k úplnej eliminácii tvorby oxidu uhličitého. To isté nastalo aj pri bilancovaní procesu ohrievania brám, avšak spotreba paliva klesla až na jednu desatinu (z pôvodných 12,30 t/h na 1,26 t/h).

Následne bola určená cena emisií oxidu uhličitého, ktorá by sa musela prekročiť na dosiahnutie rentability procesu. V aplikácii z rafinárskeho priemyslu sa táto hodnota pohybuje okolo 417€/t CO₂, zatiaľ čo v metalurgickom priemysle je na úrovni 282€/t CO₂.

Na porovnanie bezpečnosti procesov pri spaľovaní pôvodných palív a vodíka bola využitá selekčná metóda. Na základe tejto metódy boli určené selekčné čísla pre 3 nebezpečné vlastnosti, a to toxicitu, výbušnosť a horľavosť, pre všetky operačné jednotky [3]. Z bezpečnostnej analýzy prípadovej štúdie v rafinárskom priemysle vyplýva, že selekčné čísla pre toxicitu a horľavosť sú vo všetkých reaktoroch a peciach zanedbateľne malé, tak pri spaľovaní pôvodného paliva, ako aj vodíka. Selekčné čísla pre výbušnosť v operačnej jednotke (pec + reaktor) 1 a 4 sú veľmi podobné, avšak operačná jednotka 4 ohrozuje viac bodov na hranici podniku, čo ju robí nebezpečnejšou. Pri modifikácii procesu na spaľovanie vodíka je výsledok analogický.

V prípadovej štúdii z metalurgického priemyslu vystupuje iba jedna operačná jednotka, a tou je narážacia pec. Na základe selekčných čísel je zjavné, že v tomto prípade je potrebné brať do úvahy aj toxicitu. Pri pôvodne spaľovanom zmesnom plyne sa maximálne selekčné číslo toxicity pohybuje na úrovni 1,16, avšak po zmene paliva na vodík klesne na nulu. Maximálne selekčné číslo pre výbušnosť pri zmene paliva vzrástlo z 3,24 na 3,89. Z toho vyplýva, že pri využití vodíka dochádza k eliminácii ohrozenia v dôsledku toxicity a miernemu nárastu nebezpečenstva výbuchu.

Záver

Pri porovnaní vypočítaných cien emisií CO₂ a súčasných cien sme došli k záveru, že na zabezpečenie rentability by bol potrebný ich nárast, v závislosti od krajiny, na 3 až 27-násobok súčasnej hodnoty. Z toho vyplýva, že aj napriek zlepšeniu ekologickej stránky procesov, sa v súčasnosti z ekonomického hľadiska v spomínaných procesov neoplatí spaľovať vodík, a to najmä kvôli vysokým nákladom na jeho výrobu.

Na základe selekčnej metódy sme dospeli k záveru, že z pohľadu prevencie vzniku závažnej priemyselnej havárie (ZPH) by pomocou QRA (Quantitative Risk Assessment) metodiky bolo v rafinárskom procese potrebné prioritne analyzovať štvrtú pec a reaktor. Po zámene paliva v narážacej peci síce pozorujeme zvýšenie selekčného čísla pre výbušnosť, avšak hodnota nie je výrazne vyššia a navyše došlo k eliminácii rizika toxicity. Z toho môžeme usúdiť, že pri zámene paliva neprišlo k významnému zvýšeniu rizika vzniku ZPH spojeného s procesmi, ako v prípadovej štúdii z metalurgického, tak aj rafinárskeho priemyslu. Napriek tomu ďalšie zariadenie, ktoré by bolo odporučené na analýzu QRA je narážacia pec.

Podakovanie

Táto práca bola vypracovaná s podporou projektov Vedeckej grantovej agentúry č. VEGA 1/0151/24 a Agentúry na podporu výskumu a vývoja č. APVV-19-0170.

Literatúra

- [1] Ring, R.; Stott, J.; Hales, C., Modeling the Risk of Fire/Explosion Due to Oxidizer/Fuel Leaks in the Ares I Interstage. **2008**, dostupné na: <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20110004369/downloads/20110004369.pdf>
- [2] Ondrejčovičová, I., Alternatívne zdroje energie, Vodíkové technológie, Slovenská chemická knižnica, Bratislava, **2021**, ISBN: 978-80-8208-060-8
- [3] Jelemnský, Ľ. a kol., Hodnotenie nebezpečenstva chemických procesov, Nakladateľstvo STU, Bratislava, **2012**, ISBN: 978-80-227-3803-3

Vplyv pyrolýznych materiálov a digestátu z bioplynovej stanice na fyzikálno-chemické charakteristiky pôdneho substrátu

Martin Rychlý, Vladimír Frišták

Katedra chémie, Pedagogická fakulta, Trnavská univerzita v Trnave

martin.rychly@tvu.sk

Úvod

Využívanie digestátu z bioplynových staníc ako pôdneho hnojiva predstavuje dôležitý krok smerom k udržateľnému hospodáreniu s organickými zdrojmi. Digestát obohacuje pôdu o živiny a zlepšuje jej úrodnosť, avšak jeho aplikácia prináša aj viaceré nezodpovedané otázky – najmä zvýšené uvoľňovanie emisií skleníkových plynov a riziko strát živín v podobe ľahko dostupných foriem dusíka a fosforu. Tieto procesy môžu pri nadmerných zrážkach viesť k znečisteniu a eutrofizácii povrchových vôd. Ako perspektívne riešenie sa javí kombinácia digestátu s uhlíkato bohatými materiálmi, akým je biouhlie, ktoré vďaka svojej vysokej porozite dokáže zlepšiť retenciu živín, stabilizovať organický uhlík a znížiť emisie CO₂. Výsledky prispievajú k podpore princípov obehového hospodárstva a k efektívnemu využívaniu vedľajších produktov spracovania biomasy v poľnohospodárskej praxi.

Experimentálna časť

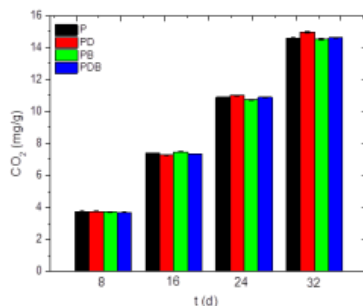
V experimentálnej časti práce sme sa venovali štúdiu poľnohospodárskej pôdy pred (P) a po aplikácii digestátu (PD) z bioplynovej stanice (BPS). Ako pôdne aditívum bolo použité biouhlie z čerešňových kôstiek pripravené v procese pomalej pyrolýzy pri 500 °C. Experimenty zahŕňali tri varianty vzorky: kontrolnú pôdu (P), pôdu s digestátom (PD) a pôdu s digestátom a 5 % prídavkom biouhlia (PDB). Vzorky boli podrobené fyzikálno-chemickej charakterizácii: stanovenie aktívneho a potenciálneho pH, elektrická vodivosť (EC), kationová výmenná kapacita (CEC), aniónová výmenná kapacita (AEC), bod nulového náboja (pH_{PZC}), stanovenie uhličitanov pôdy, stanovenie maximálnej vodozadržnej kapacity (WHC) pôd a prvkovú analýzu. Následne sme vykonali krátkodobý inkubačný experiment pôd s biouhlím a následným stanovením emisií CO₂, mobility dusičnanov (NO₃⁻) a fosforečnanov (PO₄³⁻).

Výsledky a diskusia

Fyzikálno-chemická charakterizácia poukázala na zvyšujúce sa hodnoty pH_{akt} 6,93 pre vzorku P a 7,23 pre PD. Hodnota EC bola pre P 189,27 μS/cm a pre vzorku PD 238,00 μS/cm. Zistené hodnoty výmenných kapacít CEC, AEC, rovnako vzrástli po aplikácii digestátu, a to CEC 258,93 cmol/kg pre vzorku P a po aplikácii digestátu PD 306,4 cmol/kg. AEC bola pre vzorku P 0,43 cmol/kg a 0,46 cmol/kg pre vzorku PD. Rovnako sme zistili nárast obsahu uhličitanov z 0,8 % (P) na 6 % (PD). Po aplikácii digestátu vzorka PD vykazovala aj zvýšenie hodnoty pH_{PZC}. Hodnoty pH_{PZC} vzoriek boli 7,12 (P) a 7,46 (PD), čo poukazuje na zmenu povrchovej funkcionality pôdných častíc v dôsledku zvýšeného zastúpenia zásaditých funkčných skupín [1].

Krátkodobý (32 d) inkubačný experiment (pri laboratórnej teplote 24 °C a konštantnej vlhkosti 60 %) pre posúdenie vplyvu 5 % prídavku biouhlia, pripraveného pri 500 °C z čerešňových kôstok (B) a digestátu, na emisie CO₂ a mobilitu dusičnanov a fosforečnanov z daných pôd, potvrdil vplyv

biouhlia vo vzorke (PDB) na 3 % zníženie emisie CO₂ (viď obr. 1) ako aj zníženie extrahovateľnosti NO₃³⁻ a PO₄³⁻ v porovnaní so vzorkou PD bez prídavku biouhlia.



Obr. 1: Emisie CO₂ z pôdy (P), pôdy obohatenej o digestát (PD), pôdy s 5 % prídavkom biouhlia (PB) a pôdy obohatenej o digestát s 5 % prídavkom biouhlia (PDB) za podmienok: inkubačný čas 32 d, teplota 24,4 °C a konštantnej pôdnej vlhkosti 60 %. (priemerná hodnota ± SD)

Naše výsledky korešpondujú so zisteniami autorov ([2], [3]), že aplikácia digestátu zvyšuje obsah organického uhlíka v pôde, tým ovplyvňuje mikrobiálnu dynamiku a to spôsobuje zvýšenie emisií CO₂. Aplikácia digestátu zvýšila emisie CO₂ z pôdy, avšak prídanie 10 % prídavku biouhlia tento trend minimalizovalo [4].

Záver

Získané výsledky poukázali na efektivitu použitia zmesných pôdnych aditív na báze biouhlia a digestátu z pohľadu zníženia emisie skleníkových plynov, ale predovšetkým stabilizácie pôdneho C a retencie nutrične dôležitých prvkov ako sú dusík a fosfor.

Literatúra:

- [1] Tran, H. N.; You, S.-J.; Chao, H.-P. *Waste Manag. Res.* **2016**, 34 (2), 129–138.
- [2] Reuland, G.; Sleutel, S.; Li, H.; Dekker, H.; Sigurnjak, I.; Meers, E. *Agronomy* **2023**, 13 (10), 2501.
- [3] van Midden, C.; Harris, J.; Shaw, L.; Sizmur, T.; Pawlett, M. *Appl. Soil Ecol.* **2023**, 191, 105066.
- [4] Pastorelli, R.; Casagli, A.; Rocchi, F.; Tampio, E.; Laaksonen, I.; Becagli, C.; Lagomarsino, A. *Study. Appl. Sci.* **2024**, 14 (5), 1917.

Vývoj a testovanie dutovláknového membránového modulu na zachytávanie horečnatých iónov

Andrea Rothová, Matej Lang, Ivan Červeňanský

Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Radlinského 9
812 37 Bratislava, Slovenská republika

xrothovaa@stuba.com

Úvod

Lítium a horčík sú podľa Európskej únie a Spojených štátov amerických zaradené na zoznam kritických surovín [1], [2]. Kritické suroviny sa nazývajú materiály, ktoré majú vysoký hospodársky význam pre priemysel a technologický rozvoj a zároveň sú spojené s vysokým rizikom prerušenia alebo obmedzenia ich dodávok.

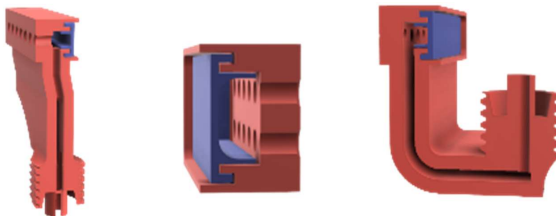
Medzi jeden z najvýznamnejších zdrojov lítia patria jazerné soľanky nachádzajúce sa v Čile, Číne a Severnej Amerike [3]. Tieto soľanky však okrem lítia obsahujú aj nezanedbateľné koncentrácie horčíka, ktorého ióny (Mg^{2+}) majú podobné chemické vlastnosti ako ióny lítia (Li^+). Táto podobnosť a vyšší náboj horečnatých iónov negatívne ovplyvňujú výťažnosť procesov extrakcie lítia. Je teda potrebné odstrániť horečnaté ióny ešte pred samotnou extrakciou lítnych iónov [4].

Ciele práce

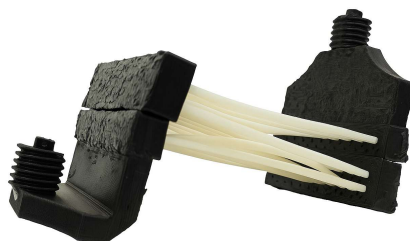
Cieľom práce je návrh a konštrukcia laboratórneho dutovláknového membránového air-lift kryštalizátora, v ktorom bude na povrchu dutých vlákien prebiehať kryštalizácia hydroxidu horečnatého ($Mg(OH)_2$). Vzniknuté kryštály budú následne z povrchu membrán odstraňované pôsobením mechanického účinku bublín vzduchu privádzaných na spodok kryštalizátora.

Experimentálna časť

Zo stavebných blokov (Obr. 1) sme zostrojili prototyp modulu (Obr. 2) a overili jeho tesnosť pri prietokoch demineralizovanej vody v rozsahu 20-80 ml/min.

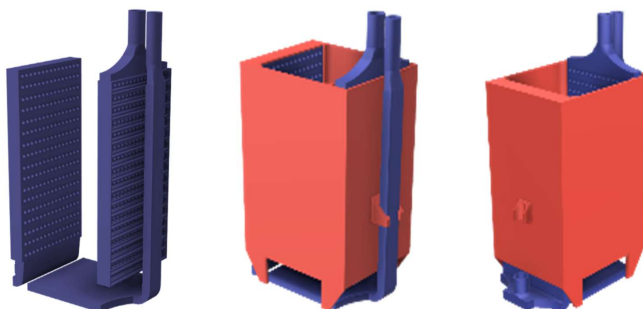


Obr. 1 Prierezy jednotlivých stavebných blokov modulu. Zľava: výstupný blok, etáž, vstupný blok



Obr. 2 Prototyp modulu, ktorý sa skladá z vstupného bloku, dvoch etáží a výstupného bloku.

V experimentoch budeme cez vlákna kryštalizátora čerpať roztok hydroxidu sodného (NaOH), ktorý bude slúžiť ako zrážacie činidlo. Modul bude ponorený do roztoku chloridu horečnatého (MgCl_2). Na základe podobných experimentov [5] očakávame, že na povrchu vlákien bude kryštalizovať $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ktorý budeme následne z povrchu vlákien odstraňovať prebublávaním pomocou vzdušníka.



Obr. 3 3D model navrhovaného konceptu membránového modulu na postavenie air-lift kryštalizátora. Modrou farbou sú znázornené etáže a vzdušník, červenou farbou je znázornená plášť kryštalizátora.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva, výskumu, vývoja a mládeže Slovenskej republiky, grant č. VEGA 1/0658/24 a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-22-0038 a VV-MVP-24-0365.

Literatúra

- [1] Nassar, N. T.; Pineault, D.; Allen, S. M.; McCaffrey, D. M.; Padilla, A. J.; Brainard, J. L.; Bayani, M.; Shojaeddini, E.; Ryter, J. W.; Lincoln, S.; Alonso, E. Open-File Report **2025**, 1047.
- [2] Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs (European Commission) **2023**, ET-07-23-116-EN-C.
- [3] Pan, B.; Ding, T.; Zhu, Z.; Wei, S. Geol. J. **2024**, 60, 1956–1973.
- [4] Quilaqueo, M.; Seriche, G.; González, C.; Piaggio, G.; Barros, L.; Gallardo, F.; Díaz-Quezada, S.; Zamora, D.; Barraza, B.; Ruby-Figueroa, R.; Santoro, S.; Curcio, E.; Estay, H. Desalination **2024**, 586, 117895.
- [5] Komačková, E.; Sedlák, L.; Červeňanský, I.; Markoš J. Membranes **2025**, 15(9), 267.

Návrh reaktívnej sprejovej absorpčnej kolóny na dekarbonizáciu spalín

Lukáš Halabuk, Ľudovít Jelemenský

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

xhalabuk@stuba.sk

Úvod

Absorpcia oxidu uhličitého (CO_2) z plyných prúdov do kvapalných rozpúšťadiel je široko skúmaným procesom prestupu látky medzi plynom a kvapalinou. Jednou z bežne používaných metód je použitie alkalických roztokov, ako je hydroxid sodný (NaOH), ktorý reaguje s CO_2 za vzniku uhličitanu sodného (Na_2CO_3) a hydrogén uhličitanu sodného (NaHCO_3) [1]. Prítomnosť chemickej reakcie v systéme výrazne zvyšuje rýchlosť prestupu látky [2]. V sprejových kolónach sa kvapalina privádza vo forme kvapiek, čím sa vytvára veľký medzifázový povrch. Kvapky pôsobením gravitácie padajú, zatiaľ čo plyn prúdi z dna kolóny smerom nahor, čím vzniká protiprúdny kontakt. Tento proces zahŕňa zložité interakcie medzi dynamikou kvapiek, prestupom látky v laminárnom filme, kinetikou absorpcie a prestupom tepla, čo z neho robí vhodný systém na modelovanie a optimalizáciu.

Metodika

V systéme je roztok NaOH rozptyľovaný z hornej časti vertikálnej kolóny, pričom sa vytvárajú kvapky, ktoré padajú protiprúdne voči stúpajúcemu plynu bohatému na CO_2 . CO_2 sa absorbuje do kvapiek a následne reaguje s NaOH za vzniku uhličitanu sodného. Za pomoci týchto predpokladov bol zostavený matematický model, ktorý zahŕňa prestup látky, tepla, dynamiku kvapiek a chemické reakcie. Proces bol opísaný v prostredí Matlab systémom diferenciálnych rovníc s okrajovými podmienkami. Model sleduje zmeny veľkosti a rýchlosti kvapiek v dôsledku prenosu hmoty, odparovania, gravitácie a odporu prostredia. Absorpcia CO_2 je modelovaná ako rýchla, difúziou obmedzená reakcia, pričom sú zohľadnené aj energetické zmeny spôsobené teplom reakcie a odparovaním [3].

Záver

Proces v sprejovej kolóne bol úspešne simulovaný pomocou nami zostaveného matematického modelu. Napriek prijatým zjednodušujúcim predpokladom model zachytil kľúčové javy prestupu látky a tepla a umožnil optimalizáciu konštrukčných parametrov. Úplná premena NaOH bola dosiahnutá pri realistických prevádzkových podmienkach, čo robí z modelu užitočný nástroj pre budúci návrh a scale-up procesu.

Citácie

- [1] Fleischer, C.; Becker, S.; Eigenberger, G. *Chem. Eng. Sci.* **1996**, 51 (10), 1715–1724.
- [2] Bird, R. B. Robert B. *Transport Phenomena*; New York : J. Wiley, **2002**.
- [3] Luo, Q.; Sun, Q.; Liu, Q.; Liu, S.; Xiao, M.; Chen, M.; Li, Y.; Gao, H.; Liang, Z. *Chem. Eng. Sci.* **2022**, 259, 117732.

Predúprava odpadovej vody z potravinárskeho priemyslu

Martin Krajčí, Barbora Jankovičová

*Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva,
FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

xkrajci@stuba.sk

Úvod

Odpadové vody z potravinárskeho priemyslu predstavujú významný environmentálny problém, ale zároveň aj potenciálny zdroj cennej suroviny. Vznikajú počas spracovania potravín, čistenia technologických zariadení, potrubí, nádob či pracovných plôch. Vyznačujú sa vysokým obsahom biologicky rozložiteľných organických látok, tukov, bielkovín a sacharidov, čo sa odráža vo vysokej chemickej spotrebe kyslíka (CHSK), ktorá často presahuje 4500 mg/l [1]. Takéto vody majú výrazný znečisťujúci charakter a ich vypúšťanie bez úpravy spôsobuje nielen environmentálne škody, ale aj vysoké finančné sankcie pre prevádzky.

Okrem organických zložiek obsahujú tieto vody aj rôzne detergenty, dezinfekčné prostriedky a povrchovo aktívne látky, ktoré sa používajú na čistenie a sanitáciu výrobných liniek. Tieto látky môžu spôsobovať penenie, meniť povrchové napätie vody a komplikovať následné čistiace procesy. Ako jedno z možných riešení sa javí koagulácia, ktorá umožňuje odstrániť nerozpustné a koloidné látky, tuky, emulgované oleje a časť organických znečistení. Tento proces výrazne znižuje hodnotu CHSK, eliminuje časť detergentov a zlepšuje kvalitu vody pred jej ďalším spracovaním alebo vypustením do kanalizácie, čím znižuje celkové environmentálne zaťaženie.

Experimentálna časť

V rámci experimentálnej série sme vykonali koaguláciu surovej vody za účelom odstránenia suspendovaných látok, zákalu a organického zaťaženia. Cieľom koagulácie bolo destabilizovať koloidné častice vo vode, neutralizovať ich elektrický náboj a podporiť tvorbu väčších vložiek, ktoré sa následne ľahšie usadia. Koagulácia funguje tak, že pridaním kovových solí (napr. železitých alebo hliníkových) dôjde k vložkovaniu častíc a ich agregovaniu do vložiek, ktoré sa potom odfiltruje alebo sedimentuje.

V našom experimente sme použili síran železitý ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) a polyalumínium chlorid (PAC) ako koagulanty. Do vzoriek vody sme pridali rôzne množstvá týchto koagulantov, následne sme aplikovali rýchle premiešanie (200 rpm) počas 1 minúty a pomalé premiešanie (15 rpm) počas 15 minút. Po uplynutí koagulácie boli vzorky ponechané na sedimentáciu 10 minút a prefiltrované cez filtračný papier. Vzorky boli následne analyzované na stanovenie chemickej spotreby kyslíka (CHSK).

Cieľom bolo porovnať účinnosť odstránenia zákalu a organického materiálu pre rôzne dávky a typy koagulantov, stanoviť optimálne dávkovanie a tiež porovnať účinok síranu železitého a PAC pri rovnakej surovej vode. Na základe výsledkov budeme posudzovať, ktorý koagulant je efektívnejší pre dané parametre.

Výsledky a diskusia

V experimente sme hodnotili účinnosť koagulácie pri odstraňovaní organických látok z vody s vysokým obsahom mastných a organických zložiek prostredníctvom stanovenia CHSK. Pri použití síranu železnatého sme do 200 ml vzorky dávkovali 0,03 ml koagulantu s krokom 0,03 ml až po 0,24 ml. Po prepočte to predstavuje dávky v rozsahu 0,15 až 1,2 ml koagulantu na liter vody. Namerané hodnoty CHSK po koagulácii boli nasledovné:

Dávka koagulantu (ml/200 ml OV)	CHSK (mg O ₂ /l)	Dávka koagulantu (ml/l OV)
0,03	1434	0,15
0,06	266	0,3
0,09	330	0,45
0,12	440	0,6
0,15	174	0,75
0,18	407	0,9
0,21	304	1,05
0,24	358	1,2

Tabuľka 1: Vplyv dávky síranu železnatého na hodnotu CHSK vo vzorke OV (odpadovej vody)

Najlepšia účinnosť bola dosiahnutá pri dávke 0,15 ml/200 ml, teda 0,75 ml/l, kedy došlo k najvýraznejšiemu poklesu CHSK.

Pri koagulate polyaluminium chlorid (PAC) sme dávkovali od 5 µl do 40 µl na 200 ml odpadovej vody (25–200 µl/l). Výsledky ukázali ešte výraznejší pokles CHSK – u všetkých dávkach až na približne 50 mg O₂/l, čo poukazuje na vysokú účinnosť PAC pri odstraňovaní jemne dispergovaných a mastných organických látok.

Vzorka, ktorá bola len prefiltrovaná bez pridania koagulantu, vykázala pokles CHSK z 4204 mg O₂/l na 1540 mg O₂/l. Tento rozdiel potvrdzuje, že podstatná časť organického znečistenia je viazaná na mastné a nerozpustené častice, ktoré možno odstrániť mechanicky, zatiaľ čo koagulácia účinne eliminuje aj jemne dispergované a rozpustené organické látky.

Záver

Koagulácia pomocou síranu železnatého a polyaluminium chloridu (PAC) sa ukázala ako účinná pri znižovaní CHSK v odpadových vodách s vysokým obsahom organických látok, pričom lepšie výsledky prinieslo použitie PAC. Zároveň sa potvrdilo, že už samotná mechanická filtrácia významne prispieva k poklesu CHSK, čo naznačuje, že väčšina organických látok je viazaná na nerozpustené tuhé častice.

Ako efektívnejšia a ekonomicky výhodnejšia alternatíva k rozsiahlej koagulácii by mohlo byť anaeróbne spracovanie [2]. Tento proces umožňuje rozklad organických látok v prostredí bez kyslíka za vzniku bioplynu, čím sa zároveň zhodnocuje energetický potenciál odpadových vôd.

Literatúra

[1] Cristian, O. Characteristics of the untreated wastewater produced by food industry. Analele Universităţii din Oradea, Fascicula: Protecţia Mediului. **2010**, 15, 709-714.

[2] Cruz-Salomón, A.; Ríos-Valdovinos, E.; Pola-Albores, F.; Meza-Gordillo, R.; Lagunas-Rivera, S.; Ruíz-Valdiviezo, V. M. Anaerobic treatment of agro-industrial wastewaters for COD removal in expanded granular sludge bed bioreactor. Biofuel Research Journal, **2017**, 4(4), 715-720.

Vplyv vybraných kontaminantov na aktivovaný kal čistiarne odpadových vôd

Zlatica Žgančíková, Zuzana Imreová

*Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

z.zgancikova@gmail.com

Úvod

Aktivovaný kal predstavuje komplexný súbor mikroorganizmov zabezpečujúci biologické odstraňovanie organického znečistenia z odpadových vôd. Pre správnu funkciu tohto systému je nevyhnutné zachovať optimálne podmienky pre rast, rozmnožovanie a metabolickú aktivitu mikroorganizmov [1]. V prípade prítoku nežiaducich látok, najmä zo zdrojov priemyselnej výroby, môže dochádzať k destabilizácii systému a narušeniu rovnováhy medzi jednotlivými zložkami biomasy.

Jedným z potenciálne rizikových kontaminantov je lignín, prítomný v tzv. čiernom lúhu – vedľajšom produkte výroby buničiny v papierenskom priemysle. Lignín a jeho deriváty (najmä fenolické zlúčeniny) vykazujú inhibičný účinok na mikrobiálnu aktivitu, ovplyvňujú oxidačno-redukčné procesy a môžu spôsobovať zníženie rýchlosti spotreby kyslíka [2], [3].

Cieľom práce bolo overiť vplyv čierneho lúhu na biologickú aktivitu aktivovaného kalu v modelových podmienkach a vyhodnotiť zmeny základných ukazovateľov kvality vyčistenej vody.

Experimentálna časť

Rozložiteľnosť odpadovej vody z papierenskej výroby bola testovaná na dvoch laboratórnych modeloch SBR reaktora (Sequencing Batch Reactor). Vstupný aktivovaný kal pochádzal z mestskej čistiarne odpadových vôd v Hrboltovej a bol adaptovaný na syntetický substrát simulujúci bežné komunálne znečistenie (referenčný model). Do kontrolného modelu bol v definovanom objeme dávkaný riedený čierny lúh získaný z technologického procesu výroby celulózy v závode MONDI SCP Ružomberok. Monitorované boli odtokové parametre CHSK_{Cr} , NL, N-NH_4 , N-NO_3 , N_C , P-PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , S^{2-} a pH, ako aj prevádzkové charakteristiky kalu – sušina kalu (X_C) a kalový index (KI) [4].

Biologická rozložiteľnosť čierneho lúhu bola hodnotená použitím respirometrických meraní, pri ktorých sa sledovala spotreba rozpusteného kyslíka v systéme s aktivovaným kalom v čase [5]. Paralelne bola uskutočnená UV-VIS spektrofotometrická analýza zameraná na stanovenie lignínu v odtoku.

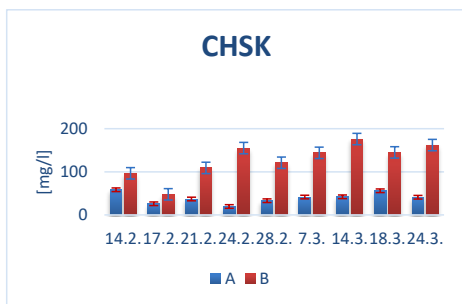
Vzorky boli odoberané v pravidelných intervaloch a následne štatisticky vyhodnotené s cieľom identifikovať korelácie medzi koncentráciou lignínu, parametrami CHSK, NL a zmenami respiračnej aktivity.

Výsledky a diskusia

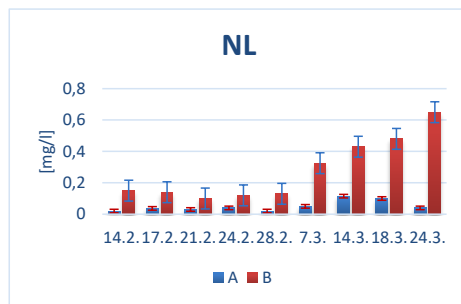
Výsledky preukázali, že dávkovanie čierneho lúhu do systému s aktivovaným kalom spôsobilo zníženie biologickej aktivity systému. V porovnaní s referenčným modelom bol

pozorovaný pokles maximálnej respiračnej rýchlosti, čo potvrdzuje inhibičný účinok lignínových a fenolových zlúčenín na mikrobiálny metabolizmus [2], [6]. Napriek tomu sa koncentrácie dusíka a fosforu v odtoku výrazne nemenili, čo naznačuje, že primárne boli ovplyvnené oxidačné procesy spojené s degradáciou organických látok, nie však nitrifikačno-denitrifikačné reakcie, čo potvrdzuje aj zaznamenaný nárast hodnôt CHSK a NL v odtokovej vode. Analýza UV-VIS spektier potvrdila prítomnosť lignínových zložiek na odtoku modelu s čiernym lúhom, pričom ich absorbanca korelovala so zvýšenými hodnotami CHSK. Nezmenené hodnoty indexu kalu (KI) naznačujú, že fyzikálne vlastnosti vložiek aktivovaného kalu zostali zachované [4].

Napriek inhibičnému efektu nebol pozorovaný úplný kolaps biologickej aktivity, čo naznačuje, že riedený čierny lúh v použitých koncentráciách pôsobí subletálne, teda spomaľuje metabolizmus, avšak bez deštrukcie mikrobiálnej populácie [3].



Obr.1 Koncentrácia CHSK v odtokovej vode



Obr.2 Koncentrácia NL v odtokovej vode

Záver

Práca preukázala, že čierny lúh obsahujúci lignín má významný, avšak čiastočne reverzibilný vplyv na aktivitu aeróbného aktivovaného kalu. Zníženie respiračnej rýchlosti a súčasný nárast CHSK a nerozpustných látok v odtoku potvrdzujú inhibičné pôsobenie fenolických zlúčenín. Napriek tomu si systém zachoval stabilitu sedimentačných vlastností a základných biochemických funkcií [4].

Výsledky potvrdzujú potrebu systematického monitorovania priemyselných prítokov s obsahom lignínu a fenolov, ako aj dlhodobých štúdií zameraných na adaptáciu mikrobiálnych spoločenstiev a degradáciu lignínu [2], [6].

Literatúra

- [1] T. Bitton, *Wastewater Microbiology*, 5th ed., Wiley, **2021**.
- [2] S. Chamorro et al., "Effects of black liquor shocks on the stability of activated sludge treatment of kraft pulp mill effluent," *Sustainability*, vol. 14, no. 7, 3869, **2022**.
- [3] V. Kumar, "Microbial valorization of kraft black liquor for production of bio-products," *Bioresour. Technol. Rep.*, vol. 28, 101123, **2024**.
- [4] APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd ed., **2017**.
- [5] J. G. Grady et al., *Biological Wastewater Treatment*, 3rd ed., CRC Press, **2019**.
- [6] M. Rodríguez-Yupanqui et al., "Lignin-degrading bacteria in paper mill sludge," *Front. Microbiol.*, vol. 14, 115206, **2023**.

Fermentačné a rekombinantné biotechnológie

EXTRACELULÁRNA EXPRESIA REKOMBINANTNÝCH PROTEÍNOV A MOŽNOSTI ICH IZOLÁCIE

Dominika Görögová, Tatiana Petrovičová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU, Radlinského 9, 811 07 Bratislava

xgorogova@stuba.sk

Úvod

Myrozináza je enzým z rastlín čeľade *Brassicaceae*, ktorý katalyzuje hydrolyzu glukozinolátov na bioaktívne zlúčeniny, najmä izotiokyanáty, so známymi antibakteriálnymi a antioxidačnými účinkami [1]. Nízky obsah enzýmu v rastlinách a prítomnosť ďalších proteínov sťažujú jeho izoláciu, preto sa využívajú rekombinantné systémy na jeho nadprodukciiu [2]. Systém *Pichia pastoris* umožňuje vysokú expresiu a sekréciu proteínu do média, čo uľahčuje purifikáciu [3]. Cieľom práce bola rekombinantná expresia myrozinázy Δ MYR2, jej purifikácia iónovýmennou chromatografiou a stanovenie jej aktivity a čistoty.

Experimentálna časť

Myrozináza Δ MYR2 bola exprimovaná v systéme *Pichia pastoris* a proteín bol získaný zo supernatantu. Ten bol prefiltrovaný, odsoľovaný a jeho koncentrácia bola upravená ultrafiltráciou. Purifikácia prebiehala pomocou iónovýennej chromatografie, kde boli testované rôzne typy kolón, aby sa získal dostatočne čistý enzým. Aktivita enzýmu bola stanovená spektrofotometricky, sledovaním tvorby glukózy v reakcii s pomocným enzýmom GDH. Celkový obsah proteínov bol určený Bradfordovou metódou a čistota bola vizualizovaná SDS-PAGE elektroforézou.

Výsledky a diskusia

Pri testovaní rôznych podmienok iónovýennej purifikácie sa preukázala selektívna väzba myrozinázy na kolónu a eluované frakcie obsahovali dostatočne čistý enzým pre ďalšiu charakterizáciu. Gradientová elúcia umožnila optimalizovať podmienky pre následnú krokovú elúciu. SDS-PAGE potvrdila prítomnosť enzýmu s očakávanou molekulovou hmotnosťou a nízkym množstvom kontaminantov. Kinetické merania ukázali, že po purifikácii si enzým zachoval svoju aktivitu. Tento enzým, Δ MYR2, nebol doposiaľ v literatúre detailne opísaný, takže získané výsledky poskytujú nové informácie o jeho purifikácii a aktivite. Celkovo bol zvolený purifikačný postup vhodný na získanie funkčnej myrozinázy pre ďalšie experimentálne využitie a testovanie.

Záver

Práca preukázala, že rekombinantná expresia myrozinázy Δ MYR2 v *Pichia pastoris* je efektívna a umožňuje izolovať aktívny enzým vhodný na ďalšie štúdie. Iónovýenná chromatografia sa ukázala ako spoľahlivá metóda purifikácie, ktorá v kombinácii s analytickými metódami poskytuje čistý a funkčný proteín. Získané poznatky môžu slúžiť ako základ pre ďalšie experimenty zamerané na optimalizáciu purifikácie alebo testovanie pri rôznom pH a rôznej iónovej sile. Tento postup poskytuje základ pre ďalšie štúdie kinetiky myrozinázy, jej substrátovej špecifickosti a možné biotechnologické aplikácie.

PodĎakovanie

Táto práca bola financovaná EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V04-00537.

Literatúra

- [1] Randall, J.; Popova, I. Kinetics of *Brassicaceae* Glucosinolates Sinigrin, Sinalbin, and Glucolimnanthin Hydrolysis by Myrosinase Isoenzymes for Biopesticide Development. *J. Nat. Pestic. Res.* **2023**, *6*, 100059.
- [2] Shemesh, P.; Fishman, A. Optimal Fermentation Conditions for Growth and Recombinant Protein Production in *Pichia Pastoris*: Strain Selection, Ploidy Level and Carbon Source. *Curr. Res. Food Sci.* **2024**, *9*.
- [3] Vinayagamurthy, B.; Reddy, G. R.; Suryanarayana, V. V. S. *Pichia Pastoris*: A Notable Heterologous Expression System for the Production of Foreign Proteins - Vaccines. *Indian J. Biotechnol.* **2007**, *6*, 175–186.

ČERVENÝ FLUORESCENČNÝ PROTEÍN AKO REPORTÉROVÝ PROTEÍN V EXPRESNOM SYSTÉME *PICHIA PASTORIS*

Ivana Mrázová, Zuzana Marčeková

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

xmrazovai@stuba.sk

Úvod

Fluorescenčné proteíny patria medzi kľúčové nástroje modernej molekulárnej biológie a biotechnológie. Ich schopnosť emitovať svetlo v rôznych častiach emisného spektra umožňuje neinvazívne sledovanie bunkových procesov v reálnom čase. V biotechnologických aplikáciách sa využívajú ako reportérové markery, ktoré umožňujú monitorovať génovú expresiu alebo sledovať lokalizáciu proteínov [1].

Červené fluorescenčné proteíny (RFPs) predstavujú významnú skupinu v spektre fluorescenčných proteínov. Od ostatných FPs sa líšia emisiou svetla pri dlhších vlnových dĺžkach, pričom táto vlastnosť vedie k zníženiu autofluorescencie, čo zlepšuje rozlíšiteľnosť signálu [2]. Do skupiny RFPs patrí aj variant mCherry, ktorý sa vyznačuje hlavne rýchlou maturáciou, vysokou fotostabilitou, dobrou kompatibilitou s viacfarebnými fluorescenčnými systémami a vhodnosťou na využitie vo fúznych konštruktoch s inými proteínmi [3].

Významnou súčasťou biotechnologických aplikácií FPs je ich reportérova funkcia pri produkcii rekombinantných proteínov v expresných systémoch. Medzi často využívané systémy patrí napríklad metylotrofická kvasinka *Pichia pastoris*, ktorá spája výhody eukaryotických buniek (napr. posttranslačné modifikácie) s jednoduchou kultiváciou a vysokou výťažnosťou baktérií ako napríklad *E. coli* [4].

V práci bol rekombinantný proteín mCherry použitý ako reportérový proteín, ktorý slúžil na selekciu najlepšieho produkčného klonu v kvasinke *Pichia pastoris*. V procese selekcie je veľmi dôležité, aby bol postup monitorovania optimalizovaný tak, aby výsledky jednoznačne určovali najlepší klon. V tejto práci bol preto optimalizovaný proces inokulácie, ktorý mal zabezpečiť rovnaké (uniformné) podmienky pre rast všetkých klonov.

Experimentálna časť

V práci bol použitý mikroorganizmus *Pichia pastoris* KM71H s expresným plazmidom pPICZα-A- s vloženým génom pre červený fluorescenčný proteín (mCherry) fúzaný s receptor väzbovou doménou z SARS-CoV-2 (RFP-RBD). Plazmid obsahuje sekrečný signál, ktorý zabezpečuje produkciu proteínu záujmu do kultivačného média.

Cieľom práce bolo dosiahnuť rovnaké počiatkové množstvo inokula pre umožnenie budúceho skríningu produkčných klonov len na základe monitorovania fluorescencie kultivačného média, ktoré bolo testované v dvoch typoch kultivácií, a to v mikropłatničkovej a v baničkovej. V rámci experimentu bola taktiež vykonaná SDS-PAGE elektroforéza a farbenie striebrom za účelom analýzy proteínového profilu vzoriek získaných po kultivácii v baničkách. Ďalej bola sledovaná interakcia

cieľového proteínu s membránou skúmaviek Amicon® pri zakoncentrovaní vzorky. A na záver bola sledovaná stabilita fluorescence RFP z baničkovej kultivácie pri uskladnení pri 4 °C.

Výsledky a diskusia

Porovnaním inokulačných stratégií v mikroplatničkej kultivácii, bola pozorovaná nižšia variabilita optickej denzity medzi jednotlivými jamkami pri očkovaní metódou zo samostatných kolónií oproti druhej použitej metóde očkovania (zo steru na Petriho miske).

V prípade baničkovej kultivácie boli porovnávané dve metódy inokulácie – zo steru z kolónií na tuhom médiu (Petriho miska) a z predinokula pripraveného nočnou kultiváciou v tekutom médiu. Porovnaním rastu v jednotlivých baničkách, bola nižšia variabilita rastu pozorovaná medzi baničkami očkovanými metódou inokulácie z predinokula.

Výsledky práce naznačujú, že metódy inokulácie zo samostatných kolónií (pre mikroplatničkovú kultiváciu) a z predinokula (pre baničkovú kultiváciu) sú optimálne a poskytujú jednotné podmienky a homogénny rast kultivovaného mikroorganizmu. Vďaka tejto skutočnosti je možné porovnávanie a následný výber najlepších produkčných klonov len na základe merania fluorescenčného signálu v kultivačnom médiu, čo zjednoduší proces selekcie.

Elektroforetická analýza SDS-PAGE potvrdila prítomnosť dominantného proteínového signálu s približnou molekulovou hmotnosťou zodpovedajúcou fúznemu proteínu RFP-RBD.

Pri koncentrovaní vzorky pomocou centrifugačných koncentračných skúmaviek Amicon® bolo testované, či dochádza k interakcii fúzneho proteínu s filtračnou membránou skúmavky. Po centrifugácii a následnej analýze fluorescence supernatantu sa zistilo, že výsledná fluorescence zodpovedala miere koncentrovania, čo naznačuje, že nedochádza k výraznej adsorpcii proteínu na membránu ani k jeho stratám počas filtrácie.

Stabilita červeného fluorescenčného proteínu mCherry bola hodnotená počas uskladnenia pri 4 °C. Počas 72 hodín nebola pozorovaná výrazná strata fluorescence. Po siedmich dňoch došlo len k minimálnemu poklesu intenzity signálu, čo naznačuje, že RFP proteín si zachováva svoju štruktúru stabilitu aj pri krátkodobom uskladnení pri tejto teplote.

PodĎakovanie

Táto záverečná práca bola realizovaná s podporou projektu EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V04-00537.

Literatúra

- [1] Chudakov, D. M.; Matz, M. V.; Lukyanov, S.; Lukyanov, K. A. Fluorescent Proteins and Their Applications in Imaging Living Cells and Tissues. *Physiological Reviews* **2010**, *90* (3), 1103–1163.
- [2] Shcherbakova, D. M.; Subach, O. M.; Verkhusha, V. V. Red Fluorescent Proteins: Advanced Imaging Applications and Future Design. *Angew Chem Int Ed* **2012**, *51* (43), 10724–10738.
- [3] Kuduğ, H.; Ataman, B.; İmamoğlu, R.; Düzgün, D.; Gökçe, İ. Production of Red Fluorescent Protein (mCherry) in an Inducible E. Coli Expression System in a Bioreactor, Purification and Characterization. *Int. Adv. Res. Eng. J.* **2019**, *3* (1), 20–25.
- [4] Çelik, E.; Çalik, P. Production of Recombinant Proteins by Yeast Cells. *Biotechnology Advances* **2012**, *30* (5), 1108–1118.

INTERAKCIE METYLÉNOVEJ MODREJ S FORMAMI TAU PROTEÍNU

Katarína Ferková¹, Ondrej Cehlár¹

¹*Neuroimunologický ústav SAV v.v.i., Dúbravská cesta 9, 845 10 Bratislava*

²*Katedra farmaceutickej chémie, Farmaceutická fakulta, Univerzita Komenského, Odbojárov 10,
832 32 Bratislava*

ferkova30@uniba.sk

Úvod

Tau proteín, exprimovaný hlavne v centrálnej, ale aj periférnej nervovej sústave, patrí do rodiny proteínov asociovaných s mikrotubulmi. Jeho primárnou funkciou je stabilizácia a podpora zostavovania mikrotubúl. Ako mnoho iných aj tau proteín funguje v spojení s interakčnými partnermi, ktorí môžu iniciovať patológiu tau alebo naopak zabezpečovať neuroprotektciu. Práve patologická forma tau proteínu, ktorá agreguje a vytvára párové helikálne filamenty a následne neurofibrilárne splete je predmetom mnohých štúdií. Mechanizmus premeny fyziologického tau na patologický a jeho celkový dopad na ochorenia s ním súvisiace nie je úplne známy. Napriek tomu existujú štúdie, ktoré sa pokúšajú objasniť účinok malých molekúl inhibujúcich agregáciu tau. Medzi tieto molekuly patrí aj metylénová modrá. Samotná interakcia metylénovej modrej a mechanizmus inhibičného účinku stále zanecháva mnoho otázok. Avšak existujú štúdie, ktoré naznačujú, že metylénová modrá udržiava tau proteín v monomérnom stave oxidáciou cysteínov. To je dôvod, prečo sme sa rozhodli túto problematiku bližšie študovať metódou SPR (surface plasmon resonance) a termoforézou [1-3].

Experimentálna časť

Interakcie sme merali metódou SPR (surface plasmon resonance). Táto metóda využíva zmenu indexu lomu svetla, ktorá nastáva pri vytvorení biokomplexu medzi imobilizovaným ligandom a analytom. Tým poskytuje výsledky real time [4]. Pre lepšie pochopenie interakcií metylénovej modrej a tau sme použili tri rôzne neznáme formy tohto proteínu: tau40 (izoforma 2N4R), K4 (tau151-391/4R) a dGAE (297–391). Ligandy alebo formy tau proteínu sme naviazali na CM5 čip kovalentným naviazaním na dextránovú maticu. Samotná imobilizácia bola zabezpečená roztokmi NHS a EDC. Merania prebiehali v pufrí PBS s 3 mM EDTA a 0.005% Tween20. Metylénovú modrú sme pridávali v sérii koncentrácií, ktorú sme upravovali podľa výsledkov prvotných meraní, avšak pohybovali sme sa v intervale od 10 do 200 $\mu\text{mol/l}$. Taktiež sme interakcie merali v roztoku pomocou termoforézy využitím prístroja MonolithX (Nanotemper) využitím fluorescence metylénovej modrej.

Výsledky a diskusia

Výsledky sme analyzovali pomocou softvéru BiaEvaluation. Výstupom metódy SPR sú krivky, poskytujúce informácie o kinetike, afinity a kvantite interagujúcich partnerov. Výpočtami programu sme získali hodnoty disociačnej rýchlostnej konštanty, asociačnej rýchlostnej konštanty a rovnovážnej disociačnej konštanty pre jednotlivé vzorky, ktoré sme následne porovnávali. Avšak zameriavalí sme sa primárne na hodnoty disociačnej konštanty, ktorá naznačuje silu samotnej väzby. Porovnaním hodnôt disociačnej konštanty pre stabilné komplexy sme zistili, že najnižšie hodnoty, a teda najvyššiu afinitu, vykazovali vzorky fragmentu dGAE a naopak najvyššie hodnoty disociačnej konštanty boli namerané pri vzorkách formy K4 tau. Problematiku skúmal aj tím vedcov v Maďarsku už v roku 2018 pomocou termoforézy. Ich výsledky potvrdzujú domnienku, že metylénová modrá sa

viaže na monoméry tau s vysokou afinitou, určitou špecificitou a povaha týchto interakcií je nekovalentná [5].

Záver

Naše merania potvrdzujú domnienku, že metylénová modrá interaguje s tau proteínom. V našich experimentoch sme sa zameriavali na kinetiku interakcie. Najnižšie hodnoty disociačnej konštanty, teda najvyššiu afinitu k metylénovej modrej vykazoval fragment tau dGAE. V budúcnosti by sme chceli bližšie skúmať tieto interakcie mutovaním aminokyselín, konkrétne cysteínov, ktoré sú významné pre inhibičné schopnosti metylénovej modrej vo vzťahu k tau proteínu, a aminokyselín, ktoré by podľa *in silico* simulácií mohli interagovať s metylénovou modrou.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekty č. 1/0825/25 a 2/0125/23.

Literatúra

- [1] Alzforum, prístupné online: <https://www.alzforum.org/news/research-news/does-taurx-drug-work-oxidizing-tau?utm>
- [2] Sinsky, J.; Pichlerova, K.; Hanes, J. Tau Protein Interaction Partners and Their Roles in Alzheimer's Disease and Other Tauopathies. *Int J Mol Sci* **2021**, *22* (17).
- [3] Vagrys, D.; Davidson, J.; Chen, I.; Hubbard, R. E.; Davis, B. Exploring IDP–Ligand Interactions: Tau K18 as a Test Case. *Int J Mol Sci* **2020**, *21* (15).
- [4] Hojjat Jodaylami, M.; Masson, J.-F.; Badia, A. Surface Plasmon Resonance Sensing. *Nature Reviews Methods Primers* **2025**, *5* (1), 47.
- [5] Kiss, R.; Csizmadia, G.; Solti, K.; Keresztes, A.; Zhu, M.; Pickhardt, M.; Mandelkow, E.; Tóth, G. Structural Basis of Small Molecule Targetability of Monomeric Tau Protein. *ACS Chem Neurosci* **2018**, *9* (12), 2997–3006.

RASTLINNÉ TIOGLUKOZIDÁZY A ICH REKOMBINANTNÁ PRODUKCIA POMOCOU KVASINKOVÝCH EXPRESNÝCH SYSTÉMOV

Andrej Súkeník, Tatiana Petrovičová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU, Radlinského 9, 811 07 Bratislava

xsukenik@stuba.sk

Úvod

Tioglukozidázy, (myrozinázy), sú glykoproteínové hydrolázy, ktoré štiepia S-glykozidovú väzbu v glukozinolátoch. Produktom reakcie je glukóza a nestabilný aglykón, z ktorého v závislosti od podmienok vzniká izotiokyanát, tiokyanát, nitril alebo epitionitril [1]. Dôležitú úlohu v tejto reakcii má kyselina askorbová, ktorá má výrazný aktivačný účinok na myrozinázy [2].

Vyskytujú sa v rastlinách čeľade *Brassicaceae*, kde chránia rastlinu pred škodcami. Pri poškodení pletiva dôjde ku kontaktu myrozináz s glukozinolátmi a vzniku izotiokyanátov, alebo iných metabolitov. Tie majú toxický účinok na väčšinu škodcov [3].

Z pomedzi všetkých možných produktov reakcie sú terapeuticky najzaujímavejšie izotiokyanáty [1]. U tých boli dokázané protirakovinové, protizápalové a antibakteriálne účinky [4,5].

Keďže myrozinázy sú značne glykozylované, často dimérne proteíny, bakteriálne expresné systémy nie sú najvhodnejšie pre ich produkciu [6]. Úspešne ich však exprimovali kvasinkové expresné systémy ako *S. cerevisiae*, *Y. lipolytica* a *P. pastoris* [7-9].

P. pastoris je metylotrofná kvasinka využívaná na produkciu rekombinantných proteínov. Rastie na metanole, produkuje proteíny extracelulárne, umožňuje posttranslačné modifikácie a je GRAS organizmom vhodným pre farmaceutický a potravinársky priemysel [10].

Experimentálna časť

Cieľom experimentálnej časti bola produkcia myrozinázy $\Delta MYR4$ v klonoch *P. pastoris* KM71H+pPICZ α A- $\Delta MYR4$, porovnanie ich produkčných schopností, stanovenie aktivity $\Delta MYR4$ a stanovenie aktivácie kyselinou askorbovou.

Myrozináza $\Delta MYR4$ bola extracelulárne naprodukovávaná v klonoch *P. pastoris* KM71H+pPICZ α A- $\Delta MYR4$, počas kultivácie v baničkách. Počas kultivácie boli odoberané vzorky na stanovenie rastu biomasy a produkcie proteínov do média. Supernatanty získané na konci kultivácie boli zakonzentrované, pomocou ultrafiltrácie. Koncentrácia proteínov bola stanovená Bradfordovou metódou, pomocou SDS-PAGE bola overená prítomnosť proteínov s molekulárnou hmotnosťou zodpovedajúcou myrozináze. Aktivita bola stanovená spriahnutou reakciou, kde prvou reakciou bola hydrolýza sinigrínu pri 30 °C a druhou reakciou je premena vzniknutej glukózy na glukónolaktón enzýmom glukózadehydrogenáza, za súčasnej redukcie NAD^+ na NADH, ktorá sa pozoruje zmenou absorbancie pri 340 nm. Stanovenie aktivácie kyselinou askorbovou bolo vykonané rovnakým spôsobom, s tým že v reakčnej zmesi pre prvú reakciu boli použité rôzne koncentrácie kyseliny askorbovej.

Výsledky a diskusia

U všetkých klonov bol pozorovaný rast biomasy, s tým že ku koncu sa u niektorých rast spomalil. Taktiež bol pozorovaný nárast koncentrácie extracelulárnych proteínov. Tieto hodnoty boli medzi jednotlivými klonmi výrazne rozdielne, čo je pravdepodobne spôsobené rôznym počtom kópií plazmidu vloženého do buniek, čo vedie k rôznej miere transkripcie a translácie.

Zakoncentrované supernatanty z konca kultivácie boli použité v SDS-PAGE. Po farbení striebrom bolo na géle u každého klonu vidieť mnoho bandov, tvorených natívnymi proteínmi *P. pastoris*, ale aj band, ktorého molekulová hmotnosť by mohla odpovedať monoméru Δ MYR4.

U väčšiny použitých klonov bola stanovená merateľná enzymatická aktivita voči sinigrínu, čo naznačuje, že klony boli schopné exprimovať Δ MYR4, nový enzým u ktorého ešte nebola myrozinázová aktivita popísaná.

Zo stanovenia závislosti aktivity od koncentrácie kyseliny askorbovej vyplýva, že optimálna koncentrácia kyseliny askorbovej pre aktiváciu bola v intervale 1,5 až 3 mM. V tomto rozmedzí bola aktivita Δ MYR4 o 800 až 1000% väčšia ako pri absencii kyseliny askorbovej v reakčnej zmesi.

Záver

Bola dosiahnutá produkcia myrozinázy Δ MYR4 v *P. pastoris* pri kultivácii v baničkách. Taktiež bola stanovená aktivita enzýmu v zakoncentrovanom supernatante, ako aj optimálna koncentrácia kyseliny askorbovej pre aktiváciu enzýmu.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-22-0383.

Literatúra

- [1] Yuanfeng, W.; Chengzhi, L.; Ligen, Z.; Juan, S.; Xinjie, S.; Yao, Z.; Jianwei, M. Food Chemistry **2020**, 345, 128771.
- [2] Burmeister, W. P.; Cottaz, S.; Rollin, P.; Vasella, A.; Henrissat, B. Journal of Biological Chemistry **2000**, 275 (50), 39385–39393.
- [3] Eugui, D.; Escobar, C.; Velasco, P.; Poveda, J. Applied Soil Ecology **2022**, 176, 104497.
- [4] Basilotta, R.; Casili, G.; Mannino, D.; Filippone, A.; Lanza, M.; Capra, A. P.; Giosa, D.; Forte, S.; Colarossi, L.; Sciacca, D.; Esposito, E.; Paterniti, I. iScience **2024**, 27 (10), 110796.
- [5] Galuppo, M.; Giaccoppo, S.; De Nicola, G. R.; Iori, R.; Mazzon, E.; Bramanti, P. Journal of the Neurological Sciences **2013**, 334 (1–2), 88–96.
- [6] Rask, L.; Andréasson, E.; Ekblom, B.; Eriksson, S.; Pontoppidan, B.; Meijer, J. Plant Molecular Biology **2000**, 42 (1), 93–114.
- [7] Chen, S.; Halkier, B. A. Protein Expression and Purification **1999**, 17 (3), 414–420.
- [8] Wang, L.; Hamouda, H. I.; Dong, Y.; Jiang, H.; Quan, Y.; Chen, Y.; Liu, Y.; Wang, J.; Balah, M. A.; Mao, X. Food Chemistry X **2023**, 18, 100668.
- [9] Härtel, F. V.; Brandt, A. Protein Expression and Purification **2002**, 24 (2), 221–226.
- [10] Yamada, R. In Elsevier eBooks; **2021**; pp 335–344.

OPTIMALIZÁCIA PURIFIKÁCIE BAKTERIÁLNEJ LON PROTEÁZY

Natália Fábryová¹, Eva Struhárňanská¹, Zdenko Levarski^{1,2}, Alexandra
Křížová¹, Ihar Karatkevich¹, 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 Univerzity Komenského, Ilkovičova 8, 841
04 Bratislava, Slovenská republika

fabryova46@uniba.sk

Úvod

Bakteriálna Lon proteáza patrí medzi ATP-dependentné proteázy, konkrétne do AAA+ superrodiny proteínov. Zohráva kľúčovú úlohu pri regulácii bunkovej aktivity a degradácii nesprávne poskladaných proteínov [1]. V roku 2021 sa zistilo, že Lon proteáza z *E.coli* dokáže inhibovať faktor MYC, ktorý je často dysregulovaný počas rakoviny a bakteriálnej infekcie. Takýmto spôsobom bakteriálna Lon proteáza môže byť účinná pri liečbe rakoviny a bakteriálnych infekcií [2-3]. V našej práci sme sa venovali optimalizácii podmienok purifikácie bakteriálnej Lon proteázy pomocou rôznych chromatografií.

Experimentálna časť

V našej práci sme Lon proteázu exprimovali podľa predchádzajúcej práce [4]. Pred purifikačným protokolom boli pelety buniek obsahujúce naprodukovaný proteín zhomogenizované v 60 ml ekvilibračného roztoku, a po purifikácii kvalitatívne a kvantitatívne vyhodnotené. Na purifikáciu sme vybrali tri typy chromatografií. Najprv sme zoptimalizovali podmienky iónomeničovej chromatografie anex (Sephacrose Q, 5 ml kolóna). Elúcia prebiehala skokovo s navyšujúcou sa iónovou silou, pričom elúcia pri 500 mM NaCl vykazovala najvyššie množstvo cieľového proteínu. Ďalšou využitou chromatografiou bol benzamidín (Benzamidín Sepharose FF, 1 ml kolóna), pričom purifikácia môže prebiehať viacerými spôsobmi. Pri použití kyslého pH = 2,0 sme Lon v elúcii nezachytili. Pri optimalizácii bol využitý elučný roztok obsahujúci 1 M NaCl s pH = 8,0, a tiež znížený prietok cez kolónu kvôli efektívnejšiemu naväzovaniu na maticu. Obe chromatografie boli použité aj v sérii. Na porovnanie sme použili tiež hydrofóbnu chromatografiu (HIC) (Phenyl Sepharose HP, 5 ml kolóna), kde bol využitý na elúciu gradient 1 – 0 M (NH₄)₂SO₄. Koncentráciu proteínov vo vzorkách sme stanovovali Bradfordovou metódou, pričom ako štandard sme použili BSA. Vzorky sme separovali pomocou SDS-PAGE metódou podľa Laemmliho [5]. Vzorky boli analyzované aj softwérom GelAnalyser.

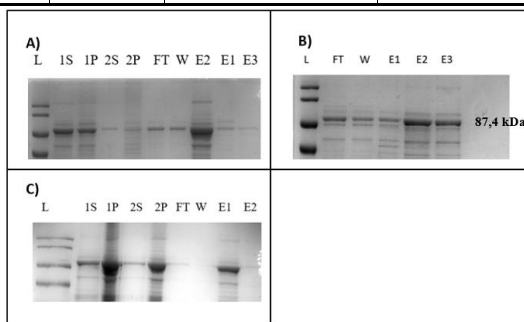
Výsledky a diskusia

V každom type purifikácie sme používali 10 % (v/v) glycerol a 1 mM DTT, čím sa zvyšuje stabilita Lon proteázy. V tabuľke 1. sú výsledky analýzy z koncentrácie proteínov a GelAnalyser-u. Lon proteáza stále väčšinou okolo 30 % celkovej koncentrácie proteínov. Z výsledkov môžeme konštatovať, že Lon proteáza je vo vyššej koncentrácii vypurifikovaná práve pomocou HIC (0,78 mg/ml) oproti využitiu anexu (0,67 mg/ml). Zároveň je aj profil proteínov z porovnania SDS-PAGE (Obr.1) čistejší v porovnaní s anex chromatografiou. Pri využití série anex-afinitná chromatografia na benzamidíne klesla koncentrácia cieľového enzýmu o 73,1 % pri druhej vzorke z elúcie, respektíve

o 64,18 % pri tretej vzorke (množstvo Lon v prvej vzorke bolo zanedbateľné po kvantitatívnej analýze).

Tab. 1. Percentuálne zastúpenie Lon proteázy v elučných vzorkách (GelAnalyser) a Bradford analýza koncentrácie proteínov.
Kalibračná krivka bola zostavená BSA štandardom.

Vzorka	Priemer	Odchýlka	Koncentrácia (mg/ml)	Zastúpenie (%)	Koncentrácia (mg/ml)
ANEX 500 mM E2	1,332	0,007658	1,638445412	23,70	0,67
BENZAMIDÍN E1	0,6362	0,016733	0,516368328	22,17	0,11
BENZAMIDÍN E2	0,673467	0,011859	0,576466161	30,11	0,18
BENZAMIDÍN E3	0,669767	0,011691	0,570499382	29,90	0,24
HIC 750 mM E1	1,177067	0,035001	1,388593238	34,20	0,78
HIC 1 M E2	0,450333	0,009076	0,216631726	32,00	0,07



Obr. 1. Obrázok z SDS-PAGE z purifikácií. A) ANEX (Sephacrose Q). L marker molekulových veľkostí proteínov, 1S solubilná frakcia, 1P nesolubilná frakcia, 2S solubilná frakcia, 2P nesolubilná frakcia, FT premývanie anex, W nezachytená frakcia anex, E2 elúcia pri 500 mM NaCl, E1 elúcia pri 200 mM NaCl, E3 elúcia pri 1 M NaCl. **B) AFINITNÁ CHROMATOGRÁFIA (Benzamidín).** L marker molekulových veľkostí proteínov, FT premývanie, W nezachytená frakcia, E1-E3 elúcia pri 1 M NaCl. **C) HIC (Phenyl sepharose HP).** L marker molekulových veľkostí proteínov, 1S solubilná frakcia, 1P nesolubilná frakcia, 2S solubilná frakcia, 2P nesolubilná frakcia, FT premývanie, W nezachytená frakcia, E1 elúcia pri 750 mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, E2 elúcia pri 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Záver

Cieľom našej práce bolo vypurifikovať Lon proteázu do čo najvyššej koncentrácie a čistoty. Podľa získaných výsledkov je najvýhodnejšia HIC oproti anex chromatografii. Nasledujúca analýza bude pozostávať z prepojenia hydrofóbnej a afinitnej chromatografie.

Pod'akovanie

Príspevok je výsledkom realizácie projektu APVV-21-0215.

Literatúra

- [1] Botos, I., *et al.* .. *Current Research in Structural Biology*, **2019**. 1, 13-20.
- [2] Ambite, I., *et al.* *Scientific Reports*. **2025**. 15(1), 6778.
- [3] Butler, D. *et al.* *Nature Biotechnology*. **2021**. 39(6), 754-764.
- [4] Hervartovska, N.
https://fns.uniba.sk/fileadmin/prif/svk/zborniky/Zbornik_SVK_PriF_UK_2024.pdf. **2024**.
- [5] Laemmli U. K. *Nature* 227(5259), p. 680. **1970**

MOŽNOSTI VYUŽITIA ČISTÝCH KULTÚR *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* VO VINÁRSTVE

Klára Dujčáková, Gabriela Labovská, Katarína Furdíková

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

xdujcakova@stuba.sk

Úvod

V súčasnosti je zdravý životný štýl jedným z hlavných trendov spoločnosti, ktorý výrazne ovplyvňuje preferencie a správanie spotrebiteľov. Tento trend v ľuďoch vyvoláva zvýšený dopyt po zdravších alternatívach klasických potravín a nápojov, ktoré nielenže dobre chutia, ale majú aj pozitívny vplyv na zdravie, napríklad v podobe probiotických vlastností. V tomto kontexte sa v potravinárskom priemysle objavuje nový smer, a to vývoj alkoholických nápojov kvasených probiotickými kvasinkami. Hlavným cieľom práce bolo preto preskúmať mikrobiologické a technologické vlastnosti jedinej uznanej probiotickej kvasinky *Saccharomyces boulardii*, aby sme získali predstavu o možnosti využitia tejto špeciálnej kvasinky v priemyselnej vinifikácii. Zvýšenú pozornosť sme venovali skúmaniu štádia burčiaku. Cieľom bolo zistiť ako dlho dokáže toto štádium pri zníženej teplote trvať a zároveň preskúmať do akej miery si kvasinky dokážu v burčiaku zachovať dostatočnú viabilitu na to, aby koncentrácia kvasiniek spĺňala limit pre probiotické nápoje, t.j. 10^7 CFU/ml [1].

Experimentálna časť

V experimentoch boli použité dva kmene kvasiniek – *Saccharomyces cerevisiae* (kmeň RRG2) ako kontrolná kvasinka a *Saccharomyces boulardii* (kmeň DBVPG 6763, izolovaný z farmaceutického preparátu ExHelico od firmy EmergoPharm Sp. z o.o. (POL)) ako skúmaná kvasinka. Skúmali a porovnávali sa ich mikrobiologické a technologické vlastnosti.

Z mikrobiologického hľadiska sa hodnotila utilizácia rôznych zdrojov uhlíka (glukóza ako pozitívna kontrola, trehalóza, galaktóza, celobióza, kyselina jablčná, kyselina mliečna a kyselina jantárová), skrining β -glukozidázovej aktivity a produkcia sírovodíka na BiGGY agare ako reakcia na nedostatok utilizovateľného dusíka v prostredí.

Schopnosť odolávať vysokému osmotickému tlaku bola sledovaná v YD médiu s obsahom glukózy 30 %, 40 %, 50 %, 55 % a 60 % hm.. Etanolotoleranciu kvasiniek sme pozorovali pri výslednej koncentrácii etanolu 10 %, 12 %, 13 %, 14 %, 16 % a 18 % obj.. Sledovanie fermentačnej sily prebiehalo anaeróbne a staticky v YD médiu s vyššou koncentráciou glukózy. Potreby vitamínov a rastových faktorov boli testované v médiu bez vitamínov a aminokyselín. Na určenie potreby utilizovateľného dusíka boli pripravené YD médiá s koncentráciou kvasničného extraktu 2, 4, 6, 8 a 10 g/l, čo zodpovedá koncentrácii kvasinkami utilizovateľného dusíka 57 – 286 mg/ml. Schopnosť kvasiniek degradovať kyselinu jablčnú bola skúmaná v dvoch YD médiách, prvé s koncentráciou glukózy 210 g/l a prídavkom kyseliny L-jablčnej 3,5 g/l a druhé s rovnakým zložením bez glukózy. Experiment sa vykonával v aeróbnom aj anaeróbnom režime. Detaily jednotlivých experimentov sú popísané v publikácii *Chémia a mikrobiológia vína, enologické laboratórne praktikum* [2].

Sledovanie štádia burčiaku sa uskutočnilo s použitím muštu Rizling rýnsky ročník 2018. Viabilita kvasiniek sa sledovala výsevom na YDA médiu a následným počítaním kolóniotvorných jednotiek (CFU).

Výsledky a diskusia

Skúmaný probiotický kmeň ukázal schopnosť utilizovať všetky skúmané zdroje uhlíka, na rozdiel od kontrolného kmeňa ktorý niektoré uhlíkaté zdroje utilizovať nedokázal. β -Glukozidázová aktivita bola semikvantitatívne vyhodnotená ako pozitívna pre oba skúmané kmene. Kultivácia na BiGGY agare ukázala vyššiu citlivosť na nedostatok utilizovateľného dusíka v tuhom prostredí pri kmeni *Saccharomyces cerevisiae*.

Hraničná hodnota koncentrácie glukózy, pri ktorej kvasinky ešte dokázali rásť, je pre *S. boulardii* 50% a pre *S. cerevisiae* 45%, hraničná koncentrácia etanolu je pre oba kmene 14% obj.. *S. cerevisiae* dokáže za rovnaký čas prekvasiť viac glukózy na etanol než *S. boulardii*, skutočné hodnoty etanolu, ktoré kvasinky dokázali vyprodukovať, sú 13,7 a 9,6 % obj.. Z výsledkov experimentálnej fermentácie v prostredí bez vitamínov a v médiu bohatom na tieto živiny je zrejmé, že rast kvasiniek v prostredí chudobnom na vitamíny je spomalený a nárast biomasy je nízky. Hraničná hodnota nevyhnutná pre bezproblémový priebeh fermentácie je pre *S. cerevisiae* 229 mg/l utilizovateľného dusíka. *S. boulardii* fermentuje najlepšie pri najvyššej koncentrácii utilizovateľného dusíka, a to pri 286 mg/l. Pri experimente zameranom na utilizáciu kyseliny jablčnej ako jediného zdroja uhlíka sme pozorovali nízky nárast biomasy z dôvodu absencie glukózy v médiu. V aeróbnom režime nebol v médiu prítomný etanol, v anaeróbnom režime sa vytvorilo len malé množstvo etanolu. Oba kmene kyselinu jablčnú utilizovali, pričom utilizácia pri aeróbnom spôsobe kultivácie bola vyššia. Stupeň degradácie sa pri *S. cerevisiae* zvýšil z 22% na 30 % a pri *S. boulardii* z 16 % na 20 %. V druhom experimente utilizácie kyseliny jablčnej bola v médiu okrem kyseliny jablčnej prítomná aj glukóza pri koncentrácii, ktorá je bežná pre hroznový mušt. V tomto prípade sme pozorovali značný nárast biomasy. V oboch fermentačných režimoch bol prítomný etanol, a to takmer v rovnakom množstve. V oboch režimoch došlo k utilizácii kyseliny jablčnej, avšak teraz nebol rozdiel medzi aeróbnym a anaeróbnym režimom taký výrazný. Stupeň degradácie kyseliny jablčnej sa znížil z 21 % na 19 % pre *S. cerevisiae*, a zvýšil z 15 % na 17 % pri *S. boulardii*. Kvasenie muštu sme sledovali 40 dní. Vážením sme určili produkciu CO₂ a etanolu. Vykonali sme aj HPLC analýzu na získanie presných údajov o priebehu fermentácie. Zo získaných údajov sme stanovili dĺžku trvania štádia burčiaku pre jednotlivé kmene.

Literatúra

- [1] Otles, S. and Ozyurt, V.H. (2019) “13 - Probiotic and Prebiotic Beverages,” in A.M. Grumezescu and A.M. Holban (eds.) *Functional and Medicinal Beverages*. Academic Press, pp. 447–458.
- [2] Furdíková, K. (2023) *Chémia a mikrobiológia vína, Enologické laboratórne praktikum*. Available at: <https://ebooks.fchpt.stuba.sk/zoom/337/view?page=1&p=separate&search=kvasinky&tool=search> (Accessed: March 9, 2024).

MOŽNOSTI VYUŽITIA *SACCHAROMYCES BOULARDII* VO VINIFIKÁCII

Ján Fröhwald; Gabriela Labovská; Katarína Furdíková

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

xfruhwald@stuba.sk

Úvod

Trendom dnešnej doby sú zdravé potraviny s pridanou hodnotou, akými môžu byť potraviny obsahujúce probiotické kultúry. Tieto potraviny zlepšujú imunitu jedinca, trávenie aj vstrebávanie živín [1]. Tradične sa probiotické potraviny vnímajú ako produkty kyslo-mliečnej fermentácie, ako sú fermentovaná zelenina a mliečne produkty. *Saccharomyces boulardii* je druh kvasinky, ktorá vykazuje probiotické vlastnosti a má potvrdený pozitívny vplyv na gastrointestinálny trakt človeka [2]. Doposiaľ bolo majoritné využitie tohto druhu kvasiniek vo farmaceutickom priemysle, kde sa komerčne predáva ako liečivo proti tráviacim ťažkostiam. Z enologického hľadiska bol tento kmeň už izolovaný aj z hrozna odrody Merlot pri spontánnej fermentácii [3] a taktiež sa použil na výrobu dealkoholizovaného ružového vína [4]. Vďaka vysokej podobnosti s enologickou kvasinkou *Saccharomyces cerevisiae* je vhodným kandidátom na fermentáciu hroznového muštu. Cieľom takejto fermentácie je vytvorenie burčiaku s viabilnými kultúrami probiotických kvasiniek a následne víno s postbiotickými vlastnosťami vďaka produkcii krátkoreťazcových mastných kyselín (SCFA) a rozvetvených mastných kyselín (BCFA) počas fermentácie [5].

Experimentálna časť

V práci sme sa zamerali na 3 komerčné kmene *Saccharomyces boulardii*, ktoré sú ďalej označované ako SB1 (Hansen CBS 5926), SB2 (DBVPG 6763) a SB3 (CNCM I-745). Ako kontrola bola využitá autochtónna enologická kvasinka *Saccharomyces cerevisiae*, ktorá bola ďalej označovaná ako SC.

Sledovaným kvasinkám bol vyhodnotený teplotný profil fermentácie YD média pri teplotách: 15, 20 a 25 °C po dobu 28 dní pri teplote 20 a 25 °C alebo do ukončenia fermentácie pri teplote 15 °C. Z týchto meraní bola vypočítaná rýchlosť fermentácie pre jednotlivé druhy a bola sledovaná produkcia etanolu.

Probiotické kvasinky boli následne použité na samostatnú fermentáciu 2,5 L hroznového muštu odrody Rizling vlašský, ročník 2024. Mušt bol pred fermentáciou sterilizovaný dvojnásobnou mikrofiltráciou a vo fermentore zaočkovaný na koncentráciu 1.10^6 b/mL. Fermentácia vo fermentore prebiehala 14 dní pri teplote 18 °C. Po ukončení búrlivej fermentácie (14. deň) bolo médium stiahnuté do sklenených fliaš s kvasným uzáverom, kde fermentácia pokračovala pri teplote 16 °C.

Výsledky a diskusia

Z výsledkov teplotného profilu fermentácie bola zistená etanolová produkcia jednotlivých kmeňov kvasiniek. Pri teplote 15 a 20 °C bola koncentrácia etanolu porovnateľná medzi sledovanými kmeňmi probiotických kvasiniek a kontrolou. Produkcia etanolu pri teplote 25 °C bola o 10 % nižšia u probiotických kmeňov v porovnaní s kontrolou. Z hľadiska rýchlosti fermentácie boli sledované kmene navzájom porovnateľné v lineárnej oblasti fermentácie. Produkcia etanolu bola vyššia pri kontrolnej kvasinke *Saccharomyces cerevisiae* pri teplotách 20 a 25 °C, no probiotické kmene produkovali pri teplote 15 °C vyššie množstvo etanolu.

Fermentácia hroznového muštu prebiehala pomalšie pri fermentácii s probiotickými kvasinkami v porovnaní s kontrolou do dosiahnutia suchého vína. Probiotické kmene vyprodukovali nižšie množstvo etanolu, no počas fermentácie vyprodukovali zlúčeniny, ktoré dodávajú vínu postbiotické vlastnosti. Z hľadiska senzorického profilu produkujú sledované kmene príjemné aromatické látky, ako sú 2-fenyletanol (svieža, kvetinová), 3-metyl-1-butanol (ovocná) a izobutylacetát (ovocná), no probiotické kmene produkujú nižšie koncentrácie v porovnaní so *S. cerevisiae*. Produkcia kyseliny octovej je porovnateľná medzi pozorovanými kmeňmi. Senzorická analýza jednotlivých vín bola uspokojivá medzi všetkými fermentáciami s jemnými odlišnosťami v aróme a chuti vína.

Záver

Probiotická kvasinka *Saccharomyces boulardii* vykazuje vlastnosti, vďaka ktorým je schopná samostatnej fermentácie hroznového muštu. Výsledkom je víno s príjemnými senzorickými vlastnosťami obohatené o postbiotické zlúčeniny (SCFA a BCFA).

Literatúra

- [1] Pais, P. *et al.* (2020) “*Saccharomyces boulardii*: What Makes It Tick as Successful Probiotic?”, *Journal of Fungi*, 6(2), s. 78.
- [2] Vaughan-Martini, A. a Martini, A. (2011) “*Saccharomyces* Meyen ex Reess (1870)”, v C.P. Kurtzman, J.W. Fell, a T. Boekhout (ed.) *The Yeasts (Fifth Edition)*. London: Elsevier, s. 733–746.
- [3] Ma, Y. *et al.* (2023) “Correlation between fungi and volatile compounds during different fermentation modes at the industrial scale of Merlot wines”, *Food Research International*, 174, s. 113638.
- [4] Mulero-Cerezo, J. *et al.* (2022) “Probiotic Rosé Wine Made with *Saccharomyces Cerevisiae* var. *Boulardii*”. Preprints. Available at: <https://doi.org/10.20944/preprints202209.0333.v1>.
- [5] Schneider, S.M. *et al.* (2005) “Effects of *Saccharomyces boulardii* on fecal short-chain fatty acids and microflora in patients on long-term total enteral nutrition”, *World Journal of Gastroenterology : WJG*, 11(39), s. 6165–6169.

POSSIBLE APPLICATION OF YEASTS OF THE GENUS *METSCHNIKOWIA* IN WINEMAKING

Anna Filipenko, Gabriela Labovská, Katarína Furdíková

Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9,
811 07 Bratislava 1

xfilipenko@stuba.sk

Introduction

Saccharomyces cerevisiae has been applied in winemaking for centuries. Its pure cultures are still preferred to use due to the high ethanol production, predictability of the fermentation process and balanced sensory profile of produced wine. On the other hand, indigenous non-*Saccharomyces* yeasts have been considered contaminants. In recent years, the role of these yeasts on the aromatic complexity of wine has been discovered [1,2]. The given work studied the influence of yeasts of the genus *Metschnikowia* on resulting chemical composition of wine. Specifically, *M. viticola* was tested for production of sensory important volatile compounds. It was confirmed that this yeast species can be applied in winemaking as a starter culture in sequential fermentations with *S. cerevisiae* in order to reduce ethanol content of the product and improve its flavor.

Experimental Part

Within the confines of this work, a pure culture of *M. viticola* (MV, CCY 069-005-001) was tested from the microbiological and oenological point of view and compared with a pure culture of *S. cerevisiae* (RRG-2). Pure and mixed anaerobic fermentations, as well as sequential aerobic-anaerobic fermentations, were performed in order to evaluate the role of *M. viticola* in production of wine with a lower ethanol content and increased concentrations of sensory important volatile compounds. Additionally, behavior of the studied yeast cultures in aerobic and anaerobic conditions was tested and the optimal time of *S. cerevisiae* inoculation during sequential fermentation was determined. The chemical profile of the fermented medium was analyzed by means of HPLC and GC.

Results and Discussion

Based on the microscopic observations, *M. viticola* forms a richly branched pseudohyphae and, as a result of sexual reproduction, it creates chlamydospores, from which asci can be developed [3]. It was experimentally determined that the studied *M. viticola* culture can tolerate up to 4 % v/v of ethanol and 40 % w/w of glucose. This yeast shows a high β -glucosidase activity and does not release hydrogen sulfide in the lack of yeast assimilable nitrogen [4].

The results confirmed that aerobic conditions are more suitable for *M. viticola* as the fermentation proceeded faster and sensory important volatile compounds were produced in higher concentrations. However, as this yeast species is characterized by a low ethanol tolerance, it is not able to complete a fermentation. On the other hand, sequential fermentations, started by *M. viticola* aerobically and proceeded by *S. cerevisiae* anaerobically, represent a compromise for reducing ethanol content and increasing production of volatile organic compounds (such as 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-1-butanol, and 2-phenylethanol) positively influencing wine taste and aroma [5].

Conclusion

Metschnikowia viticola was described relatively recently and represents a broad field for the further research. The given work confirms that this yeast can be applied as a starter culture in sequential fermentation method with *S. cerevisiae* continuing the process. Based on the results of HPLC analysis, the medium fermented by MV for 48 h and completed by RRG-2 contained 0.8 % v/v less ethanol than after pure *S. cerevisiae* anaerobic fermentation; while the sample fermented by MV for 72 h and completed by RRG-2 contained 1.3 % v/v less ethanol.

References

- [1] Jolly, N. P.; Augustyn, O. P. H.; Pretorius, I. S. The Role and Use of Non-Saccharomyces Yeasts in Wine Production. *SAJEV* **2017**, 27 (1).
- [2] Desiderio Estela Escalante, W. Perspectives and Uses of Non-Saccharomyces Yeasts in Fermented Beverages. In *Frontiers and New Trends in the Science of Fermented Food and Beverages*; Lidia Solís-Oviedo, R., De La Cruz Pech-Canul, Á., Eds.; IntechOpen, 2019.
- [3] Péter, G.; Tornai-Lehoczki, J.; Suzuki, M.; Dlauchy, D. *Metschnikowia Viticola* Sp. Nov., a New Yeast Species from Grape. *Antonie Van Leeuwenhoek* **2005**, 87 (2), 155–160.
- [4] Belda, I.; Ruiz, J.; Alastruey-Izquierdo, A.; Navascués, E.; Marquina, D.; Santos, A. Unraveling the Enzymatic Basis of Wine “Flavorome”: A Phylo-Functional Study of Wine Related Yeast Species. *Front. Microbiol.* **2016**, 7.
- [5] Liu, J.; Arneborg, N.; Toldam-Andersen, T. B.; Petersen, M. A.; Bredie, W. L. Effect of Sequential Fermentations and Grape Cultivars on Volatile Compounds and Sensory Profiles of Danish Wines. *J Sci Food Agric* **2017**, 97 (11), 3594–3602.

CHARAKTERIZÁCIA ĽUDSKÝCH ALDO-KETOREDUKTÁZ

Chiara Štifnerová, Helena Hronská

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

xstifnerova@stuba.sk

Teoretická časť

Aldo-ketoreduktázy tvoria nadrodinu NADPH – dependentných enzýmov, ktoré katalyzujú oxido-redukčné reakcie so širokou škálou prírodných a syntetických substrátov [1]. Okrem spoločnej trojrozmernej štruktúry ($(\alpha/\beta)_8$ – barel) sú charakteristické aj rovnakým reakčným mechanizmom katalýzy redukcie karbonylových funkčných skupín. Najčastejšie existujú ako monoméry s molekulovou hmotnosťou 35-37 kDa. Proteínová štruktúra aldo-ketoreduktáz je charakterizovaná evolučne vysoko konzervovanou štruktúrou ($(\alpha/\beta)_8$ – barel a katalytickou tetradou. Katalyticky aktívne miesto sa nachádza na C-terminálnom konci β -barelu, hlboko v štrbine, pričom kofaktor sa viaže v centre tohto aktívneho miesta. Polypeptidový reťazec je prevažne tvorený 320-timi aminokyselinami [1]. Tento ($\alpha/\beta)_8$ – barel taktiež obsahuje dva ďalšie helixy a na zadnej strane barelu sa nachádzajú tri veľké slučky (A-, B-, C-), ktoré determinujú substrátovú špecifitu. Na C-konci je lokalizované aktívne miesto, kde dochádza k rozpoznávaniu a naviazaniu substrátu. Aktívne miesto obsahuje katalytickú tetradu pozostávajúcu zo štyroch aminokyselín: asparagínu, tyrozínu, lyzínu a histidínu (ASP-TYR-LYS-HIS) [2].

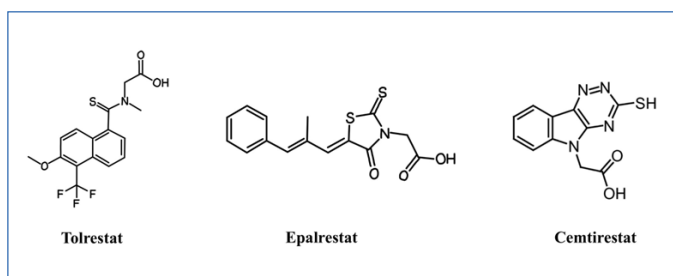
Je popísané, že AKR sú nadmerne exprimované vo veľkom počte ľudských nádorov a dokážu sprostredkovať rezistenciu voči chemoterapeutikám a antihormonálnym terapiám [1]. Z tohto dôvodu je opodstatnené štúdium týchto enzýmov a ich inhibítorov pre vývoj účinných liečiv, ktoré môžu prekonať túto rezistenciu tým, že budú inhibovať aktivitu AKR s cieľom zlepšenia klinického výsledku.

Enzým, ktorému sa podrobnejšie venujeme v tejto práci je cytosolická aldózareduktáza tenkého čreva - AKR1B10, ktorá je prirodzene exprimovaná v gastrointestinálnom trakte, kde zabezpečuje homeostázu. AKR1B10 funguje ako onkogénny proteín, ktorý podporuje vývoj a progresiu nádoru, zohráva úlohu v chemorezistencii a skorý relaps pri rôznych typoch rakoviny [3]. V medicíne funguje ako malígny marker, pre svoju nadmernú expresiu pri rôznych typoch rakoviny (prsníka, pľúc, pečene a iných). Má vysokú sekvenčnú identitu a substrátovú podobnosť s enzýmom AKR1B1, čo výrazne sťažuje vývoj nových inhibítorov, ktoré by poskytovali dostatočnú selektivitu [4]. V súčasnosti sa vyvíjajú nové zlúčeniny a prístupy, ktoré by zabezpečili zdravotnú neškodnosť a vyššiu účinnosť inhibície AKR.

Experimentálna časť

V experimentálnej časti sme sa zamerali na vytvorenie protokolu merania enzýmovej aktivity ľudského rekombinantného AKR1B10 na zariadení Varioskan™ LUX Microplate Reader. Sledoval sa pokles absorbie kofaktora NADPH v reakčnej zmesi pri podmienkach: substrát – glyceraldehyd, teplota 30°C a pH 7,0. Pre stanovenie základných kinetických parametrov K_M (Michaelisova konštanta) a V_{max} (maximálna rýchlosť reakcie) bola použitá nelineárna regresia. Meranie sa uskutočnilo v 96-jamkovej mikrotitračnej platni prístrojom Varioskan™ LUX Multimode Microplate Reader. Existuje viacero spôsobov určenia inhibičnej aktivity inhibítora, v tejto práci sme využili určenie hodnoty IC_{50} , ktorá je v praxi najvyužívanejšou hodnotou pri hodnotení interakcie

medzi enzýmom a inhibítorom. Inhibičná aktivita enzýmu AKR1B10 bola stanovená spektrofotometricky pre tri rôzne inhibítory – Tolrestat, Epalrestat, Cemtirestat (**Obr.1.**).



Obr.1. Štruktúra tolrestatu, epalrestatu [4] a cemtirestatu [5].

Záver

Bola navrhnutá a optimalizovaná rýchlometóda pre meranie aktivity enzýmu AKR1B10 na mikroplatničkovom readeri v našich experimentálnych podmienkach. Pri meraní kinetických parametrov a zároveň inhibičných konštánt sme pozorovali inhibíciu prítomným substrátom. Získané výsledky poskytujú detailnejší pohľad na mechanizmus inhibície AKR1B10 a môžu byť prínosné pri navrhovaní selektívnych inhibítorov tohto enzýmu a slúžiť ako dobrý základ pre ďalšie experimenty.

Literatúra

- [1] Penning, T. M. *The aldo-keto reductases (AKRs): Overview*, Review Chem Biol Interact, **2015**, 234, 236-246.
- [2] Penning, T. M.; Wangtrakuldee, P.; Auchus, R. J. *Structural and Functional Biology of Aldo-Keto Reductase Steroid-Transforming Enzymes*. Endocrine Reviews **2018**, 40 (2), 447-475.
- [3] Cao, Z.; Delfino, K.; Tiwari, V.; Wang, X.; Hannan, A.; Zaidi, F.; McClintock, A.; Robinson, K.; Zhu, Y.; Gao, J.; et al. *AKR1B10 as a potential novel serum biomarker for breast cancer: a pilot study*. Frontiers in Oncology, **2022**, 12.
- [4] Kumar, M., Choudhary, Sh., Kumar, Singh P., Silakari, O. *Addressing selectivity issues of aldose reductase 2 inhibitors for the management of diabetic complications*, Future Medicinal Chemistry, **2020**, 12 (14), 1327–1358.
- [5] Prnová, MŠ.; Račková, L.; Kováčiková, L.; Balleková, J.; Viskupičová, J.; Micháliková, S.; Taškoparan, B.; Elmazoğlu, Z.; Rižner, TL.; Karasu, C.; et al. *General toxicity assessment of the novel aldose reductase inhibitor cemtirestat*. Interdiscip Toxicol. **2019**, 12 (3), 120-128.

IMOBILIZÁCIA G4-AMYLÁZY A JEJ VYUŽITIE PRI HYDROLÝZE ŠKROBU

Ivan Žák, Tomáš Bílek, Helena Hronská

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

xzaki@stuba.sk

Úvod

Enzýmy ako biologické katalyzátory zohrávajú kľúčovú úlohu v mnohých priemyselných odvetviach. Mimoriadne zaujímavú skupinu predstavujú maltooligosacharid-produkujúce amylázy (MPA), ktoré štiepia škrob na kratšie glukózové reťazce – maltooligosacharidy. Významným predstaviteľom tejto skupiny je G4- α -amyláza, známa ako maltotetraózu tvoriaca amyláza. Tento enzým katalyzuje hydrolýzu škrobu za vzniku maltotetraózy, oligosacharidu zloženého zo štyroch glukózových jednotiek.

Maltotetraóza má široké priemyselné a biochemické využitie. Vďaka hygroskopickým vlastnostiam slúži ako regulátor vlhkosti a prídavok G4-amylázy alebo maltotetraózy ku škrobu zabraňuje jeho retrogradácii, čím spomaľuje tvrdnutie pečiva. Efektívne inhibuje kryštalizáciu sacharózy, čím prispieva k zlepšeniu textúry čokolády, a využíva sa aj ako mierne sladidlo v detskej výžive. Keďže nie je ľahko fermentovateľná, bráni tvorbe vysoko polymérnych glukánov, čím napomáha prevencii zubného kazu a podporuje rast prospešných črevných baktérií [1-3].

V biochemických a farmaceutických aplikáciách nachádzajú deriváty maltotetraózy široké uplatnenie. Chemické modifikácie umožňujú získať látky s rôznymi fyzikálno-chemickými vlastnosťami – fluórogénne maltooligosacharidy sa používajú na presné spektrofotometrické stanovenie enzymovej aktivity, alkylmaltooligosacharidy ako netoxické nosiče liečiv a sulfatované deriváty vykazujú antivirálnu aktivitu, čo naznačuje ich potenciál pri liečbe HIV [2]. Tieto poznatky zdôrazňujú význam G4-amylázy ako perspektívneho biokatalyzátora s vysokým aplikačným potenciálom jej produktu v potravinárskom, biochemickom a farmaceutickom priemysle.

S rastúcim záujmom o využitie enzýmov v priemyselných procesoch sa pozornosť sústreďuje aj na metódy zvyšujúce ich efektivitu a stabilitu. Voľné enzýmy majú obmedzenú životnosť a nemožno ich opakovane použiť. Riešením je imobilizácia – fixácia na pevný nosič alebo uzavretie do vhodnej matrice, čo zvyšuje stabilitu, umožňuje jednoduchú separáciu a opätovné použitie, čím sa znižujú výrobné náklady.

Hoci imobilizácia α -amyláz bola rozsiahlo preskúmaná, poznatky o imobilizácii G4-amylázy sú v literatúre pomerne obmedzené.

Experimentálna časť

Rekombinantná G4- α -amyláza bola pripravená fermentačne v našom laboratóriu. Purifikovaný enzým sa následne imobilizoval dvoma spôsobmi – afinitne na nosič aktivovaný Ni^{2+} alebo Co^{2+} iónmi (Ni- a Co-imobilizát) a kovalentne na nosič aktivovaný glutaraldehydom (C6-imobilizát). Aktivita voľného aj imobilizovaného enzýmu bola stanovená v našich experimentálnych podmienkach: substrát: maltodextrín, teplota 40°C a pH 8. Koncentrácia substrátu, resp. produktov bola analyzovaná pomocou HPLC.

Výsledky a diskusia

Rekombinantná G4- α -amyláza bola úspešne exprimovaná v bakteriálnom systéme *Escherichia coli*. Po izolácii a purifikácii bola enzýmová forma imobilizovaná na dvoch odlišných typoch nosičov. Imobilizát s viazanými iónmi Ni^{2+} vykazoval spočiatku uspokojivú aktivitu, ktorá však postupne klesala v priebehu opakovaných cyklov v dôsledku vymývania enzýmu z nosiča. Pridanie Ca^{2+} iónov do skladovacieho roztoku výrazne zvýšilo stabilitu enzýmu, keďže tieto ióny prispeli k udržaniu jeho štruktúrnej integrity a spomalili stratu aktivity.

Imobilizát s iónmi Co^{2+} dosiahol vyššiu počiatočnú aktivitu ako Ni^{2+} -imobilizát, avšak jeho stabilita bola nižšia a aktivita prudko klesala už po druhom cykle. Tento spôsob imobilizácie sa preto ukázal ako nevhodný pre aplikácie, kde je žiaduca nízka miera uvoľňovania enzýmu, čo potvrdila aj kvantifikácia bielkovín vo výluhových roztokoch.

Naopak, kovalentná imobilizácia poskytla veľmi stabilný imobilizát s vysokou odolnosťou pri opakovanom použití. Napriek výraznej strate aktivity po procese imobilizácie bol tento prístup z dlhodobého hľadiska najvýhodnejší z hľadiska stability a životnosti biokatalyzátora.

Záver

Získané výsledky poukazujú na to, že výber vhodnej imobilizačnej stratégie predstavuje kompromis medzi počiatočnou aktivitou a dlhodobou stabilitou enzýmu. Afinitná imobilizácia je vhodná pre rýchle a regenerovateľné systémy, zatiaľ čo kovalentná imobilizácia umožňuje prípravu trvácnych a robustných biokatalyzátorov.

PodĎakovanie

Táto záverečná práca vznikla s podporou projektu APVV-22-0161.

Literatúra

- [1] Zhong, L.; Wang, P.; Jiang, M.; Zheng, Y.; Xu, X.; Ye, X.; Huang, Y.; Ji, Y.; Cui, Z.; Li, Z. Synergistic Action of Novel Maltohexaose-Forming Amylase and Branching Enzyme Improves the Enzymatic Conversion of Starch to Specific Maltooligosaccharide. *Carbohydr. Polym.* **2025**, 347, 122753.
- [2] Bláhová, M.; Štefuca, V.; Hronská, H.; Rosenberg, M. Maltooligosaccharides: Properties, Production and Applications. *Molecules* **2023**, 28 (7), 3281.
- [3] 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.

Fyzikálna chémia a chemická fyzika

Kinetická analýza termickej degradácie kyseliny polymliečnej s biodegradovateľnými plnivami

Matej Hubert^a, Tibor Dubaj^a, Hamed Peidayesh^b

^a Oddelenie fyzikálnej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR.

^b Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava, SR.

xhubert@stuba.sk

Úvod

Z technologického hľadiska je pri polyméroch potrebné poznať najvyššie bezpečné teploty, pri ktorých materiál nepodlieha termickej degradácii počas spracovania. Táto práca je preto venovaná izokonverznjej kinetickej analýze termickej degradácie kompozitov kyseliny polymliečnej (PLA) s obsahom biodegradovateľných plnív na báze slamy (STR) a výliskov zo semien slnečnice (SUN).

Na odhad termickej stability PLA s plnivami v závislosti od teploty boli získané TG dáta pri rôznych rýchlostiach ohrevu vyhodnotené pomocou prírastkovej izokonverznjej metódy. Metóda je podrobne vysvetlená v práci [1], pričom vychádza zo všeobecnej rýchlostnej rovnice, v ktorej teplotná závislosť rýchlosti procesu je vyjadrená Arrheniovou rovnicou. Za predpokladu dostatočne malého kroku konverzie $\alpha_i - \alpha_{i-1}$ pri lineárnom ohreve konštantnou rýchlosťou $\beta = dT/dt$, potom regresný model má tvar:

$$\beta = \int_{T_{i-1}}^{T_i} \frac{dT}{A_i \exp(E_i/RT)}, \quad (1)$$

kde teploty T_{i-1} a T_i zodpovedajú dosiahnutiu konverzií α_{i-1} a α_i . Parameter A_i v rovnici (1) je definovaný ako $[F(\alpha_i) - F(\alpha_{i-1})]/A_k$, pričom F je primitívna funkcia k prevrátenej konverznjej funkcii. Pri vyhodnotení prvého kroku konverzie (0 až α_1) sa predpokladá $T_{i-1} = 0$. Rovnica (1) umožňuje zo série meraní pri rôznych rýchlostiach ohrevu získať kinetické parametre (A_i a E_i), ktoré je následne možné použiť na modelovanie kinetiky študovaného deja.

Experimentálna časť

Použitá bola komerčná PLA typu *Ingeo 2003D*; plniva STR a SUN boli rozomleté na frakciu pod 250 μm . Termická stabilita bola študovaná použitím simultánneho termického analyzátora Seiko (SII) TG/DTA 6300. Vzorky vážiace 5–6 mg boli merané v otvorených korundových téglkoch. Ako očistný plyn bol použitý dusík (>99,999 %) s prietokom 100 mL min⁻¹ v teplotnom intervale 40 až 550 °C s rýchlosťami ohrevu 1, 3, 5, 7 a 10 °C min⁻¹.

Výsledky a diskusia

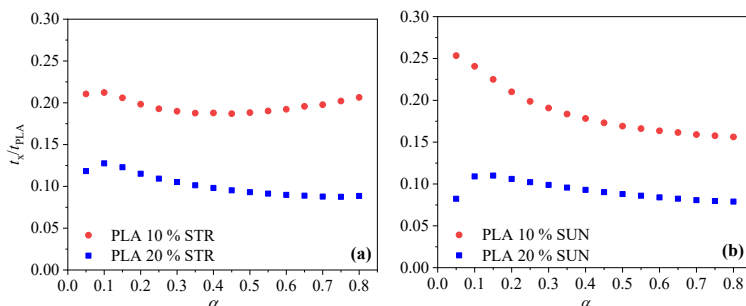
Z TG záznamov termickej degradácie vyplýva, že vo všetkých prípadoch prídavok plniva viedol k poklesu termickej stability v porovnaní s pôvodnou maticou PLA. V prípade oboch plnív (SUN aj STR) je posun podobný a závislý od obsahu plniva: hmotnostný pokles 10 % sa v prípade pôvodnej PLA pozoroval pri 326 °C, v prípade plniva SUN sa znížil na 297 °C (10 %) resp. 283 °C (20 %), pre plnivo STR zasa 295 °C (10 %) resp. 285 °C (20 %). Uvedené teploty je pomerne ťažké interpretovať

v kontexte termickej stability, keďže sú viazané na konkrétnu rýchlosť ohrevu a zachytávajú len jeden bod priebehu degradácie.

Po vykonaní izokonverzejnej kinetickej analýzy pomocou rovnice (1) s $\alpha_i - \alpha_{i-1} = 0,05$ sme získali kinetické parametre. Z nižších hodnôt zdánlivej aktivačnej energie opäť vyplýva nižšia termická stabilita kompozitov v porovnaní s čistou PLA. Na rozdiel od aktivačnej energie podstatne lepšiu predstavu o rýchlosti procesu a teda aj o stabilite získame z veličín, ktoré sú priamo merateľné. Dobré interpretovateľnou mierou stability je napr. izotermický izokonverzný čas. V prípade prírastkovej izokonverzejnej metódy založenej na Arrheniovej teplotnej funkcii sa čas Δt_i potrebný na zmenu konverzie medzi dvoma izokonverznými hladinami α_i a α_{i-1} pri teplote T vypočíta z rovnice:

$$\Delta t_i = A_i \exp(E_i/RT), \quad (2)$$

pričom celkový čas na dosiahnutie danej konverzie je daný súčtom predchádzajúcich prírastkov [2]. Zvolená teplota bola 300 °C, ktorá je blízko intervalu TG meraní. Jedná sa o vysokú teplotu, ale je známe, že extrapolácia Arrheniovej rovnice do nižších teplôt poskytuje nespoľahlivé (obvykle nadhodnotené) výsledky [3]. Na Obr. 1 sú izotermické izokonverzné časy kompozitov normalizované na čistou PLA. Z týchto grafov je evidentné, že plnenie PLA s týmito plnivami spôsobuje zníženie termickej stability. Vzorky STR 20 % resp. SUN 20 % vykazujú len zhruba 10 % stability v porovnaní s čistou PLA; pri vzorkách STR 10 % resp. SUN 10 % je destabilizácia zhruba polovičná (20 % stability v porovnaní s čistou PLA).



Obr. 1: Vyhodnotenie termickej stability ako pomer t_x/t_{PLA} od konverzie – (a) STR, (b) SUN

Záver

Výsledky izokonverzejnej kinetickej analýzy ukázali, že plnenie PLA slamou alebo výliskami slnečnicových semien vedie k zníženiu jej termickej stability. Destabilizačný efekt je v oboch prípadoch podobný a približne úmerný množstvu plniva; vzorky s obsahom 20 % plniva vykazovali len zhruba 10 % stability čistej PLA. Destabilizácia je zrejme spôsobená pyrolýzou samotných plnív.

PodĎakovanie

Tento výskum bol financovaný v rámci projektu M-ERA.NET 3/2022/235/ „PolyBioMat“ a grantom VEGA 1/0498/22 „Aplikácia izokonverzných metód na štúdium stability materiálov“.

Literatúra

- [1] Dubaj, T.; Cibulková, Z.; Šimon, P. *J. Comput. Chem.* **2015**, 36, 392–398.
- [2] Dubaj, T.; Vecchio Cipriotti, S.; Tirillo, J.; Sarasini, F. *Thermochim. Acta* **2024**, 736, 179761.
- [3] Šimon, P.; Hynek, D.; Malíková, M.; Cibulková, Z. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, 93, 817–821.

Stupeň premeny podľa chemickej kinetiky a termickej analýzy v izokonverzných metódach

Tadeáš Fülöp, Tibor Dubaj

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

xpobjecky@stuba.sk

Úvod

Kinetická analýza termoanalytických dát často vychádza zo všeobecnej rýchlostnej rovnice

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha), \quad (1)$$

kde α je stupeň premeny (konverzia), t čas, $k(T)$ teplotná funkcia a $f(\alpha)$ funkcia konverzie [1, 2]. Rovnica (1) predstavuje tzv. jedнокrokovú aproximáciu, ktorá nahrádza súbor niekoľkých diferenciálnych rýchlostných rovníc. V prípade reakcie typu



definujeme stupeň premeny reaktanta pomocou klasickej kinetiky obvykle vzťahom

$$\alpha_{\text{kin}} = \frac{n_A^0 - n_A}{n_A^0}, \quad (3)$$

teda ako normalizovanú spotrebu reaktanta A. Naproti tomu, v termickej analýze definujeme stupeň premeny ako podiel parciálnej zmeny sledovanej veličiny pri teplote T (pri izotermických meraniach v čase t) k celkovému efektu:

$$\alpha = \frac{\Delta X(T)}{\Delta X_{\text{total}}} \quad (4)$$

V prípade elementárnej reakcie typu naznačenom v rovnici (2) dostávame $\alpha_{\text{kin}} = \alpha$. Pre dvojicu paralelných reakcií je vzťah medzi α a α_{kin} na základe definície v rovnici (3) a (4) daný rovnicou

$$\alpha_{\text{kin}} = \left[1 + \frac{n_C^\infty}{n_A^0} (p - 1) \right] \alpha - \frac{n_C}{n_A^0} (p - 1), \quad (5)$$

kde p je pomer reakčných entalpií jednotlivých procesov, $p = \Delta_r H_2 / \Delta_r H_1$ pre DSC, resp. pre TG ako pomer priemerných molárných hmotností plyných zložiek vzniknutých z oboch reakcií $p = M_2 / M_1$. Analogicky k rovnici (5) dostaneme v prípade dvoch postupných reakcií vzťah

$$\alpha_{\text{kin}} = (1 + p)\alpha - \frac{n_C}{n_A^0} p \quad (6)$$

platný pre DSC aj TG so zodpovedajúcimi definíciami parametra p .

Numerické simulácie

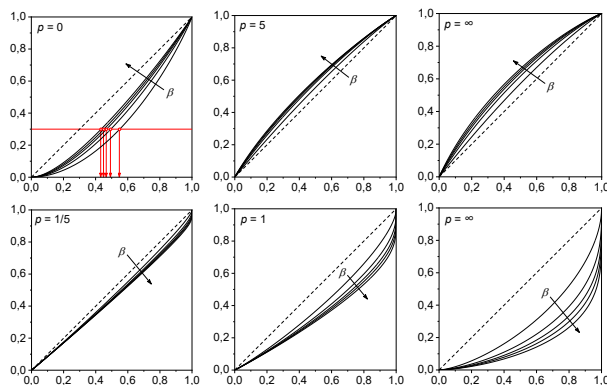
Pre účely našej práce bol vygenerovaný súbor údajov pre dve paralelné a dve postupné reakcie prvého poriadku, pričom rýchlostné konštanty boli dané príslušnými Arrheniovými rovnicami [4].

Hodnoty $n_A(T)$, $n_B(T)$, $n_C(T)$ boli simulované pre rýchlosti ohrevu 1, 3, 5, 7 a 10 K min⁻¹. Tieto hodnoty boli následne použité na výpočet stupňa premeny z rovníc (5) a (6). Simulované krivky boli

následne analyzované prírastkovou izokonverznou metódou [2] pre $p = 0$ (tzn. $A \rightarrow C$ je atermická), $1/2$, 1 , 2 , 5 a ∞ (tzn. $A \rightarrow B$ je atermická) pre paralelné reakcie a pre postupné reakcie s $p = 1/5$, $1/2$, 1 , 2 , 5 a ∞ .

Výsledky a diskusia

Na Obrázku 1 pre paralelné reakcie s $p = 0$ vidíme, že napríklad izokonverzná hladina $\alpha = 0,3$ zodpovedá hodnotám kinetického stupňa premeny α_{kin} v rozsahu od 0,43 až 0,55 v závislosti od rýchlosti ohrevu a konštantnej hodnote α zodpovedajú sústavy s rôznym zložením.



Obrázok 1. Vzťah medzi α (zvislá os) a α_{kin} (vodorovná os) pri rôznych hodnotách parametra p pre paralelné reakcie (horný rad) a postupné reakcie (dolný rad). Prerušovaná čiara zodpovedá situácii $\alpha = \alpha_{\text{kin}}$

Pre postupné reakcie je rozdiel medzi α a α_{kin} ešte výraznejší a viac závislý od rýchlosti ohrevu a parametra p . V prípade, ak $p = 0$ by zložená reakcia navonok vykazovala na základe termoanalytických dát kinetické správanie neodlíšiteľné od elementárnej reakcie.

Závislosti aktivačných energií od konverzie, ako aj predikcia $\alpha(t)$ kriviek pri rôznych hodnotách parametra p dokazujú, že pomery veľkostí termoanalytických efektov jednotlivých krokov mechanizmu majú výrazný efekt a že termoanalytické efekty je možné neuvažovať len v prípade, kedy $\alpha_{\text{kin}} = \alpha$.

Záver

Kinetické parametre získané z termoanalytických dát metódami založenými na riešení všeobecnej rýchlostnej rovnice opisujú rýchlosť zmeny termoanalytických efektov, napr. vymenené teplo (DSC), resp. zmena hmotnosti (TG). Tieto parametre nemajú jasný fyzikálny význam a nie je možné ich spoľahlivo použiť na úvahy o mechanizme zložených reakcií. Ako vidieť, α a α_{kin} nie sú navzájom rovné ani priamo úmerné a pri zložitejších mechanizmoch môže byť ich vzťah výrazne odlišný [4].

PodĎakovanie: Tento výskum bol financovaný z grantu VEGA 1/0498/22 „Aplikácia izokonverzných metód na štúdium stability materiálov“.

Literatúra

- [1] Šimon, P. J. Therm. Anal. Calorim. **2007**, 88, 709 – 715.
- [2] Šimon, P. J. Therm. Anal. Calorim. **2004**, 76, 123 – 132.
- [3] Dubaj, T., Cibulková Z., Šimon P. J. Comput. Chem. **2015**, 36, 392 – 398.
- [4] Šimon, P., Skrdla P. J., Dubaj T., Cibulková Z. Thermochim. Acta **2025**, 745, 179933.

Nová metóda pre odčítanie redoxného potenciálu z cyklickej voltametrie

Martin Puffler, Michal Májek

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

puffler2@uniba.sk

Úvod

Znalosť redoxných potenciálov organických molekúl je nevyhnutná pre pochopenie procesov v mnohých oblastiach modernej organickej chémie. Ich využitie siaha od interpretácie reakčných mechanizmov vo fotoredoxnej katalýze, cez návrh látok s požadovanými vlastnosťami v materiálovej chémii, až po detailnejší opis procesov prebiehajúcich v živých organizmoch.

V súčasnosti sú dostupné ako experimentálne, tak aj teoretické prístupy na určovanie redoxných potenciálov. So zvyšujúcim sa záujmom o tieto veličiny rastie aj potreba zvyšovania presnosti ich predikcie a stanovenia. Teoretické metódy síce umožňujú efektívnu predpoveď redoxných potenciálov najmä pri neznámych zlúčeninách a nestálych intermediátoch, no ich spoľahlivosť musí byť validovaná experimentálnymi dátami.

Najčastejšie používanou experimentálnou metódou na stanovenie redoxného potenciálu je cyklická voltametria. V prípade reverzibilných elektrochemických procesov je určovanie potenciálu relatívne jednoduché, avšak pri ireverzibilných procesoch sa stáva značne komplikovaným. Medzi viacerými navrhovanými prístupmi sa ako možné riešenia ukázali využitie hraničného potenciálu, potenciálu v inflexnom bode, potenciálu v polovici píku či potenciálu v maxime alebo minime píku. Nedávne štúdie naznačujú, že spomedzi týchto možností poskytuje najspoľahlivejšie výsledky práve potenciál v inflexnom bode,¹ avšak jeho fyzikálne opodstatnenie nie je jasné a miera neistoty jeho určenia zostáva neznáma.

Táto práca sa zameriava na predstavenie novej metódy určovania redoxných potenciálov z polarizačných kriviek v prípade ireverzibilných redoxných procesov. Navrhovaný prístup využíva fitovanie experimentálnych dát modelom založeným na popise transportných javov v blízkosti elektródy. Následne je pomocou štatistických testov vyhodnotená kvalita tejto metódy a jej presnosť porovnaná s doteraz najpoužívanejším prístupom – stanovením potenciálu v inflexnom bode.

Experimentálna časť

Všetky merané látky boli komerčne dostupné (Sigma Aldrich, Acros, Alfa Aesar). Ich čistota bola skontrolovaná pomocou NMR prístroja Bruker Avance NEO 400 (400 MHz pre ¹H).

Cyklická voltametria bola meraná na prístroji PalmSens4. Ako pracovná elektróda bol použitý sklený grafit, pomocná elektróda bol platinový drôtik a referenčná elektróda bola ANE2. Merania boli vykonané v bezvodom acetonitrile od spoločnosti Acros Organics. Vyhodnotenie redoxných potenciálov v reverzibilnom prípade bolo uskutočnené pomocou programu PSTrace 5.8. Nová metóda na fitovanie redoxných potenciálov pomocou difúzneho modelu bola implementovaná v jazyku python 3.12.5.

Výsledky a diskusia

V prostredí pythonu 3.12.5 bol vytvorený skript, ktorý rieši difúzne rovnice pre oxidovanú aj redukovanú formu študovaného analytu. Vstupnými parametrami modelu sú redoxný potenciál, difúzny koeficient, rýchlostná konštanta elektrochemickej reakcie, transmisný koeficient, skenovacia rýchlosť a potenciálový rozsah. Difúzna rovnica je riešená pomocou implicitnej numerickej metódy so zohľadnením rozširujúceho sa poľa hodnôt nezávislej premennej.² Výsledný model bol následne použitý na fitovanie experimentálnych dát.

Na štatistické overenie spoľahlivosti navrhovanej metódy boli experimentálne stanovené redoxné potenciály pomocou cyklickej voltametrie pre ferocén a DDQ, pri ktorých reverzibilita procesu zaručuje presnosť experimentálnych hodnôt. Pomocou ANOVA testu bolo preukázané, že potenciály určené v inflexnom bode vykazujú nižšiu spoľahlivosť v porovnaní s potenciálmi získanými našim modelom.¹

Okrem ANOVA analýzy bola vykonaná aj reziduálna analýza fitovaných dát,³ pričom rozdelenie jednotlivých reziduí bolo normálne. Tento výsledok potvrdzuje, že navrhovaný model adekvátne opisuje experimentálne údaje.

Ďalej bol analyzovaný nitril kyseliny 4-brómbenzoovej, ktorý sa vyznačuje ireverzibilným správaním. Po zahrnutí následnej chemickej reakcie do modelu bolo opäť pozorované normálne rozdelenie reziduí, čo potvrdzuje univerzálnosť prístupu aj pri ireverzibilných procesoch. Navyše, rozdiel medzi potenciálom získaným našim modelom a potenciálom v inflexnom bode presiahol 150 mV, čo poukazuje na významnú odchýlku medzi oboma metódami. Pomocou matice kovariancie bol zároveň vykonaný hrubý odhad neistôt fitovaných parametrov.

Záver

Bola vyvinutá nová metóda na určovanie redoxných potenciálov založená na fitovaní polarizačnej krivky modelom, ktorý opisuje transportné procesy v blízkosti elektródy. Spoľahlivosť vyvinutého modelu bola overená pomocou ANOVA analýzy, pričom výsledky preukázali vyššiu presnosť v porovnaní s metódou určovania potenciálu v inflexnom bode.

V prípade ireverzibilného správania nitrilu kyseliny 4-brómbenzoovej bola zaznamenaná odchýlka medzi potenciálom určeným pomocou navrhovaného modelu a potenciálom v inflexnom bode presahujúca 150 mV, čo poukazuje na významné zlepšenie presnosti novej metódy.

Literatúra

- [1] Espinoza, E. M.; Clark, J. A.; Soliman, J.; Derr, J. B.; Morales, M.; Vullev, V. I. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, H3175–H3187.
- [2] Compton, R. G.; Kätelhön, F. E.; Ward, K. R.; Laborda, E. *Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes*, Second edition.; World Scientific: New Jersey London Singapore Beijing Shanghai Hong Kong Taipei Chennai Tokyo, **2020**.
- [3] Rawlings, J. O.; Pantula, S. G.; Dickey, D. A. *Applied Regression Analysis: A Research Tool*, 2nd ed.; Springer texts in statistics; Springer: New York Berlin Heidelberg, **1998**.

Towards thermodynamic justification of aggregation phenomena in Polymethine and Rhodamine dyes via respective models using the Electronic Structure Theory

Anastasii Kharadzha*, Andriy Vishnikin

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

anastasiykhharadzha@gmail.com

Introduction:

Ion association complexes (IAs) are a very useful analytical form for analysis, technology and other fields [1]. We believe aggregation phenomena is behind formation of heavy dye ions that interact with analyte precipitating into flaky IAs with shifts in absorption spectra. It is well known that Rhodamines at certain concentrations have propensity towards self-aggregation, this is widely utilized already, especially when spectrophotometers are available at virtually any lab. Another prominent group of dyes for these types of reactions is polymethines. Our goal is using the Electronic Structure Theory, in conjunction with experimental data of IA formation or destruction depending on solvents, to develop a valid theoretical model that would reaffirm thermodynamic feasibility of Rhodamines aggregation and apply it to a polymethine to confirm our findings on aggregation as primary cause of IA formation and thereby reassure our numerous successful determinations based on IAs formation reaction. Molecular modeling is instrumental because one can win up to 16x timewise due to scaling with system being more just twice smaller. The model molecule should, however, retain strong enough pivotal interactions like in our case $\pi - \pi$ dispersion interactions, see Fig. 1a. We chose anthracene as model for Rhodamine 6G(R6G). It is worth noting that others have already done the same [2]. To model Astrophloxine, another polymethine was employed, see Fig. 1b.

Computational details

PCM10 software package was used for conformational analysis. Frequency and optimization calculations were performed in Gaussian 09W and visualized in Gausview 6. All calculations were performed using implicit SMD solvation model with the following DFT-D functionals with 6-31+G(d,p) basis set and appropriate dispersion corrections: APF, B3LYP, M06-2x, PBE0 and wB97X. These functionals were all chosen for different things.

Results and Discussion

For Anthracene: in ethanol, expectedly as per experiments, the reaction simply cannot proceed the aggregate will be ruined as only positive only values of reaction Gibbs free energy with or without the concentration correction on various methods and dispersion treatment were acquired. Now, it would seem in water the reaction free energy should be negative and as reported in the literature for dispersion bound dimers be at about -3 kcal/mol, but without correction it seems hardly possible, although it is worth noting that the results are not within calorie precise as in “gold standard” couple cluster, so the interaction can and probably is underestimated. On the other hand, anthracene is poorly soluble in

water, so perhaps the values can be slightly endergonic [2]. When it comes to dispersion corrections D3 do improve results greatly, without them hybrid and other types of DFT methods are off greatly so much so that they should not even be considered. M06 did have D1 or D2 like treatment through parametrization, but with addition of D3 it performed much better up to a sign change. For D3BJ and D3 comparison both GGA and Hybrid PBE and B3LYP respectively performed also much better the difference is not as appreciable as with correction/no correction as above. With this in mind, 3 best performing methods were taken to compute reaction free energy of polymethine model molecule.

For Astraphloxine model: Similar patterns were observed, APFD preforms excellently, wB97XD coincidentally produces the same results and M06-2x D3 once again underestimating the interaction strength.

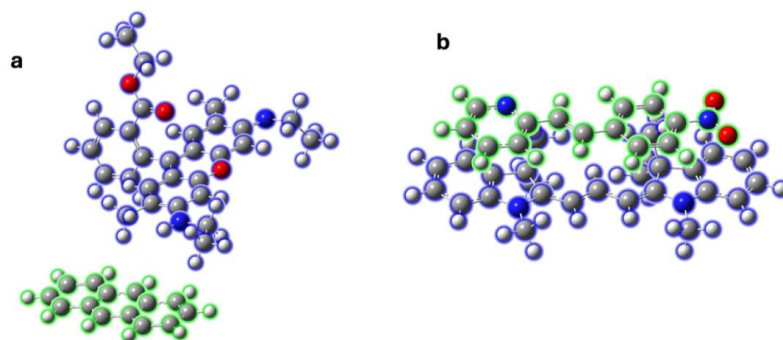


Fig. 1 a) Anthracene (in green) as model of Rhodamine 6G (in blue), b) Astraphloxine FF (in blue) and its model (in green)

Conclusions:

Calculated data for various systems are off for 1-2 kcal/mol from experiment which is comparable or better than through calculation involving explicit solvent treatment with MD where the errors were good 3-4kcal/mol [3]. For both dye groups, weaker than perhaps necessary reaction free energies can be explained through the interaction energy being smaller in model molecules relative to the modeled dyes. For example, in one study the interaction energy was twice lower in specifically anthracene compared with R6G [2]. Overall, we have made a strong case for exergonic Gibbs free energy of dimerization reaction which is consistent with experimental observations of aggregation occurrences.

References:

- [1] Al-Shwaiyat, M.; Vishnikin, A.; Kharadzha, A.; Bazel, Y. *Talanta* **2024**, 125844.
- [2] Doveiko, D.; Kubiak-Ossowska, K.; Chen, Y. *J. Phys. Chem. A* **2025**, 129, 2946–2957.
- [3] V. V. Kostjukov, N. M. Khomytova, A. A. Hernandez Santiago, A.-M. Cervantes Tavera, J. Salas Alvarado, M. P. Evstigneev, *J. Chem. Thermodyn.* **43**, **2011** 1424–1434

Redoxné reakcie novo pripraveného dimerického komplexu Ni(II) s redoxným noninnocent ligandom, študovanými in-situ spektroeлектроchemickými technikami

Mária Magdaléna Borošová, Peter Rapta

Oddelenie fyzikálnej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR.

maria.borosova@stuba.sk

Úvod

Pomocou rôznych spektroeлектроchemických techník boli stanovené redoxné vlastnosti nového dimérneho komplexu Ni(II). Analyzovali sa zmeny v EPR a UV-VIS-NIR spektrách počas elektrochemickej redukcie. Elektrochemická reverzibilita študovaných derivátov závisela od použitého rozpúšťadla. Komplex bol študovaný cyklickou voltametrou, EPR aj UV-VIS-NIR spektroeлектроchémiou [1]

Experimentálna časť

Cyklovoltametrické merania boli vykonané pomocou potenciostatu/galvanostatu HEKA PG 284 (Lambrecht, Nemecko) s použitím softvérového balíka PotPulse 8.53. Využil sa štandardný trojelektrodový systém. Ako pracovná a protielektroda sa zvolil platínový drôt a ako pseudoreferenčná elektroda bol zvolený oxidovaný strieborný drôt. Spektroeлектроchemické merania boli vykonané v spektroeлектроchemickej plochej cele s použitím Pt sieťky ako pracovnej elektródy. Merania EPR spektier sa využili na X-band EPR spektrometri Bruker EMX (Bruker, Nemecko) a softvérový balík WinEPR 4.40. Na UV-VIS-NIR spektroeлектроchemické merania sa využil spektrofotometer Shimadzu UV 3600.

Výsledky a diskusia

Cyklická voltametria vykazuje jeden reverzibilný katódový pík pravdepodobne spojený s dvojelektónovým prenosom. Polvlnový potenciál $E_{1/2}$ vs. Fc^+/Fc bol rovný $-1,10$ V vs. Fc^+/Fc pre dimérny komplex niklu. Po tejto redukcii v DMSO vykazujú UV-VIS-NIR spektrá nový dominantný pás pri 1112 nm a absorbančia klesá v najintenzívnejšom pásme pri 737 nm. Existencia izosbestického bodu pri 888 nm slúži ako dôkaz, že zlúčenina sa redukuje priamo z oxidovanej formy na redukovanú bez následných reakcií a to naznačuje aj dobrú stabilitu jej redukovanej formy v DMSO. EPR spektrá redukovanej formy vykazujú široký singlet s izotropným $g = 2,030$. Pokiaľ ide o hodnotu g faktora, ktorá je posunutá k vyšším hodnotám v porovnaní s radikálmi centrovanými na ligande, môžeme konštatovať, že redukovaná forma jasne predstavuje systém s noninnocent charakterom ligandu. [2,3] Počas elektrochemickej redukcie sa pozoroval nárast EPR intenzity, čo znamená, že redukovaná forma tohto komplexu je paramagnetická.

Záver

Z výsledkov vyplýva, že redukcia dimérneho komplexu niklu(II) je sprevádzaná zmenou oxidačného stavu centrálného kovu výrazným vplyvom ligandu. Ligandy v tomto prípade zohrávajú

dôležitú úlohu, pretože stabilizujú redukovanú formu komplexu. Merania tak potvrdzujú, že skúmaný komplex má redoxne aktívny noninnocent charakter, čo zodpovedá aj pozorovaným zmenám v EPR a UV-VIS-NIR spektrách.

Literatúra

- [1] Rapta, P.; Dmitrieva, E.; Popov, A. A.; Dunsch, L. In *Organic Electrochemistry*, 5th rev. ed.; Hammerich, O., Speiser, B., Eds.; CRC Press: Boca Raton, **2016**; 169–190.
- [2] Cazacu, M.; Shova, S.; Soroceanu, A.; Machata, P.; Bucinsky, L.; Breza, M.; Rapta, P.; Telser, J.; Krzystek, J.; Arion, V. B. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 5691–5706.
- [3] Dobrov, A.; Darvasiová, D.; Zalibera, M.; Bucinsky, L.; Puškárová, I.; Rapta, P.; Shova, S.; Dumitrescu, D.; Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L.; Arion, V. B. *Inorg. Chem.* **2019**, 58 (16), 11133–11145

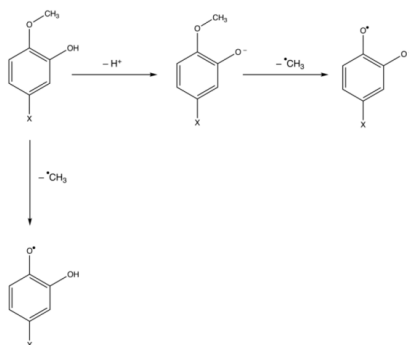
Termodynamika disociácie O–C väzby metoxylovej skupiny derivátov guajakolu

Oľga Leštinská, Andrea Kováčová, Matej Uhliar

Oddelenie fyzikálnej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR.

xlestinska@stuba.sk

Demetylácia metoxylových skupín ($-\text{OCH}_3$) v guajakole a jeho derivátoch predstavuje kľúčový krok v rôznych metabolických transformáciách prírodných metoxylovaných fenolov s antioxidačným účinkom a rôznych organických syntézach, kde sa metoxylová skupina nahrádza fenolovou OH skupinou [1]. Základným krokom tohto procesu je homolytické štiepenie väzby O–C, ktoré vedie k vzniku fenoxylového radikálu, ako je znázornené na obr. 1. Štúdium termodynamiky štiepenia O–C väzby metoxylovej skupiny prináša dôležité poznatky o stabilite metoxylovaných aromatických zlúčenín, ktoré sú často náchylné aj na fotochemické štiepenie O–C väzby [2]. Cieľom práce bolo teoreticky analyzovať vplyv substituentov v *para*-polohe na entalpiu disociácie O–C väzby v molekulách *para*-substituovaných guajakolov a ich deprotonizovaných formách a určiť, ako prítomnosť OH skupiny v *ortho*- polohe voči metoxylovej skupine, resp. jej deprotonizácia, ovplyvňuje reakčnú entalpiu demetylácie OCH_3 skupiny v porovnaní so substituovanými anizolmi [3].



Obr. 1 Mechanizmus tvorby radikálu a zodpovedajúceho fenoxidového aniónu z *para*-substituovaného guajakolu.

Toto teoretické štúdium bolo realizované pomocou teórie funkcionálu elektrónovej hustoty (DFT). V nej boli zvolené funkcionály MN15 [4] a M06-2X [5], ktoré sú odporúčané na výpočty termochémie organických zlúčenín, v kombinácii s bázou funkcií atómových orbitálov 6-311++G(d,p). Hodnoty Entalpie disociácie O–C väzby (BDE) sme vypočítali pre neutrálne *para*-substituované guajakoly a príslušné fenoxidové anióny (obr. 1) z celkových entalpií *H* príslušných častíc podľa nasledujúcich rovníc

$$\text{BDE} = H[\text{X} - \text{Ar}(\text{OH})\text{O}^*] + H(^*\text{CH}_3) - H[\text{X} - \text{Ar}(\text{OH})\text{OCH}_3] \quad (1)$$

$$\text{BDE(A)} = H[(\text{X} - \text{ArOO})^*] + H(^*\text{CH}_3) - H[\text{X} - \text{Ar}(\text{O}^-)\text{OCH}_3] \quad (2)$$

Výsledky ukazujú, že elektrónovo donorný alebo elektrónovo akceptorný charakter študovaných substituentov významne ovplyvňuje pevnosť O–C väzby. Elektrónovo donorné substituenty (napr. –NMe₂, –NH₂, –OCH₃) spôsobujú pokles entalpie disociácie O–C väzby, zatiaľ čo elektrónovo akceptorné substituenty (napr. –NO₂, –CF₃, –CN) hodnoty BDE zvyšujú [3]. Deprotonizácia fenolovej OH skupiny guajakolu spôsobuje ďalší pokles O–C BDE. Výsledky získané pre študované substituenty potvrdzujú, že výsledky získané pomocou funkcionálov MN15 a M06-2X sú navzájom konzistentné a v súlade s publikovanými údajmi pre substituované anizoly, fenoly a prírodné antioxidanty obsahujúce guajakolový fragment vo svojej molekule [3, 6, 7].

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu VEGA 1/0172/25.

Literatúra

- [1] Gulcin, I. Arch. Tox., **2025**, 99, 1893–1997.
- [2] Kleinová, A.; Biela, M.; Lukeš, V.; Klein, E. Journal of Molecular Structure, **2024**, 1303, 137646.
- [3] Kováčová, A.; Uhliar, M.; Simijonović, D.; Avdović, E. H.; Lukeš, V.; Marković, Z.; Klein, E. Comput. Theor. Chem., **2025**, 1245, 115104.
- [4] Yu, H. S.; He, Xiao; Li, S. L.; Truhlar, D. G. Chemical Science, **2016**, 7, 5032–5051.
- [5] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Theoretical Chemistry Accounts, **2008**, 120(3-4), 215–241.
- [6] Wright, J. S.; Johnson, E. R.; Dilabio, G. A J. Am. Chem. Soc., **2001**, 123, 1173–1183.
- [7] Biela, M.; Kleinová, A.; Klein, E. Phytochemistry, **2022**, 200, 113254.

Organická chémie

BIS-INDOLOVÉ DERIVÁTY ODVODENÉ OD INDOLOVÝCH FYTOALEXÍNŮV: SYNTÉZA A ANTIPROLIFERAČNÝ PROFIL

Sára Chovanová^{a*}, Radka Michalková^b, Viktória Miškufová^b, Ján Mojžiš^b,
Mariana Budovská^a

*^aKatedra organickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta,
Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 040 01 Košice*

^bÚstav farmakológie, Lekárska fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, SNP 1, 040 11 Košice

sara.chovanova@student.upjs.sk

Úvod

Indolové zlúčeniny predstavujú rozsiahlu skupinu organických látok s významnými biologickými účinkami. V prírode ich možno nájsť v rôznych rastlinách, živočíchoch a mikroorganizmoch. Medzi najvýznamnejších predstaviteľov patria indolové fytoalexíny – sekundárne metabolity rastlín čeľade *Kapustovité*, ktoré sa podieľajú na ich obrane voči patogénom. Preukazujú výraznú protirakovinovú účinnosť voči širokému spektru ľudských rakovinových línii v mikromolárnych koncentráciách.¹

V posledných rokoch je venovaná zvýšená pozornosť syntéze a štúdiu bis-indolových zlúčenín, ktoré pozostávajú z dvoch indolových jednotiek navzájom prepojených rôznymi mostíkmi alebo typmi chemických väzieb. Ich špecifická štruktúra umožňuje štruktúrne modifikácie vedúce k novým derivátom s antibakteriálnymi, protizápalovými, antioxidačnými či protirakovinovými účinkami. Vďaka komplexným účinkom sú bis-indolové zlúčeniny jednou z najslubnejších skupín liečiv.²

Ciele práce

Táto práca sa zaoberala štúdiom syntézy bis-indolových zlúčenín inšpirovaných indolovými fytoalexínmi, ktoré majú na pozícii SCH₃ skupiny prírodnej predlohy druhej indolové jadro.

V našej práci sme sa zamerali na tri hlavné ciele. Prvý cieľ prezentuje syntetickú cestu vedúcu k bis-indolovým tiomočovinám s rozličnou kombináciou substituentov na dusíkoch indolu. V rámci druhého cieľa sa v práci popisuje syntéza cyklických bis-indolových štruktúr (deriváty tiazolidín-4-ónu, spirobrasinínu, cyklobrasinínu) reakciami bis-indolových tiomočovín pomocou rôznych cyklizačných činidiel. V spolupráci s Ústavom farmakológie LF UPJŠ v Košiciach bol u novopripravených zlúčenín študovaný protirakovinový potenciál a schopnosť inhibovať in vitro bunkovú proliferáciu u nádorových buniek.

Výsledky a diskusia

Príprava bis-indolových zlúčenín s tiomočovinovým linkerom **I** s rôznymi kombináciami substituentov na dusíkoch N-1 a N'-1 indolu spočívala v reakcii [1-(*terc*-butoxykarbonyl)indol-3-yl]metylizotiokyanátu s 1-substituovanými derivátmi (indol-3-yl)metylaminu. Cyklizačný protokol bis-indolových tiomočovín **I** s použitím metylbromacetátu poskytol bis-indolové deriváty tiazolidín-4-ónu **II**. Vytvorenie spirocentra na uhlíku C-3 u bis-indolových derivátov spirobrasinínu

III bolo zabezpečené prostredníctvom oxidačnej spirocyklizácie bis-indolových tiomočovín **I** oxidom chrómovým. Dvojkrovový proces, zahŕňajúci brómspirocyklizáciu bis-indolovej tiomočoviny **I** s metanolom a TFA-indukovaný prešmyk, viedol k tvorbe bis-indolového analógu cyklobrasinínu **IV** (Schéma 1).

Získaná malá knižnica bis-indolov bola testovaná na paneli dvanástich ľudských rakovinových bunkových línií (A2058, U87, U373, Jurkat, PaTu, A549, HeLa, HCT116, MCF-7, MDAMB-231, A2780, A2780cis) a dvoch nerakovinových bunkových líniách (MCF-10A, BJ-5ta). Ako najaktívnejšie zlúčeniny boli vyhodnotené tiomočovina **I** s dvoma Boc skupinami na indolových jadrách (HCT116, $IC_{50} = 4.7 \pm 0.28 \mu M$); spiroderivát **III** s NH a BOC substituentom na dusíkoch indolov (HCT116, $IC_{50} = 7.1 \pm 1.04 \mu M$; MCF-7, $IC_{50} = 7.6 \pm 0.44 \mu M$; A2780, $IC_{50} = 9.8 \pm 2.7 \mu M$), a spiroderivát **III** s MeO a BOC substituentom (MDAMB-231; $IC_{50} = 7.6 \pm 0.46 \mu M$). Tiomočovina s dvoma Boc skupinami nevykazovala toxicitu na bunkách Bj-5ta a MCF-10A ($IC_{50} = >50 \mu M$). Tieto tri bis-indoly demonštrovali vyššiu aktivitu voči bunkovým líniám HCT116, MCF-7 a MDAMB-231 v porovnaní s cisplatinou.

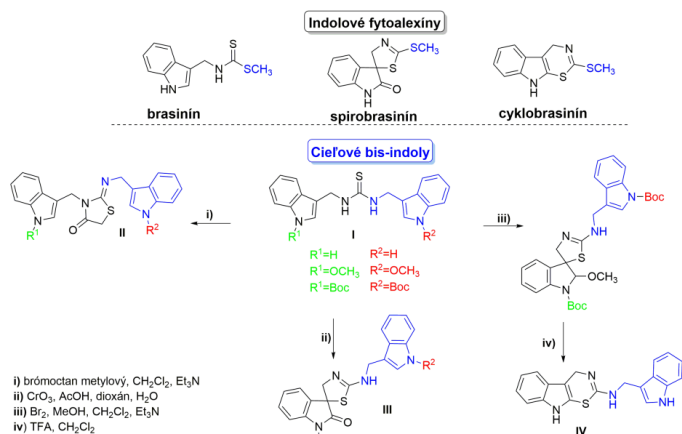


Schéma 1. Ciel'ové bis-indoly inšpirované indolovými fytoalexínmi

Záver

Podarilo sa nám rozšíriť rodinu syntetických analógov indolových fytoalexínov o osem nových bis-indolových zlúčenín, ktoré majú zakomponovanú druhú indolovú jednotku namiesto pôvodnej SCH_3 skupiny. Spomedzi pripravených bis-indolových derivátov sa ako sľubný kandidát s protirakovinovou aktivitou ukázala tiomočovina s dvoma Boc- skupinami na dusíkoch indolov (HCT116, $IC_{50} = 4.7 \pm 0.28 \mu M$). Preukazovala vyššiu aktivitu ako štandardné chemoterapeutikum cisplatinu (HCT116, $IC_{50} = 15.3 \pm 1.6 \mu M$) a zároveň testy cytotoxicity na nerakovinových bunkách Bj-5ta a MCF-10A ($IC_{50} = >50 \mu M$) potvrdili, že zlúčenina nie je toxická.

Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR č. 1/0347/23 a 1/0037/22.

Literatúra

- [1] Zigová, M.; Michalková, R.; Mojžiš, J. *Molecules* **2024**, *29*, 2388.
- [2] Marinescu, M. *Antibiotics* **2024**, *13*, 1212.

Synthesis and properties of fragrant *Romandolide* analogues

Michaela Tóthová, Artem Nikipelov, Peter Szolcsányi

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

E-mail address: xtothovam2@stuba.sk

In the end of the last century, *Muscone* **1** (Fig. 1) was discovered. This compound being the main fragrance component of the gland of the male musk deer (*Moschus spp.*) emanated sweet, warm, powdery, animalic scent. However, in order to isolate this compound, musk deer was hunted and killed which almost lead to its extinction. [1] Therefore, era of synthetic musks began. So far, we distinguish 5 categories of synthetic musks: nitromusks, polycyclic musks, macrocyclic musks, alicyclic (linear) musks, and dienone musks. [2, 3, 4]

As commercial interest in producing alicyclic musks is notable these days, we chose *Romandolide* **2** (Fig. 1) as a template. This commercially successful molecule possesses fruity, musky scent and with the threshold of 0.4 ng/L (air) it found application in several perfumes (e.g. 'Absolu' by Rochas or 'Murmure' by Van Cleef & Arples). [3] To expand the knowledge of its structure activity relationship, we thus designed, synthesised and sensorially evaluated its novel analogues. These were prepared by modifying "parent" molecule **2** in two ways: by varying linear ester endings and/or by switching *Cyclademo*l **3** moiety to the isomeric (–)-*Mentho*l **4**.

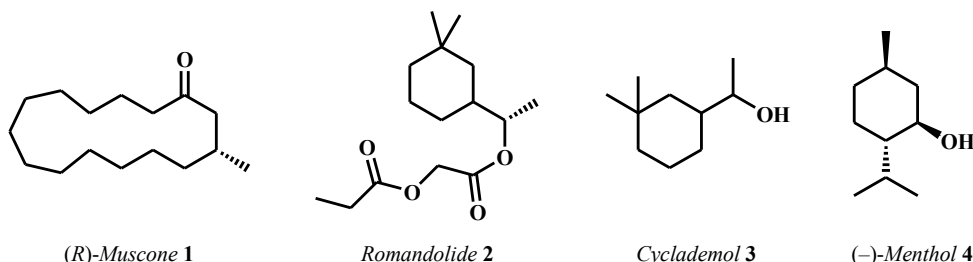
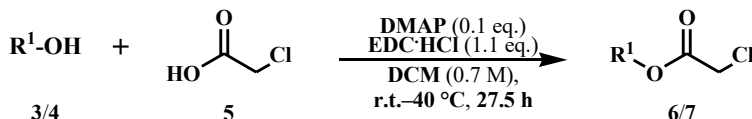


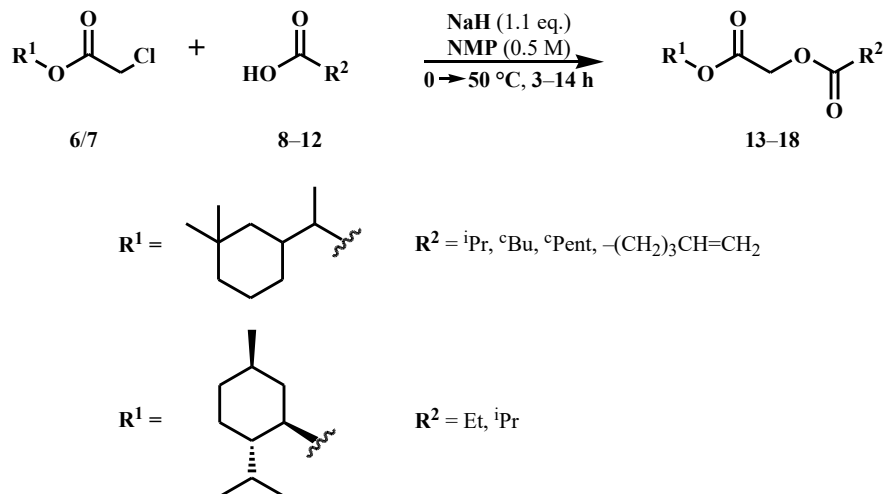
Fig. 1: Musks **1**, **2** and alcohols **3**, **4**.

Preparation of such analogues began with esterification of alcohol **3** or **4** (Fig. 1) with chloroacetic acid **5** under *Steglich* conditions. Provided intermediates **6** and **7** were then purified by FLC (Scheme 1).



Scheme 1: Preparation of intermediary chloroesters **6** and **7**.

The next step was S_N2 reaction of chloroesters **6/7** with *in situ* generated carboxylates **8–12**. This provided diesters **13–18** (Scheme 2) were subsequently purified by FLC and then sensorially evaluated.



Scheme 2: Preparation of diesters **13–18**.

Olfactory analysis revealed that most of the *Cyclademol*'s **3** derivatives kept their musk disposition although intensity among the series varied. However, in the case of (–)-*Menthol*'s **4** ones, musky character completely vanished.

Acknowledgements:

This research was funded by the Grant Agency of the Slovak Republic (VEGA 1/0066/25).

Literature:

- [1] Kraft P.: *Aroma Chemicals IV: Musks*. In *Chemistry and Technology of Flavors and Fragrances*, Rowe D.J. (Ed.), **2004**, 143-168.
- [2] Sommer C.: *Handb. Environ. Chem.*, **2004**, 3, 1–16.
- [3] Matysiak J., Gorzel M., Skrzypek A.: *Arch. Physiother. Glob. Res.*, **2021**, 25, 43–51.
- [4] Liu J., Hürlimann V., Emter R., Natsch A., Esposito C., Linker S. M., Zou Y., Zhou L., Wang Q., Riniker S., Kraft P.: *Synlett*, **2020**, 31, 972–976.

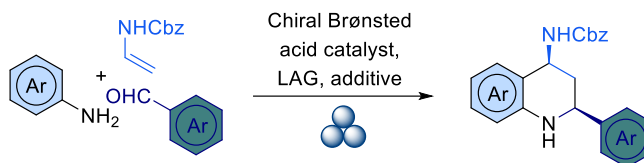
MECHANOCHEMICAL APPROACH TO CHIRAL BRØNSTED ACID CATALYZED STEREOSELECTIVE INVERSE ELECTRON-DEMAND AZA-DIELS-ALDER REACTION

Terézia Doblejová,^a Péter Kisszékelyi,^a Erik Rakovský,^b Radovan Šebesta^a

^a*Department of Organic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4*

^b*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4*

doblejova1@uniba.sk



The Povarov reaction is a widely used method for the construction of chiral nitrogen-containing heterocycles, which are prevalent scaffolds for pharmaceutical applications [1]. The multicomponent reaction starts with the formation of an imine from an aromatic aldehyde and an aromatic amine. This imine, acting as a diene, then reacts with an electron-rich dienophile and closes the ring in an inverse electron-demand aza-Diels-Alder reaction. In recent years, chiral BINOL-derived phosphoric acids have proven to be highly efficient catalysts for the enantioselective cycloadditions [2,3]. At the same time mechanochemistry, especially ball-milling, has been explored as a sustainable alternative to regular stirred reactions and it can offer reduced solvent consumption, faster reaction rates, and, in some cases, enhanced selectivity [4-6]. However, its application in the stereoselective Povarov reaction remains uncharted [7,8].

In this work, an enantioselective synthetic procedure was developed in ball-mill for the synthesis of chiral tetrahydroquinolines using Brønsted acid organocatalysts with liquid-assisted grinding (LAG). The process was initially investigated as a stepwise procedure where first aniline and the aryl aldehyde were milled in the presence of MgSO_4 to form the imine. Then, the remaining reactant, catalyst, and LAG were added, and the milling was continued.

Catalyst screening revealed that no conversion occurred in the absence of the Brønsted acid, and both catalyst structure and the presence of LAG additives had a crucial influence on stereochemistry. Following a broad solvent study, we concluded that γ -valerolactone (NMR yield 66%, 90% ee) and 2-methyltetrahydrofuran (NMR yield 69%, 90% ee) provided the best balance between yield and enantioselectivity.

To simplify the procedure, the reaction was transformed into a one-pot multicomponent protocol. Further study of the reaction conditions allowed us to omit the MgSO_4 by compensating with increased LAG volume. Under optimized conditions (milling frequency: 25 Hz, γ -valerolactone ($\eta = 0.8$), 60 min), the reaction afforded tetrahydroquinolines with good yield (NMR yield 67%) and

stereoselectivity (93% *ee*). The relative as well as absolute configuration of the major product was confirmed by single-crystal X-ray diffraction as *cis*, with (2*S*, 4*S*) configuration at stereogenic centers.

Comprehensive substrate scope demonstrated good compatibility across various functional groups, providing a diverse range of substituted tetrahydroquinoline derivatives in 56-76% isolated yields and 90-98% *ee*. The methodology was also successfully extended to liquid aldehydes. These results show that the combination of asymmetric Brønsted acid catalysis and mechanochemical activation can provide a robust and sustainable strategy for stereoselective heterocycle synthesis under solvent-minimalized conditions.

Acknowledgements:

Funded by the EU NextGenerationEU through the Recovery and Resilience Plan for Slovakia under the project No. 09I03-03-V04-00030. (PK)

Literature

- [1] Clerigué, J.; Ramos, M. T.; Menéndez, J. C. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, 20, 1550-1581
- [2] Lemos, B. C.; Filho, E. V.; Fiorot, R. G.; Medici, F.; Greco, S. J.; Benaglia, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 2022, e202101171.
- [3] Li, C.; Shao, Y.; Gao, X.; Ren, Z.; Guo, Ch.; Li, M.; Li, X. *Nat. Commun.* **2023**, 14, 3380.
- [4] Do, J.-L.; Friščić, T. *ACS Cent. Sci.* **2016**, 3, 13-19.
- [5] Reynes, J. F.; Isoni, V.; García, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202300819.
- [6] Reyness, F. J.; Leon, F.; García, F. *ACS Org. Inorg. Au* **2024**, 4, 432-470.
- [7] Kouznetsov, V.; Merchán-Arenas, D.; Martínez-Bonilla, C.; Macías, M.; Roussel, P.; Gauthier, G. *J. Braz. Chem. Soc.* **2016**, 27, 2246.
- [8] Clerigué, J.; Ramos, M. T.; Menéndez, J. C. *Molecules* **2021**, 26, 1330.

VYUŽITIE PD-KATALYZOVANEJ OXY-KARBONYLÁCIE PRI SYNTÉZE PRÍRODNÝCH TETRAHYDROPYRÁNOVÝCH DERIVÁTOV

Peter Wollner, Ivana Juríková, Tomáš Malatinský

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Radlinského 9, 82137 Bratislava*

petkowollner@gmail.com

Kyselina 8-hydroxy-3,7-epoxydekánová (**1**, Schéma 1) je prírodná látka, ktorá bola v roku 2021 izolovaná z morskej huby *Penicillium griseofulvum* MCCC 3A00225 [1]. Patrí do rozsiahlej skupiny prírodných tetrahydropyránových derivátov a je zaujímavá svojou potenciálnou účinnosťou proti potravinovým alergiám [2]. Z tohto dôvodu sme sa rozhodli navrhnúť a uskutočniť jej prvú totálnu syntézu, pričom sme vychádzali z komerčne dostupného divinylkarbinolu (**5**). Po izolácii oboch vzniknutých diastereomérov sme sa zamerali na stanovenie ich konfigurácie a porovnanie s publikovanými údajmi, nakoľko izolovaná prírodná zlúčenina obsahuje tri stereogénne centrá na atómoch uhlíka C3, C7 a C8 a nebola stanovená jej absolútna konfigurácia.

V rámci syntézy sme najskôr uskutočnili Sharplesovu asymetrickú epoxidáciu s následnou ochranou voľnej hydroxylovej skupiny. Po redukcii dvojitej väzby sme uskutočnili kľúčovú reakciu, Pd(II)-katalyzovanú oxykarbonyláciu, ktorou sme získali zmes dvoch diastereomérov (**2a** a **2b**). Tieto sme oddelili pomocou chromatografie na stĺpci silikagélu a pre každý izomér zvlášť sme uskutočnili finálnu hydrolýzu. Takto sme získali dva diastereoméry cieľovej kyseliny (**1a** a **1b**) v šiestich syntetických krokoch s celkovým výťažkom 26 % a 6 %. Štruktúru a konfiguráciu oboch pripravených diastereomérov sme určili analýzou ¹H, COSY a NOESY NMR spektier.

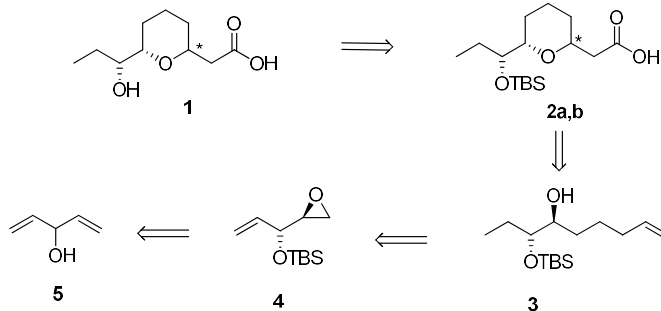


Schéma 1: Retrosynetická analýza prípravy kyseliny 8-hydroxy-3,7-epoxydekánovej **21**.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená grantovou agentúrou APVV na základe Zmluvy č. VV-MVP-24-0331.

Literatúra

[1] Xing, C.-P.; Chen, D.; Xie, C.-L.; Liu, Q.; Zhong, T.-H.; Shao, Z.; Liu, G.; Luo, L.-Z.; Yang, X.-W. *Marine Drugs* **2021**, 19.

[2] Lv, F.; Zeng, Y. *Marine Drugs* **2024**, 22.

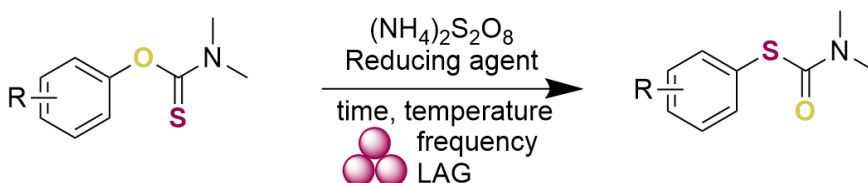
Radical Newman–Kwart rearrangement under mechanochemical activation on *O*-aryl thiocarbamates

Eva Žilková,^a Samuel Andrejčák,^a Michal Májek^a

^aDepartment of Organic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Ilkovičova 6, Bratislava IV, 84215, Slovakia

zilkova40@uniba.sk

Thiocarbamates are essential derivatives that are primarily applied in pharmaceuticals, pesticides, or synthesis of chiral ligands. However, their preparation typically involves highly toxic reagents such as phosgenes or isocyanates. The Newman-Kwart rearrangement (NKR) provides a convenient alternative route for the synthesis of *S*-aryl thiocarbamates from the corresponding *O*-aryl thiocarbamates. It offers a range of synthetic advantages. One of the most significant is the straightforward preparation of *O*-aryl thiocarbamates from readily available phenol derivatives. Nevertheless, it presents several drawbacks, for instance, electron-deficient substrates require thermal activation above 300 °C, which can lead to decomposition or charring. The thermal reaction is therefore limited to activated, thermally stable and nonvolatile substrates. In addition, a radical variant of the NKR has also been reported. This approach allows the rearrangement to proceed under significantly milder conditions. However, radical NKR typically suffers from lower yields or a limited substrate scope. In this context, mechanochemistry represents a promising alternative. It offers a sustainable and environmentally friendly approach, as most mechanochemical reactions are solvent-free and comply with the principles of green chemistry. [1-4]



Herein, we describe a mechanochemical approach to NKR, the aim of which was to expand the scope of available preparations of *S*-aryl thiocarbamates from diverse phenolic substrates. The concept was to employ ammonium persulfate ((NH₄)₂S₂O₈) as a radical mediator, while a reducing agent facilitated its decomposition into radical species capable of initiating the NKR. *O*-(4-methoxyphenyl) dimethylcarbamothioate was used as a model substrate for initial optimization. The optimization included reaction time, the presence and volume of liquid assisted grinding (LAG) agent, the influence of different reducing agents, as well as controlled heating and cooling during grinding. In addition, we monitored the selectivity between the formation of *O*- and *S*-products, aiming to favor the *S*-aryl thiocarbamate. Our ¹H NMR yields were comparable to those reported in the literature. Our study offers new possibilities and ways to prepare *S*-aryl thiocarbamates under mechanochemical conditions.

Acknowledgments

This work has been supported by VEGA grant no. 1/0332/19 and project CAPELE (ERC StG, grant no.: 101078608). Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not

necessarily reflect those of the European Union or the European Research Council. Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

References

- [1] Gendron, T.; Pereira, R.; Abdi, H. Y.; Witney, T. H.; Arstad, E. *Org. Lett.* **2020**, 22, 274-278.
- [2] Nemoto, T.; Okuda, Y.; Yamakazi, K. *Tetrahedron Lett.* **2025**, 168, 155690.
- [3] Perkowski, A. J.; Cruz, C. L.; Nicewicz, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15684–15687.
- [4] Ardila-Fierro, K. J.; Hernández, J. G. *ChemSusChem*. **2021**, 14, 2145-2162.

Príprava 4-bróm-substituovaných spiroizoxazolínov

Paula Sládková, Lukáš Ďurina

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

xsladkovap@stuba.sk

Psammaplyzíny sú v prírode sa vyskytujúce alkaloidy so širokým spektrom biologických účinkov.^[1] V ich štruktúre je možné rozlíšiť spirooxepínizoxazolinovú a moloka'iamínovú podjednotku a na základe doteraz publikovaných výsledkov sa predpokladá, že pre biologickú aktivitu psammaplyzínov je kľúčová práve spirooxepínizoxazolinová podjednotka (Schéma 1, vľavo).^[2] Spiroizoxazolíny predstavujú štruktúrne jednoduchšie analógy tejto spirooxepínizoxazolinovej podjednotky. Zistilo sa, že 4-halogén-substituované spiroizoxazolíny vykazujú sľubnú antiproliferačnú aktivitu, ktorá bola pozorovaná na rôznych liniách ľudských nádorových buniek (MCF-7, MDA-MB-231, PC-3, DU-145, GBM-6) (Schéma 1, vpravo).^{[3][4]}

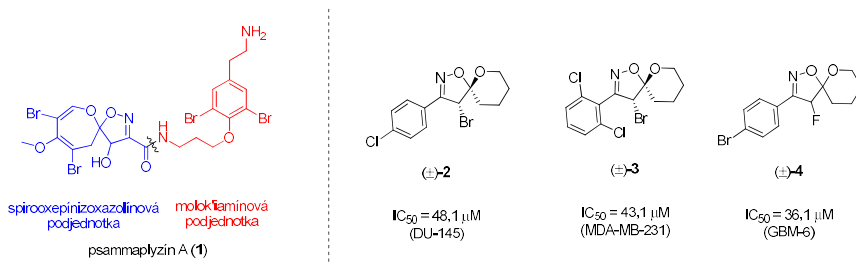


Schéma 1: Štruktúra psammaplyzinu A (1) a vybraných biologicky aktívnych 4-halogén-substituovaných spiroizoxazolínov

Cieľom prezentovanej práce je štúdium reaktivity a diastereoselektivity 5-alkyl-substituovaných izoxazolov **5** v dearomatizačných reakciách s brómom, ktorý bol generovaný elektrochemicky *in situ* použitím rôznych anorganických bromidov s využitím grafitových elektród a konštantného napätia (Schéma 2).^[5] Následnou spirocyklizáciou voľnej hydroxyskupiny postranného reťazca boli pripravené 4-bróm-substituované spiroizoxazolíny **6** s rozličnými arylovými substituentmi v pozícii C-3 izoxazolinového kruhu s dôrazom kladeným na stereochemický priebeh reakcií v prospech 4,5-*trans*-izomérov.

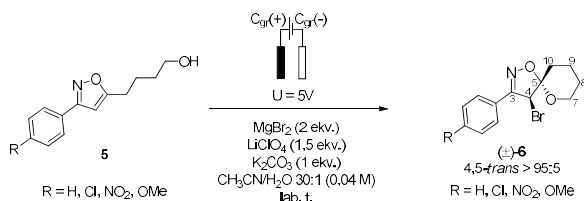


Schéma 2: Syntéza spiroizoxazolínov **6** s *in situ* generovaným brómom

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou grantovej agentúry VEGA (projekt č. 1/0152/23).

Literatúra

- [1] Youssef, D. T. A.; Asfour, H. Z.; Shaala, L. A. *Mar. Drugs* **2021**, *19*, 433–441.
- [2] Lee, Y. J.; Han, S.; Lee, H. S.; Kang, J. S.; Yun, J.; Sim, C. J.; Shin, H. J.; Lee, J. S. *J. Nat. Prod.* **2013**, *76*, 1731–1736.
- [3] Das, P.; Omollo, A. O.; Sitole, L. J.; McClendon, E.; Valente, E. J.; Raucher, D.; Walker, L. R.; Hamme, A. T. *Tetrahedron letters* **2015**, *56*, 1794–1797.
- [4] Das, P.; Boone, S.; Mitra, D.; Turner, L.; Tandon, R.; Raucher, D.; Hamme, A. T. *RSC Advances* **2020**, *10*, 30223–30237.
- [5] Wu, J.; Guillot, R.; Kouklovsky, C.; Vincent, G. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 1712–1719.

POLYSUBSTITUOVANÉ ARYLAZOPYRIDÍNY: PRÍPRAVA A ŠTÚDIUM FOTOCHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ

Jakub Matuška, Róbert Fischer

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

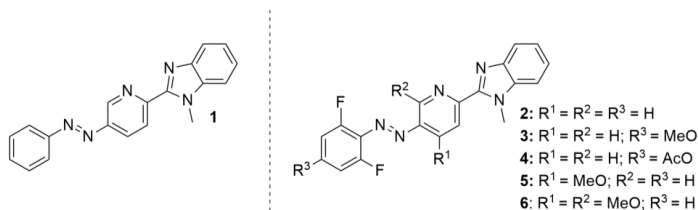
jakob.matuska@gmail.com

Fotoprepínače predstavujú skupinu molekúl, ktoré vykazujú reverzibilnú fotochemickú bistabilitu. Do tejto skupiny patria aryl-diazény (azobenzény), ktoré vďaka prítomnosti π -väzby v azo-skupine môžu existovať vo forme dvoch geometrických izomérov: stabilného *E*-izoméru a metastabilného *Z*-izoméru. Schopnosť fotoizomerizácie diazénov medzi dvoma izomérmi umožňuje ich vzájomné odlišenie na základe rozdielnych fyzikálno-chemických vlastností, čo robí tieto zlúčeniny mimoriadne atraktívnymi pre mnohé odvetvia priemyslu, napr. ako potenciálne súčasti nových materiálov a komponentov v miniaturizovanej podobe.^{1,2}

Každý diazénový fotoprepínač možno charakterizovať pomocou štyroch základných vlastností: zastúpenie *Z*-izoméru vo fotostacionárnom stave, termálna stabilita *Z*-izoméru (vyjadrená polčasom izomerizácie $t_{1/2}$), vlnová dĺžka absorpčných maxim π - π^* a n - π^* prechodov pre oba izoméry a počet fotochemických cyklov bez vedľajších reakcií.³ Vzhľadom na to, že pre mnohé praktické aplikácie môžu byť tieto vlastnosti kľúčové, schopnosť ich optimalizácie predstavuje pre chémiu fotoprepínačov významnú výzvu.

Jednou z dobre preskúmaných metód na modifikáciu týchto vlastností je zavedenie substituentov ako atómy fluóru,⁴ chlóru,⁵ či alkoxy-skupiny⁶ do *orto*-polôh voči azo-skupine, čím je možné vylepšiť separáciu absorpčných pásov oboch izomérov, a tak navýšiť zastúpenie *Z*-izoméru vo fotostacionárnom stave a taktiež potlačiť nežiaducu *Z*→*E* termálnu izomerizáciu, ku ktorej dochádza v dôsledku termodynamickej nestability *Z*-izoméru. Dodatočnú moduláciu žiadaných vlastností je taktiež možné dosiahnuť voľbou ďalšieho vhodného substituenta do *para*-polohy voči azo-väzbe alebo zámienou jedného fenylového substituenta za heteroaromát.⁶

V našej práci sa zameriavame na vylepšenie fotochemických vlastností feny lazopyridín-benzimidazolu **1**, ktorý bol pripravený v našej výskumnej skupine (Obrázok 1), a ktorý vykazoval najlepšiu termálnu stabilitu *Z*-izoméru spomedzi viacerých dovtedy pripravených azozlúčenín, avšak len v rádoch hodín.⁷ V snahe vylepšiť túto charakteristiku, ako aj zvýšiť zastúpenie *Z*-izoméru vo fotostacionárnom stave, rozhodli sme sa preskúmať vplyv *orto*-fluór-substitúcie (Obrázok 1, derivát **2**) a súčasne aj *para*-metoxy- resp. *para*-acetoxy-funkcionalizáciu fenylového jadra (Obrázok 1, deriváty **3** a **4**). Zároveň sme sa rozhodli preštudovať vplyv zavedenia metoxy-skupín do *orto*-polôh pyridínu (Obrázok 1, deriváty **5** a **6**). Ďalším cieľom práce je detailné štúdium spektrálnych a fotochemických vlastností novo-pripravených azozlúčenín, akými sú: vlnové dĺžky absorpčných maxim, vplyv použitých substituentov na batochrómny alebo hypsochrómny posun absorpčných maxim relatívne voči pôvodnému derivátu **1**, pomer *Z*:*E* izomérov vo fotostacionárnom stave, termálna stabilita *Z*-izoméru ($t_{1/2}$), chemická stabilita pripravených zlúčenín pri opakovanej fotoizomerizácii.



Obrázok 1: Pôvodný fenylazopyridín **1** a jeho analógy – *orto*- a *para*-funkcionalizované deriváty **2-6**.

Syntéza arylazopyridínov vychádzala buď z komerčne dostupného 2-chlór-5-nitropyridínu (**7**) alebo z nami pripravených chlór-metoxypyridínov **8** a **9** (Schéma 1).⁸ V prvej časti syntézy bola sledom reakcií – C-H aktivácia na zavedenie benzimidazolového substituenta, hydrogenolýza nitroskupiny a diazotácia – pripravená kľúčová diazóniová soľ **10**, z ktorej sa adíciou *in situ* generovaného lítneho arénu **11** pripravili deriváty **2**, **5** a **6**. Deriváty **3** a **4** sa získali priamym azakaplingom soli **10** s 3,5-difluórfenolom (**12**) s následnou *in situ* metyláciou resp. acetyláciou fenolátového iónu.

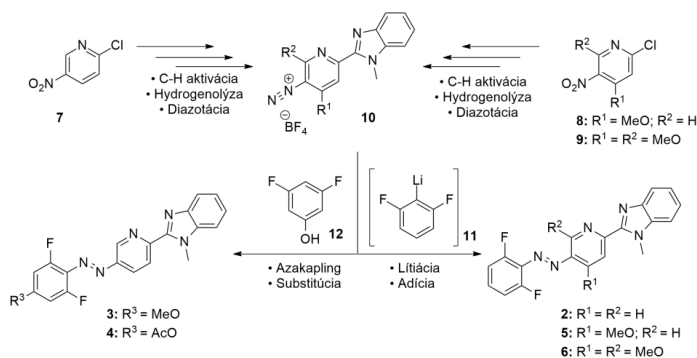


Schéma 1: Syntéza fenylazopyridínov **2-6**.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla s finančnou podporou projektov VEGA (1/0029/22), APVV (APVV-23-0006) a Excelentná veda (09I03-03-V03-00029).

Literatúra

- [1] Russew, M.-M.; Hecht, S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3348-3360.
- [2] Han, M.; Hashizume, D.; Hara, M. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1746-1750.
- [3] Crespi, S.; Simeth, N. A.; König, B. *Nat. Rev. Chem.* **2019**, *3*, 133-146.
- [4] Bléger, D.; Schwarz, J.; Brouwer, A. M.; Hecht, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20597-20600.
- [5] Lameijer, L. N.; Budzák, Š.; Simeth, N. A.; Hansen, M. J.; Feringa, B. L.; Jacquemin, D.; Szymański, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 21663-21670.
- [6] Gao, M.; Kwaria, D.; Norikane, Y.; Yue, Y. *Nat. Sci.* **2023**, *3*, e20220020.
- [7] Nemčovič, A. Tézys dizertačnej práce, FCHPT STU v Bratislave, nepublikované výsledky.
- [8] Davenport, R.; Masse, F.; Prud'homme, A.; Bürki, C.; Doerrwachter, P.; Künzli, M.; D'Aiuto, F.; Bolli, M. H.; Schäfer, G. *Org. Process Res. Dev.* **2024**, *28*, 577-587.

SYNTÉZA A CHARAKTERIZÁCIA NOVÝCH SOLUBILIZOVANÝCH N-HETEROCYKLOV S POTENCIÁLNYM VYUŽITÍM VO FOTODYNAMICKEJ TERAPII

Alex Ondruška , Dušan Bortňák

Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie STU, Radlinského 9, Bratislava

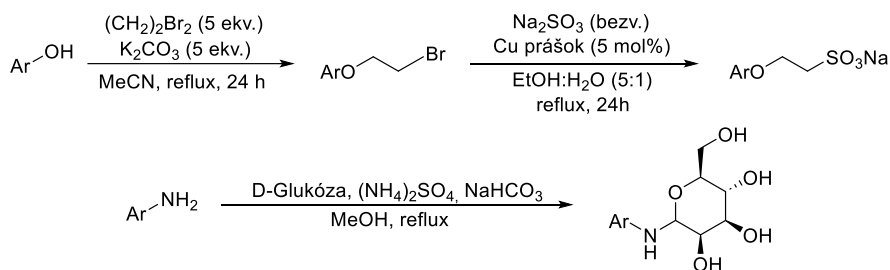
xondruskaa@stuba.sk

Úvod

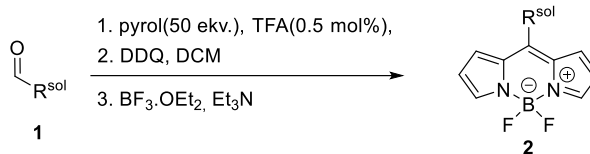
Fotodynamická terapia (PDT) je moderná liečebná metóda nádorových ochorení¹, ktorej účinok závisí od vlastností použitého fotosenzibilizátora². Problémom mnohých organických farbív je ich nízka rozpustnosť vo vodnom prostredí, čo predstavuje prekážku v transporte látky do organizmu. Cieľom tejto práce je preto návrh a syntéza nových N-heterocyklov so zvýšenou rozpustnosťou vo vode, ktoré by mohli byť využité v PDT. Práca sa zameriava na prípravu viacerých typov nových N-heterocyklických zlúčenín, pričom vychádzame zo solubilizovaných prekursorov. Ich štruktúra sa overila pomocou analytických metód, hlavne nukleárnej magnetickej rezonancie (NMR). Súčasťou práce je aj meranie základných spektroskopických vlastností (UV-Vis a IR spektrá) s cieľom zistiť, či sú zosyntetizované látky vhodné ako potenciálne nové progresívne antineoplastiká³ založené na princípe fotosenzibilizátorov v PDT.

Experimentálna časť

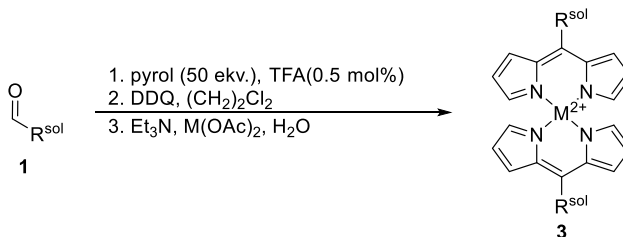
Solubilizované prekursory sa v prípade hydroxylzlučenín získavajú dvojstupňovou sekvenciou, kde v prvom kroku dochádza ku monosubstitúcii hydroxyskupiny dibrometánom za vzniku monobromderivátu, ktorý je v druhom kroku transformovaný na sodnú soľ kyseliny siričitej reakciou s bezvodým siričitanom sodným. Aromatické amíny sa solubilizujú vytvorením N-glykozidu s polárnou molekulou komerčne dostupného sacharidu.



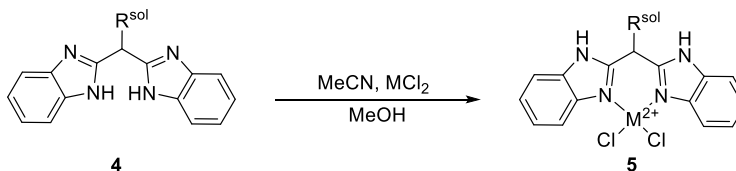
BODIPY(boron dipyrromethene) farbivá sa pripravujú one-pot syntézou z príslušného solubilizovaného aromatického aldehydu **1**, ktorý v prvom kroku kyslo katalyzovanou kondenzačnou reakciou poskytuje dipyrometán. Ten sa v následnom kroku oxiduje pomocou DDQ na príslušný dipyrometén, ktorý po komplexácii s éterátom fluoridu boritého v prítomnosti trietylamínu dáva výsledné farbivo **2**.



Analogicky sa z príslušného solubilizovaného aromatického aldehydu **1** a pyrolu pripravujú dipyrometény, ktoré reakciou s anorganickými octanmi poskytujú komplexy **3**.



Reakciou solubilizovaného R-substituovaného dibenzimidazolu **4** rozpusteného v acetonitrile s chloridom prechodného kovu rozpusteného v metanole vznikajú nové koordinačné zlúčeniny **5**. Vysoká modularita komplexov **5** umožňuje syntézu veľkého množstva nových potenciálne bioaktívnych zlúčenín.



Výsledky a diskusia

V rámci práce bola pripravená a charakterizovaná početná knižnica doposiaľ nepublikovaných N-heterocyklických zlúčenín. Všetky pripravené zlúčeniny sú vzhľadom na ich štruktúru potenciálne bioaktívne a sú sľubnými kandidátmi pre použitie v PDT pre ich schopnosť absorbovať elektromagnetické žiarenie, najmä vo viditeľnej oblasti spektra. Použitím solubilizovaných prekursorov v syntéze sa docielilo výrazné zvýšenie rozpustnosti produktov vo vode, čím sa vyriešil problém transportu látky do organizmu za predpokladu, že uvažujeme intravenóznú administráciu.

Záver

V rámci praktickej časti práce bolo pripravených viacero druhov nových, v literatúre doposiaľ nepopísaných látok so zvýšenou rozpustnosťou vo vode. Štruktúra všetkých zosyntetizovaných látok bola potvrdená NMR a ich vzorky budú poskytnuté na meranie biologickej aktivity a fotosenzibilizačných vlastností v rámci medziodborovej spolupráce.

PodĎakovanie

Táto práca bola vypracovaná s podporou projektu VEGA 1/0385/25.

Literatúra

- (1) Agostinis, P.; Berg, K.; Cengel, K. A. et al. *J. CA Cancer J Clin* **2011**, *61*, 250.
- (2) Pham, T. C.; Nguyen, V. N.; Choi, Y.; Lee, S.; Yoon, J. *Chem Rev* **2021**, *121*, 13454.
- (3) Sofrankova, L.; Spaldova, J.; Stefik, P. et al. *Eur. J. Med. Chem. Rep.* **2025**, *13*, 100246

Príprava karbodiimidového polyméru a jeho využitie ako aktivátora karboxylových kyselín pre následné transformácie

Filip Kormančík, Tomáš Malatinský

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 82137 Bratislava

xkormancik@stuba.sk

Chemické reakcie s použitím reagentov imobilizovaných na polymérnom nosiči sa v posledných desaťročiach stali predmetom intenzívneho výskumu [1] vďaka viacerým výhodám oproti voľným reagentom, predovšetkým jednoduchšej izolácii produktov, možnosti regenerácie a opakovaného použitia polymérneho reakčného systému, čo je v súlade s princípmi zelenej chémie. Nedávno sme v našej výskumnej skupine úspešne pripravili polymérnu maticu z komerčne dostupného biogénneho polyizokyanátu Desmodur® eco N 7300, vhodnú na ukotvenie paládia pre následné Pd-katalyzované transformácie [2]. Inšpirovaní štruktúrou tohto polyméru, obsahujúceho močovínové jednotky, sme sa rozhodli uskutočniť ich dehydratáciu a pripraviť nový polymér obsahujúci karbodiimidové jednotky s cieľom využiť ho ako aktivátor karboxylových kyselín pri následných organických transformáciách. Hlavným cieľom nášho výskumu je aplikácia tohto systému v laktonizačných reakciách ω -hydroxykyselín, keďže doteraz používané laktonizačné techniky [3] si často vyžadujú vysoký stupeň zriedenia a komplikovanú separáciu produktov od reagentov, ktoré sa zvyčajne používajú vo veľkom nadbytku. Naším cieľom bolo tieto nedostatky eliminovať vývojom heterogénneho reakčného systému. V rámci tejto práce bol pripravený nový karbodiimidový polymér a preskúmaná jeho aktivita ako aktivátora karboxylových kyselín v esterifikačných, amidačných a laktonizačných reakciách.

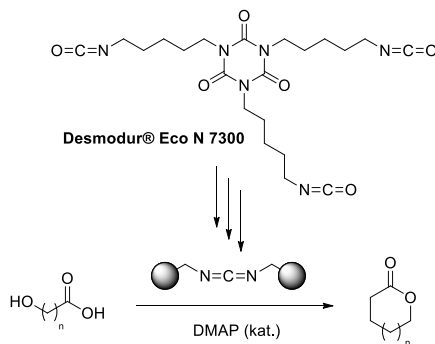


Schéma: transformácia ω -hydroxykyselín na laktóny sprostredkovaná karbodiimidovým polymérom

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená grantovou agentúrou APVV na základe zmluvy č. VV-MVP-24-0331.

Literatúra

- [1] Cherkupally, P.; Ramesh, S.; de la Torre, B-G.; Govender, T.; Kruger, G.-H.; Alberico, F. *ACS Comb. Sci.* **2014**, 16
- [2] Markovič, M.; Lopatka, P.; Koóš, P.; Soták, T.; Ház, A.; Gracza, T.; Ley, S-V.; Králik, M. *Catalysis Today* **2024**, 440, 114831
- Markovič, M.; Lopatka, P.; Koóš, P.; Soták, T.; Ház, A.; Gracza, T.; Ley, S-V.; Králik, M. *Catalysis Today* **2024**, 441, 114903
- [3] Parenty, A.; Moreau, X. ;Campagne J. *Chem.Rev.* **2006**, 106, 911–939

Totálna syntéza Forodezínu s využitím stabilných cyklických nitrónov

Emma Könözsiová, Róbert Fischer

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

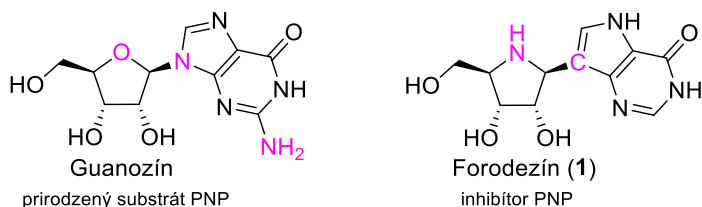
emma.konozsiova@gmail.com, robert.fischer@stuba.sk

Úvod

Forodezín (**1**, Obrázok 1) je analóg guanozínu, ktorý inhibuje purínovú nukleozidovú fosforylázu (PNP).^[1] PNP je enzým, ktorý katalyzuje vratnú reakciu štiepenia purínových nukleozidov na furanózový fosfát a zodpovedajúcu nukleovú bázu. Pri nedostatku PNP sa začnú hromadiť nukleozidové substráty, ako je 2'-deoxyguanozín (dGuo), ktorý je degradovateľný jedine prostredníctvom PNP. U detí s dedičnou PNP deficienciou bolo pozorované hromadenie dGuo, v dôsledku čoho vykazovali závažnú T-bunkovú imunodeficienciu. Cytotoxicita T-buniek je zapríčinená fosforyláciou dGuo na 2'-deoxyguanozín trifosfát (dGTP). dGTP alostericky inhibuje enzým ribonukleotid difosfát reduktázu, čím zabraňuje replikácii DNA, ktorá je potrebná pre proliferáciu T-buniek.^[1]

Rôzne typy rakoviny, ktoré vznikajú v T-bunkových lymfocytoch sa nazývajú T-bunkové lymfómy a patrí medzi nich napríklad periférny T-bunkový lymfóm a leukémia. T-bunkový lymfóm sa väčšinou vyvíja zo zrelej T-buniek u dospelých, avšak niekedy sa môže vyvinúť aj z nezrelej T-buniek, čo pozorujeme najmä u detí.^[1]

Forodezín (**1**) sa vďaka substitúcii furanózového atómu kyslíka za dusík, a substitúcii C-N glykozidickej väzby za C-C väzbu, neinkorporuje do DNA, ale slúži iba ako vysoko-selektívny inhibítor PNP, čím sa stáva zaujímavým kandidátom na liečbu T-bunkových lymfómov, keďže vďaka jeho schopnosti inhibície PNP dochádza k apoptóze defektných T-buniek. Neželaná aktivácia T-buniek je príčinou aj iných autoimunitných ochorení, ako je napríklad psoriáza a reumatoidná artritída.^[2] V Japonsku sa aktuálne Forodezín (**1**) predáva pod názvom Mundesine® a slúži na liečenie periférneho T-bunkového lymfómu.^[3]



Obrázok 1: Porovnanie štruktúry Guanozínu a Forodezínu (**1**).

Experimentálna časť

Kľúčovým krokom nami prezentovanej syntézy Forodezínu (**1**) je spojenie aza-cukornej časti a analógu nukleovej bázy. Ako prekursor cukornej časti sme zvolili 5-článkový cyklický nitrón **3** s *D-ribo* konfiguráciou, pripravený z D-ribózy (Schéma 1). Analógom guanínu je derivát deazapurínu **2**. Z literatúry je známe, že 5-článkové cyklické nitróny sú stabilné zlúčeniny a nukleofilné adície organokovových derivátov na C=N dvojtitú väzbu takýchto nitrónov prebiehajú s vysokou *trans* diastereoselektivitou.^[4]

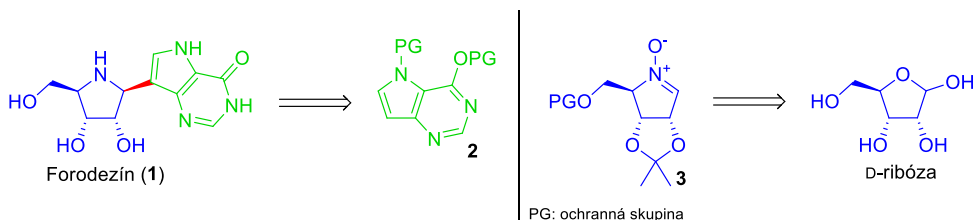


Schéma 1: Retrosyntetická analýza prípravy Forodezínu (**1**).

Pod'akovanie

Táto práca vznikla za podpory grantovej agentúry VEGA (projekt č. 1/0152/23). Financované EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V04-00537.

Literatúra

- [1] Kezar, H. S.; Kilpatrick, J. M.; Phillips, D.; Kellogg, D.; Zhang, J.; Morris Jr., P. E. *Nucleos. Nucleot. Nucl.* **2005**, *24*, 1817.
- [2] Evans, G. B.; Furneaux, R. H.; Gainsford, G. J.; Schramm, V. L.; Tyler, P. C. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3053.
- [3] Krishnakumar, K. A.; Lankalapalli, R. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200428.
- [4] Tsou, E.-L.; Chen, S.-Y.; Yang, M.-H.; Wang, S.-C.; Cheng, T.-R. R.; Cheng, W.-C. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 10198.

Pokročilé analytické metody

Chirálna GC separácia enantiomérov α -ionónu za účelom zistenia autenticity malinovej arómy

Michal Fulín¹, Monika Smetanová¹, Jaroslav Blaško¹, Róbert Kubinec¹

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

fulin1@uniba.sk

Úvod

Prírodná aróma malín je výsledkom zmesi prchavých organických zlúčenín, z ktorých každá v rôznej miere prispieva k charakteristickej chuti a vôni tohto ovocia. Vo viacerých štúdiách bol analyzovaný prchavý profil aromatických látok malinovej arómy. Následne bolo identifikovaných približne 30 zlúčenín, pričom medzi hlavné zložky patrili: (Z)-hexenol, hexanal, (E)-2-hexenal, 2-heptanón, δ -oktalaktón, δ -dekalaktón, geraniol, α -ionón, β -ionón a terpinén-4-ol [1,2]. Niektoré z týchto zlúčenín sa vyskytovali vo forme enantiomérov. Štúdie preukázali, že enantiomérne zloženie týchto chirálnych zlúčenín môže slúžiť ako indikátor autenticity malinovej arómy. V štúdií Hansena a kol. bola na overenie pravosti malinovej esencie pridanej do potravín použitá chirálna analýza pomocou plynovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou (GC-MS) s predchádzajúcou extrakciou metódou mikroextrakcie tuhú fázou (SPME) [3]. Táto metóda umožnila separáciu enantiomérov α -ionónu, kde prirodzená malinová aróma obsahuje takmer výlučne R-enantiomér s nízkym podielom S-formy s obsahom približne 0,1%, zatiaľ čo syntetická forma je racemická zmes [4].

Cieľom našej práce bol vývoj rutinnej metódy, na zakoncentrovanie vybraného markeru (α -ionónu), z komplexných potravinových matric a rozšírenie nie len o identifikáciu ale aj kvantifikáciu vybraného analytu.

Experimentálna časť

Príprava vzoriek:

Extrakcia aróma-aktívnych látok z potravín sa uskutočnila pomocou destilácie vodnou parou v Clevengerovej aparatúre. Do banky (objem 1 l) sa umiestnila zmes pozostávajúca zo 400 ml vody (čistota: pre HPLC), 100 g potravinovej matrice a 1 ml izooktánu obsahujúceho 100 ppm dekánu ako interného štandardu. Obsah banky sa priviedol do varu pri rýchlosti spätného refluxu 5 ml/min. Po 1,5 hodine sa odobralo približne 1 ml vydestilovaného izooktánu obsahujúceho prchavé látky

Podmienky chromatografickej separácie:

Pripravená vzorka sa analyzovala pomocou GC-MS. Vydestilovaný izooktán sa priamo dával do objemu 1 μ l v splitless režime s dobou uzatvorenia 2 minút. Nosným plynom bolo hélium s konštantným prietokom 1,3 ml/min. Teplota injektora bola nastavená na 280 °C.

Použitá kolóna CYCLOSIL-B (Agilent Technologies) mala dĺžku 30 m, vnútorný priemer 0,25 mm a hrúbku filmu 0,25 μ m s chirálnou stacionárnou fázou. Teplotný program začínal pri 100 °C po dobu 1 minúty, následne sa teplota zvyšovala rýchlosťou 7 °C/min na 200 °C, kde bola udržiavaná 2 minúty.

Parameter MS detekcie:

MSD pracoval v režime elektrónovej ionizácie (70 eV) s vybraným monitorovaním iónov (SIM). Pre α -ionón boli sledované ióny m/z 121, 136, 192 a pre dekán (interný štandard) ión m/z 128. Dwell time pre všetky ióny bol 50 ms, solvent delay trval 5 minút. Teplota transferline bola nastavená na

280 °C. Chromatografické dáta boli spracované pomocou softvéru MSD ChemStation (Agilent Technologies).

Výsledky a diskusia

V nami vyvinutej metóde sa využila ako úpravná technika destilácia vodnou parou s Clevengerovou aparátúrou na zakoncentrovanie vybraného markeru α -iononu z potravinových matric (čerstvé maliny, sirupy, džemy, cukriky a zmrzlina s tukovým základom). Vďaka tejto metóde sa eliminoval vplyv matrice a vybraný analyt sa zakoncentroval až 100 násobne.

Optimalizovanie chromatografického systému bolo zamerané na dosiahnutie rozlíšenia R a S enantiomérov v chirálnom prostredí nad hodnotu 1,7. Ako kvantifikačný ión bol vybraný m/z 192. Dosiahnutý limit detekcie (LOD) bol 50 $\mu\text{g/l}$ a limit kvantifikácie (LOQ) 170 $\mu\text{g/l}$. Linearita danej metódy bola v 3,5 dekadických poriadkoch.

Obsah enantiomérov α -ionónu bol stanovený vo všetkých analyzovaných potravinových matriciach v koncentračnom rozsahu 0,01-3 mg/kg pre oba enantioméry. Následne z ich pomerov možno určiť zastúpenie prírodnej a syntetickej arómy vo výrobkoch. Po validovaní jednotlivých parametrov boli analyzované čerstvé maliny, 2 druhy džemov, 2 druhy cukríkov, 4 druhy sirupov a jeden druh zmrzliny s tukovým základom. Vo všetkých vzorkách, s výnimkou čerstvých malín, sa nachádzala zmes jednotlivých enantiomérov R a S. V prípade malín bol prítomný iba enantiomér R.

Záver

V tejto štúdii bola vyvinutá a validovaná robustná analytická metóda na detekciu falšovania malinovej esencie v potravinových výrobkoch (čerstvé maliny, nápoje a zmrzlina) založená na zakoncentrovaní aróma-aktívnych látok za použitia Clevengerovej aparátúry a následnej chirálnej separácii enantiomérov α -ionónu. Metóda kombinujúca destiláciu vodnou parou s následnou GC-MS analýzou preukázala výbornú účinnosť pri extrakcii a kvantifikácii α -ionónu aj v komplexných potravinových matriciach.

Podakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou: Grant mladých UK 1055/2025 a Agentúry na podporu výskumu a vývoja projektami: APVV-20-0317, APVV-23-0234.

Literatúra

- [1] Malowicki, S. M. A.; Martin, R.; Qian, M. C. J. Agric. Food Chem. **2008**, 56, 4128–4133.
- [2] Malowicki, S. M. A.; Martin, R.; Qian, M. C. J. Agric. Food Chem. **2008**, 56, 6648–6655.
- [3] Hansen, A. M. S.; Frandsen, H. L.; Fromberg, A. Food Science & Nutrition. **2015**, 4, 348–354.
- [4] Werkhoff, P.; Bretschneider, W.; Guntert, M.; Hopp, R.; Surbug, H. Z. Lebensm. Unters. Forsch. **1991**, 192, 111–115.

Pyrolýzne produkty aplikovateľné v zelenej analytickej chémii

Kristína Beliančinová¹, Vladimír Frišták²

¹*Ústav chémie a environmentálnych vied, Fakulta prírodných vied, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Námestie J. Herdu 2, 917 01 Trnava*

²*Katedra chémie, Pedagogická fakulta, Trnavská univerzita v Trnave, Priemyselná 4, Trnava, 918 43*

beliancinova1@ucm.sk

Úvod

Spracovanie odpadovej biomasy pomocou termochemickej konverzie je jednou z možností získania nových udržateľných elektroaktívnych materiálov, ktoré sú v súlade s princípmi zelenej analytickej chémie. Materiály na báze biouhlia sa okrem agrárnych a remediačných aplikácií ukázali ako vhodní kandidáti aj na elektroanalytické využitie vďaka svojim jedinečným fyzikálno-chemickým vlastnostiam ako je veľký povrch, vynikajúca kompatibilita a dobrá chemická stabilita. Vývoj materiálov na báze biouhlia pre elektroanalytické aplikácie je teda sľubnou výskumnou oblasťou, ktorá má potenciál významne pozitívne ovplyvniť monitorovanie životného prostredia, biomedicínsku diagnostiku ako aj skladovanie a konverziu energie [1].

Experimentálna časť

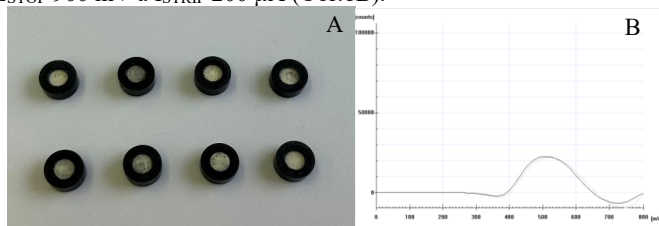
Na realizáciu experimentov sme ako rastlinné prekursorzy zvolili semenné obaly slnečnice ročnej (BCSS), drevné bukové piliny (BCBW), pšeničnú slamu (BCCS) a biomasu z ozdobnice čínskej (BCM), ktoré sme podrobili termochemickej konverzii pri 750 °C v prostredí N₂ (2L/min). Tieto materiály boli podrobené fyzikálno-chemickej charakterizácii a to stanovenie veľkosti povrchu (SSA), porozity, stanovenie aktívneho a potenciálneho pH, elektrická vodivosť (EC), kationová výmenná kapacita (CEC), aniónová výmenná kapacita (AEC), bod nulového náboja (pH_{pzc}) a prvkovú analýzu. Následne sme z týchto materiálov pripravili elektródy so 100 % obsahom biouhlia a elektródy v kombinácii RVC:BCSS (biouhlie zo semenných obalov slnečnice ročnej) v pomere 70:30 a 90:10 (Obr. 1A). Pripravené elektródy s prídavkom biouhlia boli testované z hľadiska získania základných parametrov stanovenia v prietokovom elektrochemickom analyzátore EcaFlow (ISTRAN, Slovensko) pre stanovenie modelového analytu, t.j. kyseliny askorbovej (AA) vo vodných roztokoch a reálnych vzorkách (ovocné džúsy a výživové doplnky).

Výsledky a diskusia

V rámci fyzikálno-chemickej charakterizácie sme vzorky biouhlia BCSS, BCBW, BCCS a BCM sa hodnoty veľkosti povrchu pohybovali od 454,12 do 484,88 m²/g a objem mikropórov od 0,1573 do 0,1670 cm³/g. Hodnoty pH boli v silne zásaditej oblasti > 10, čo korešponduje s výsledkami rôznych autorov ([2], [3]). Pri aktívnom pH hovoríme o hodnotách 11,01-11,06 a pri potenciálnom 10,04-10,71. Hodnoty elektrickej vodivosti boli v rozmedzí od 0,404 mS/cm pre BCM po 3,14 mS/cm pre BCCS. Hodnoty CEC pre naše vzorky biouhlia boli 80,2 – 99,12 cmol/kg. Najnižšie hodnoty boli pre biouhlie BCSS a naopak najvyššie pre BCCS. Aniónová výmenná kapacita (AEC) bola pri pH 6 v rozmedzí 10,1 – 8,2 a pri pH 8 bola pri všetkých vzorkách 8,2 cmol/kg. Na základe grafického znázornenia sú hodnoty pH_{pzc} pre všetky vzorky v rozmedzí 9 – 10,5.

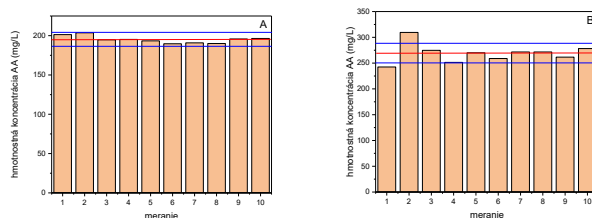
Pri testovaní elektród sme ako prvé testovali elektródy so 100 % obsahom biouhlia. Na základe nulovej odozvy elektród, pre koncentráciu 100 mg/L AA sme sa rozhodli ich ďalej neskúmať.

V ďalších častiach sme už pracovali iba s elektródami, ktoré boli pripravené zmiešaním rozdrvenej RVC elektródy a biouhlia BCSS v pomere 70:30 a 90:10. Pri optimalizácii parametrov sme zistili, že optimálne parametre merania sú pre elektródu 70:30 E_{STOP} 800 mV a I_{STRIP} 100 μ A, a pre elektródu 90:10 E_{STOP} 900 mV a I_{STRIP} 200 μ A (Obr.1B).



Obr. 1: pripravené elektródy (A), záznam pri optimálnych parametroch merania (I_{STRIP} = 200 μ A, E_{STOP} = 900 mV) (B)

Linearita stanovenia bola pri elektróde 70:30 v koncentračnom rozmedzí 18 – 500 mg/L AA, a pri elektróde 90:10 15 – 500 mg/L AA. Nižšie koncentrácie už neposkytovali výpovedné parametre záznamu. Opakovateľnosť stanovenia AA bola zisťovaná na základe vypočítanej hodnoty RSD (%), ktorá vyjadruje ako veľmi sa hodnoty líšia od priemernej hodnoty, bola pre elektródu 90:10 2,35 % a pre elektródu 70:30 6,72 % (Obr. 2).



Obr. 2: Opakovateľnosť stanovenia pri použití elektród 90:10 (A) a 70:30 (B) (modrá – priemer \pm RSD, červená – priemer)

V poslednom kroku sme pomocou týchto elektród stanovovali obsah AA v reálnych vzorkách. Nami namerané hodnoty sme porovnávali s hodnotami, ktoré uvádzali výrobcovia na etikete a zároveň aj overovacím spektrofotometrickým meraním. Hodnoty medzi chronopotenciometrickým a spektrofotometrickým stanovením sa výraznejšie líšili iba pri jednej vzorke. Pri ostatných vzorkách neboli tieto rozdiely výrazné.

Záver

Na základe zistení našich zistení sme potvrdili použiteľnosť biouhlia ako modifikátora uhlíkových elektród pre prietokovú chronopotenciometriu. Akokoľvek ďalšie podmienky stanovenia, optimalizácie prípravy biouhlia ako aj voľby vhodného analytu predstavujú nezodpovedné výzvy pre pokračovanie tejto výskumnej otázky.

Literatúra

- [1] Zheng, Y.; Chaoguang, Y.; Fu, L.; Green Analytical Chemistry, **2023**, 3, 2772 – 5774
- [2] Rafiq, M. K.; Bachmann, R. T.; Rafiq, M. T.; Shang, Z.; Joseph, S.; Long, R.; PLOS one, **2016**, 11, 1932 – 6203
- [3] Nicholas, H. L.; Mabbett, I.; Apsey, H.; Robertson, I.; Gates open research, **2022**, 6, 2572 - 4754

LA-ICP-MS for the analysis of essential element in stress-induced remodelled cardiac tissues

Martina Machalová¹, Michaela Vašinová Galiová¹, Tibor Stračina²

¹ *Institute of Chemistry and Technology of Environmental Protection, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 464/118, 612 00, Brno*

² *Department of Physiology, Faculty of Medicine, Masaryk University, Kamenice 753/5, 625 00, Brno*

Martina.Machalova@vut.cz

Introduction

Long-term cardiac overload leads to collagen production and cardiac tissue remodelling, which can result in myocardial fibrosis [1]. This disease is closely associated with heart failure, which is the most common cause of death. Unfortunately, the process of myocardial fibrosis is irreversible and there is no effective medical treatment. Therefore, prediction and related improved diagnostics are crucial [2]. It would be useful to take advantage of the fact that protein and enzyme levels are expressed and influenced during the remodelling process, resulting in changes in elemental distribution [3]. In medicine, this is useful for understanding the development of diseases, improving diagnostic methods, therapy, or following metalloproteins associated with myocardial remodelling. In this study, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) was used to highlight 2D imaging of metals contained in metalloproteins, which have an important role in myocardial tissue remodelling. The LA-ICP-MS method is one of the most important analytical techniques applied in trace analysis due to its high sensitivity and precision, low detection limits, and ability to analyse solid materials [2].

Experiment

For analysis, samples of unstained slices (1 µm thick) of the hearts of rats exposed to stress by isolation from the group were analysed. The distribution of elements was investigated using LA-ICP-MS, with an Analyte Excite+ laser ablation system (Teledyne CETAC Technologies, USA) with an ArF* excimer laser connected to the ICP-MS quadrupole mass spectrometer (Agilent 7900, Agilent Technologies, Inc., USA). The samples were mapped using a line scan mode with a spot size of 50 µm and a scan speed of 621 µm/s. Considering the thickness of the sections, fluence was set to as the lowest as possible value of 1.5 J/cm².

The quantification was performed via prepared agarose-based standards at the same operating parameters used for the ablation of samples. Based on a pilot experiment and consideration of metalloproteomics, eight isotopes were selected for analysis: ¹²C⁺, ²⁸Si⁺, ³⁴S⁺, ⁴³Ca⁺, ⁵⁵Mn⁺, ⁵⁶Fe⁺, ⁶³Cu⁺, ⁶⁶Zn⁺. Silicon and carbon isotopes are control elements. Silicon is used to monitor the degree of ablation of the underlying glass. Carbon, on the other hand, is a basic matrix element of organic tissue. The distribution of other elements was monitored to determine the relationship with cardiac tissue remodelling.

Results and discussion

A positive correlation was found between the distribution of copper and zinc. This could be related to the occurrence of metalloproteins and enzymes affecting metal ion homeostasis. High levels were also found in the distribution of iron, which could be related to tissue damage.

Conclusions

Studies have identified the expression of proteins and enzymes associated with copper, zinc, and iron ions. The results indicate that these ions have higher intensities and could therefore be an indicator of heart damage and cardiac tissue remodelling leading to myocardial fibrosis.

Acknowledgements

The work was supported by the project FCH-S-25-8807 of Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

Bibliography

- [1] Liu, Y.; Xiao, Y.; Liu, J.; Feng, L.; Kang, Y. J. Copper-induced reduction in myocardial fibrosis is associated with increased matrix metalloproteins in a rat model of cardiac hypertrophy. *Metallomics*. 2018
- [2] Machalová, M. Diplomová práce, FCH VUT Brno 2022
- [3] Machalová, M. Pojednání, FCH VUT 2024

Determination of melamine in infant formula by microchip electrophoresis with conductivity detection

Saniga Cliance, Lucia Šottníková, Peter Troška, Jasna Hradski, Marián Masár

*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University
Bratislava, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 84215 Bratislava, Slovakia*

cliance1@uniba.sk

Introduction

Melamine (1,3,5-triazine-2,4,6-triamine, $C_3H_6N_6$), a trimer of cyanamide, has raised global concern over the past decade due to adulteration incidents involving its illegal addition to dairy products and vegetable proteins in China. Melamine is commonly used in the production of flame retardants, melamine-formaldehyde resins for surface coatings, laminates, adhesives and plastics, and is also used as a fertilizer [1]. Due to its high nitrogen content, melamine is added illegally to food products to artificially increase their protein content [2]. Major incidents in the USA and China have prompted governments and laboratories to develop analytical methods for the determination of melamine in food. As a result, significant scientific advancements have been made in this field. Several analytical methods have been developed for the identification and quantification of melamine in various food matrices, such as gas chromatography–mass spectrometry [3], high-performance liquid chromatography with a diode array detector [4] and capillary electrophoresis with UV detection [1].

In recent years, green analytical chemistry has emerged as a globally relevant topic due to its numerous advantages, including reduced consumption of solvents and reagents during sample pretreatment and measurement, due to miniaturization and automation [5]. Microchip electrophoresis (MCE), a miniaturized version of capillary electrophoresis, offers fast and high efficiency separations [6]. Therefore, our work focuses on the development of a fast, simple and cost-effective method for the determination of melamine by microchip electrophoresis with conductivity detection.

Experimental

MCE separations were carried out using an electrophoretic microchip with coupled separation channels (IonChip™ 3.0, Merck, Germany) made of poly(methyl methacrylate) and equipped with conductivity detectors. A combination of isotachopheresis (ITP) with zone electrophoresis (ZE) was chosen for the analysis of melamine in food samples. Analyses were performed in cationic separation mode at pH 3.2. Triethylenetetramine was added to the background electrolyte to suppress the adsorption of sample components onto the inner walls of the microchip channels, and methylhydroxyethylcellulose was added to the electrolytes to suppress electroosmotic flow during separation. Infant formula samples were first deproteinized, then filtered through a centrifugal filter and finally diluted 20-fold.

Results and discussion

Given the complexity of food samples such as infant formula, it was essential to eliminate potential interfering components. To achieve this, a combination of ITP, known for its high concentration capability, and sensitive ZE was employed on the microchip with coupled separation

channels. This combination enabled efficient sample pretreatment directly on the microchip. Potentially interfering components were electrophoretically removed from the separation path using column-switching technology. The use of discrete spacers, butylamine and bis-tris, allowed the creation of a narrow mobility window in the ITP step in which only melamine migrated without any other sample components. The results indicate that melamine was not detected in the analyzed infant formula samples.

Conclusion

A suitable analytical method for the determination of melamine in infant formula samples by ITP-ZE with conductivity detection was developed. The use of ITP enabled both sample preconcentration and cleanup. The ITP-ZE method, performed at low pH using discrete spacers, proved to be a highly selective analytical approach for the determination of melamine in food products.

Acknowledgements

This study was supported by the Slovak Research and Development Agency (APVV-22-0133).

References

- [1] Wen, Y.; Liu, H.; Han, P.; Gao, Y.; Luan, F.; Li, X. *J. Sci. Food Agric.* **2010**, *90*, 2178-2182.
- [2] Wei, Y.; Liu, D. *Toxicol. Ind. Health* **2012**, *28*, 579-582.
- [3] Zhang, Y.; Ma, X.; Fan, Y. *Food Anal. Methods* **2014**, *7*, 1763-1769.
- [4] Ehling, S.; Tefera, S.; Ho, I. P. *Food Addit. Contam.* **2007**, *24*, 1319-1325.
- [5] Armenta, S.; Garrigues, S.; de la Guardia, M. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2008**, *27*, 497-511.
- [6] Smirnova, A.; Shimura, K.; Hibara, A.; Proskurnin, M. A.; Kitamori, T. *J. Sep. Sci.* **2008**, *31*, 904-908.

New approaches in environmental analysis using graphite furnace atomic absorption spectrometry

Simona Šachrová, Roman Jurnečka, Renata Komendová

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

Simona.Sachrova@vut.cz

Introduction

Atomic absorption spectrometry (AAS) is an analytical technique used for quantitative elemental analysis. Despite the availability of other analytical techniques, AAS still offers several advantages: high sensitivity, low detection limits, operational cost-effectiveness and small sample volume required. Furthermore, advanced AAS techniques are being progressively adopted for routine analyses.

High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry (HR-CS AAS) is a technique enabling both sequential and simultaneous analysis, utilizing a high-resolution monochromator and a solid-state detector. A high-pressure xenon lamp serves as the continuum radiation source, providing a spectrum of wavelengths in the range of 190–1000 nm. The monochromator contains two dispersive elements, typically comprising a prism and a Echelle grating, to achieve high resolution. Detection is performed by a charge-coupled device (CCD) array, which captures the spectral area of the analytical line. Hence, it is possible to determine two or more elements simultaneously. Furthermore, HR-CS AAS is able to measure the molecular absorption spectra of diatomic molecules. This provides the possibility to determine non-metallic elements. The applicability of AAS is not restricted to liquid samples; it also extends to the introduction of suspensions and solid-phase materials.

The aim of this study is to develop multielement methods for the determination of Fe, Ni, and Cd in environmental matrices, and to explore the applicability of solid sampling HR-CS AAS for the direct analysis.

Experimental part

Experimental part involves several tasks: a) development of simultaneous determination of Fe and Ni in tea leaves, b) development of simultaneous determination of Cd and Fe in tea leaves, c) development of simultaneous determination of Cd and Ni in fish tissues, d) analysis of fish tissues using solid sampler. All tasks were performed using spectrometer ContrAA 800D.

Concerning a) – c), method development was carried out using certified reference materials (CRM) as well as real samples. All samples were digested using a microwave digestion system. The optimization of the method consisted in constructing the pyrolysis and atomization curves for each element separately with addition of modifier $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ or $\text{Pd/Mg}(\text{NO}_3)_2$. Subsequently, the optimal temperatures for both processes were selected primarily on the following parameters: absorbance, peak shape and background. It was also necessary to consider the physicochemical properties of the selected elements. Thus, the optimum for both elements was selected.

As for d), fish tissues were thawed to laboratory temperature and homogenized. The samples were then directly analyzed using solid autosampler.

Results and discussion

The first developed method for the simultaneous determination of Fe and Ni in tea leaves was validated using CRM. The method achieved high accuracy, with recoveries of 96,9 % for Ni and 100 % for Fe in the Chinese green tea CRM AN-BM02, and 106,4 % for Ni in the black tea CRM INCT-TL-1 (Argentina). The Fe value in INCT-TL-1 was determined for comparison purposes only, as no certified value is provided; its informative accuracy was 106,9 %.

The second method, designed for the simultaneous determination of Fe and Cd, was also validated using two CRMs. For the green tea CRM AN-BM02, accuracies of 100,5 % for Cd and 83,3 % for Fe were obtained. In the black tea CRM INCT-TL-1, the accuracy for Cd was 91,5 %, while the Fe value, although not certified, showed an informative accuracy of 102,5 %.

The method for the simultaneous determination of Cd and Ni has not yet been fully optimized due to complications arising from spectral interferences caused by molecular absorption of SiO.

Fish tissue samples were homogenized and analyzed directly using solid sampling HR-CS AAS to preliminarily evaluate the applicability of this technique for biological matrices. The measurements demonstrated the potential of direct solid analysis without the digestion step. However, the method was not fully validated and served only for comparative purposes in pilot study.

Conclusion

This study successfully developed methods for the simultaneous determination of Fe and Ni in tea leaves, as well as Fe and Cd, achieving high analytical accuracy using high-resolution atomic absorption spectrometer. The optimization for simultaneous Cd/Ni determination is complicated due to spectral interference caused by molecular absorption of SiO molecules and has therefore not yet been fully optimized. Furthermore, the research demonstrated the potential of direct solid sampling for biological matrices, enabling analysis without a digestion step. The use of this methodology is the subject of current environmental research on the contamination of aquatic ecosystems.

Acknowledgement

The work was supported by the project FCH-S-25-8807 of Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

References

- [1] Jurnečka, R. Diplomová práce, FCH VUT Brno. **2023**.
- [2] Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U. *High-Resolution Continuum Source AAS*; WILEY-VCH, **2005**.
- [3] Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Huang, M. D.; Okrus, M.; Radziuk, B. *Spectrochim. Acta, Part B* **2006**, 61 (9), 1015–1030. DOI: 10.1016/j.sab.2006.09.016.

Analysis of the chemical composition of tar produced by gasification of spruce wood chips

A. Amrichová^a, A. Imrichová^b, M. Baláš^b, H. Zlámalová Gargošová^a

^a*Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic*

^b*Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology, Technická 2, 616 69 Brno, Czech Republic*

Anna.Amrichova@vut.cz

Introduction

Fossil fuels remain a major energy source, but due to global warming and air pollution, renewable alternatives like biomass which provides stable energy, are increasingly sought [1]. Before energy processing, biomass must be mechanically treated. One method is thermochemical conversion, more specifically gasification, which primarily produces generator gas and heat. The secondary output is waste material in the form of tar oil and carbonaceous fuel [2]. Biomass gasification consists of four steps. The first is biomass drying, where biomass is exposed to high temperatures to achieve optimal moisture content (max. 15%). The second step is pyrolysis, where hemicellulose, cellulose, and lignin in biomass are decomposed into gases at 150-900 °C. When the vapors cool to ambient temperature, they condense into a liquid fraction known as tar. The third step is oxidation and the final step is reduction, where gasification and the formation of end products occur. Tars, as pyrolysis products, consist of oxygenated hydrocarbons. As the reaction temperature increases, oxygenated hydrocarbons are converted into light hydrocarbons, aromatic compounds, and olefins, which then react together to form higher hydrocarbons and higher polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [1]. PAHs are stable organic compounds composed of two or more benzene rings. PAHs are toxic environmental contaminants with harmful effects on human health [3]. The collected tar samples were concentrated and purified using column chromatography. Column chromatography separates substances using a stationary phase, typically silica gel, and a mobile solvent phase. The component that was least bound to the sorbent flows through the fastest. The analysis was performed using gas chromatography with mass spectrometry. Gas chromatography separates, identifies, and quantifies complex mixtures of gases and volatile organic compounds below 400 °C, based on interactions with the stationary phase and movement by the carrier gas [4].

Experimental section

An optimized method for the extraction and purification of collected tar samples using column chromatography was used for the analysis. The tar samples were filtered through a pleated filter with a mass per unit area of 80 g/m². Four milliliters of pentane were added to 1 ml of the sample in a beaker. The sample was then purified using column chromatography, where activated silica gel was used as the stationary phase. The sample was applied to the column and eluted with 10 ml of hexane. The first fraction containing saturated hydrocarbons was collected in a vial. The second fraction containing PAHs was eluted using 50 ml of dichloromethane and hexane (1:1). Due to the large volume of solvent, the second fraction was first volume-reduced on a rotary vacuum evaporator and then dried under a stream of nitrogen. Finally, the residues on the walls of the flask were dissolved using 1 ml of isooctane and filtered into a vial. The third fraction containing polar

compounds was eluted using 12 ml of methanol. The second fraction was analyzed using gas chromatography with mass spectrometry, using an Rxi-PAH quartz capillary column (30 m x 0.25 mm ID; 0.1 μ m). The carrier gas flow rate was set to 1.2 ml/min. From each sample, 1 μ l was injected into the injector, whose temperature was 300 °C, using splitless mode. The transfer line temperature was set to 300 °C. The temperature program was set to 80 °C for 1 min, ramping 15 °C/min to 250 °C for 7 min, 7 °C/min to 300 °C for 7 min. Total run time was 30.48 min.

Results and discussion

Spruce chip samples underwent gasification, while the content of the second fraction containing PAHs was monitored in individual samples taken before and after the filter using two different filter sizes and three different reforming temperatures (500, 600, 700 °C). The largest proportion of the content in the samples was accounted for by the analytes acenaphthylene, anthracene, and phenanthrene. The efficiency of the large filter was determined by comparing the samples taken before and after the filter, taking into account the reforming temperature. At a reforming temperature of 500 °C, the PAH content was higher in the samples taken after the filter. At a temperature of 600 °C, the PAH content in samples taken after the filter was the same or lower than in samples taken before the filter, and at a temperature of 700 °C, the PAH content in samples after the filter was lower. When using a small filter, the PAH content at a reforming temperature of 500 °C was lower behind the filter. At 600 °C, the PAH content decreased significantly behind the filter, and at 700 °C, it was higher for 6 analytes and lower for the rest. When comparing the effect of reforming temperature on PAH content, it was found that at 600 °C, the PAH content decreased in all samples, unlike at 500 and 700 °C, where the PAH content increased or remained the same.

Conclusion

The purpose of the work was to determine the content of the second fraction containing polycyclic aromatic hydrocarbons and to determine the effectiveness of filter size and reforming temperature on the removal of PAHs in waste material during the gasification of spruce chips. When comparing reforming temperatures, 600 °C was found to be the most suitable temperature, at which PAHs were largely removed. When comparing filter efficiency, a small filter was evaluated as more suitable due to its ability to retain a larger amount of PAHs.

Acknowledgements

This research was financially supported by project FCH/FSI-J-25-8777 and grant FCH-S-24-8591 of the Ministry of Education, Youth, and Sports of the Czech Republic.

References

- [1] Guan, G.; Kaewpanha, M.; Hao, X.; Abudula, A. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *58*, 450–461.
- [2] Pastorek, Z.; Kára, J.; Jevič, P. *Biomasa: Obnovitelný Zdroj Energie*; 1st ed.; Gas s.r.o.: Praha, **2004**; ISBN 80-86534-06-5.
- [3] Montano, L.; Baldini, G. M.; Piscopo, M.; Liguori, G.; Lombardi, R.; Ricciardi, M.; Esposito, G.; Pinto, G.; Fontanarosa, C.; Spinelli, M.; Palmieri, I.; Sofia, D.; Brogna, C.; Carati, C.; Esposito, M.; Amoresano, A.; Motta, O. *Toxics* **2025**, *13* (3), 151.
- [4] Macháček, V. *Návody pro Laboratorní Cvičení z Organické Chemie*, 2nd ed.; Univerzita Pardubice: Pardubice, **2004**; p 57; ISBN 80-7194-646-X.

Fate of Enrofloxacin and Its Metabolites in Chicken Faeces after Antibiotic Treatment

M. Hamplová, M. Partovi Nasr, D. Čejková, V. Farková, H. Zlámalová
Gargošová

Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno
Brno University of Technology, Faculty of Electrical Engineering and Communication,
Technická 3058/10, 616 00

Marie.Hamplova@vut.cz

Introduction

Livestock farming is a major contributor to the environmental release of antibiotics. The administered dose of the drug is excreted from the animals' bodies in 30–90% of its original form through urine and faeces [1]. Manure is applied to fields as a fertiliser, which contributes to sustainability and the improvement of soil quality. However, this process is leading to soil contamination with antibiotic residues from manure unless properly treated [2]. Moreover, part of the administered antibiotics is excreted as metabolites formed through the transformation of the parent compound, which may remain microbiologically active [3]. The presence of antibiotics and their metabolites in the environment contributes to the development of antimicrobial resistance of bacteria (AMR), which poses a serious risk to human health. In addition, the gut microbiome of livestock by itself serves as a major reservoir enabling the transmission of antibiotic resistance genes (ARGs) between animals and humans [4].

This study analysed faecal samples from chickens at a commercial farm in the Czech Republic, where antibiotic treatment was applied, focusing on the detection of residues of the administered enrofloxacin and its metabolites.

Experimental design

Chickens were reared in the two production cycles, at three industrial barns of a commercial farm. In the first week after their hatching, they were treated with enrofloxacin (ENR). The pooled faecal samples across different sites of each barn were collected first two weeks after the chickens' hatching. Subsequently, they were collected every seven days throughout the month.

The optimised and validated ultrasound-assisted extraction method was used to extract enrofloxacin and its metabolites from faecal samples [5]. Analytes in all prepared samples were determined using ultra-high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (UPLC-ESI-TQ) with an optimised and validated method for their quantification [6].

Results and discussion

The fluoroquinolone antibiotic ENR was detected in all samples (up to tens of mg/kg), along with its known and microbiologically active metabolite and degradation product, ciprofloxacin (CIP), which was likewise detected in all samples (up to a few mg/kg). In addition, another metabolite and degradation product of ENR was identified in the samples, which is formed from the breakdown

of the piperazinyl substituent in the ENR or CIP molecule. It has been reported to have residual antibacterial activity of up to 3% relative to CIP [7].

The concentration of ENR in faecal samples declined exponentially over time following antibiotic administration to chickens, consistent with first-order elimination and degradation kinetics, a model commonly described in pharmacokinetics. This trend was statistically significant, as shown by the Pearson correlation coefficient. The kinetic equation further indicated the decrease of the degradation rate as the compound concentration declined, with the half-life remaining constant and independent of the initial concentration. A simultaneous exponential decrease was also observed for CIP concentration, reflecting the gradual metabolism and elimination of ENR.

Conclusions

As a consequence of antibiotic treatment, significant levels of ENR residues were present in the poultry gut microbiome, with the gradual elimination and degradation of antibiotics following first-order elimination kinetics. Despite the degradation rate, even 1 month after the treatment, ENR residues were measured in non-negligible concentration levels. Moreover, microbially active metabolites formed from the transformation of ENR were identified in the samples alongside the parent compound. These findings highlight the risk of applying improperly treated chicken excrement to fields as fertiliser due to its high antibiotic content, which can also serve as a source of ARGs.

Acknowledgement

This research was funded by the project of specific research FCH/FEKT-J-25-8816 and by the project FCH-S-25-8807 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

References

- [1] Bio Intelligence Service. Study on the Environmental Risks of Medicinal Products; Executive Agency for Health and Consumers: Brussels, 2013. https://ec.europa.eu/health/sites/health/files/files/environment/study_environment.pdf
- [2] Seifrtová, M.; Nováková, L.; Lino, C.; Pena, A.; Solich, P. *Anal. Chim. Acta* 2009, 649 (2), 158–179. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.07.031>.
- [3] Moermond, C. T. A.; Berg, C.; Bergstrom, U.; Bielská, L.; Evandri, M. G.; Franceschin, M.; Gildemeister, D.; Montforts, M. H. M. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **2023**, 143, 105443. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2023.105443>.
- [4] Fredriksen, S.; De Warle, S.; Van Baarlen, P.; Boekhorst, J.; Wells, J. M. *Microbiome* 2023, 11 (1), 1610. <https://doi.org/10.1186/s40168-023-01610-1>.
- [5] Fučík, J.; Amrichová, A.; Brabcová, K.; Karpíšková, R.; Koláčková, I.; Křížková, L.; Mravcová, L.; Zlámalová-Gargošová, H. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2024, 31 (13), 20017–20032. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32492-x>.
- [6] Mravcová, L.; Amrichová, A.; Navrkalová, J.; Hamplová, M.; Sedlář, M.; Fučík, J.; Zlámalová-Gargošová, H. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2024, 31 (22), 33120–33140. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33492-7>.
- [7] Prieto, A.; Möder, M.; Rodil, R.; Adrian, L.; Marco-Urrea, E. *Bioresour. Technol.* 2011, 102 (23), 10987–10995. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.055>.

Pokroky v materiálovej chémii a technológiách spracovania

Highly Efficient Singlet Oxygen Generating Re(I) Complexes with One- and Two-Photon Excitation

Anitha Mathradan¹, Patrik Osuský¹, Rajmohan Rajamani¹, Kenji Kamada², Peter Hrobárik¹

¹ Comenius University Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Inorganic Chemistry, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovakia

rajmohan.rajamani@uniba.sk

² Nanomaterials Research Institute (NMRI), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

anithahari491@gmail.com

Photodynamic therapy (PDT) involves the use of light-activated photosensitizers that selectively accumulate in cancer cells. When exposed to specific wavelengths of light, these photoactive compounds generate singlet oxygen (¹O₂) from molecular oxygen in its triplet ground state present in the air via intersystem crossing, and the short-lived ¹O₂ species damages tumor cells. Compared to conventional one-photon excitation, two-photon excitation using NIR laser light offers greater spatial selectivity and enables deeper tissue penetration.

In this regard, we present the synthesis of diverse quasi-quadrupolar ligands derived from arylamine-functionalized 2,2'-bibenzothiazoles and bis(benzothiazol-2-yl)ketones, their complexations with ReCl(CO)₅, and photophysical properties of the obtained ReCl(CO)₅(N[^]N) complexes. The abovementioned ligands exhibit intense intramolecular charge transfer and act as N[^]N bidentate donors, showing a notably red-shifted absorption upon Re(I) complexation.

A series of arylamine-functionalized 2-*H*-benzothiazoles were synthesized from 6-iodobenzothiazole using a Pd-catalyzed Sonogashira and Suzuki cross-coupling reactions with alkynes and corresponding boronic acids, followed by homocoupling or carbonyl insertion and subsequent metal complexation. The obtained Re(I) complexes were characterized by NMR (¹H, ¹³C) and UV-vis absorption spectroscopies as well as by HRMS. Most of the synthesized compounds show strong singlet oxygen generation potential.

This work has been supported by the Slovak Research and Development Agency (grant no. APVV-21-0503), the Grant Agency of the Ministry of Education of the Slovak Republic (VEGA project no. 1/0669/22), and by the EU NextGenerationEU through the Recovery and Resilience Plan for Slovakia under the project No. 09I03-03-V03-00040 (PUSHMAT).

- [1] Marker, S. C.; MacMillan, S. N.; Zipfel, W. R.; Li, Z.; Ford, P. C.; Wilson, J. J. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1311–1331.
- [2] Nociarová, J.; Osuský, P.; Rakovský, E.; Georgiou, D.; Polyzos, I.; Fakis, M.; Hrobárik, P. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3460–3465.
- [3] Osuský, P.; Nociarová, J.; Smolíček, M.; Gyepes, R.; Georgiou, D.; Polyzos, I.; Fakis, M.; Hrobárik, P. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 5512–5517.

Pseudo-Quadrupolar (V-shaped) Furan and Thiophene Cored Derivatives with Boronated Benzothiazoles as Promising Two-Photon Absorbing Dyes

Mayuri Karanth Thalekela¹, Rajmohan Rajamani¹, Peter Hrobárik¹

¹Comenius University, Faculty of Natural Sciences, Department of Inorganic Chemistry, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic, thalekela1@uniba.sk

We synthesized a series of V-shaped dyes constructed from furan-2,5-dicarboxylic acid (FDCA) – serving as a renewable building block in various bio-based materials and bioplastics – and benzothiazole-2-amines connected to the diarylamine donor via π -spacer of varying conjugation length. The corresponding amide-linked benzothiazoles reacted with BF_3 , rigidifying the π -conjugated framework and enhancing charge-transfer. In parallel, an analogous series based on commercially available thiophene-2,5-dicarboxylic acid was also synthesized. Both the series of compound were characterized by ^1H , ^{13}C , ^{11}B and ^{19}F NMR, HRMS and UV-Vis absorption and emission spectroscopies. Additionally, the molecular structure of one of furan-cored products was also determined by X-ray crystallography. The resulting boronated heteroarenes emit in the red to the deep-red spectral range, exhibit significant Stokes shifts ($\sim 4000\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$), as per quantum-chemical calculations, the derivatives with extended π -conjugation are anticipated to exhibit large TPA cross-sections. Consequently, these dyes are being investigated for their nonlinear optical (NLO) properties using femtosecond laser techniques, including two-photon excited fluorescence (TPEF) and Z-scan measurements, which are currently in progress.

This work has been supported by the Slovak Research and Development Agency (grant no. APVV-21-0503) and the Grant Agency of the Ministry of Education of the Slovak Republic (VEGA project no. 1/0669/22). Dr. Rajamani acknowledges also the support from the Postdoctoral Grant of the Comenius University (GUKPOST, grant no. 09I03-03-V05-00012).

[1] Carlos M-H J.; Martínez d I, A., Muñoz-G., *Polymer*. **2016**, 87, 148–158

[2] Potopnyk M. A., Volyniuk D., Luboradzki R., et al. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 5614–5626

[3] Hrobáriková V., Hrobárik P., Gajdoš P., et al. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, p. 3053

From Natural Clays to Smart Hybrids: Tackling Toluene Pollution Sustainably through DFT-D3 Analysis

Asbat, A.¹ Scholtzova, E.¹

¹*Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 84536 Bratislava, Slovakia*

email: ayesha.asbat@savba.sk

Toluene, a widely used solvent and fuel additive, is a persistent pollutant in soil and groundwater, posing risks to ecosystems and human health. Developing cost-effective and sustainable adsorbents for its removal is therefore a key environmental challenge. One promising approach lies in the use of clay minerals. These naturally occurring materials stand out because of their extraordinary surface area, ability to exchange ions, and tendency to hold onto different molecules. They are also cheap, widely available, environmentally safe, and ideal candidates for large-scale remediation [1]. Moreover, their modification into organoclays significantly improves affinity for organic contaminants by introducing additional hydrophobic and polar interaction sites [2].

In this study, we investigated the adsorption of toluene on two smectite clays, montmorillonite (Mnt) and saponite (Sap) in both pristine and poly(2-methyl-2-oxazoline)-modified (PMOx) forms [3]. Using Density Functional Theory (DFT) with the D3 scheme for correction of dispersion forces we evaluated intercalation energies and hydrogen bonding interactions to elucidate the underlying adsorption mechanisms [4].

The results demonstrated that PMOx-modified clays exhibit stronger intercalation stability and enhanced hydrogen bonding compared to their unmodified counterparts. These findings suggest that PMOx-functionalized smectites are promising, environmentally friendly materials for the remediation of toluene-contaminated environments.

Acknowledgments

AA is grateful for the financial support from the Scientific Grant Agency VEGA (02/0026/23), and ES is funded by the EU Next Generation EU through the Recovery and Resilience Plan for Slovakia under the project No. 09I03-03-V04-00009. The use of computational resources from the National Competence Centre for High Performance Computing (project code: 311070AKF2), funded by the European Regional Development Fund under the EU Structural Funds program for the Informatization of Society is also acknowledged.

Literatúra

- [1] Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G. *Handbook of Clay Science*; Elsevier: Amsterdam, 2006; Vol. 1, pp 1–18.
- [2] Uddin, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.* **2017**, *308*, 438–462.
- [3] Perelomov, L. V.; Malikova, I. N.; Karpova, E. A.; Shabalina, L. V.; Rumyantseva, S. V.; Zhuravlev, L. T. Clay minerals as natural adsorbents of organic pollutants. *Minerals* **2021**, *11*, 707.
- [4] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

Vývoj zelených extrakčných techník na izoláciu fenolových zlúčenín z kôry ako vedľajšieho produktu drevospracujúceho priemyslu

Martin Štosel, Aleš Ház, Mária Stašová, Tetiana Krohmalma

Slovenská technická univerzita, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Radlinského 9, Bratislava, Slovensko

martin.stosel@stuba.sk

Abstrakt

Lesy predstavujú významný zdroj obnoviteľnej suroviny využívanej v rôznych odvetviach drevospracujúceho priemyslu, ako napríklad v papierenskom, stavebnom, či energetickom priemysle. Z pravidla je potrebné drevnú hmotu pred finálnym spracovaním na požadovaný produkt najskôr opracovať, teda zbaviť kôry. Kôra predstavuje približne 5 – 20 hm. % vyťaženého dreva. Z tohto dôvodu kôra predstavuje významný podiel lesnej biomasy, ktorá je však v dnešnej dobe využívaná predovšetkým na energetické účely [1]. Tento vedľajší produkt drevospracujúceho priemyslu však predstavuje zaujímavý zdroj látok s pridanou hodnotou. Avšak pri konvenčných postupoch extrakcie sa získava široké spektrum týchto látok, čo následne vedie ku náročnej a nákladnej separácii na ciele frakcie. Preto cieľom tejto práce je vyvinúť a optimalizovať extrakčnú techniku, ktorá bude ciele na určitú skupinu extrahovateľných zlúčenín. Touto cieľovou skupinou látok sú fenolové zlúčeniny, ktoré majú vďaka svojej štruktúre antimikrobiálne, antioxidačné, neuroprotektívne a kardioprotektívne účinky [2], [3].

V tejto práci sa ako špecifické extrakčné činidlá použili hlboko eutektické rozpúšťadlá (DES) na báze cholín chloridu a sacharidov [4], [5]. Extrakcia fenolových zlúčenín bola vykonaná pre vzorky kôry drevín: buk lesný (*Fagus sylvatica*), dub letný/zimný (*Quercus robur/pacraeae*), hrab obyčajný (*Carpinus betulus*), borovica lesná (*Pinus sylvestris*), smrek obyčajný (*Picea abies*) a jedľa biela (*Abies alba*). Tieto dreviny boli vybrané na základe rozšírenia na území Európy ako aj s prihliadnutím na ich priemyselné využitie. Pre extrakciu fenolových zlúčenín z kôry stromov bol pripravený dvojfaktorový plánovaný experiment (DoE). Tomuto DoE predchádzala literárna rešerš s cieľom vybrať vhodný rozsah experimentálnych podmienok (teplota 30 – 100 °C a čas 60 – 180 min). Výsledkom tejto práce je porovnanie účinnosti jednotlivých rozpúšťadiel na celkový výtťažok extraktívnych látok, celkový počet fenolov a antioxidačnú aktivitu pripravených extraktov spomínaných vzoriek kôry.

Podakovanie

Táto publikácia vznikla za podpory Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-22-0388 a VEGA 1/0743/24. Okrem toho bola táto publikácia podporená projektom Extrakcia prírodných látok s pridanou hodnotou z rôznych typov biomasy (grant STU Bratislava pre mladých výskumníkov).

Literatúra

- [1] F. Nègre, “THE EUROPEAN UNION AND FORESTS,” Apr. 2022. Accessed: Apr. 06, 2023. [Online]. Available: https://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/en/FTU_3.2.11.pdf
- [2] Freyssin, A.; Page, G.; Fauconneau, B.; Bilan, A.R. Neural. Regen. Res. **2019**, 15, 843-849.
- [3] Burlacu, E.; Tanase, C. Plants. **2021**, 10, 1895.
- [4] El Achkar, T.; Greige-Gerges. H.; Environ.Chem.Lett. **2021**, 19, 3397-3408.
- [5] Jablonský, M.; Majová, V.; Stržincová, P.; Šima, J.; Jablonský, J. Crystals. **2020**, 10, 402.

Influence of Dosage, Temperature, and Competing Ions on the Adsorption of ^{133}Ba by a Perlite–Alginate–Chitosan Adsorbent

Vesaj Singh, Vipul Vilas Kusumkar, Eva Viglašová, Michal Galamboš

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

singh19@uniba.sk

Introduction

Radioactive barium-133 (^{133}Ba) is a synthetic radionuclide commonly released into the environment through anthropogenic activities, such as its use in instrument calibration, medical diagnostics, and nuclear research applications¹. Being a gamma-emitting isotope with a half-life of ~10.5 years, ^{133}Ba poses significant radiological and ecological risks due to its persistence and potential for biological accumulation¹. Therefore, the development of effective and low-cost materials for the removal of Ba^{2+} ions from contaminated aqueous systems is of considerable environmental importance. In the present study, batch adsorption experiments were conducted to evaluate the adsorptive performance of Perlite–Alginate–Chitosan composite for the uptake of barium ions from aqueous solutions. The influence of dosage, temperature and competitive ions has been investigated.

Experimental Section

Chemicals

All chemicals were of analytical grade and procured from reputable suppliers such as Merck and Sigma-Aldrich. The adsorbent material was synthesized in bead form following a procedure adapted from previously reported methods^{2,3}. Distilled water used for solution preparations.

Batch adsorption experiment

In a typical batch adsorption experiment, 9.9 mL of BaCl_2 solution was mixed with 0.1 mL of ^{133}Ba radiotracer, ensuring negligible change in total Ba^{2+} concentration. After homogenization, 5 mL was taken as blank, and the remaining 5 mL was treated with the adsorbent for predetermined contact times. The mixture was filtered, and both blank and sample solutions were analyzed for gamma activity using a NaI(Tl) detector to determine adsorption capacity. Temperature studies were performed at a constant adsorbent dosage of 25 mg, while dosage experiments varied between 10 to 100 mg. Competitive ion experiments were conducted using equimolar Sr^{2+} , Na^+ , and Mg^{2+} solutions with a fixed Ba^{2+} concentration to assess selectivity. Contact time and pH were constant throughout all experiments being performed at laboratory conditions.

Results and Discussion

Effect of dosage

The adsorption capacity of ^{133}Ba decreased from 31.04 to 3.36 mg g⁻¹ as the adsorbent dosage increased from 2 g L⁻¹ to 20 g L⁻¹. This inverse relationship indicates that higher sorbent concentrations lead to aggregation and overlapping of active sites, resulting in reduced surface area available per unit mass⁴.

Effect of Temperature

The adsorption capacity of ^{133}Ba remained nearly constant, varying only slightly from 25.29 to 26.17 mg g⁻¹ as the temperature increased from 35 °C to 55 °C. This consistency indicates that temperature has a minimal influence on the adsorption process, suggesting that ^{133}Ba uptake occurs mainly through physisorption or surface ion exchange mechanisms rather than temperature-dependent chemical interactions⁵.

Effect of Competitive ions

The adsorption capacity of ^{133}Ba showed only a minor decrease from 0.240 to 0.234 mg g⁻¹ with increasing concentrations of competing ions from 0.0000097 to 0.00097 mol L⁻¹. This slight reduction indicates that the presence of other cations has minimal interference with Ba²⁺ adsorption. The results suggest a strong selectivity of the adsorbent toward barium ions, likely due to its favourable ionic size and stronger electrostatic interaction with the active sites⁶.

Conclusion

The Perlite-Alginate-Chitosan composite demonstrated effective adsorption of radioactive ^{133}Ba from aqueous solutions under varied conditions. The adsorption performance remained consistent across temperature changes and showed strong selectivity in the presence of competing ions. These findings highlight the material's stability and affinity toward Ba²⁺ ions, confirming its potential for practical radionuclide remediation. Overall, the composite presents a promising and efficient material for barium isotope removal from aqueous environments.

Acknowledgement

This research was partially supported by the Slovak Research and Development Agency, project No. SK-SRB-23-0057.

Literature

- [1] Reissig, F.; Kopka, K.; Mamat, C. *Nucl. Med. Biol.* **2021**, 98–99, 59–68.
- [2] El-Fattah, W. A.; Guesmi, A.; Hamadi, N. B.; Houas, A.; Alotaibi, M. T.; El-Desouky, M. G.; Shahat, A. *Int. J. Biol. Macromol.* **2024**, 273, 133015.
- [3] Jia, Y.; Xu, X.; Liu, Y.; Shen, H.; Sun, S.; Sun, G. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2025**, 245, 114201.
- [4] Elaboudi, Z.; Madinzi, A.; Saadi, R.; Laissaoui, A.; Kurniawan, T. A.; Anouzla, A.; Souabi, S. *Euro-Mediterr. J. Environ. Integr.* **2025**, 10 (3), 1243–1259.
- [5] Mamman, S.; Abdullahi, S. S.; Birniwa, A. H.; Opaluwa, O. D.; Mohammad, R. E. A.; Okiemute, O.; Suleiman, S. B.; Jagaba, A. H. *Desalination Water Treat.* **2024**, 320, 100631.
- [6] Macena, M.; Pereira, H.; Cruz-Lopes, L.; Grosche, L.; Esteves, B. *Separations* **2025**, 12 (3), 70.

BIOPOLYMER ENTERIC CAPSULES PREPARED VIA HME AND FDM 3D PRINTING

A. Pospíšilová¹, A. Komersová¹, J. Muselík², M. Nevyhoštěná¹, K. Matzick¹

¹*Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Czech Republic*

²*Department of Pharmaceutical Technology, Faculty of Pharmacy, Masaryk University, Palackého tř. 1, 612 00 Brno, Czech Republic*

adela.pospisilova@student.upce.cz

Introduction

The aim of this work was to prepare and characterize enteric capsules primarily based on polysaccharides, which may serve either for targeted drug release in the intestinal environment or as an alternative method for fecal microbiota transplantation. Innovative techniques were employed in their preparation, which could significantly contribute to the development of personalized medicine [1]. This study expands the potential use of hot melt extrusion (HME) in combination with fused deposition modeling (FDM) 3D printing.

Methods

Using a Noztek Touch extruder, a series of filaments with optimized compositions were prepared, which were subsequently printed into capsules using a Prusa i3 MK3S+ FDM 3D printer. The main component of the capsules was Affinisol™ (HPMC modified for the HME process), while secondary components at concentrations of 10 or 20 % included, for example, pullulan, xanthan, gellan, or CAP.

The developed dosage form was characterized using physicochemical and pharmaceutical technology methods. A dissolution test (apparatus Sotax AT7 Smart) was crucial for the *in vitro* study, involving capsules filled with a mixture containing caffeine as a model API. Testing was started in dissolution medium with pH 1.2 for 2 hours. The pH of the dissolution medium was increased to 6.8 for the next 22 hours of dissolution testing. Dissolution profiles were constructed, and t_{lag} values were determined.

Further comprehensive characterization of the prepared capsule formulations was performed, including hardness testing, dimensional and weight analysis, determination of moisture content and hygroscopicity, as well as stability and disintegration tests.

Results

As demonstrated by the pH-gradient dissolution test, all tested capsule formulations met the requirement for acid resistance, remaining intact in the acidic dissolution medium for two hours. In the disintegration test, some formulations met the European Pharmacopoeia criteria for extended-release dosage forms (remaining intact for 120 minutes in acidic medium and expected to disintegrate within 60 minutes in a dissolution medium at pH 6.8). However, some remained intact throughout the entire 6-hour test, suggesting the potential for targeted drug release in the distal parts of the intestine. The results of the dimensional analysis indicate that, for routine capsule production, further optimization of the 3D printing process and, if necessary, the extrusion process would be

required, as some formulations did not meet the specified acceptance limit [3]. The detected residual moisture content in all tested capsules is not expected to affect their properties, as the variations remain minimal and do not exceed 3%.

Conclusion

Based on the results, it has been confirmed that the use of HME and FDM 3D printing in combination with biopolymer materials represents a promising approach in modern pharmaceutical technology. The prepared capsules have potential not only as drug delivery systems for controlled API release into the intestinal environment but also as an alternative method for fecal microbiota transplantation. Currently, *in vivo* tests are being conducted on selected formulations in healthy volunteers, probiotic studies, and experiments focused on monitoring the transit and disintegration of these capsules in the gastrointestinal tract of piglets.

Acknowledgment

The authors thank the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic for support (project SGS 2025_006).

Literature

- [1] Charbe, N. B.; McCarron, P. A.; Lane, M. E.; Tambuwala, M. M. Application of three-dimensional printing for colon targeted drug delivery systems. *International Journal of Pharmaceutical Investigation* **2017**, 7(2), 47.
- [2] European Pharmacopoeia. *Council of Europe* **2020**, 2.9.1.
- [3] Muselík, J.; Komersová, A.; Elbl, J.; Svoboda, R.; Matzick, K.; Macháčková, J.; Nevyhoštěná, M.; Krepelková, Z.; Novotný J.; Franc, A. Tailored biopolymer capsules for colon-specific drug delivery: A 3D printing perspective. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **2025**, 103815.

3D PRINTABLE POLY(ETHYLENE GLYCOL) BASED HYDROGELS AS AUSPICIOUS MATERIALS FOR DRUG DELIVERY SYSTEMS

Jan Sokolínský¹, Monika Kreuzerová², Petr Sedláček¹, Lenka Michlovská²

¹*Institute of Physical and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic*

²*Central European Institute of Technology, Brno University of Technology, Purkynova 656/123, Brno 612 00, Czech Republic*

Jan.Sokolinsky@vut.cz

Introduction

Hydrogels are three-dimensional polymer networks with high flexibility and water content. Their properties can be tailored by modifying polymer concentration, dispersing medium, or by adding various additives and combining polymers. Owing to their soft texture, elasticity, biocompatibility, and responsiveness to external stimuli, hydrogels are considered smart materials with wide application potential [1].

Hydrogels are generally divided into two categories: physical and chemical. Physical hydrogels are formed through non-covalent interactions such as electrostatic forces, chain entanglement, and hydrogen bonding. These networks are typically unstable and may undergo a phase transition from solid to liquid upon heating. In contrast, chemical hydrogels are formed through covalent cross-linking of polymer chains, creating thermally stable three-dimensional networks [2].

Auspicious material for preparing chemically cross-linked hydrogels is poly(ethylene glycol) (PEG), a polyether composed of repeating ethylene glycol units $[-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-]$. PEG is highly flexible, biocompatible, amphiphilic, and hydrophilic, with excellent solubility in water. Its physicochemical versatility and toxicological safety make it suitable for biomedical and pharmaceutical applications, including parenteral formulations, lubricants, ultrasound gels, and suppositories [3].

PEG-based hydrogels can be synthesized via radical photopolymerization of PEG diacrylate (PEG-DA) using UV or visible light initiators. This process allows rapid and spatially controlled cross-linking, making PEG-DA particularly suitable for 3D printing applications, where hydrogels can be cured immediately after extrusion. Combining PEG-DA hydrogels with 3D printing thus offers a promising strategy for developing customizable carrier systems with precise structure and tuneable functionality [4].

Experimental part

In the preliminary phase of the investigation, it was imperative to formulate an ink conducive to 3D printing via extrusion through a nozzle. To achieve this objective, various concentrations and molecular weights of sodium alginate were initially examined. The potential applicability of the ink for 3D printing was evaluated by extruding the ink utilizing a syringe. Subsequently, the chosen hydrogel inks underwent a three-step thixotropic test. Drawing from the outcomes of rheological evaluations, the definitive composition of the hydrogel ink intended for 3D printing was established, which was then subjected to rheological analyses to monitor the duration of the radical polymerization of PEG-DA within the hydrogel ink. Furthermore, an investigation was conducted to ascertain whether the incorporation of the semi-interpenetrating (semi-IPN) component exerts any influence

on the gelation duration. In the concluding segment of the research, specimens were fabricated employing a 3D printer.

Results and discussion

In the optimization phase of the hydrogel ink preparation for 3D printing we successfully identified the optimal molecular weight and concentration of sodium alginate (SA), which functions as a thickening agent in the hydrogel ink (molecular weight 313 kDa, concentration 3 wt.%), thereby establishing an ideal ink formulation for the 3D printing of hydrogels (6 wt.% PEG-DA, 3 wt.% SA, 0.06 wt.%/0.1 wt.% photoinitiator). Subsequently, a three-step thixotropic test was conducted on this hydrogel formulation, which demonstrated that the ink we developed possesses exceptional stress-relaxation characteristics, rendering it appropriate for 3D printing applications. Given our intention to investigate the transport properties of 3D printed hydrogel structures in subsequent studies, we also employed a specialized UV-Peltier plate-plate apparatus to conduct rheological assessments, scrutinizing the gelation duration of PEG-DA within the ink, into which a semi-IPN component was integrated. The findings derived from these evaluations indicated that the incorporation of the semi-IPN polymer network component does not influence the gelation time. The ink formulated by our team has also been utilized for 3D printing, wherein we successfully printed hydrogel lattices layer by layer, without any incidents of ink spillage or distortion of the printed structures prior to the formation of the PEG network.

Conclusion

We successfully formulated an ink appropriate for the 3D printing of hydrogel materials comprised of PEG-DA and SA. Moreover, we were able to ascertain that the incorporation of a semi-IPN component into the ink does not influence the polymerization duration of the PEG-DA hydrogel network, thereby rendering the ink we developed and the resultant printed objects as viable candidates for the investigation of transport phenomena. Based on our preliminary findings, we have established that by varying the concentration of the semi-IPN component, we can modulate the release of the model probe within the hydrogel network.

Acknowledgements

This research was financially supported by the SPECIFIC RESEARCH BUT (Project CEITEC VUT/FCH-J-25-8842).

References

- [1] YAHIA, LHocine. A Comprehensive Examination of the History and Applications of Hydrogels. Online. Journal of Biomedical Sciences. 2015, vol. 04, no. 02. ISSN 2254609X
- [2] YANG, Dayong; HARTMAN, Mark R.; DERRIEN, Thomas L.; HAMADA, Shogo; AN, Duo et al. DNA Materials: Bridging Nanotechnology and Biotechnology. Online. Accounts of Chemical Research. 2014, vol. 47, no. 6, s. 1902-1911. ISSN 0001-4842.
- [3] D'souza AA, Shegokar R. Polyethylene glycol (PEG): a versatile polymer for pharmaceutical applications. Expert Opin Drug Deliv. 2016 Sep;13(9):1257-75.
- [4] PAPAVALIOU, Georgia; SONGPRAWAT, Preedarat; PÉREZ-LUNA, Victor; HAMMES, Emily; MORRIS, Megan et al. Three-Dimensional Patterning of Poly(Ethylene Glycol).

Title: Studies on the effects of green synthesized silver nanoparticles with smoke saturated water on biochemical, physiological and growth parameters of sunflower (*Helianthus annuus* L.)

by Mohd Anas^{1,2,3}

¹Institute of Laboratory Research on Geomaterials, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Ilkovičova 6, 841 04 Bratislava, Slovakia

²Interdisciplinary Nanotechnology Centre, Aligarh Muslim University, Aligarh, 202002, India

³Department Of Botany, Faculty Of Life Sciences, Aligarh Muslim University, Aligarh, 202002, India

ABSTRACT

This study explores the interactive effects of green-synthesized silver nanoparticles (AgNPs), derived from *Saraca asoca* leaf extract, and smoke-saturated water (SSW) on the biochemical, physiological, and growth parameters of sunflower (*Helianthus annuus* L.). The AgNPs were characterized using UV-Vis spectrophotometry, FTIR, XRD, EDS, and TEM techniques to confirm their nanoscale properties and functional groups. Sunflower seeds were treated with varying concentrations of SSW, AgNPs, and their combinations, and the resulting effects on plant growth parameters, morphological characteristics, chlorophyll content (via SPAD), and gas exchange parameters were assessed. Biochemical analyses included estimation of proline, antioxidant enzymes (CAT, POX, SOD), nitrate reductase, and carbonic anhydrase activities. The combined application of AgNPs and SSW exhibited a synergistic effect, improving plant vigor, enhancing stress tolerance mechanisms, and positively influencing key physiological responses. These findings suggest that integrating nanobiotechnology with natural biostimulants like SSW offers a promising, eco-friendly approach for sustainable crop improvement under changing environmental conditions.

The work was supported by the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education, Research, Development and Youth of the Slovak Republic and the Slovak Academy of Sciences under contract No. VEGA 1/0331/23.

Řízená ionotropní gelace alginátu jako nástroj pro vývoj funkčních a adaptabilních hydrogelů

Ludmila Kouřilová¹, Romana Ščotková², Jiří Smilek¹, Fohlerová Zdenka²
a Petr Sedláček¹

¹Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie,
Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Česká republika

²Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií,
Ústav biomedicínského inženýrství, Technická 3058/10, 616 00 Brno, Česká republika

Ludmila.Kourilova@vut.cz

Úvod

Hydrogely jsou měkké, vysoce hydratované materiály, které díky své biokompatibilitě, nízké toxicitě a laditelným vlastnostem nacházejí široké uplatnění v mnoha oblastech, například v biomedicině, farmacii, potravinářství či zemědělství [1]. Jedním z nejčastěji používaných polymerů pro jejich přípravu je alginát sodný, lineární polysacharid složený z β -D-mannuronové a α -L-guluronové kyseliny. Jeho schopnost snadno reagovat s dvojmocnými či trojmocnými kationty, zejména s Ca^{2+} , umožňuje rychlou tvorbu gelu bez nutnosti použití toxických síťovacích činidel [2].

Tradičně používaná metoda vnější ionotropní gelace, založená na difuzi iontů do roztoku, často vede k nehomogenním strukturám s hustou vnější vrstvou a méně zesíťovaným jádrem [3]. V této práci představujeme optimalizovaný proces vnitřní ionotropní gelace alginátu, který slouží jako alternativní a přesně řízený způsob tvorby homogenních hydrogelů. Tento přístup využívá kombinaci nerozpustného zdroje kationtů, uhličitanu vápenatého (CaCO_3), a glukono- δ -laktonu (GDL), jehož postupná hydrolyza vede k pozvolnému uvolňování protonů, a tím i Ca^{2+} iontů, které iniciují zpožděnou a rovnoměrnou gelaci polymerní matrice. Výhodou této metody je možnost přesného řízení doby gelace i výsledného pH úpravou molárního poměru CaCO_3 :GDL, což umožňuje přizpůsobit vlastnosti hydrogelu konkrétnímu účelu.

Experimentální část

Hydrogely byly připravovány metodou vnitřní ionotropní gelace z roztoků alginátu sodného obsahujících CaCO_3 , který sloužil jako nerozpustný zdroj kationtů, a GDL zajišťujícího postupné okyselení systému, a tedy i postupné uvolňování Ca^{2+} iontů. Byl studován vliv molárního poměru CaCO_3 :GDL (1:1–1:2) na průběh gelace, výsledné pH a mechanické vlastnosti gelů.

Mechanické vlastnosti výsledných hydrogelových materiálů byly sledovány pomocí reometrie, konkrétně s využitím amplitudových a časových testů. Dále byla hodnocena struktura gelů pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) a v případě hydrogelů obsahujících poly(2,3-dihydrothieno-1,4-dioxin)-poly(styrensulfonyl) (PEDOT:PSS) byla změřena jejich elektrická vodivost.

Pro biomedicínské aplikace byla připravena směs s obsahem 1 hm. % alginátu, 4 hm. % hovězího sérového albuminu (BSA) a 1–3 hm. % PEDOT:PSS, která po tepelném ošetření (75 °C / 30 min) gellovala za použití CaCO_3 a GDL. V rámci zemědělských aplikací byla metodou vnitřní ionotropní gelace provedena enkapsulace bakterií *Azotobacter vinelandii* do alginátových gelů.

Výsledky a diskuze

Optimalizace molárního poměru $\text{CaCO}_3\text{:GDL}$ ukázala, že poměr 1:1,5 poskytuje nejvyváženější kombinaci vlastností. Při tomto poměru probíhá gelace plynule, pH se pohybuje kolem neutrální hodnoty a výsledné hydrogely vykazují vysokou mechanickou pevnost. Vyšší koncentrace GDL sice zrychluje gelaci, ale může způsobit nadměrnou acidifikaci a vznik bublin, zatímco nižší koncentrace vede k neúplné gelaci. Podobně i změna koncentrace uhličitanu vápenatého významně ovlivňuje výslednou strukturu – jeho vyšší obsah zlepšuje mechanickou pevnost, avšak současně zvyšuje synerezi, tedy uvolňování vody z polymerní sítě, které může vést k úbytku objemu a postupným strukturním změnám.

U vodivých hydrogelů na bázi alginát–BSA–PEDOT:PSS bylo pozorováno, že zvyšující se koncentrace vodivého polymeru vede k nárůstu elektrické vodivosti bez významného ovlivnění mechanické pevnosti.

Závěr

Vnitřní ionotropní gelace umožňuje přípravu homogenních alginátových hydrogelů s řízeným a zpožděným průběhem gelace. Optimální molární poměr $\text{CaCO}_3\text{:GDL} = 1\text{:}1,5$ zajišťuje neutrální pH, vhodnou dobu gelace a dobrou mechanickou pevnost. Optimalizovaná metoda gelace byla úspěšně použita pro enkapsulaci bakterií *Azotobacter vinelandii* při tvorbě bioinokulantů podporujících růst rostlin a zároveň pro přípravu elektrokonduktivních hydrogelů na bázi alginát–BSA–PEDOT:PSS, které jsou perspektivní pro regeneraci nervové tkáně. Zpožděná gelace v tomto systému umožňuje přímou aplikaci materiálu do místa poškození, jeho tvarovou adaptaci a následnou *in situ* gelaci.

Poděkování

Tato práce byla podpořena mezifakultním projektem (FCH/FEKT-J-25-8876) a Grantovou agenturou České republiky (projekt GAČR GA23-06757S).

Literatura

- [1] CHAMKOURI, Hossein. A Review of Hydrogels, Their Properties and Applications in Medicine. 2021, 2021-2-3, 11(6), 485-493.
- [2] SAVIĆ GAJIĆ, Ivana M., Ivan M. SAVIĆ a Zorica SVIRČEV. Preparation and Characterization of Alginate Hydrogels with High Water-Retaining Capacity. Polymers. 2023, 15(12).
- [3] RAMDHAN, Tezar, Su Hung CHING, Sangeeta PRAKASH a Bhesh BHANDARI. Physical and mechanical properties of alginate based composite gels. 2020, 106, 150-159.

Cytotoxicity of Copper (II) phosphate ceramics

Tatiana Sivčáková¹, Zuzana Varchulová Nováková², František Čácho³, Peter Veteška¹, Ida Vašková⁴, Marián Janek, ¹ Ľuboš Bača¹

¹ Department of Inorganic Materials, FCHPT STU, Radlinského 9, Bratislava

² Institute of Medical Biology, Genetics and Clinical Genetics, Faculty of Medicine, Comenius University, Sasinkova 4, 811 08 Bratislava, Slovakia

³ Institute of Analytical Chemistry, FCHPT STU, Radlinského 9, Bratislava

⁴ Department of Plastics, Rubber and Fibres, FCHPT STU, Radlinského 9, Bratislava

tatiana.sivcakova@stuba.sk

Introduction

Copper is an essential trace element, that can be incorporated into various phosphate bioceramics, including tricalcium phosphate and phosphate-based glasses, through substitution or doping. This incorporation stabilizes the ceramic structure, enhances porosity, and improves crystal growth, all of which are beneficial for cell attachment and proliferation. Importantly, copper-doped phosphate bioceramics exhibit broad-spectrum antibacterial properties, effectively inhibiting pathogens like *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, while maintaining cytocompatibility with mammalian cells [1, 2]. Reviews of copper-containing biomaterials further highlight their ability to stimulate blood vessel growth, promote new bone formation, and reduce reliance on antibiotics in orthopedic applications [3].

The objective of this study was to prepare pure and dense copper phosphate (CuP) bulk ceramic materials with the main aim to improve its microstructure, to find the optimal sintering conditions and investigate their biological response using cytotoxicity tests.

Experimental part

Commercially available copper phosphate (CuP) powder (ThermoFischer, 98 % purity) was ground in the agate mortar and used for cold pressing at a pressure of 5 MPa for 30 seconds. Green bodies were sintered at 900°C for 1 hour in a high-temperature furnace (Swedish Furnace AB, Sweden). As a first a heating microscopy was used to determine sintering conditions.

Sintered samples were used for further characterization. The x-ray phase analysis, microstructure monitoring, determination of bulk density, and solubility testing in distilled water and DMEM was performed. The human gingival fibroblasts (GF1) were applied to investigate cytotoxicity behaviour of prepared samples for 96-hour period. The MTS test was used to assess viability and potential cytotoxicity of the tested material. In the contact cytotoxicity test, human gingival fibroblasts were controlled by inverse optical microscopy after direct exposure to various samples.

Results

CuP sample prepared by cold-pressing and sintered at 900 °C showed microstructure with closed porosity and just with very small pores entrapped among the grains. The X-ray pattern of CuP sample revealed just single phase of $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ – copper phosphate.

The second part of the study focused on evaluating the cytotoxicity of CuP samples. The results of contact toxicity test on GF1 cells demonstrated that the CuP sample exhibited the most favourable outcomes, showing no cytotoxic effects on either cell proliferation or morphology. In MTS assay CuP sample showed the low cell proliferation which may indicate cytotoxicity. When observing the samples under the microscope, there were areas near the samples either colonized by cells or with a high number of dead cells.

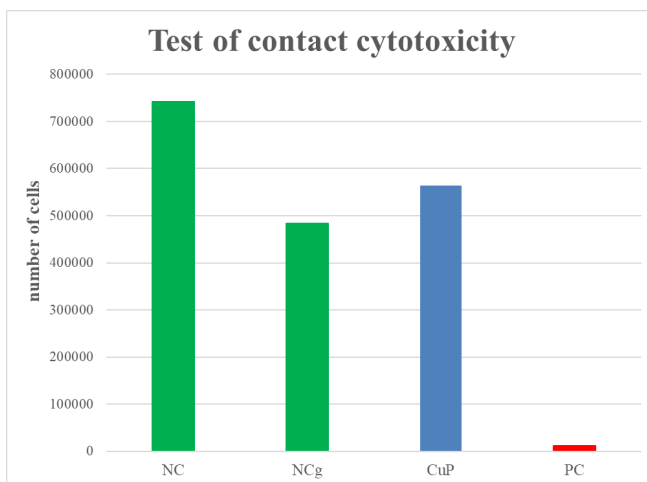


Figure 1 Number of GF1 cells after 96 hours of contact cytotoxicity testing (NC – negative control, NCg – negative control with gauze, PC – positive control)

Discussion and conclusion

We successfully prepared dense pure Copper phosphate. Analysis of samples using an electron microscope revealed closed porosity with irregular small and big grains. Cytotoxicity testing had inconsistent result and need further testing to be used in tissue engineering.

Acknowledgement

The financial support of the Slovak Grant Agency VEGA (grant number VEGA 1/0070/22) and the Agency for Research and Development Support under contract No APVV-21-0173 and the support of the project Increasing the Capacities and Competences of Universities in Research, Development and Innovation ("ACCORD") ITMS2014+:313021X329, co-funded by the European Regional Development Fund, is gratefully acknowledged.

Literatúra

- [1] FADEEVA, Inna V., et al. Antibacterial and cell-friendly copper-substituted tricalcium phosphate ceramics for biomedical implant applications. *Materials Science and Engineering: C*, 2021, 129: 112410.
- [2] FOROUTAN, Farzad, et al. Antibacterial copper-doped calcium phosphate glasses for bone tissue regeneration. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2019, 5.11: 6054-6062.
- [3] JACOBS, Aurélie, et al. Biological properties of copper-doped biomaterials for orthopedic applications: A review of antibacterial, angiogenic and osteogenic aspects. *Acta biomaterialia*, 2020, 117: 21-39.

CYTOTOXICITA A MECHANICKÉ VLASTNOSTI KOMPOZITOV NA BÁZE HYDROXYAPATITU PRE BIOMEDICÍNSKE SKAFFOLDY

Roman Fialka, Marián Janek

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

roman.fialka@stuba.sk

Úvod

Hydroxyapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) predstavuje základnú anorganickú zložku kostí a zubov a patrí medzi najviac skúmané materiály pre náhradu kostného tkaniva. Jeho chemická podobnosť s minerálnou fázou kosti a vynikajúca osteokonduktivita z neho robia vhodný materiál pre implantáty a kostné náhrady. V porovnaní s bioaktívnymi sklami, najmä boritanovými, má HA vyššiu biokompatibilitu a lepšie mechanické vlastnosti. [1,2]

Mastenec ($\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) je vrstvený kremičitan používaný ako plnivo v keramike, polyméroch a kompozitoch na zlepšenie pevnosti a elasticity. Jeho štruktúra typu T–O–T so slabými van der Waalsovými väzbami zabezpečuje dobrú chemickú stabilitu. Viaceré práce poukazujú, že prídanie mastenca môže zlepšiť mechanické vlastnosti HA bez negatívneho vplyvu na biokompatibilitu. [3,4]

Cieľom práce bolo pripraviť kompozity HA s rôznym podielom mastenca a posúdiť ich cytotoxicitu a mechanické vlastnosti s ohľadom na využitie v biomedicínskych scaffoldoch.

Experimentálna časť

Základným materiálom bol komerčne dostupný hydroxyapatit farmaceutickej čistoty ($\text{Ca/P} = 1,53$). K HA bol pridaný mastenec v množstve 1, 5 a 10 hmotn. %. Po homogenizácii sa zmesi lisovali do peliet (\varnothing 12 mm) pri tlaku 4 MPa a spekali pri 1300 °C počas 1 h.

Cytotoxicita sa hodnotila metódami MTT a LDH. MTT test zisťoval metabolickú aktivitu buniek redukciou MTT na formazan, ktorého intenzita sfarbenia bola meraná spektrofotometricky pri 490 nm. LDH test určoval poškodenie bunkovej membrány uvoľnením enzýmu do kultivačného média. Kontaktný test sledoval morfológiu buniek ATSCs po 48 a 72 h, pričom čistý HA slúžil ako negatívna a SDS ako pozitívna kontrola.

Vzorky určené na mechanické testy boli kultivované s bunkami 3 a 6 týždňov. Po kultivácii boli bunky odstránené trypsinom, materiály vysušené a testované na tvrdosť. Tvrdosť sa merala Vickersovou metódou pomocou zariadenia ZWICK Z2.5. Každá vzorka bola meraná minimálne desaťnásobne, aby sa zachytili možné heterogenity povrchu.

Výsledky

Testy cytotoxicity preukázali, že žiadna zo vzoriek nemala inhibičný účinok na proliferáciu buniek ani nepoškodzovala ich membrány. Hodnoty bunkovej životaschopnosti zostali nad 75 %, čo

potvrďuje biokompatibilitu kompozitov. Morfologické pozorovania neodhalili žiadne zmeny tvaru buniek oproti kontrolám.

Vickersova skúška ukázala, že kompozity s 1 hmotn. % masenca dosahovali tvrdosť podobnú čistej HA. Pri 5 % masenca došlo k poklesu tvrdosti, zatiaľ čo pri 10 % sa opäť zvýšila. Dĺžka kontaktu s bunkami (0–6 týždňov) nemala významný vplyv na hodnoty tvrdosti. Hlavným faktorom ovplyvňujúcim mechanické vlastnosti bola teda koncentrácia masenca.

Tieto výsledky naznačujú, že úpravou obsahu masenca možno cielene ovplyvniť pevnosť a tvrdosť materiálu bez negatívneho dopadu na jeho biokompatibilitu.

Závery

Štúdia preukázala, že kompozity na báze hydroxyapatitu s prídavkom masenca si zachovávajú dobrú biokompatibilitu a vykazujú zložením závislé mechanické správanie. Testy MTT a LDH nepotvrdili žiadny cytotoxický efekt, ani poškodenie bunkových membrán. Tvrdosť vzoriek závisela predovšetkým od množstva masenca, nie od doby kontaktu s bunkami.

Kompozit s 1 hmotn. % masenca mal tvrdosť porovnateľnú s čistým HA, zatiaľ čo pri 10 % bol pozorovaný jej nárast, čo môže súvisieť s tvorbou sekundárnych fáz počas spekania. Materiály tohto typu tak predstavujú perspektívny základ pre vývoj scaffoldov a ďalších biokeramických implantátov.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená grantovou agentúrou VEGA (č. 1/0070/22), Agentúrou pre výskum a vývoj (zmluva APVV-21-0173) a projektom *Advancing University Capacity and Competence in Research, Development and Innovation (ACCORD)*, ITMS2014+: 313021X329, spolufinancovaným z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] Tavaafoghi, M. et al. 'Silicon-Doped Hydroxyapatite Prepared by a Thermal Technique for Hard Tissue Engineering Applications'. *Ceramics International*, vol. 44, no. 15. (2018)
- [2] Descamps, M. et al. 'Processing and Properties of Biphasic Calcium Phosphates Bioceramics Obtained by Pressureless Sintering and Hot Isostatic Pressing'. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, no. 7, (2013) pp. 1263–70.
- [3] Dellisanti, F., Valdré, G. 'On the high-temperature structural behaviour of talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) to 1600°C: Effect of mechanical deformation and strain', *Philosophical Magazine* (2010) pp. 2443–2457.
- [4] Moreira Mota, L. et al. 'Soapstone reinforced hydroxyapatite coatings for biomedical applications', *Surf Coat Technol*, vol. 397 (2020).

Potravinárska a kozmetická chémia a technológia

Změny kvalitativních parametrů rostlinných olejů během dlouhodobého skladování

Monika Kinnertová, Helena Čížková, Iveta Šístková

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Technická 5, 160 00 Praha 6-Dejvice*

Email: kinnertm@vscht.cz

Úvod

Hlavní náplní této experimentální práce je ověřit, jak metody zpracování řepkových olejů, především pak nová technologie tzv. šetrné fyzikální rafinace, ovlivňují vybrané znaky kvality, a jestli mají vliv na stabilitu olejů během skladování. Řepkové oleje jsou zároveň porovnány s olivovým olejem. U řepkových olejů je nejnižší stabilita očekávána u oleje lisovaného za studena. Šetrná rafinace by měla zvýšit stabilitu oleje, s ohledem na pouze částečné odstranění minoritních složek během procesu se však neočekává taková stabilita jako u oleje plně rafinovaného.

Experimentální část

Pro analýzu jsou použity následující vzorky olejů: 1 - FABIO, Řepkový olej za studena lisovaný, šetrně rafinovaný, 2 - FABIO, Řepkový olej rafinovaný, 3 - BioEnergio Komplex, Řepkový olej za studena lisovaný, 4 - DEMETRA, Extra panenský olivový olej z Kréty. Podmínky dlouhodobého skladovacího testu: po zakoupení byly vzorky zanalyzovány (10/2024), paralelní vzorky byly uloženy při teplotě 20 °C v temnu, testovány byly po jednom roce (10/2025).

Stanovení čísla kyselosti dle normy ČSN ISO 660

Číslem kyselosti se vyjadřuje obsah volných mastných kyselin a dalších kyselé reagujících složek oleje. Principem metody je rozpuštění vzorku ve směsi rozpouštědel a jeho následná titrace hydroxidem do bodu ekvivalence stanoveného pomocí barevného indikátoru, fenolftaleinu.¹

Stanovení peroxidového čísla dle normy ČSN EN ISO 3960

Peroxidové číslo detekující množství primárních oxidačních produktů se stanovuje jodometricky. Je vyjadřováno v miliekvivalentech aktivního kyslíku na kilogram vzorku oleje (mEq O.kg⁻¹).¹

Senzorické hodnocení olejů

Senzorické hodnocení je provedeno panelem 23 hodnotitelů (rok 2024) a 20 hodnotitelů (rok 2025) z VŠCHT Praha, hodnotících vybrané deskriptory, jež popisují typické vlastnosti olejů. Pro senzorické hodnocení příslušných deskriptorů, týkajících se příjemnosti chuti a vůně, intenzity vybraných chutí a vůní včetně oříškové, zelné/trávnové aj., je použita profilová metoda.

Stanovení těkavých látek olejů metodou SPME-GC/MS

Těkavé látky byly stanoveny pomocí metody SPME-GC/MS. Látky byly identifikovány na základě konfirmace retenčních indexů a shody m/z spektra s NIST knihovnou (NIST 14).

Výsledky a diskuze

Stanovení čísla kyselosti dle normy ČSN ISO 660

Číslo kyselosti byla ve shodě s Codex Alimentarius, v němž byla maximální možná hodnota čísla kyselosti rafinovaného oleje 0,6 mg KOH.g⁻¹, přičemž naměřené hodnoty se pohybovaly v rozmezí

0,2 – 0,4 mg KOH.g⁻¹. Hodnotám v Codexu Alimentarius odpovídaly také oleje nerafinované (za studena lisované), jejichž čísla kyselosti se pohybovala mezi 1,1 – 1,6 mg KOH.g⁻¹, tedy pod limitem 4 mg KOH.g⁻¹.² U žádného ze vzorků nedošlo k hydrolýze triglyceridů a zvyšování čísla kyselosti tj. nebyl prokázán významný vliv skladování na stabilitu výrobku.

Stanovení peroxidového čísla dle normy ČSN EN ISO 3960

Peroxidová čísla oleje rafinovaného (< 10 mEq O.kg⁻¹) stejně jako řepkového lisovaného za studena (< 15 mEq O.kg⁻¹) splňovala limity uvedené v Codex Alimentarius. Hodnoty pro olej šetrně rafinovaný a olej olivový však překračovaly povolenou mez.² Velmi specifický byl pokles peroxidového čísla oleje šetrně rafinovaného, kde pravděpodobně došlo k rozkladu primárních oxidačních produktů na sekundární, které již metodou měření peroxidového čísla nelze detekovat.³ Peroxidová čísla v průběhu skladování u ostatních olejů narostla, významný nárůst byl pozorován u oleje rafinovaného, kde se hodnota zvýšila o téměř 5 jednotek (z 1,4 na 6,0 mEq O.kg⁻¹).

Senzorické hodnocení olejů

Chuťově byl nejvíce oblíbený řepkový olej lisovaný za studena, a to před i po skladování. V olejích docházelo během skladování k rozvoji oříškové chuti s intenzitou okolo 1,5 – 2,0 pro olej lisovaný za studena a mezi 0 – 1,5 pro ostatní testované oleje. Přítomna byla také zelná/trávná chuť i vůně. Deskriptory typické pro vady olejů (žluklá chuť a vůně) byly u čerstvých i skladovaných olejů na nízké úrovni (s intenzitou do 1). Profil odpovídal literatuře.⁴

Stanovení těkavých látek olejů metodou SPME-GC/MS

Olivový olej byl nejbohatší na obsah těkavých látek vyjádřených jako celková plocha, zatímco olej šetrně rafinovaný a rafinovaný obsahovaly detekovaných látek nejméně. Nejvíce zastoupenou látkou napříč všemi druhy olejů byl hexanal, považovaný za obvyklou součást aroma rostlinných olejů. Jeho zvýšená koncentrace však byla důležitým ukazatelem oxidace lipidů, zejména nenasyčených mastných kyselin.⁵ Jeho množství během skladování narůstalo.

Závěr

Výrobky s výjimkou vysokého peroxidového čísla u vzorku šetrně rafinovaného oleje, splňovaly kvalitativní požadavky. K výrazným změnám žádného ze sledovaných znaků nedošlo, projevila se přirozená fluktuace parametrů. Olej šetrně rafinovaný podléhal degradaci snázeji než olej rafinovaný, přesto však byl pro hodnotitele na konci skladování příjemnější než olej rafinovaný a dalšími atributy byl srovnatelný s ostatními testovanými oleji.

Literatura:

- (1) Mítrea, L.; Teleky, B.-E.; Leopold, L.-F.; Nemes, S.-A.; Plamada, D.; Dulf, F. V.; Pop, I.-D.; Vodnar, D. C. *J. Food Compos. Anal.* **2022**, *106*, 104305.
- (2) FAO, W. *Codex Alimentarius. Standard for named vegetable oils: CXS 210-1999*; 1999.
- (3) Pashaei, H.; Farhoosh, R. A. *Foods*, **2025**, 14.
- (4) Zhang, Y.; Wu, Y.; Chen, S.; Yang, B.; Hui, Z.; Wang, X.; Granvogl, M.; Jin, Q. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2021**, 20.
- (5) Jelen, H.; Mildner-Szkudlarz, S.; Jasińska-Kuligowska, I.; Wąsowicz, E. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007**, *84*, 509-517.

Stanovenie obsahu beta-karoténu v plode ruže moyesovej (*Rosa moyesii*)

Marta Bystričanová, František Kreps

*Ústav potravinárstva a výživy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská
technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, Bratislava SK-812 37, Slovensko.*

xbystricanovam@stuba.sk

Úvod

Ruža moyesová (*Rosa moyesii*) obsahuje vysoké zastúpenie bioaktívnych látok, medzi ktoré radíme i beta-karotén. Beta-karotén je nevyhnutný pre správne fungovanie imunitného systému, znižuje riziko vzniku rakoviny, obezity, kardiovaskulárnych ochorení i mnohých ďalších civilizačných ochorení. Pestrým jedálňikom, ktorý obsahuje dostatočné zastúpenie ovocia a zeleniny sa dá predchádzať mnohým z týchto ochorení [1].

Stanovenie obsahu beta-karoténu v plodoch ruže moyesovej je dôležité aj z hľadiska vyhodnotenia ich nutričnej hodnoty, a teda potenciálneho využitia v rôznych odvetviach priemyslu, ako je potravinárstvo, kozmetika alebo farmácia. Zohrávajú dôležitú úlohu v procese fotosyntézy a chránia bunky organizmu pred oxidačným stresom. Podľa dostupných výskumov sa ukázalo, že šípky rôznych odrôd ruží obsahujú významné zastúpenie karotenoidov, pričom beta-karotén patrí medzi hlavné zložky [2].

Na kvantifikáciu karotenoidov v rastlinných materiáloch sa používajú rôzne analytické metódy. V tejto práci sme využili vysokoúčinnú kvapalinovú chromatografiu a tenkovrstvovú chromatografiu.

Experimentálna časť

Plody ruže moyesovej pochádzali z botanickej záhrady Slovenskej poľnohospodárskej univerzity v Nitre. Po vysušení a homogenizácii boli šípky extrahované zmesou acetónu, metanolu a petroléteri v pomere 3:2:1. Získaný extrakt bol prefiltrovaný a odparený na rotačnej vákuovej odparke.

Na kvalitatívnu identifikáciu karotenoidov bola použitá tenkovrstvová chromatografia (TLC), ktorej mobilná fáza pozostávala zo zmesi acetón:petroléter (1:1).

Antioxidačná aktivita extraktu sa stanovila spektrofotometricky metódou DPPH pri 517 nm, ktorá vychádzala z lineárnej závislosti absorbancie DPPH roztoku od hmotnosti extraktu, pričom výsledky boli vyjadrené ako IC₅₀.

Kvantifikácia beta-karoténu prebehla pomocou vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (HPLC) za použitia reverznej fázy na kolóne C18. Mobilné fázy tvorili zmesi acetonitril:voda:kyselina mravčia (86:10:4) a etylacetát:kyselina mravčia (96:4). Na základe kalibračnej závislosti bola určená koncentrácia beta-karoténu vo vzorke a porovnaná s literárnymi údajmi.

Výsledky a diskusia

Analýzou šípok *Rosa moyesii* sa potvrdila prítomnosť beta-karoténu, ktorý patrí medzi najvýznamnejšie karotenoidy. Pomocou TLC bola zaznamenaná škvrna zodpovedajúca štandardu beta-karoténu, pričom retenčný faktor dosiahol hodnotu 0,98, čo priamo zodpovedá vybranej literatúre.

Porovnaním antioxidačnej aktivity podľa dvoch referenčných štúdií bolo zistené, že namerané hodnoty môžu byť ovplyvnené nielen zvoleným extrakčným rozpúšťadlom, ale aj klimatickými a pôdnymi podmienkami, ktoré vplývajú na obsah karotenoidov v plodoch. Výsledky potvrdzujú, že *Rosa moyesii* môže byť cenným zdrojom antioxidantov, pričom pestovanie v miernom klimatickom pásme Slovenska neznižuje jej biologickú hodnotu.

HPLC analýza potvrdila jeho kvantitatívne zastúpenie na úrovni $170,3 \pm 1,3$ µg/g sušiny, čo zodpovedá hodnotám uvádzaným v odbornej literatúre pre iné druhy čeľade *Rosaceae*.

Výsledky potvrdzujú, že *Rosa moyesii* predstavuje významný zdroj beta-karoténu a má potenciál na uplatnenie v potravinárstve, farmácii i kozmetickom priemysle ako prírodný antioxidant a zdroj provitamínu A.

Záver

Pomocou TLC bola potvrdená prítomnosť beta-karoténu v extrakte šípok ruže moyesovej s retenčným faktorom 0,98. Vysokoučinnou kvapalinovou chromatografiou sme stanovili obsah beta-karoténu $170,3 \pm 1,3$ µg/g sušiny, čo je v zhode s literatúrou.

Meraním antioxidačnej aktivity môžeme zhodnotiť, že jej hodnota je závislá od výberu extrakčných rozpúšťadiel ako i environmentálnych faktorov, ktoré vplývajú na rastlinu v procese rastu a dozrievania.

Výsledky práce poukazujú na potenciál šípok ruže moyesovej v oblasti potravinárstva, farmácie a kozmetiky, najmä ako prírodný zdroj beta-karoténu.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla s podporou Vedeckej Garantovej Agentúry MŠVVaŠ SR a SAV na základe zmluvy Vega 1/0141/23.

Literatúra

- [1] Svobodová, M. **2019**.
- [2] Kasperczyk, S.; Dobrakowski, M.; Kasperczyk, J.; Ostalowska, A.; Zalejska-Fiolka, J.; Birkner, E. *Toxicology and Applied Pharmacology* **2014**, 280 (1), 36–41.

Skríningová analýza výliskov vznikajúcich pri lisovaní hrozna

Veronika Polyáková, František Kreps

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

xpolyakova@stuba.sk

Úvod

Hrozno patrí medzi najvýznamnejšie pestované plodiny na svete s ročnou produkciou presahujúcou 79 miliónov ton. Približne 75 % vyprodukovaného hrozna sa spracúva na víno, pričom vznikajú vedľajšie odpadové produkty. Pod týmto odpadom rozumieme hroznové výlisky, pozostávajúce zo šupiek, zvyškov dužiny, jadierok a strapín [1]. Hroznové jadierka obsahujú množstvo fenolových antioxidantov, ako sú kyselina fenolová, flavonoidy, prokyanidíny a resveratrol, zatiaľ čo šupky sú bohaté na antokyány. Okrem toho výlisky obsahujú aj významné množstvo lipidov, bielkovín, vlákniny a minerálov [2]. V posledných rokoch sa zvyšuje záujem o využitie hroznových výliskov ako zdroja bioaktívnych zlúčenín s antioxidantnými, antimikrobiálnymi, protizápalovými a protirakovinovými účinkami [3].

Cieľom tejto práce bolo analyzovať frakcie jadierok a šupiek z hroznových výliskov z hľadiska ich antioxidantnej aktivity a stanoviť biologicky aktívne látky, ktoré sa na tejto aktivite podieľajú.

Experimentálna časť

Experimentálna časť tejto práce zahŕňala prípravu a analýzu hroznových výliskov pochádzajúcich z vinárstva Ludwig s.r.o. Boli použité dve frakcie, hroznová múka zo šupiek so zvyškami dužiny z modrej odrody André, bielych odrôd (Tramín červený a Pálava) a frakcia tvorená hroznovými jadierkami. Jadierka sa najskôr zomleli na homogénny prášok a spoločne s múkami podstúpili maceráciu v zmesi etanol-voda (50/50). Stanovila sa vlhkosť výliskov pomocou analyzátora vlhkosti. Antioxidantná aktivita bola stanovená spektrofotometricky pomocou DPPH metódy. Celkový obsah polyfenolov sa určil Folin-Ciocalteuovou metódou, obsah flavonoidov kolorimetrickou reakciou s chloridom hlinitým a celkový obsah antokyánov pH diferenciálnou metódou. Na analýzu fytosterolov sa jednotlivé frakcie výliskov podrobili kyslej hydrolýze, extrakcii lipidov, saponifikácii a následnej extrakcii nezmyditeľného podielu. Finálna identifikácia a kvantifikácia fytosterolov prebehla pomocou plynovej chromatografie s plameňovo-ionizačným detektorom. Výsledky boli spracované štatisticky s cieľom porovnať jednotlivé frakcie z hľadiska obsahu biologicky aktívnych látok a antioxidantného potenciálu.

Výsledky a diskusia

Stanovením antioxidantnej aktivity pomocou DPPH metódy sa zistilo, že najvyššiu aktivitu vykazovali hroznové jadierka ($521 \pm 27 \mu\text{mol TE/g DW}$). Hroznová múka modrej odrody mala antioxidantnú aktivitu približne 1,3-krát nižšiu ako jadierka, s hodnotou $411 \pm 12 \mu\text{mol TE/g DW}$, avšak zároveň bola 1,9-krát vyššia než u hroznovej múky bielych odrôd, ktorá dosahovala antioxidantnú aktivitu $220 \pm 11 \mu\text{mol TE/g DW}$. Najnižšia antioxidantná aktivita v múke bielych odrôd

je pravdepodobne spôsobená nižším obsahom celkových polyfenolov, ktoré významne prispievajú k antioxidačnému potenciálu vzoriek.

Najvyšší celkový obsah polyfenolov bol zaznamenaný v hroznových jadierkach (80 ± 4 mg GAE/g DW), čo potvrdzuje, že práve táto frakcia je najbohatším zdrojom fenolických látok. Hroznová múka modrej odrody André obsahovala 55 ± 2 mg GAE/g DW, zatiaľ čo múka bielych odrôd (Tramín červený a Pálava) vykazovala najnižší obsah (38 ± 3 mg GAE/g DW).

Celkový obsah flavonoidov (TFC) bol stanovený spektrofotometricky ako ekvivalent kvercetínu (mg QE/g DW). Najnižší obsah flavonoidov bol nameraný v hroznových jadierkach ($0,41 \pm 0,01$ mg QE/g DW), zatiaľ čo hroznová múka modrej odrody vykazovala vyšší obsah ($0,95 \pm 0,01$ mg QE/g DW) a múka bielych odrôd dosiahla najvyššiu hodnotu ($1,00 \pm 0,03$ mg QE/g DW). Treba však zohľadniť, že použitá kolorimetrická metóda s chloridom hlinitým nie je univerzálna, reaguje len s flavónmi a flavonolmi, a preto nemusí zachytiť všetky typy flavonoidov prítomných vo výliskoch.

Výsledky stanovenia obsahu antokyánov poukázali na výrazné rozdiely medzi jednotlivými frakciami hroznových výliskov. Hroznová múka modrej odrody vykazovala jednoznačne najvyšší obsah antokyánov, a to 1187 ± 4 mg C3G/100 g DW, čo výrazne prevyšovalo hodnoty namerané v múke bielych odrôd a hroznových jadierkach, kde bol obsah týchto pigmentov minimálny až zanedbateľný. Z tohto dôvodu sa jadierka a biele odrody zvyčajne nepovažujú za významný zdroj antokyánov.

Analýzou pomocou plynovej chromatografie boli vo frakciách hroznových výliskov identifikované štyri fytosteroly: β -sitosterol, stigmasterol, kampesterol a sitostanol. Zo všetkých zlúčenín dominoval β -sitosterol, ktorý sa nachádzal vo všetkých frakciách v najvyšších koncentráciách. Najvyšší obsah bol nameraný v hroznovej múke bielych odrôd (213 ± 22 mg/100 g DW), nasledovala múka modrej odrody (133 ± 4 mg/100 g DW) a najnižší obsah sa zistil v hroznových jadierkach (34 ± 7 mg/100 g DW).

Záver

V rámci tejto práce bola úspešne stanovená antioxidačná aktivita, ako aj celkový obsah polyfenolov a antokyánov. V neposlednom rade sme stanovili obsah najzastúpenejších fytosterolov, β -sitosterolu, kampesterolu, stigmasterolu a sitostanolu vo frakciách hroznových výliskoch. Výsledky poukázali na výrazné rozdiely medzi jednotlivými frakciami, pričom najvyššie hodnoty biologicky aktívnych látok pri skriningových stanoveniach dosahovali jadierka a múka modrej odrody (André), zatiaľ čo múka bielych odrôd (Pálava 30 % a Tramín červený 70 %) vykazovala najnižšie koncentrácie týchto látok, naopak v stanovení fytosterolov obstála múka bielych odrôd s najvyšším obsahom jednotlivých fytosterolov. Výsledky potvrdzujú, že vedľajšie produkty vinárskeho priemyslu sú zdrojom biologicky aktívnych látok s potenciálnym využitím v potravinárskom, farmaceutickom a kozmetickom priemysle.

PodĎakovanie

Táto práca bola realizovaná s finančnou podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-24-0024.

Literatúra

- [1] Antonić, B.; Jančíková, S.; Dordević, D.; Tremlová, B. *Foods* **2020**, *9* (11), 1627.
- [2] Yu, J.; Ahmedna. *International Journal of Food Science and Technology* **2013**, *48* (2), 221–237.
- [3] Wani, T. A.; Majid, D.; Dar, B. N.; Makroo, H. A.; Allai, F. M. *Food Measure* **2023**, *17* (5), 5412–5425.

TUKY V ČOKOLÁDE

Diana Donets, Lucia Minarovičová

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

e-mail: xdonets@stuba.sk

Úvod

Táto práca sa zameriava na tuky obsiahnuté v čokoláde, ich vlastnosti, spracovanie a ich alternatívy využívané v čokoládovom priemysle. V práci sú opísané procesy spracovania kakaových bôbov, pričom dôraz sa kladie na zloženie a správanie kakaového masla, ktoré je kľúčovou zložkou čokolády [1, 2]. Osobitná pozornosť je venovaná polymorfizmu tukov a technologickým procesom ovplyvňujúcim kvalitu finálneho produktu. Vzhľadom na rastúcu cenu kakaového masla a obmedzené zdroje sa čoraz viac využívajú jeho alternatívy, najmä rastlinné tuky upravované frakcionáciou a interesterifikáciou [3].

Experimentálna časť

Experiment bol zameraný na stanovenie základných chemických a textúrnych vlastností štyroch komerčne dostupných čokoládových výrobkov. Hodnotené boli parametre pH, titrovateľná kyslosť, obsah tuku a textúrne vlastnosti (tvrdosť a roztierateľnosť). Meranie pH bolo založené na potenciometrickej metóde s použitím sklenenej elektródy citlivej na koncentráciu vodíkových iónov [4]. Titrácia kyslosti bola vykonaná acidobázickou metódou s roztokom NaOH do koncového bodu pH 8,1 [5]. Obsah tuku bol stanovený Soxhletovou extrakciou pomocou petroléru ako rozpúšťadla [6]. Textúrne vlastnosti boli analyzované na texturometri TA.XT Plus meraním sily potrebnej na deformáciu a roztieranie vzorky [7].

Výsledky a diskusia

Priemerné hodnoty pH sa pohybovali v rozmedzí 5,15 – 5,55, čo zodpovedá mierne kyslému prostrediu typickému pre fermentované kakaové produkty. Najvyšší obsah kyselín bol zaznamenaný pri vzorke horkej čokolády, čo poukazuje na intenzívnejšie fermentačné procesy [8, 9]. Tvrdosť čokolád sa líšila v závislosti od obsahu kakaovej hmoty a prítomnosti mliečnych zložiek; najvyššiu tvrdosť mala vzorka horkej čokolády, zatiaľ čo najnižšiu vzorka polevy, čo súvisí s vyšším podielom rastlinných tukov [7]. Obsah tuku sa pohyboval od 26,7 % do 43,1 %, pričom najvyššie hodnoty vykazovali vzorky tmavých čokolád, čo potvrdzuje zistenia Azlan *et al.* [10].

Záver

Experimentálne výsledky potvrdili, že zloženie a technologické spracovanie majú zásadný vplyv na kvalitu čokoládových výrobkov. Vysoký obsah kakaovej hmoty a správne temperovanie vedú k väčšej tvrdosti a stabilite, zatiaľ čo prídavok rastlinných tukov znižuje pevnosť, ale zlepšuje roztierateľnosť.

Literatúra

- [1] Afoakwa, E. O.; Paterson, A.; Fowler, M. *Trends Food Sci. Technol.* **2007**, *18*(6), 290–298.
- [2] Garti, N.; Widlak, N. R. *Cocoa Butter and Related Compounds*; AOCS Press: Urbana, IL, **2012**; p. 528. ISBN 978-0-9830791-2-5.
- [3] Mokbul, M.; Siow, L. F. Cocoa Butter Alternatives for Food Applications. In *Recent Advances in Edible Fats and Oils Technology*; Lee, Y. Y., Tang, T. K., Phau, E. T., Lai, O. M., Eds.; Springer: Singapore, **2022**; pp. 307–331.
- [4] Endress+Hauser. Potentiometric pH Measurement Principle. [online]; **2023**; dostupné na: <https://www.us.endress.com/en/support-overview/learning-center/pH-principle-animation-potentiometric> (cit. 2025-05-04).
- [5] Pierre, D. Acid–Base Titration. *Undergrad. J. Math. Model.: One + Two* 2018, *10*(1), 8.
- [6] Ratrinia, P. W.; Sitorus, K. H. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* **2022**, *967*(1), 012046.
- [7] Beegum, P. P.; Pandiselvam, R.; Hebbar, K. B. *J. Texture Stud.* **2022**, *53*(6), 870–882.
- [8] Holm, C. S.; Aston, J. W.; Douglas, K. J. *J. Sci. Food Agric.* **1993**, *61*(1), 65–71.
- [9] Jinap, S.; Dimick, P. S.; Hollender, R. *Food Control* **1995**, *6*(2), 105–110.
- [10] Azlan, A.; Khoo, H. E.; Shapie, W. K. W.; Abd Kadir, N. A.; Sultana, S. *Int. J. Food Prop.* **2020**, *23*(1), 1324–1336.

FALŠOVANIE A METÓDY AUTENTIFIKÁCIE MEDU

Sofia Khvostenko, Lucia Minarovičová

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

xkhvostenko@is.stuba.sk

Úvod

Falšovanie potravín predstavuje vážny globálny problém, ktorý sa dotýka kvality, bezpečnosti a dôvery spotrebiteľov. Med, ako jedna z najcennejších prírodných potravín, je obzvlášť náchylný na falšovanie z dôvodu svojej vysokej obchodnej hodnoty, zložitého chemického zloženia a obmedzenej produkcie [1, 4]. Napriek svojej povesti symbolu čistoty a zdravia sa med často stáva predmetom ekonomicky motivovaných podvodov, ktoré zahŕňajú pridávanie cukrových sirupov, miešanie medov rôzneho pôvodu alebo nesprávne deklarovanie botanickej a geografickej proveniencie [2, 8].

Táto problematika presahuje hranice potravinárskej technológie a spája sa s otázkami etiky, legislatívy a udržateľnosti [10]. Falšovanie medu môže viesť k strate jeho biologickej hodnoty a terapeutických účinkov, ako aj k poškodeniu reputácie poctivých výrobcov [3]. Preto sa výskum zameraný na autentifikáciu medu stal kľúčovou súčasťou modernej potravinárskej chémie a kontroly kvality [6].

Med je mimoriadne komplexná biologická matrica, ktorá obsahuje viac než 200 zložiek – cukry, aminokyseliny, enzýmy, organické kyseliny, minerálne látky a polyfenoly [9]. Práve táto rozmanitosť robí jeho autentifikáciu náročnou a zároveň vedecky atraktívnou. Cieľom práce bolo priblížiť problematiku falšovania medu, poukázať na význam spoľahlivých analytických metód a predstaviť možnosti ich aplikácie v laboratórnej praxi [5].

Experimentálna časť

V praktickej časti boli analyzované štyri vzorky medu rôzneho botanickeho pôvodu, s cieľom preveriť vhodnosť vybraných fyzikálno-chemických metód ako nástroja predbežnej autentifikácie. Medzi použité metódy patrilo stanovenie titračnej kyslosti (indikátor obsahu organických kyselín a čerstvosti medu) [7], stanovenie refraktometrickej sušiny (určenie obsahu vody, ktorý ovplyvňuje stabilitu a riziko fermentácie) [8], meranie elektrickej vodivosti (parameter odrážajúci koncentráciu minerálnych látok a schopnosť rozlíšiť medovicový a kvetový med) [9], test s tanínom (jednoduchá skúška, ktorá umožňuje detekovať prídavok cudzorodých sacharidových roztokov) [1].

Tieto postupy boli zvolené ako efektívna kombinácia klasických analytických metód, ktoré sú cenovo dostupné, časovo nenáročné a vhodné na rutinné použitie [2]. Uvedené metódy slúžia ako základný stupeň autentifikácie, pričom ich výsledky môžu byť doplnené inštrumentálnymi technikami (HPLC, FTIR, NMR, DNA-analýza), ak existuje podozrenie na falšovanie [6, 7].

Výsledky a diskusia

Získané údaje potvrdili, že jednotlivé metódy majú potenciál spoľahlivo indikovať kvalitu a pravosť skúmaných vzoriek [8]. Merania poukázali na konzistentnosť fyzikálno-chemických parametrov, čo naznačuje vhodnosť použitých prístupov pre laboratórnu kontrolu. Metódy ako titračná kyslosť a elektrická vodivosť patria medzi základné referenčné ukazovatele originality medu a poskytujú dôležitý rámec pre jeho klasifikáciu podľa pôvodu [4, 9]. Refraktometrická sušina umožňuje rýchle odhadnutie obsahu vody, a tým aj predikciu stability počas skladovania [5]. Test s tanínom predstavuje jednoduchý, ale účinný doplnok pri overovaní čistoty medu [1].

Vedecká diskusia v tejto oblasti sa sústreďuje na kombináciu klasických a moderných analytických prístupov [6]. Zatiaľ čo jednoduché metódy sú vhodné na rýchlu diagnostiku, inštrumentálne analýzy poskytujú presnú identifikáciu falšovacích látok a určujú botanický pôvod na molekulovej úrovni [7]. Spojením týchto prístupov možno vytvoriť viacstupňový systém autentifikácie, ktorý spája rýchlosť, presnosť a ekonomickú efektívnosť [10].

Titračná kyslosť sa pohybovala od 21 do 44 meq/kg (0,0479 – 0,0996 % kyseliny mravčej). Najvyššiu hodnotu vykazoval lesný med, najnižšiu kvetový med. Všetky vzorky sa nachádzali v odporúčanom rozmedzí 8 – 50 meq/kg podľa Codex Alimentarius a odborných zdrojov [2, 4]. Nižšia kyslosť svetlých medov (agátový, lipový) a vyššia u tmavšieho lesného medu potvrdzuje známe trendy [9]. Výsledky svedčia o čerstvosti medov a neprítomnosti fermentácie [5].

Po pridaní tanínového roztoku zostali všetky vzorky číre, bez zákalu či sedimentu, čo naznačuje, že neboli falšované prídavkom cukrov. Výsledky sú v zhode s prácami, ktoré potvrdzujú použiteľnosť tejto metódy na detekciu priemyselnej glukózy [1, 6].

Obsah vody vo vzorkách sa pohyboval medzi 17,25 % a 19,50 %, teda pod hranicou 20 % stanovenej Codex Alimentarius. Najnižšiu vlhkosť mal kvetový med, najvyššiu lesný med. Tieto hodnoty poukazujú na dobrý stupeň vyzretia a stabilitu počas skladovania [5].

Hodnoty elektrickej vodivosti sa pohybovali od 143,30 do 557,60 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pričom obsah popola bol od 0,0019 do 0,24 g/100 g. Najvyššie hodnoty dosiahol lesný med, čo súvisí s vyšším obsahom minerálnych látok a tmavšou farbou [2, 9]. Naopak, agátový med vykazoval najnižšiu vodivosť. Tento parameter sa potvrdil ako vhodný ukazovateľ botanického pôvodu medu [4].

Záver

Autentifikácia medu predstavuje komplexnú a interdisciplinárnu úlohu, ktorá si vyžaduje spojenie poznatkov z oblasti chémie, biológie a potravinárskej technológie [3]. Výsledky naznačujú, že základné fyzikálno-chemické metódy môžu byť účinným nástrojom v systéme kontroly kvality medu a zároveň tvoria spoľahlivý základ pre následné podrobné analýzy [4, 8].

Falšovanie medu nie je len technický problém, ale aj otázka dôvery, etiky a ochrany spotrebiteľa [10]. Výskum v tejto oblasti prispieva k rozvoju transparentného potravinového reťazca a k upevneniu vedeckých základov pre hodnotenie pravosti jedného z najcennejších prírodných produktov [6].

Literatúra

- [1] Fakhlaei, R.; Selamat, J.; Khatib, A.; Razis, A. F. A.; Sukor, R.; Ahmad, S.; Babadi, A. A. *Foods* **2020**, 9(11), 1518.
- [2] Kolaylı, S.; Küçük, M.; Duran, C.; Candan, F.; Dinçer, B. *Food Chem.* **2017**, 105, 305–312.
- [3] Rahman, M. M.; Gan, S. H.; Khalil, M. I. *Frontiers in Pharmacology* **2017**, 8, 469.
- [4] Anklam, E. *Food Chem.* **1998**, 63(4), 549–562.
- [5] El Sohaimy, S. A.; Masry, S. H.; Shehata, M. G. *Ann. Agri. Sci.* **2015**, 60(2), 279–288.
- [6] Afroz, R.; Tanvir, E. M.; Zheng, W.; Little, P. J.; Raheem, M. A.; Hossen, M. S.; Sarker, S. D.; Uddin, S. J.; Kadir, M. F.; Islam, M. N. *Molecules* **2023**, 28, 2199.
- [7] Dar, S. A.; Rather, A. H.; Sheikh, M. A.; Ahmad, S. M.; Rather, S. A. *Food Res. Int.* **2024**, 180, 113318.
- [8] Biswas, N.; Alam, M.; Rahman, M. M. *J. Food Qual.* **2023**, 5541234.
- [9] Pavlova, D.; Panchev, I.; Paunov, M.; Ivanov, I. *Carbohydr. Poly.* **2018**, 193, 243–250.
- [10] Mascarello, G.; Pinto, A.; Tiozzo, B.; Ravarotto, L. *Food Cont.* **2024**, 157, 110191.

Analýza biomarkerů expozice ftalátů a bisfenolů v lidské moči

**Lucie Horejšová, Tomáš Gramblička, Veronika Gomersall, Darina Dvořáková,
Jana Pulkrabová**

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 160 00 Praha 6 - Dejvice, ČR

horejsou@vscht.cz

Úvod

Ftaláty a bisfenoly jsou běžně používaná aditiva v plastových materiálech za účelem úpravy jejich mechanických a fyzikálně-chemických vlastností, zejména zvýšení pružnosti, pevnosti a stability. Jelikož se snadno uvolňují do okolního prostředí, jsou považovány za všudypřítomné environmentální kontaminanty. Člověk je těmto látkám každodenně vystaven prostřednictvím konzumace potravin, do kterých tyto látky migrují z obalových materiálů. V organismu dochází k jejich metabolizaci a vyloučení močí během 24 hodin ve formě glukuronátů a sulfátů. Sledování těchto metabolitů, tzv. biomarkerů, je klíčovým nástrojem v biomonitoringu pro hodnocení lidské expozice těmto látkám [1]. Vzhledem k obavám z jejich potenciálně negativních účinků na lidské zdraví, zejména působení jako endokrinních disruptorů, je jejich použití regulováno a nahrazováno alternativami, mezi která patří například di-isononylcyklohexan-1,2-dikarboxylát (DINCH) nebo strukturní analogy bisfenolu A [2]. Některé studie však naznačují, že i tyto alternativy mohou vykazovat obdobné negativní účinky.

Cíl práce

V rámci této práce byla posouzena vnitřní expozice, tedy množství látek přítomných a biologicky dostupných v organismu, vybraných ftalátů, bisfenolů a alternativního změkčovadla DINCH prostřednictvím biomonitoringu jejich metabolitů v moči. Mezi mateřské sloučeniny ftalátů patřily např. di-iso-butylftalát (DiBP), diethylftalát (DEP) a di(2-ethylhexyl)ftalát (DEHP). Naměřené koncentrace byly následně porovnány s referenčními hodnotami určenými pro hodnocení expozice z biomonitoringových studií [3, 4].

Experimentální část

Mezi sledované látky patřilo 10 bisfenolů, 18 metabolitů ftalátů a 4 metabolity DINCH. Jejich výskyt byl sledován ve vzorcích první ranní moči, které byly opakovaně odebírány od 10 dobrovolníků v průběhu sedmi dnů, a to první, třetí, pátý a sedmý den. Do studie bylo zapojeno osm mužů a dvě ženy ve věku 24-40 let z řad studentů a akademických pracovníků Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. Vzorky moči byly nejprve podrobeny enzymatické hydrolyze inkubací s β -glukuronidázou (37°C, 90 min, pH 6,5 pro ftaláty a 37°C, 12 h, pH 4,9 pro bisfenoly) za účelem uvolnění cílových látek z vázaných forem. Získané enzymatické hydrolyzáty byly dále zpracovány odlišnými postupy. Pro stanovení bisfenolů byly vzorky přečištěny pomocí extrakce na pevnou fázi (SPE) s využitím kolonek se sorbentem typu HLB (hydrophilic-lipophilic balanced). Po promytí SPE kolonek methanolem a deionizovanou vodou byla provedena eluce methanolem. Zpracování vzorku pro stanovení metabolitů ftalátů a DINCH spočívalo jen v naředění

hydrolyzovaného vzorku methanolem (tzv. „dilute and shoot“ metoda) a přímou analýzou [5]. Instrumentální stanovení bylo provedeno pomocí ultra-účinné kapalinové chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií (UHPLC-MS/MS).

Výsledky a diskuze

Ze sledovaných bisfenolů vykazoval nejvyšší četnost výskytu bisfenol S (BPS), který byl detekován ve všech 40 analyzovaných vzorcích, s mediánem koncentrace 1,49 ng/ml. Mezi další kvantifikované bisfenoly patřily bisfenol A (BPA) a bisfenol F (BPF). Tyto látky byly detekovány v méně než polovině vzorků, přičemž jejich koncentrace byly většinou vyšší než u BPS.

Z detekovaných metabolitů ftalátů bylo 11 přítomno téměř ve všech vzorcích. Nejvyšší mediány koncentrací byly zaznamenány pro monoethylftalát (MEP) – 40,8 ng/ml, mono-*n*-butylftalát (MBP) – 23,6 ng/ml a mono-iso-butylftalát (MiBP) – 11,5 ng/ml. Z metabolitů DINCH byla potvrzena přítomnost tří metabolitů.

Pro nejvýznamnější biomarkery, mezi které patří například BPA, BPS, mono(2-ethylhexyl)ftalát (MEHP), mono(4-methyloktyl)ester kyseliny cyklohexan-1,2-dikarboxylové (MINCH), jsou dostupné referenční hodnoty HBM-GV (Human Biomonitoring Guidance Value) [3, 4]. Tyto hodnoty představují hranici, pod níž není expozice spojena se zdravotním rizikem. Při porovnání naměřených koncentrací s těmito hodnotami bylo zjištěno, že k překročení nastalo pouze u BPS, jehož referenční hodnota činí 1 ng/ml, a to u 34 vzorků.

Závěr

Analýza potvrdila expozici ftalátům, bisfenolům a alternativnímu změkčovačů DINCH ve studované populaci. BPS byl nejčastěji detekovaným bisfenolem ve vzorcích moči, pravděpodobně v důsledku jeho rostoucího používání jako náhrady BPA. Proto je zapotřebí dalších biomonitoringových studií, neboť údaje o jeho toxicitě a potenciálních zdravotních rizicích v lidské populaci jsou ve srovnání s experimentálními zvířaty stále omezené.

Literatura

- [1] Dualde, P.; León, N.; Sanchis, Y.; Corpas-Burgos, F.; Fernández, S. F.; Hernández, C. S.; Saez, G.; Pérez-Zafra, E.; Mora-Herranz, A.; Pardo, O.; et al. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18* (17).
- [2] Gerofke, A.; Lange, R.; Vogel, N.; Schmidt, P.; Weber, T.; David, M.; Frederiksen, H.; Baken, K.; Govarts, E.; Gilles, L.; et al. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2024**, *259*, 114378.
- [3] Meslin, M.; Beausoleil, C.; Zeman, F. A.; Antignac, J.-P.; Kolossa-Gehring, M.; Rousselle, C.; Apel, P. *Toxics* **2022**, *10* (5).
- [4] Lange, R.; Apel, P.; Rousselle, C.; Charles, S.; Sissoko, F.; Kolossa-Gehring, M.; Ougier, E. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2021**, *234*, 113722.
- [5] Urbancova, K.; Lankova, D.; Sram, R. J.; Hajslova, J.; Pulkrabova, J. *Environ. Res.* **2019**, *173*, 342-348.

Možnosti využitia produktov včelieho pôvodu v zubných pastách

Lucia Ďurišová, 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.*

luciadurisoval1@gmail.com

Úvod

Zubné pasty majú dlhú a zaujímavú históriu siahajúcu až do starovekého Egypta (3000 – 5000 pred Kr.), kde sa na čistenie zubov používali zmesi z práškových kostí, myrhy a vaječných škrupín. Neskôr Gréci a Rimania pridávali abrazívne látky a príchute na osvieženie dychu. Skutočný prelom však nastal v 19. storočí, keď sa počas priemyselnej revolúcie vyvinula prvá moderná zubná pasta, ktorá sa od roku 1892 začala predávať v praktických tubách. Odvtedy sa receptúry zubných pást neustále zdokonaľujú – pribudli účinné látky, ako je fluorid, a moderné formulácie sú zamerané nielen na prevenciu zubného kazu, ale aj na zlepšenie celkovej ústnej hygieny. V posledných rokoch sa pozornosť výskumu obracia aj k prírodným zložkám, medzi ktoré patrí propolis s preukázanými antimikrobiálnymi a protizápalovými účinkami [1].

Diskusia

Zubné pasty obsahujú rôzne funkčné látky, ktoré zabezpečujú čistenie, ochranu a prevenciu zubného kazu. Medzi základné zložky patria abrazíva, voda, zvlhčovadlá, zahusťovadlá, penidlá, antiseptiká, farbivá, konzervačné a profylaktické látky, ako aj aromatické prísady. Ich funkcie sú prehľadne uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Zloženie zubnej pasty [2]

Zložka	Typické Látky	Hlavná Funkcia
Abrazíva	Uhličitan/fosforečnany, oxidy kremíka	Mechanické čistenie a odstránenie povlaku.
Voda	-	Rozpúšťadlo pre zložky rozpustné vo vode.
Zvlhčovadlá	Sorbitol	Zabraňujú vysychaniu pasty a viažu vodu.

Zahusťovadlá	Celulózy, xantánová guma	Zvyšujú viskozitu a dodávajú pastám konzistenciu.
Penidlá (Tenzidy)	Laurylsulfát sodný (SLS)	Znižujú povrchové napätie a podporujú čistiaci účinok.
Profylaktické látky	Fluoridy (sodný, aminofluorid)	Zvyšujú odolnosť skloviny a zabraňujú kazu.
Aromatické prísady	Silice (mäťová, eukalyptová)	Dodávajú pastám príjemnú chuť a vôňu.
Antiseptické prísady	Chlórečnan draselný, čajovníkový olej	Ničia alebo kontrolujú mikroorganizmy v ústnej dutine.
Konzervačné látky	Benzoan sodný	Chránia pastu pred mikrobiálnou kontamináciou.
Farbivá	Oxid titaničitý, potravinárske farbivá	Dodávajú paste vizuálnu farbu (biela alebo iná).

Zvláštna pozornosť je venovaná propolisu, živicovej látke vyrábanej včelami, ktorú ľudia používajú už viac ako 2000 rokov. Chemicky sa propolis skladá približne z 50 % živice a rastlinného balzamu, 30 % vosku, 10 % éterických olejov a 5 % peľu. Jeho zloženie sa líši v závislosti od klímy, ročného obdobia a miesta zberu. Hlavnými zložkami sú flavonoidy s rôznymi biologickými účinkami. Propolis má preukázané antibakteriálne, antifungálne, antivírusové, antioxidačné a protizápalové vlastnosti a môže prispievať k zdraviu mäkkých tkanív ústnej dutiny. Flavonoidy – hlavná zložka propolisu – inhibujú peroxidáciu lipidov, agregáciu krvných doštičiek a aktivitu enzýmov, ako sú cyklooxygenáza a lipoxigenáza [3].

Záver

Zubné pasty predstavujú komplexnú zmes funkčných a profylaktických látok. Obzvlášť sľubné je využitie propolisu, ktorého flavonoidy mu dodávajú antibakteriálne, protizápalové a antioxidačné vlastnosti. Propolis preto predstavuje efektívnu prírodnú zložku s potenciálom zlepšiť starostlivosť o parodontálne tkanivá a celkovú ústnu hygienu.

Literatúra

- [1] Van Loveren, C. Toothpastes. **2013**, 23, ISBN 978-3-318-02206-3.
- [2] Hojerová, J.; Škultétyová, K. Materiály pre 2. a 3. ročník študijného odboru kozmetika; Slovenské pedagogické nakladateľstvo – Mladé letá: Bratislava, **2007**.
- [3] Morawiec, T.; Dziedzic, A.; Niedzielska, I.; Mertas, A.; Tanasiewicz, M.; Skaba, D.; Kasperski, J. Evid. Based Complement. Altern. Med. **2013**, 704947.

Využitie cícera baranieho na výrobu cestovín

Laura Dvořáková, Viktória Píri, Zlatica Kohajdová

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR.*

lavra.dvorakova@gmail.com

Úvod

Cícer baraní je nutrične hodnotná strukovina s vysokým obsahom bielkovín (18,7-24 %), vlákniny (7,4-12,2 %), vitamínov skupiny B a minerálnych látok, zastúpených najmä železom, horčíkom a fosforom [3]. Vyznačuje sa jemnou orieškovou chuťou a dobrou stráviteľnosťou, čo z neho robí cennú surovinu v racionálnej bezpečkovej výžive [4].

Experimentálna časť

Receptúra cestovín: kompozitné múčne zmesi na báze kukuričnej a ryžovej múky (1:1) obsahujúce rôzny podiel cícerového bielkovinového koncentrátu (10-30 % substitúcia múčnej zmesi), olej, vajcia, guarová guma. Obsah bielkovín v cícerovom bielkovinovom koncentráte bol 45 %. Cestoviny boli pripravené podľa postupu uvedeného autormi [1] pričom na ich prípravu bol použitý laboratórny cestovinový lis (Gmgaströ international, Nemecko). V pripravených produktoch boli sledované ich kvalitatívne (napúchavosť, varivosť, straty varením a absorpcia vody, hydratačný test) a senzorické (farba, vôňa, chuť, lepivosť a celková prijateľnosť) charakteristiky [2].

Výsledky a diskusia

Z literárnych štúdií vyplýva, že inkorporácia cícera do cestovín modifikuje kvalitatívne vlastnosti výrobkov a ovplyvňuje ich akceptáciu spotrebiteľom [7]. Bolo zistené, že prídavok cícerového koncentrátu mal za následok predĺženie doby varenia výrobkov a výrazný nárast schopnosti cestovín absorbovať vodu a napučiavať.

Výsledky hydratačného testu poukázali na to, že cestoviny obsahujúce cícerový bielkovinový koncentrát sa vyznačovali vyššou schopnosťou absorbovať vodu (76,67-89,48) v porovnaní s kontrolnou vzorkou (47,96 %, cestoviny obsahujúce ryžovú a kukuričnú múku).

Okrem toho bolo možné konštatovať, že prídavok koncentrátu mal pozitívny vplyv na vzhľad, farbu a celkovú akceptáciu cestovín.

Záver

V práci sa hodnotil potenciál bielkovinového koncentrátu z cícera baranieho ako suroviny pri výrobe bezpečkových cestovín. Výsledky preukázali, že obohatenie cestovín touto surovinou ovplyvnilo kvalitatívne a senzorické charakteristiky pripravených cestovín.

Cícer ako aj cícerové produkty (múky, bielkovinové koncentráty a izoláty) predstavujú nutrične hodnotné suroviny, ktoré môžu byť použité pri výrobe bezpečkových cestovín so zvýšeným podielom bielkovín.

Literatúra:

- [1] Ribeiro, THS.; Bolanho, BC.; Montanuci, FD.; Ruiz, SP. *Ciência Rural*. **2023**, 48(12), 1-9.
- [2] Chetrariu, A.; Dabija, A. *Agronomy*. **2021**, 11, 2-17.
- [3] Kumar, N.; Hong, S.; Zhu, Y.; Garay, A.; Yang, J.; Henderson, D.; Zhang, X.; Xu, Y.; Li, Y. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2025**, 24(2).
- [4] Kakaei, M.; Rehman, FU.; Fazeli, F. *Cell. Mol. Biomed. Rep.* **2024**, 4(1), 30-42.
- [5] Schettino, R.; Verni, M.; Acin-Albiac, M.; Vincentini, O.; Krona, A.; Knaapila, A.; Cagno, RD.; Gobbetti, M.; Rizzello, CG.; Coda, R. *Antioxidants* **2021**, 10(5):742.
- [6] Suo, X.; Dall'Asta, M.; Giuberti, G.; Minuccani, M.; Wang, Z.; Vittadini, E. *LWT* **2024**, 192.
- [7] Sofi, SA.; Singh, J.; Chhikara, N.; Panghal, A.; Gat, Y. *Food Biosci.* **2020**, 36, 1-8.

Rezidua pesticidů v českých medech

Adriana Lovus, Leoš Uttl, Jana Hajšlová, Petr Mráz, Jingwen Han

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

lovusa@vscht.cz

Úvod

Bezpečnost potravin představuje v současné době klíčové téma vzhledem k rostoucímu používání pesticidů v zemědělství a jejich možnému přenosu do potravinového řetězce [1]. Med, jako významný přírodní produkt s vysokou nutriční a senzoricou hodnotou [2], může být vystaven kontaminaci pesticidy pocházejícími z ošetřených plodin, půdy či vodních zdrojů [3]. Český med je obecně ceněn pro svou kvalitu a autenticitu, a právě proto je důležité pravidelně sledovat jeho chemickou bezpečnost, zejména z hlediska obsahu reziduí pesticidů.

Experimentální část

Bylo analyzováno 70 vzorků medu z různých oblastí České republiky (roky sklizně: 2024, 2025). Rezidua pesticidů byla nejprve extrahována metodou QuEChERS, běžně používanou k izolaci kontaminantů ze složitých potravinových matric [4]. Získané extrakty byly následně analyzovány pomocí ultra-vysokoúčinné kapalinové chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií (UHPLC-MS/MS), která umožňuje citlivou detekci a kvantifikaci reziduí i ve stopových množstvích [5].

Výsledky a diskuse

Analytická metoda UHPLC-MS/MS pro stanovení 417 pesticidů byla nejprve validována v souladu s požadavky dokumentu SANTE/11312/2021v2 [6]. Při validaci byly hodnoceny klíčové parametry, jako výtěžnost, opakovatelnost či limit kvantifikace.

Analýzou bylo zjištěno, že většina medů obsahovala detekovatelná množství reziduí pesticidů, přičemž převládaly fungicidy a insekticidy. Nejčastěji se ve vzorcích vyskytoval acetamiprid, dále také boscalid, azoxystrobin a clopyralid. U několika vzorků byly naměřeny koncentrace vyšší než legislativně stanovený maximální limit reziduí (MLR), i po zohlednění nejistoty měření.

Zjištěné výsledky do značné míry korespondují s informacemi uvedenými v odborné literatuře. Pozorované rozdíly, zejména absence nebo odlišné zastoupení některých analytů, lze přičíst skutečnosti, že přípravky s těmito účinnými látkami již nejsou v České republice povoleny.

Závěr

Výsledky studie poukazují na nutnost pravidelného monitoringu kvality medu a určitá rizika spojená s jeho konzumací. Zároveň potvrzují, že validovaná analytická metoda představuje spolehlivý nástroj pro hodnocení chemické bezpečnosti a dlouhodobý dohled nad výskytem reziduí pesticidů v produktech přírodního původu.

Literatura

- [1] FAO. Pesticides Use and Trade - 1990-2022; *FAOSTAT Analytical Briefs*, Rome, **2024**.
- [2] Nařízení Rady 2001/110/ES ze dne 20. prosince 2001 o medu (v konsolidovaném znění). *Úřední věstník Evropské unie*, **2002**; p 182. [30.10.2025]; Dostupné z: <https://eurlex.europa.eu/eli/dir/2001/110/oj>.
- [3] Bogdanov, S. Contaminants of Bee Products. *Apidologie* **2006**, 37 (1), 1-18.
- [4] Tadeo, J. L. *Analysis of Pesticides in Food and Environmental Samples*; CRC Press, **2019**.
- [5] Sun, Q.; Huang, Y.; Liu, J.; Li, P.; Gou, Y.; Hua, Y. *Microchem. J.* **2025**, 208, 112586.
- [6] Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed Sante 11312/2021 v2, **2024**. [30.10.2025]; Dostupné z: https://food.ec.europa.eu/system/files/2023-11/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2021-11312.pdf.

Benefity propolisu v kozmetike a vývoj kozmetického výrobku s propolisom

Viktória Litviaková, Silvia Martiniaková

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

xlitviakova@stuba.sk

Úvod

Moderný prístup k zdraviu a kráse sa čoraz viac opiera o prírodné zdroje, ktoré ponúkajú nielen účinnosť, ale aj vysokú mieru biologickej kompatibility. Spotrebitelia sa postupne odkláňajú od syntetických látok a preferujú produkty založené na prírodných surovinách s preukázanými biologickými účinkami. Mimoriadne postavenie medzi nimi zaujímajú včelie produkty – najmä propolis, vďaka svojmu jedinečnému zloženiu a širokému spektru biologicky aktívnych účinkov [1]. V súčasnosti sa jeho potenciál využíva nielen v medicíne a farmácii, ale čoraz viac aj v kozmetickom priemysle.

Teoretická časť

V teoretickej časti práce bola uskutočnená literárna rešerš zameraná na pôvod, získavanie a chemické zloženie propolisu ako významnej súčasti včelích produktov. Propolis je komplexná prírodná látka rastlinného pôvodu, ktorú včely spracúvajú na ochranu úľa pred mikroorganizmami. Jeho zloženie je pestré — zahŕňa fenolové zlúčeniny, terpény, alkaloidy, alifatické a dusíkaté látky, minerálne prvky a vitamíny [2], pričom práve fenolické a flavonoidné zložky sú hlavnými nositeľmi biologickej aktivity. Opísané boli aj jeho fyzikálne vlastnosti a biologické účinky, ako antimikrobiálne, protizápalové, antioxidačné a protirakovinové pôsobenie [3]. Tieto vlastnosti robia z propolisu atraktívnu prírodnú surovinu pre kozmetický priemysel. V kozmetike nachádza uplatnenie najmä ako prírodný konzervant, aktívna látka v produktoch určených na regeneráciu pokožky, pri ochrane pred UV žiarením, v ústnej hygiene či v prípravkoch na problematickú pokožku so sklonom k akné.

Experimentálna časť

V experimentálnej časti sme sa zamerali na stanovenie antioxidačnej aktivity propolisu a následný vývoj kozmetického výrobku – ústneho spreja s obsahom propolisu. Antioxidačnú schopnosť sme hodnotili DPPH metódou, založenou na reakcii vzorky s DPPH radikálom a meraní poklesu absorbancie. Porovnávali sme propolisovú tinktúru a olejový extrakt so syntetickými antioxidantmi (α -tokoferol, BHA a BHT), ktoré sa bežne používajú v kozmetike. Z nameraných hodnôt sme vypočítali percentuálnu inhibíciu radikálu a určili, ktorá vzorka vykazuje vyššiu antioxidačnú aktivitu. Na základe výsledkov sme vytvorili ústny sprej s obsahom propolisovej tinktúry. Sprej bol formulovaný ako jednoduchý roztok na báze destilovanej vody a glycerolu, pričom jeho cieľom je pôsobiť antisepticky a podporovať zdravie a ochranu ústnej dutiny.

Výsledky a diskusia

Výsledky preukázali značné rozdiely medzi propolisovou tinktúrou a olejovým extraktom. Tinktúra vykazovala vysokú antioxidačnú aktivitu, ktorá pri koncentrácii 1 mg/ml dosiahla 83,7 % inhibície DPPH radikálu, zatiaľ čo olejový extrakt dosiahol pri najvyššej koncentrácii 2 mg/ml

60,1 %. Syntetické antioxidanty (BHT, BHA, α -tokoferol) mali vyššiu účinnosť len pri nižších koncentráciách, no pri vyšších hodnotách sa im tinktúra vyrovnala. Tinktúra reagovala s DPPH radikálom rýchlo a jej účinnosť zostala stabilná, kým olejový extrakt pôsobil pomalšie, s postupným nárastom inhibície. Pri vývoji ústneho spreja s obsahom propolisu sme optimalizovali receptúru tak, aby finálny produkt obsahoval približne 6 % naturálneho propolisu a 20–25 % etanolu pre zabezpečenie antiseptických a konzervačných vlastností.

Záver

Získané výsledky potvrdili, že propolis vykazuje výrazné antioxidačné vlastnosti a predstavuje hodnotnú prírodnú zložku s účinkami porovnateľnými so syntetickými antioxidantmi. Navrhnutý kozmetický výrobok – antiseptický sprej na ústnu dutinu – prakticky aplikuje tieto poznatky a potvrdzuje vhodnosť propolisu ako funkčnej zložky v kozmetických formuláciách. Do budúcnosti by bolo vhodné doplniť hodnotenie antioxidačného potenciálu propolisového extraktu o ďalšie in vitro metódy, aby sa komplexnejšie posúdila jeho účinnosť a stabilita v rôznych typoch výrobkov.

Podakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0141/23.

Literatúra

- [1] Martinello, M.; Mutinelli, F. Antioxidants **2021**, 10(1), 71.
- [2] Hossain, R.; Quispe, C.; Khan, R. A.; Saikat, A. S. M.; Ray, P.; Ongalbek, D.; Yeskaliyeva, B.; Jain, D.; Smeriglio, A.; Trombetta, D.; et al. Chin. Med., **2022**, 17 (1), 100.
- [3] Boke Sarikahya, N.; Varol, E.; Sumer Okkali, G.; Yucel, B.; Margaoan, R.; Nalbantsoy, A. Antioxidants, **2022**, 11 (10), 2075.

Využitie včelej kašičky pri ochrane kože

Natália Kováčová, Silvia Martiniaková

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

xkovacovan@stuba.sk

Úvod

Materská kašička, prírodný produkt včiel medonosných, predstavuje jedinečný biologicky aktívny komplex s vysokým potenciálom využitia v kozmetickom priemysle. Jej antioxidačné, protizápalové, regeneračné a hydratačné vlastnosti z nej robia perspektívnu prírodnú zložku v produktoch na ochranu pokožky [1,2]. Cieľom tejto práce bolo zhodnotiť jej účinnosť z hľadiska antioxidačnej aktivity a možnosti jej aplikácie pri ochrane kože.

Teoretická časť

Materská kašička je komplexná sekrécia produkovaná mladými robotnicami, ktorá obsahuje vodu, bielkoviny, sacharidy, lipidy, vitamíny a množstvo biologicky aktívnych látok vrátane 10-hydroxy-2-decénovej kyseliny, peptidov a fenolových zlúčenín [1,5]. Tieto komponenty prispievajú k jej širokému spektru biologických účinkov – od antimikrobiálneho a protizápalového až po antioxidačné pôsobenie [1,3]. Významnú úlohu pri účinku materskej kašičky na pokožku zohráva jej schopnosť eliminovať reaktívne formy kyslíka, čím chráni bunky pred oxidačným stresom [2]. Okrem toho podporuje syntézu kolagénu, urýchľuje regeneráciu tkanív a zlepšuje hydratáciu pokožky [1,4]. Z hľadiska kozmetického využitia sa používa najmä vo forme lyofilizovaného prášku, ktorý zabezpečuje jej stabilitu a zachovanie účinných látok [6]. Vďaka týmto vlastnostiam sa materská kašička stala atraktívnou surovinou pre vývoj prírodných kozmetických prípravkov určených na spomalenie starnutia a obnovu vitality pleti.

Experimentálna časť

Experimentálna časť bola zameraná na stanovenie antioxidačnej aktivity spektrofotometricky pomocou 1,1-difenyl-2-pikrylhydrazylu, teda DPPH metódy [7]. Vzorky materskej kašičky, medu s prídavkom materskej kašičky, kvetového medu a syntetických antioxidantov (α -tokoferol, BHA, BHT) boli pripravené v rôznych koncentráciách a porovnané z hľadiska ich schopnosti inhibovať DPPH radikál. Taktiež sme analyzovali správanie aktívnych zložiek vzoriek v čase pomocou stanovenia ich kinetických profilov.

Výsledky a diskusia

Výsledky meraní potvrdili, že všetky skúmané vzorky vykazovali antioxidačnú aktivitu závislú od koncentrácie. Najvyššiu účinnosť preukázala lyofilizovaná materská kašička v prvých 10. minútach

merania. Med s prídavkom materskej kašičky vykazoval o niečo nižšiu antioxidačnú aktivitu ako vzorka lyofilizovanej materskej kašičky, no vyššiu ako samotný kvetový med. Tieto výsledky poukazujú na potenciál materskej kašičky ako doplnkového prírodného antioxidantu vhodného pre kozmetické formulácie zamerané na ochranu pred oxidačným stresom a spomalenie procesov starnutia pokožky.

Záver

Na základe uskutočnených experimentov možno konštatovať, že materská kašička predstavuje sľubný prírodný zdroj antioxidantov pre kozmetický priemysel. Jej antioxidačná aktivita nie je síce tak vysoká ako aktivita rutinne používaných syntetických antioxidantov, no jej využitie môže byť práve v čiastočnom nahradení syntetických zložiek v kozmetických prípravkoch, čo je v súčasnosti atraktívnym predmetom výskumu v oblasti kozmetológie a dermatológie.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla s podporou grantu Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, výskumu, vývoja a mládeže Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied (VEGA) č. 1/0141/23.

Literatúra

- [1] Kumar, A.; Singh, P.; Rao, S.; et al. *Heliyon* **2024**, *10*, e21396.
- [2] Botezan, A.; Popa, M.; Ionescu, C.; et al. *Antioxidants* **2023**, *12*, 456.
- [3] Collazo, N.; Martínez, E.; Pérez, J.; et al. *Nutrients* **2021**, *13*, 3052.
- [4] Koya-Miyata, S.; Okamoto, I.; Ushio, S.; Iwaki, K.; Ikeda, M.; Kurimoto, M. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2004**, *68* (1), 138–145.
- [5] Kurek-Górecka, A.; Rzepecka-Stojko, A.; Stojko, J.; Górecki, M.; Sobczak, A.; Stojko, R. *Antioxidants* **2020**, *9* (10), 941.
- [6] Balkanska, R.; Kashamov, A. *Bulg. J. Agric. Sci.* **2011**, *17* (6), 733–738.
- [7] Brand-Williams, W.; Cuvelier, M. E.; Berset, C. *LWT–Food Sci. Technol.* **1995**, *28* (1), 25–30.

Potravinárska technológia, Biochémia a
Biotechnológia - doktorandi

Vplyv rozdielneho prídavku tuku a soli na textúrne vlastnosti paštéty z rodinnej farmy

Ervín Ďurka, Zlatica Kohajdová, Michaela Lauková, Ladislav Staruch
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37
Bratislava, Slovensko

ervin.durka@stuba.sk

Úvod

Paštéty sú obľúbeným mäsovým produktom, vyznačujúcim sa jemnou konzistenciou a výraznou chuťou. Pri ich výrobe sa použité suroviny mechanicky spracovávajú, čím vzniká emulzia zodpovedná za ich charakteristické textúrne vlastnosti. Dané výrobky zvyčajne obsahujú vyšší podiel tuku (30-40 %), ktorý je kľúčový pri vytváraní ich požadovanej štruktúry [5]. Textúra zahŕňa všetky mechanické, geometrické a ostatné vlastnosti potravín, ktoré človek vníma počas ich spracovania v ústach – od žuvania až po prehĺtnutie. Tieto vlastnosti sú zaznamenávané zmyslami prostredníctvom rôznych častí ústnej dutiny a hltana, ako sú zuby, jazyk, podnebie (tvrdé aj mäkké) a hrdlo [1]. Na objektívne hodnotenie textúrnych charakteristík potravín sa používajú inštrumentálne metódy, pričom pri hodnotení mäsových výrobkov sa často používa tzv. analýza textúrneho profilu (TPA), ktorá simuluje podmienky, akým je potravina vystavená v ústach (mechanické pôsobenie ľudskej sánky pri žuvaní potraviny) [7].

Experimentálna časť

Základ receptúr paštét tvorili surová pečeň, varené chudé svalové tkanivo a varené tukové tkanivo, ku ktorým sa pridala surová cibuľa, mäsový vývar, koreniny a kuchynská soľ. Najprv prebehlo mletie (rezná doska 5 mm), na ktoré nadväzovala 4-minútová intenzívna homogenizácia pomocou tyčového mixéra MasterChef (model PEPC919102873 / JK1195-2, 200 W, 50 Hz) s cieľom vytvoriť jemnú, tepelne stabilnú emulziu. Následne boli výrobky naplnené do sklenených obalov (objem 200 cm³), uzavreté a tepelne ošetrené (121 °C, 60 minút). Jednotlivé varianty sa líšili cieľovou redukciou tuku (-10 % alebo -15 %) dosiahnutou zmenou pomeru chudého a tukového tkaniva a dvoma úrovňami nasolenia (2,0 % a 1,8 % NaCl):

- A. Originálna receptúra (kontrolná vzorka)
- B. Vzorka s 10 % znížením tuku a 2 % NaCl
- C. Vzorka s 10 % znížením tuku a 1,8 % NaCl
- D. Vzorka s 15 % znížením tuku a 2 % NaCl
- E. Vzorka s 15 % znížením tuku a 1,8 % NaCl

Na stanovenie textúrneho profilu vzoriek bol použitý texturometer TA.XT PLUS a software Texture exponent 32 (Stable Micro Systems, UK) [3]. Pri analýze sa vzorka dvakrát stlačila pomocou plochej sondy. Počas testovania sa zaznamenávali údaje o deformácii, napätí a sile potrebnej na jej stlačenie, pričom vzorka sa stlačala na polovicu svojej pôvodnej výšky. Pri meraní boli paštéty umiestnené v Petriho miskách s výškou 1,45 cm a boli vytemperované na teplotu 22 °C. Použitým nástavcom bola valcová sonda s priemerom 10 mm, pričom analýza bola vykonaná dvojitém stlačením vzorky. Prístroj bol nastavený nasledovne: deformácia (strain) 40 %, čas (time) 5 s, spúšťacia sila (trigger force) 5 g a rýchlosť testu (test speed) 5 mm/s.

Stanovené textúrne charakteristiky: tvrdosť (hardness), pružnosť (springiness), súdržnosť (cohesiveness), gumovitosť (gumminess), priľnavosť (adhesiveness) a odolnosť (resilience) [2].

Výsledky a diskusia

Výsledky TPA ukázali, že pre atribúty pružnosť a odolnosť neboli nájdené štatisticky významné rozdiely ($p = 0,05$) medzi vzorkami obsahujúcimi rôzny podiel tuku a soli a kontrolnou vzorkou. Naopak, zníženie obsahu tuku v produktoch (vzorky B až E) malo za následok výrazné zvýšenie priľnavosti a výrobky s vyšším obsahom soli sa vyznačovali nižšou priľnavosťou (vzorky C a E). Ďalej bolo zistené, že najvyššiu hodnotu súdržnosti mala kontrolná vzorka, čo naznačuje oslabenie emulznej štruktúry so znižujúcim sa množstvom tuku. Z výsledkov tiež vyplynulo, že vyšší obsah tuku vo vzorkách viedol k mäkkejšej textúre, zatiaľ čo vyšší podiel bielkovín podporoval pevnejšiu štruktúru výrobkov. Výrobky obsahujúce nižší podiel soli (1,8 %) sa vyznačovali výrazne nižšou tvrdosťou, čo je možné vysvetliť obmedzenou extrakciou a funkčnosťou myofibrilárnych bielkovín [5].

Záver

Tuk a soľ predstavujú dôležité receptúrne zložky paštét. Z výsledkov práce je možné konštatovať, že redukcia obsahu tuku v paštétach má výrazný vplyv na niektoré textúrne charakteristiky výrobkov: tvrdosť, priľnavosť, súdržnosť a gumovitosť. Kontrolná vzorka vykazovala spomedzi všetkých formulácií najnižšiu priľnavosť a zároveň najvyššiu súdržnosť, čo v praxi znamená pevnú, koherentnú štruktúru, ktorá sa rovnomerne rozotiera. U tejto vzorky bola zároveň zistená najnižšia hodnota parametra tvrdosť (t. j. najvyššia mäkkosť). Z odbornej literatúry vyplýva, že mäsové paštéty charakterizované nízkymi hodnotami tvrdosti sa vyznačujú dobrou rozotierateľnosťou [6].

Literatúra

- [1] Funami, T.; Nakauma, M. Food Hydrocoll. 2022, 124, 107253. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107253>.
- [2] Kohyama, K. Food Texture—Sensory Evaluation and Instrumental Measurement. In Textural Characteristics of World Foods; Nishinari, K., Ed.; Wiley: Hoboken, NJ, 2020; pp 1–13. <https://doi.org/10.1002/9781119430902.ch1>.
- [3] Lazárková, Z.; Kratochvílová, A.; Salek, R. N.; Polášek, Z.; Šiška, L.; Pětová, M.; Buňka, F. Foods 2023, 12, 2423. <https://doi.org/10.3390/foods12122423>.
- [4] McClements, D. J. Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2004; p 632. <https://doi.org/10.1201/9781420039436>.
- [5] Pipek, P. Technologie masa 2; VŠCHT Praha: Praha, 1994; p 212.
- [6] Sănduleac, E. T.; Gutt, G.; Iordache, A. I.; Stroe, S. G. Food and Environment Safety 2015, 14 (3), 282–292.
- [7] Wright, A. J.; Scanlon, M. G.; Hartel, R. W. J. Food Sci. 2001, 66 (8), 1056–1071. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2001.tb16082.x>.

Amaranth as a raw material for the production of beverages

Viktória Piri, Zlatica Kohajdová

Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Institute of Food Science and Nutrition, Department of Food Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR.

viktor.piri@stuba.sk

Introduction

A more sustainable and healthier diet, based mainly on plant-based products, is becoming increasingly popular. Plant-based milk alternatives represent a suitable option for supplementing valuable nutrients and bioactive compounds with beneficial health effects. Their growing popularity is also influenced by factors such as milk protein allergy, lactose intolerance, and consumers environmental awareness [1]. Among the appropriate raw materials for their production is amaranth, which stands out for its high content of quality proteins and balanced amino acid composition (valine, leucine, lysine, proline, threonine) [2].

Discussion

Amaranth belongs to the family *Amaranthaceae*. The most important species cultivated for human consumption are *Amaranthus cruentus*, *Amaranthus caudatus*, and *Amaranthus hypochondriacus* [3]. In recent years, it has attracted the attention of researchers due to its excellent nutritional profile [4]. Its seeds contain 12.5-15.5% protein (65 % albumins, 17 % globulins, 11 % prolamins and 7 % glutelins), 73.7-77.0% carbohydrates, 8-16% fiber, 7.1-8.0% lipids (from which more than 70 % are unsaturated fatty acids, predominantly linoleic, oleic and linolenic acid which comprise approximately 62 %, 20 % and 1 % of all unsaturated fatty acids respectively), and 3-3.5% minerals (predominantly magnesium, calcium, phosphorus and iron) [3, 4, 5, 6]. Amaranth also has a low glycemic index, ranging from 34 to 40 [7]. Previously, amaranth was usefully applied for preparing various gluten-free beverages, to which it adds nutritional value [8, 9, 10].

Such plant-based sources like amaranth are used to prepare beverages through various technological processes. Initially, the raw material is pretreated by soaking and then proceeds through two main pathways – wet milling or germination. Water is then added, followed by heat treatment and homogenization, resulting in a mash-like mixture. Further processing includes enzymatic hydrolysis (predominantly by amylase), filtration, and centrifugation to separate insoluble components. After pasteurization, a non-fermented beverage is obtained. This product can be further treated by fermentation with selected microorganisms (*Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Bifidobacterium*). The fermentation process makes it possible to obtain plant-based milk alternatives with favourable nutritional (higher protein quality, lower antinutritional factors) and organoleptic properties without the need of additives [11, 12].

Recently, Cruz-Casas *et al.* [13] and Bolívar-Monsalve *et al.* [14] investigated fermented beverages derived from amaranth. These authors found that amaranth fermentation led to a increased antioxidant activity reduced saponin content, improved sensory attributes and enhanced rheological properties of the final product.

Conclusion

Amaranth represents a valuable raw material for the production of plant-based milk alternatives with high nutritional value. Thanks to its balanced amino acid profile, low glycemic index, and absence of gluten, it is suitable for a wide range of consumers, including those with food intolerances and allergies. Moreover, fermented amaranth beverages offer the potential for natural enrichment with beneficial microorganisms (lactic acid bacteria) without the need of additional additives or flavouring agents. Available studies indicate that amaranth has significant potential in the development of innovative plant-based beverages that meet modern consumer demands for a healthy, sustainable, and nutritionally rich diet.

Acknowledgment

This study was supported by the Slovak University of Technology under the Grant Scheme for Supporting Young Researchers No. 1603.

References

- [1] Suárez, E. S.; Rabesona, H.; Ménard, O.; Jardin, J.; Anton, M.; Anón, M. C. *Food Res. Int.* **2024**, 187, 114416.
- [2] Manassero, C. A.; Anon, M. C.; Speroni, F. *Plant Foods Hum. Nutr.* **2020**, 75, 599-607.
- [3] Meza, S. L. R.; Ramos, A. H.; Cañizares, L.; Raphaelli, Ch. O.; Peres, B.B.; Gaisos, C. A.; Egea, I.; Estrada, Y.; Flores, F. B.; Oliveira, M. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2022**, 58(3), 1564-1574.
- [4] Baraniak, J.; Kania-Dobrowolska, M. *Foods*. **2022**, 11(4).
- [5] Singh, N.; Singh, P.; Hevkani, K.; Viridi, A. S. *Flour and Breads and their Fortification in Health and Disease Prevention*. ISBN 978-0-12-814639-2, **2019**
- [6] Chmelík, Z.; Šnejdrlová, M.; Vrablík M. *Nutr. Res.* **2019**, 72, 36-45.
- [7] Thakur, P.; Kumar, K.; Dhaliwal, H.S. *Food Biosci.* **2021**, 42(24), 101170.
- [8] Zhu, F. *Food Res. Int.* **2023**, 164, 112405.
- [9] Shunekeyeva, A. A.; Alimardanova, M.; Albertovich, M. A. *Am. J. Vet. Res.* **2021**, 16(2), 136-143.
- [10] A.; Kruger, J.; Taylor, J. R. N.; Duodu, K. G. *Int. J. Food Sci. Tech.* **2019**, 54(3), 798-809.
- [11] Li, H.; Zhu, F.; Li, G. *Comp. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2025**, 24, e70081.
- [12] Sethi, S.; Tyagi, S. K.; Anurag, R. K. *J. Food Sci. Technol.* **2016**, 53(9), 3408-3423.
- [13] Cruz-Casas, D. E.; Aguilar, C. N.; Ascacio-Valdés, J. A.; Rodríguez Herrera, R.; Chávez-González, M. L.; Flores-Gallegos, A. C. *Heliyon*. **2023**, 9(2), e13491.
- [14] Bolívar-Monsalve, J.; Ceballos-González, C.; Ramírez-Toro, C.; Bolívar, G.A. *J. Food Process. Preserv.* **2018**, 42(2), e13495.

RASTLINNÉ KMEŇOVÉ BUNKY ODVODENÉ Z KALUSOVÝCH BUNIEK HYBRIDNEJ LEVANDULE (*LAVANDULA X INTERMEDIA*)

Lea Veničáková¹, Marcela Gubišová², Ján Kraic^{1,2}, Šarlota Kaňuková^{1,2}

1 Oddelenie biotechnológií, ÚBB, FPV UCM, Nám. J. Herdu 2, 917 01 Trnava,

2 Výskumný ústav rastlinnej výroby, NPPC, Bratislavská 122, 921 68 Piešťany

venicakova1@ucm.sk

Úvod

Levandula je známa najmä vďaka esenciálnym olejom, ktoré obsahujú sekundárne metabolity (linalool, linalyl acetát a 1,8-cineol) [1]. Tieto zlúčeniny majú antimikrobiálne účinky proti širokému spektru baktérií [2,3] a v rastline plnia ochrannú funkciu ako antivirotiká, antimykotiká, insekticidy a antibakteriálne látky [4]. Produkcia sekundárnych metabolitov v prírode však závisí od mnohých vonkajších faktorov, čo obmedzuje ich stabilnú biosyntézu. Preto sa v biotechnológii rastlín využívajú *in vitro* kultúry, ktoré umožňujú kontrolovanú produkciu týchto látok. Jednou z najčastejších foriem *in vitro* kultúr je kalusová kultúra, vznikajúca indukciou delenia rastlinných buniek v dôsledku mechanického poškodenia a následného pôsobenia rastových regulátorov. Kalus pozostáva z nediferencovaných kmeňových buniek [5]. Kmeňové bunky (SC) nepodliehajú starnutiu a obsahujú minerály, vitamíny, esenciálne mastné kyseliny a ochranné bioaktívne zlúčeniny [6]. Cieľom práce bolo založenie kalusových kultúr *in vitro* z koreňových, stonkových a listových explantátov z hybridnej levandule (*Lavandula x intermedia* Emeric ex Loisel.), odrôd Budrovka a Grosso, s použitím rôznych kombinácií a koncentrácií auxínov a cytokinínov a histologické pozorovanie rastlinných kmeňových buniek prítomných v kalusoch.

Experimentálna časť

Listové, stonkové a koreňové segmenty hybridnej levandule (*Lavandula × intermedia*), odrôd Budrovka a Grosso, boli asepticky odoberaté a prenesené na MS médium [7] doplnené agarom a rôznymi kombináciami rastových regulátorov. Pri odrôde Budrovka sa aplikovali IAA, 2,4-D, BAP, KIN a GA₃, zatiaľ čo pri odrôde Grosso aj 2iP. Kombinácie a koncentrácie regulátorov vychádzali z literárnych údajov alebo boli navrhnuté experimentálne. Kultivácia prebiehala v tme pri teplote 23 ± 2 °C počas 12 týždňov. Pasážovanie kalusov sa uskutočnilo po 4 a 8 týždňoch. Vplyv jednotlivých rastových regulátorov a ich kombinácií na indukciu a rast kalusu sa hodnotil po 4, 8 a 12 týždňoch. Sledovanými parametrami boli veľkosť, štruktúra a farba kalusu, tvorba koreňov a výhonkov a percento indukcie kalusu. Kalusy z rôznych explantátov boli následne analyzované svetelným mikroskopom Leica DM600B s príslušným softvérom na stanovenie obsahu a pomeru rastlinných kmeňových buniek (SC) a dediferencovaných buniek (DDC). Vakuoly životaschopných buniek sa vizualizovali pomocou 0,01 % (w/v) farbiva Neutral Red [8].

Výsledky a diskusia

Maximálna frekvencia indukcie kalusu (100 %) bola dosiahnutá pri rôznych kombináciách a koncentráciách rastových regulátorov, najmä pri koreňových a stonkových explantátoch. Kalusy vzniknuté za týchto podmienok vykazovali počas kultivácie postupný nárast biomasy, sprevádzaný zmenou štruktúry z kompaktného na rozpadavý typ. Farba sa odlišovala v závislosti od použitého

rastlinného explantátu, pričom prevažovala krémová a biela farba. Intenzívnu tvorbu kalusu pri oboch odrodách vykazovali stonkové a koreňové explantáty, už po prvom mesiaci kultivácie, zatiaľ čo listové explantáty boli menej efektívne (z dôvodu nekrotizácie). V našom prípade medzi najúčinnšie kombinácie rastových regulátorov pri odrode Budrovka patrili 2 mg/L 2,4-D a 2 mg/L IAA + 1 mg/L BAP a pri odrode Grosso 2 mg/L IAA + 2 mg/L KIN a 2 mg/L IAA + 1 mg/L KIN.

Kalusy indukované z rôznych typov explantátov boli analyzované histologicky s cieľom určiť pomer rastlinných kmeňových buniek (SC) a dediferencovaných buniek (DDC). Po zafarbení farbivom Neutral Red sa pri SC pozorovala prítomnosť vyššieho množstva malých sférických vakuol, zatiaľ čo DDC obsahovali spravidla len jednu veľkú vakuolu [9]. Kmeňové bunky boli prítomné vo všetkých analyzovaných kalusoch, pričom ich podiel bol najvyšší v pletivách s intenzívnym nárastom. Kalusy odvodené z listových explantátov obsahovali najvyšší podiel SC, zatiaľ čo kalusy získané z koreňových a stonkových explantátov vykazovali vyšší obsah DDC. Porovnanie kalusov rôznej farby a štruktúry ukázalo, že biele kompaktné kalusy obsahovali vyšší podiel DDC, zatiaľ čo krémové a rozpadavé pletivá vykazovali len nízke množstvo týchto buniek.

Záver

Výsledky práce ukázali, že indukcia a morfológia kalusového pletiva hybridnej levandule záviseli od typu explantátu, odrody a kombinácie rastových regulátorov. Najvyššia frekvencia tvorby kalusu bola dosiahnutá pri koreňových a stonkových explantátoch. Odroda Budrovka vykazovala najlepšie výsledky pri použití IAA/2,4-D (2 mg/L) a KIN/BAP (1 mg/L), ale aj v prípade použitia kyseliny giberelovej. Pri odrode Grosso bola tvorba kalusu najefektívnejšia pri použití IAA/2,4-D (1 a 2 mg/L) a KIN/BAP/2iP (0,5 mg/L). Najvyššie zastúpenie kmeňových buniek bolo pozorované v prípade kalusov krémovej farby a rozpadavej štruktúry.

PodĎakovanie

Práca vznikla s podporou NPPC - Výskumného ústavu rastlinnej výroby v Piešťanoch a Fondu na podporu výskumu Univerzity sv. Cyrila a Metoda v Trnave (Projekt FPPV-03-2025, v rámci Plánu obnovy a odolnosti pre Slovensko, č. 09103-03-V05-00004).

Literatúra

- [1] Blažeković, B.; Yang, W.; Wang, Y.; Li, C.; Kindl, M.; Pepeljnjak, S.; Vladimir-Knežević, S. *Ind. Crops Prod.* **2018**, 123, 173-182.
- [2] Marchidan, I. G.; Geicu-Cristea, M.; Popa, E.; Butnariu, G.; Babeanu, E. *Sci. Bull. Ser. F Biotechnol.* **2023**, 27, 81-96.
- [3] Gismondi, A.; Marco, G. D.; Redi, E. L.; Ferrucci, L.; Cantonetti, M.; Canini, A. J. *Herb. Med.* **2021**, 26, 1-6.
- [4] Bakkali, F.; Averbeck, S.; Idaomar, M. *Food Chem. Toxicol.* **2008**, 46, 446-475.
- [5] Moruš, M.; Baran, M.; Rost-Roszkowska, M.; Skotnicka-Graca, U. *Acta Pol. Pharm. – Drug Res.* **2014**, 71, 701-707.
- [6] Pavlovic, M.; Radotic, K., *Anim. Plant Stem Cells: Concepts, Propagation Eng.* Springer Int. Publ.: Switzerland, **2017**
- [8] Dubrovsky, J. G.; Guttenberger, M.; Saralegui, A.; Napsucialy-Mendivil, S.; Voigt, B.; Baluška, F.; Menzel, D. *Ann. Bot.* **2006**, 97, 1127-1138.
- [9] Kaňuková, Š.; Lenkavská, K.; Gubišová, M.; Kraic, J. *Sci. Rep.* **2024**, 14, 1-14.

Mechanizmy fotodynamickej inaktívácie a ich odraz v proteomických zmenách pri infekcii *Rickettsia conorii*

Yevheniy-Yuliy Yevhenovych Peresh^{1,3}, Fernando Zúñiga Navarrete¹,
Mária Kováčová², Zdenko Špitalský², Andrej Štubňa¹, Mário Janík¹,
Ľudovít Škultéty¹, Eva Špitalská¹

¹*Virologický ústav, Biomedicínske centrum, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9,
845 05 Bratislava, Slovensko*

²*Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9,
845 41 Bratislava, Slovensko*

³*Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského
v Bratislave, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovensko*

peresh2@uniba.sk

Úvod

Rickettsiae (Alphaproteobacteria; *Rickettsiales*, *Rickettsiaceae*) predstavujú malé (0,3–0,5 × 0,8–2,0 μm) gramnegatívne, obligátne intracelulárne baktérie, ktoré infikujú cieľové endotelové bunky a množia sa v cytoplazme eukaryotických hostiteľských buniek [1]. Ich prirodzenými prenášačmi sú článkonožce, najmä kliešte, blechy, vši a roztoče. Infekcie vyvolané týmito patogénmi, označované ako rickettsiázy, patria medzi najstaršie známe ochorenia prenášané kliešťami a môžu mať klinicky prejavovať širokým spektrom - od miernych až po život ohrozujúce formy [2].

Uhlíkové kvantové bodky (CQD) predstavujú novú triedu fluorescenčných nanomateriálov. Počas fotodynamickej terapie (PDT) dochádza k tvorbe fotoindukovanej excitačnej energia, ktorá zohráva dôležitú úlohu v baktericídnom procese [3]. PDT v prítomnosti CQD vykazuje vysokú antimikrobiálnu účinnosť. Po absorpcii svetla CQD generujú superoxidové anióny, čo vedie k selektívnej deštrukcii bakteriálnych buniek, zatiaľ čo bunky cicavcov zostávajú nepoškodené. Testy cytotoxicity potvrdzujú, že CQD sú biologicky a hemokompatibilné v širokom terapeutickom rozmedzí. Okrem terapeutického potenciálu môžu CQD slúžiť aj ako profylaktická a doplnková alternatíva ku konvenčným antibiotikám [4]. PDT sa uplatňuje aj v diagnostike a liečbe onkologických ochorení v kombinácii s genomickými a proteomickými prístupmi [5].

Experimentálna časť

Na štúdium bola použitá bunková línia Vero, fibroblasty z obličiek mačička zeleného (*Cercopithecus aethiops*) v Dulbeccovom modifikovanom Eaglovom médiu (DMEM), ktoré obsahovalo 10 % FBS (fetálne bovinné sérum) s prídavkom antibiotík. Samotný experiment sa realizoval v 12-jamkových kultivačných platničkách s opakovaním pre štatistickú validáciu výsledkov. Bunky boli infikované baktériami *R. conorii* kmeň *caspia* a inkubované pri 34 °C. Použilo sa inokulum 2,5 × 10⁴. Po 24-hodinovej inkubácii bola aplikovaná fotodynamická inaktívacia (PDI). Ako fotosenzibilizátor (PS) boli použité CA-CQDs v koncentrácii 0,08 mg/ml a zdrojom svetla bolo modré svetlo s vlnovou dĺžkou 470 nm. Po ožiarení sa PS odstránil a bolo pridané čerstvé DMEM 3 % FBS. Po 24 hodinovej inkubácii sa PDI opakovala. Alternatívou experimentu bolo použitie tzv. „pretreatment“, t. j. pred infekciou sa Vero buniek bunky ožiarili 5 minút modrým svetlom. Infikované bunky bez aplikácie PDI slúžili ako kontrola. Následne bola izolovaná DNA a RNA z testovaných vzoriek pomocou AllPrep DNA/RNA Kit (Qiagen, Nemecko) podľa inštrukcií výrobcu. Izolovaná RNA bola reverzne

transkribovaná na cDNA. Kvantifikácia sa uskutočnila pomocou qPCR, amplifikovaním fragmentu génu ompB pomocou SuperHot Master Mix (2x) (Bioron, Nemecko), ktorou sa stanovil počet životaschopných baktérií *R. conorii* použitím štandardov obsahujúcich $3 \times 10^0 - 3 \times 10^6$ cieľových kópií kópií cDNA. Účinnosť PDT bola štatisticky vyhodnotená. Efektivita PDI sa vypočítala ako percento redukcie baktérií podľa vzorca: $R (\%) = [(a - b)/a] \times 100$, kde a predstavuje počet kópií DNA rickettsií v kontrolných vzorkách a b počet kópií DNA rickettsií v inaktivovaných vzorkách [6]. Na určenie rozdielu počtu životaschopných bakteriálnych buniek v kontrolných a ožiarených vzorkách sa použil Mann-Whitneyho U test. Výsledok sa považoval za štatisticky signifikantný, ak hodnota $p < 0,05$. Časť vzoriek určených na proteomickú analýzu sa uchovávala pri -80°C . Na precipitáciu proteínov sa použil chloroform a metanol, na kvantifikáciu Bradfordova metóda. Proteíny sa analyzovali elektroforeticky pomocou SDS-PAGE (Sodium Dodecyl Sulfate Polyacrylamide Gel Electrophoresis), vzorky sa upravili ZipTippingom a následne sa použila MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization) analýza na porovnanie úrovne expresie proteínov ovplyvnených PDI.

Výsledky a diskusia

Účinnosť PDT na infekciu *R. conorii* s použitím inokula $2,5 \times 10^4$ buniek bola 83,3 % po 24 h ($p = 0,0051$), 87,67 % po 48 h ($p = 0,0080$) a 81,11 % po 72 h ($p = 0,0051$). Pri súčasnej aplikácii „pretreatment“ bol efekt PDT po 24 h 66,46 % ($p = 0,083$), po 48 h 95,89 % ($p = 0,051$) a po 72 h 98,47 % ($p = 0,051$). Účinok PDT na rickettsiovú infekciu ($2,5 \times 10^4$ buniek) bol štatisticky významný.

Sekvenovanie odhalilo v priemere 500 proteínov vo vzorke a podľa očakávania väčšina detegovaných proteínov patrila Vero bunkám. Predbežná štúdia diferenciálnej expresie proteínov vo VERO bunkách infikovaných *R. conorii*, realizovaná pomocou systému Waters Synapt a softvéru ProGenesis QI, odhalila, že najvýraznejšie zmeny sa týkali bakteriálnych proteínov spojených s rastom, replikáciou a tvorbou ATP. Predbežné výsledky ukázali celkový pokles produkcie rickettsiálnych bielkovín (DEAD/DEAH box helicase, ATP synthase alfa, ATP synthase beta, Chaperonin GroEL, Elongation factor G, Autotransporter domain-containing protein a ďalších rickettsiálnych proteínov) počas PDI po 48 hodinách. zaznamenaná bola zvýšená expresia proteínov zapojených do biosyntézy rickettsiálneho lipopolysacharidu a naopak znížená expresia proteínov súvisiacich so syntézou ATP a opravou DNA. Vo VERO bunkách boli najviac ovplyvnené bunkové funkcie spojené s detoxikáciou a metabolizmom [7,8].

Monitorovanie bunkových odpovedí a proteomických zmien môže poskytnúť cenné informácie o mechanizmoch, ktorými intracelulárne baktérie reagujú na bunkové poškodenie spôsobené PDT, ako aj o tom, ako hostiteľské bunky môžu využiť tento terapeutický prístup na prekonanie infekcie. Tieto poznatky môžu prispieť k vývoju účinnejších antimikrobiálnych terapií a k boju proti narastajúcej antibiotickej rezistencii.

Záver

Optimalizovali sme postup pri PDT a potvrdili účinnosť CQD na redukcii rickettsiálnej infekcie. Pomocou proteomických metód sme identifikovali zmeny v expresii proteínov *R. conorii* po 48 h po PDT. V ďalšej štúdii sa pokúsime reinfekciou hostiteľských buniek rickettsiami po PDT analyzovať schopnosť ďalej sa množiť a analyzovať zmenu proteínov po dlhodobom účinku PDT.

Podakovanie

Táto štúdia bola finančne podporená projektmi VEGA 2/0011/25 a APVV-23-0325.

Literatúra

- [1] Kim, H. K. Infect. Immun. **2022**, 90, e0062121.
- [2] Špitalská, E.; Špitalský, Z.; Markovic, Z.; Štefanidesová, K.; Škultéty, L. Photodiagnosis Photodyn. Ther. **2018**, 24, 150-152.

-
- [3] Rajendiran, K.; Zhao, Z.; Pei, D. S.; Fu, A. *Polymers* **2019**, *11*, 1670.
- [4] Lee, I.; Moon, J.; Lee, H.; Koh, S.; Kim, G. M. Gauthé, L. Stellacci, F. Huh, Y. S. Kim, P. Lee, D. C. *Biomater. Sci.* **2022**, *10*, 7149-7161.
- [5] Niak, K.; Chaudhery, S.; Ye, Lei.; Parmar, A. S. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2022**, *10*.
- [6] Kuang, W.; Zhong, Q.; YE, X.; Yan, Y.; Yang, Y.; Zhang, J.; Huang, L.; Tan, S.; Shi, Q. J. *Nanosci. Nanotechnol.* **2019**, *19*, 3982-3990.
- [7] Diop, A.; Raoult, D.; Fournier, P. E. 2019, *10*, 462-469, ISSN 1877-959X.
- [8] Amoros, J.; Fattar, N.; Buysse, M.; Louni, M.; Bertaux, J.; Bouchon, D.; Duron, O. *Microbiol.* **2024**, *13*, 1431.

Štúdium efektorových proteínov *Rickettsia* spp. pomocou vybraných omík metód

Semen Kaliukanov^{1,2}, František Csicsay², Eudovít Škultéty², Marco Quevedo-Díaz²

¹Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra mikrobiológie a virológie, Bratislava, Slovensko.

²Oddelenie rickettsiologie, Virologický ústav, Biomedicínske centrum SAV, v. v. i., Bratislava, Slovensko.

semen.kaliukanov@savba.sk

Úvod

Rickettsia spp. sú Gram-negatívne, obligátne intracelulárne baktérie prenášané najmä článkonožcovými vektormi [1]. Tieto infekcie sú spojené s vysokou mortalitou, ktorá môže v neliečených prípadoch dosiahnuť 30 až 40 % [2]. *Rickettsia akari*, pôvodca ochorenia rickettsiové kiahne (rickettsialpox), sa prenáša roztočom *Liponyssoides sanguineus* a na rozdiel od väčšiny rickettsií, ktoré napádajú endotelové bunky, *R. akari* infikuje prednostne makrofágy [3]. V genómoch rickettsií sa nachádza množstvo necharakterizovaných otvorených čítacích rámcov, ktoré kódujú tzv. hypotetické proteíny (HPs). Vzhľadom na vysoko redukovaný genóm rickettsií sa predpokladá, že zachovanie týchto proteínov odráža ich esenciálne biologické funkcie [4]. Cieľom našej štúdie je objasniť potenciálne funkcie hypotetických proteínov u kmeňa *R. akari* Hartford. Zameriavame sa hlavne na 47 proteínov, ktoré boli konzistentne identifikované ako efektorové proteíny hmotnostnou spektrometriou v cytoplazmatickom priestore hostiteľských buniek.

Experimentálna časť

Aby sme stanovili najlepších kandidátov pre *in vitro* experimenty, zo všetkých 47 HPs sme uskutočnili komplexnú bioinformatickú analýzu zahŕňajúcu predikciu fyzikálno-chemických vlastností, subcelulárnej lokalizácie, konzervovaných domén, motívov a funkčnej anotácie s využitím najspoľahlivejších databáz a nástrojov. Na overenie presnosti sme pracovný postup validovali pomocou kontrolnej sady známych proteínov považovaných za virulénne faktory. Integrovaný analytický prístup kombinoval predikciu proteínového skladania (*folding*), klasifikáciu podľa ontológie génov, funkčných skupín (*clusters*), 3D porovnanie štruktúr a fylogenetickú analýzu. V ďalších experimentoch plánujeme určiť lokalizáciu v infikovaných bunkách a funkčných partnerov vybraných HPs.

Výsledky a diskusia

Použitá bioinformatická analýza umožnila podrobnú charakterizáciu doteraz hypotetických proteínov u *R. akari*, vrátane ich predpokladanej lokalizácie, funkcie a štruktúry. Mnohé HPs boli identifikované ako periplazmatické alebo viazané na vonkajšiu membránu, čo naznačuje ich úlohu v udržiavaní bunkovej integrity, výmene živín a interakciách s hostiteľom.

Štruktúrne analýzy odhalili, že viacerí HPs podľa typu skladania (*folding*) napodobňovali molekuly spájané s adhéziou a rozpoznávaním hostiteľa, pričom niektoré proteíny mali aj katalytické alebo signálne motívy. Analýza funkčných klusterov identifikovala dva dôveryhodné, súvisiace so syntézou peptidoglykánov a lipopolysacharidov – dôležitých pre tvorbu bakteriálnej bunkovej steny a adaptáciu na prostredie.

Úlohy HPs v týchto klustroch boli tiež predpovedané na základe štruktúrnych homológií. Jedenásť proteínov (Uniprot anotácia: A8GPG8, A8GP20, A8GP63, A8GNV4, A8GN23, A8GMM8, A8GMI5, A8GMB4, A8GM41, A8GMJ7, A8GM08) vykazovalo významnú štruktúrnú zhodu so známymi bakteriálnymi proteínmi z ProFunc databázy, čo podporuje správnosť ich predpokladaných funkcií. Štyri z nich (A8GMB4, A8GN23, A8GP63, A8GNV4) mali znaky virulénnych faktorov, čo naznačuje účasť na patogenite a adaptácii *Rickettsia* [5].

Nakoniec, proteíny A8GP63, A8GNV4, A8GN23 a A8GPM2 sa javia ako najperspektívnejšie ciele pre experimentálne overenie a použitie v imunologických metódach vďaka vysokej virulencii, antigénnosti, a stabilite.

Záver

Kombinovaný prístup s využitím viacerých bioinformatických metód umožnil identifikovať niekoľko sľubných kandidátov medzi hypotetickými proteínmi, ktoré pravdepodobne zohrávajú úlohu v patogenéze aj v základných metabolických procesoch. Získané výsledky prinášajú nové poznatky o funkciách hypotetických proteínov *R. akari*, poskytujú dôležité východisko pre budúce experimentálne overenie a prispievajú k hlbšiemu pochopeniu bunkových mechanizmov tohto intracelulárneho patogéna.

Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol s podporou grantov VEGA 2/0129/24 a VEGA 2/0147/24.

Literatúra

- [1] Bui, D. C.; Luo, T.; McBride, J. W. Type 1 Secretion System and Effectors in Rickettsiales. *Front. Cell. Infect. Microbiol.* **2023**, *13*, 1175688. <https://doi.org/10.3389/fcimb.2023.1175688>.
- [2] Voss, O. H.; Rahman, M. S. Rickettsia-Host Interaction: Strategies of Intracytosolic Host Colonization. *Pathog. Dis.* **2021**, *79* (4), ftab015. <https://doi.org/10.1093/femspd/ftab015>.
- [3] Quevedo-Díaz, M. A.; Song, C.; Xiong, Y.; Chen, H.; Wahl, L. M.; Radulovic, S.; Medvedev, A. E. Involvement of TLR2 and TLR4 in Cell Responses to *Rickettsia akari*. *J. Leukoc. Biol.* **2010**, *88* (4), 675–685. doi: 10.1189/jlb.1009674.
- [4] Londoño, A. F.; Mendell, N. L.; Valbuena, G. A.; Routh, A. L.; Wood, T. G.; Widen, S. G.; Rodas, J. D.; Walker, D. H.; Bouyer, D. H. Whole-Genome Sequence of *Rickettsia parkeri* Strain Atlantic Rainforest, Isolated from a Colombian Tick. *Microbiol. Resour. Announc.* **2019**, *8* (39), e00684-19. <https://doi.org/10.1128/mra.00684-19>.
- [5] Csicsay, F.; Flores-Ramirez, G.; Zuñiga-Navarrete, F.; Bartošová, M.; Fučíková, A.; Pajer, P.; Dresler, J.; Škultéty, L.; Quevedo-Díaz, M. Proteomic Analysis of *Rickettsia akari* Proposes a 44 kDa-OMP as a Potential Biomarker for Rickettsialpox Diagnosis. *BMC Microbiol.* **2020**, *20* (1), 200. <https://doi.org/10.1186/s12866-020-01877-6>.

Využitie zmesných múk s obsahom ovsa siateho (*Avena sativa* L.) na zlepšenie nutričných a senzorických vlastností tradičných pšeničných výrobkov

Daniel Jánoška¹, Michaela Havrlentová^{1,2}

¹*Oddelenie biotechnológií, Ústav biológie a biotechnológie, Fakulta prírodných vied, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Nám. J. Herdu 2, Trnava, SK-917 01, Slovensko*

²*Národné poľnohospodárske a potravinárske centrum – Výskumný ústav rastlinnej výroby, Bratislavská cesta 122, Piešťany, SK-921 01, Slovensko*

janoska1@ucm.sk, michaela.havrlentova@ucm.sk, michaela.havrlentova@nppc.sk

Úvod

V posledných desaťročiach rastie výskyt chronických ochorení, ako sú obezita, diabetes 2. typu a kardiovaskulárne choroby v dôsledku nevhodnej stravy a nízkej výživovej hodnoty potravín [1]. Ako reakcia na tento problém sa v oblasti výživy a potravinárskej technológie čoraz viac presadzuje koncept funkčných potravín, ktoré okrem základných živín poskytujú aj zdravotné prínosy, ako podpora imunity, regulácia hladiny cholesterolu v krvi či zlepšenie črevnej mikrobioty [2]. Jedným z využívaných prístupov je obohacovanie potravín ovsom alebo ovsenými produktmi, ktoré sú bohatým zdrojom bioaktívnych látok, najmä β -D-glukánov. Okrem nich obsahuje zrelé zrnno ovsa aj približne 60 % škrobu, 15 % bielkovín, 7 % lipidov [3, 4] a rôzne metabolity, ako sú fenolové kyseliny, flavonoidy, karotenoidy, vitamín E, fytosteroly a avenantramidy, ktoré majú významnú antioxidačnú aktivitu [4, 5].

Cieľom tohto výskumu bolo vytvoriť funkčný výrobok, konkrétne tradičné pšeničné kysnuté parené knedle obohatené ovsenou múkou s vyššou nutričnou hodnotou a zachovanou senzorickou kvalitou.

Experimentálna časť

V experimente bola použitá odroda ovsa siateho žltoplevnatého (*Avena sativa* L.) Prokop, vypestovaná v roku 2022 na Výskumno-šľachtiteľskej stanici Vígľaš-Pstruša (NPPC – VÚRV Piešťany). Po zbere boli zrelé zrná olúpané a pomleté na hrúbku zrna 0,5 mm pomocou ultracentrifugačného mlynu ZM 300 (Retsch, Haan, Nemecko). Vzorka bola použitá na analýzu chemického zloženia a na prípravu zmesných múk z polohrubej pšeničnej múky (Vitaflora, Mlyn Kolárovo, a. s., Slovensko) a celozrnej ovsenej múky s podielom 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0 a 25,0 %.

Pri príprave domácich parených kysnutých knedlí sa najskôr pripravil kvások z droždia zmiešaním 50 ml vody, 60 ml mlieka, 10 g droždia a 4 g cukru. Kvások kysol 15 minút pri 21 °C, potom sa spojil so zvyškom ingrediencií (jedno slepačie vajce, 3 g soli a 250 g múky) a cesto sa miesilo v planárnom mixéri počas 8 minút. Cesto sa nechalo vykysnúť 40 minút v tme a následne sa vytvarovalo do oválnych bochníkov. Na plechu dokyslo ešte 15 minút a parilo sa v konvektomate 20 minút pri 100 °C. Knedle boli následne hodnotené zo senzorického hľadiska a následne boli zvyšky vysušené a použité na analýzu vybraných nutričných ukazovateľov. Sensorické hodnotenie vykonalo 10 respondentov pomocou dotazníka, kde bolo hodnotených osem parametrov (tvar, vôňa, chuť, pórovitosť, farba povrchu, farba a lepivosť striedky a celkový dojem) podľa 5-bodovej škály.

Obsah β -D-glukánov sme stanovili enzymatickou metódou pomocou analytického kitu „ β -Glucan (Mixed Linkage) set“ (Megazyme by Neogen®, Írsko). Obsah proteínov sme stanovili

analýzou obsahu dusíka Dumasovou metódou na automatickom analyzátoe TruMac CNS (LECO Corp., USA) a následným prepočtom podľa špecifických koeficientov. Obsah lipidov sme stanovili extrakciou n-hexánom pomocou rozkladu mikrovlnným žiarením. Obsah škrobu sme stanovili polarimetrickou metódou podľa Ewersa. Štatistické vyhodnotenie obsahu jednotlivých skúmaných ukazovateľov prebehlo pomocou analýzy ANOVA a následným post hoc Tukeyho testom HSD (Honestly Significant Difference) pri hladine významnosti $\alpha = 0,05$ pomocou štatistického programu IBM SPSS Statistics 2.0.

Výsledky a diskusia

Kontrolná pšeničná múka obsahovala 0,22 % β -D-glukánov, 9,93 % proteínov, 1,83 % lipidov a 76,78 % škrobu. S rastúcim podielom ovsenej múky v zmesných múk sme pozorovali kontinuálny nárast v obsahu β -D-glukánov až na 1,23 %, proteínov na 12,37 % a lipidov na 2,41 %, pričom obsah škrobu klesol na 73,00 % (25 % ovsená múka). Knedľa z kontrolnej pšeničnej múky obsahovala 0,27 % β -D-glukánov, 13,91 % proteínov, 5,46 % lipidov a 72,23 % škrobu. Rovnaký trend sa prejavil aj pri knedliach - nárast obsahu β -D-glukánov na 0,69 %, proteínov na 14,95 %, lipidov na 10,44 % a pokles v obsahu škrobu na 66,28 % (knedľa z 25 % ovsenej múky). Senzorická analýza ukázala, že prídanie ovsenej múky do parených kysnutých knedlí viedlo k zlepšeniu ich nutričnej kvality do približne 10 % prídavku ovsu bez negatívneho vplyvu na ich celkovú senzorickú akceptovateľnosť. Pri vyšších úrovniach obohatenia sa však začal prejavovať pokles kvality, sprevádzaný zmenami v chuti, textúre a vzhľade výrobku.

Naše výsledky potvrdili, že prídavok ovsenej múky výrazne mení makronutričné zloženie zmesných múk aj hotových knedlí. Knedle sú obohatené okrem β -D-glukánov, aj o proteíny a lipidy, čo zvyšuje hypocholesterolemický účinok ovsu [6]. Nižší obsah škrobu zároveň naznačuje potenciál pre vývoj potravín s nižším glykemickým indexom, ktoré vďaka vyššiemu obsahu vlákniny a iných funkčných zložiek prispievajú k zdravšiemu nutričnému profilu [7].

Záver

Táto štúdia ukazuje, že prídanie ovsenej múky do parených pšeničných knedlí zvyšuje obsah β -D-glukánov, proteínov a lipidov a znižuje obsah škrobu. Tieto živiny zostávajú počas kysnutia a tepelnej úpravy relatívne stabilné, čo umožňuje výrobu funkčných potravín s vyššou nutričnou kvalitou a zachovanou senzorickou prijateľnosťou. Optimálne obohatenie predstavuje 7,5 – 10 % ovsu. Pri vyššom podiele dochádza k zhoršeniu senzorických aj reologických vlastností.

Podakovanie

Predložená práca je financovaná zo zdrojov Agentúry na podporu výskumu a vývoja v rámci zmluvy č. APVV-23-0375.

Literatúra

- [1] Nadeem, M.; Rehman, H. U.; Mustafa, M. O. H. *Int. J. Health Sci.* **2022**, 6, 5017-5024.
- [2] Essa, M. M.; Bishir, M.; Bhat, A.; Chidambaram, S. B.; Al-Balushi, B.; Hamdan, H.; Govindarajan, N.; Freidland, R. P.; Qoronfleh, M. W. *J. Food Sci. Technol.* **2023**, 60, 820-834.
- [3] Zhang, K.; Dong, R.; Hu, X.; Ren, C.; Li, Y. *Foods*. **2021**, 10.
- [4] Nikolić, V.; Žilić, S.; Simić, M.; Šavikin, K.; Stević, T.; Živković, J.; Sarić, B.; Milovanović, D.; Raftery, V. K. *Foods*. **2024**, 13.
- [5] Jágr, M.; Hofinger-Horvath, A.; Ergang, P.; Čepková, P. H.; Schönlechner, R.; Pichler, E. C.; D'Amico, S.; Grausgruber, H.; Vagnerová, K.; Dvořáček, V. *Food Chem.* **2024**, 437.
- [6] Varma, P.; Bhankharia, H.; Ruilin, D.; Haoran, Y.; Siyao, L.; Yulong, B. *Foods*. **2024**, 13.
- [7] Skřivan, P.; Sluková, M.; Sinica, A.; Bleha, R.; Švec, I.; Šárka, E.; Pourová, V. *Appl. Sci.* **2024**, 14.

Kvantifikácia správania sa rastu probiotického kmeňa *Lactacaseibacillus rhamnosus* GG v ryžovom nápoji

Tamara Brhelová Čmiková¹, Pavel Ačai¹, Zuzana Matejčeková²

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

²Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

tamaracmikova@gmail.com

Úvod

Celosvetovo rastie počet ľudí, ktorí nemôžu, či už zo zdravotného alebo etického hľadiska konzumovať kravské mlieko. Pozitívny vplyv baktérií mliečného kysnutia by mal byť preto preskúmaný aj pre túto cieľovú skupinu. Implementácia baktérií mliečného kysnutia do alternatívnych náhrad kravského mlieka predstavuje jednu z možností prísunu probiotických mikroorganizmov pre ľudí, ktorí nekonzumujú kravské mlieko. Či už ide o osoby so zdravotnými obmedzeniami (napr. intoleranciou laktózy, alergiou na mliečne bielkoviny) alebo o jednotlivcov, ktorí preferujú rastlinné alternatívy mliečnych nápojov v záujme zdravého životného štýlu. Výskum a hlbšia analýza týchto oblastí je pre spoločnosť prospešná. Zavádzanie probiotických kultúr do rastlinných substrátov môže prispieť k rozšíreniu funkčných potravín dostupných pre širšiu populáciu, čím sa podporí prevencia civilizačných ochorení a zlepší sa mikrobiálna rovnováha gastrointestinálneho traktu. Baktérie mliečného kysnutia (BMK), predstavujú rozmanitú skupinu mikroorganizmov spojených s rastlinami (kapusta, kukurica, jačmeň), mäsom a mliečnymi výrobkami. BMK zohrávajú dôležitú úlohu aj v potravinárskom priemysle pri spracovaní mäsa, alkoholických nápojov a zeleniny [1]. *Lactacaseibacillus rhamnosus* GG (LGG) bol prvým kmeňom rodu *Lactobacillus* (pred preklasifikovaním), ktorý bol v roku 1989 patentovaný vďaka svojej schopnosti prežiť a množiť sa pri kyslom pH žalúdka, v prostredí obsahujúcom žlč, a tiež vďaka schopnosti priľnúť k enterocytom. *Lb. rhamnosus* GG vytvára biofilm, ktorý mechanicky chráni sliznicu, a produkuje rôzne rozpustné látky prospešné pre črevá, znižuje apoptózu črevného epitelu a zachováva integritu cytoskeletu [2].

Cieľom bolo zhodnotiť správanie sa probiotického kmeňa *Lb. rhamnosus* GG v komerčne dostupnom ryžovom nápoji, vzhľadom na meniacu sa teplotu v intervale od 12 do 44 °C a výsledky experimentov vyhodnotiť pomocou princípov prediktívnej mikrobiológie.

Experimentálna časť

Na kinetickú analýzu experimentálnych údajov bol použitý tradičný trojkrokový prístup. V prvom kroku boli namerané údaje rastu LGG opísané Baranyiho primárnym prediktívnym modelom pre priemernú hodnotu h_0 . V druhom kroku sa vplyv teploty na najdôležitejšie kinetické parametre rastu,

maximálnu špecifickú rýchlosť rastu (μ_{max}) a lag fázu (λ), vyjadril CPM sekundárnym prediktívnym modelom. Prepojením primárneho a sekundárneho modelu sa v treťom kroku vytvoril terciárny model, vhodný na priamu predikciu rastu LGG v ryžovom nápoji.

Výsledky a diskusia

Ako prvá bola uskutočnená aplikácia Baranyiho primárneho prediktívneho modelu pre priemernú hodnotu h_0 na získané experimentálne výsledky. V ryžovom nápoji sa v stacionárnej fáze rastu *Lb. rhamnosus* GG dosiahla maximálna priemerná početnosť $7,65 \pm 0,25 \log \text{KTJ.ml}^{-1}$ ($CV = 3,3 \%$) (počiatočný priemerný počet mikroorganizmov bol $2,77 \pm 0,11 \log \text{KTJ.ml}^{-1}$ ($CV = 4,0 \%$)). Maximálna špecifická rastová rýchlosť pri najnižšej kultivačnej teplote bola $0,042 \text{ h}^{-1}$. V suboptimálnom intervale teplôt bol zaznamenaný nárast μ_{max} smerom k optimálnej teplote rastu. Za optimálnou teplotou rastu bol zaznamenaný pokles maximálnej špecifickej rastovej rýchlosti o $19,6\%$ ($\mu_{max} = 0,607 \text{ h}^{-1}$). Pri teplote 37°C bola zaznamenaná najvyššia maximálna špecifická rastová rýchlosť a to $0,755 \text{ h}^{-1}$. Následne bol aplikovaný sekundárny model vplyvu teploty na maximálnu špecifickú rýchlosť rastu a lag fázu na zistenie kardinálnych parametrov CPM sekundárneho modelu: minimálna ($T_{min} = 5,45^\circ\text{C}$), optimálna ($T_{opt} = 39,99^\circ\text{C}$) a maximálna teplota rastu ($T_{max} = 46,85^\circ\text{C}$). Maximálna špecifická rastová rýchlosť pri optimálnej teplote mala hodnotu $\mu_{max,Topt} = 0,757 \text{ h}^{-1}$.

Záver

V práci sa zistili kinetické parametre rastu *Lb. rhamnosus* GG v ryžovom nápoji pomocou Baranyiho primárneho prediktívneho modelu opisujúceho rastové čiary v biokinetickom rozsahu teplôt pre priemernú hodnotu h_0 . Kardinálne parametre sa vyhodnotili sekundárnym CPM modelom a následne terciárnym modelom sa uskutočnili predikcie počtu mikroorganizmov pre vybrané teploty.

PodĎakovanie

Práca vznikla s finančnou podporou Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu VEGA 1/0132/23 a Agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV-190031.

Literatúra

- [1] Carr, F. J.; Chill, D.; Maida, N. Crit. Rev. Microbiol. 2002, 28 (4), 281–370.
<https://doi.org/10.1080/1040-840291046759>
- [2] Capurso, L. J. Clin. Gastroenterol. 2019, 53 (S1), S1–S41.
<https://doi.org/10.1097/mcg.0000000000001170>

Úloha železa v životnom cykle *Coxiella burnetii*

Mário Janík.¹, Hopková D.¹, Peresh Y. Y.¹, Škultéty E.¹

¹*Oddelenie Rickettsiologie, Virologický ústav, Biomedicínske centrum, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 05*

mario.janik@savba.sk

Coxiella burnetii je vysoko infekčný obligátne intracelulárny bakteriálny patogén a pôvodca Q-horúčky. Baktéria spôsobuje klinické infekcie u zvierat aj ľudí čím predstavuje významné riziko pre verejné zdravie [1].

Po vstupe do hostiteľskej bunky sa *C. burnetii* replikuje vo vakuolách derivovaných z fagolizozómu, ktoré sa nazývajú CCV (angl. *Coxiella containing vacuole*) [2]. Zatiaľ čo železo je kľúčovým faktorom virulencie u mnohých bakteriálnych patogénov, jeho špecifická úloha u *C. burnetii* zostáva nejasná. Existujú však dôkazy, že infikované hostiteľské bunky zvyšujú expresiu transferínových receptorov, čo poukazuje na zvýšený dopyt po železe [3]. Presné mechanizmy, ktorými *C. burnetii* získava železo — či už prostredníctvom priamych transportných systémov alebo iných stratégií — zostávajú neobjasnené [3].

V našej práci sme sledovali vplyv železa na životný cyklus *C. burnetii*. Predbežné výsledky naznačujú, že železo zohráva kľúčovú úlohu v procese kedy sa patogén mení z virulentnej dormatnej fázy SCV (angl. *small cell variant*) na replikatívnu, metabolicky aktívnu LCV (angl. *large cell variant*) v podmienkach in vitro [4].

Táto práca je zameraná na skúmanie molekulárnych mechanizmov súvisiace s metabolizmom kovov, so zameraním na železo a ďalšie kofaktory nevyhnutné pre správne fungovanie enzymatických a metabolických procesov. Nami vykonané experimenty prispievajú k hlavnému cieľu, objasniť molekulárnu komunikáciu medzi hostiteľom a patogénom a získať hlbšie poznanie mechanizmov, ktoré ovplyvňujú priebeh infekcie.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 2/0125/24.

Literatúra

[1] Kazar, J. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2005**, *1063* (1), 105–114.

[2] Mezouar, S.; Desnues, B.; Bechah, Y.; Bardin, N.; Devaux, C.; Mege, J.-L. *Virulence* **2025**, *16* (1), 2495842.

[3] **Sanchez, S. E.; Omsland, A. *mSphere* 2020, 5 (4), e00458-20.**

[4] **Coleman, S. A.; Fischer, E. R.; Howe, D.; Mead, D. J.; Heinzen, R. A. *J. Bacteriol.* 2004, 186 (21), 7344-7352.**

Funkcionalizované nanočastice nestechiometrického oxidu molybdénu ako sľubný nástroj vo fototerapeutickej terapii pankreatických nádorov

Tomáš Talač¹, Martina Labudová^{1,2}, Lucia Škvarková¹, Adriana Hvizdošová Annušová^{3,4}, Eliška Švastová^{1,3}, Lucia Csáderová^{1,3}

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

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

³*Centrum pre využitie pokročilých materiálov Slovenskej akadémie vied, v. v. i., Dúbravská cesta 9, 845 11 Bratislava, Slovenská republika*

⁴*Fyzikálny ústav Slovenskej akadémie vied, v. v. i., Dúbravská cesta 9, 845 11 Bratislava, Slovenská republika*

tomas.talac@savba.sk

Úvod

Duktálny adenokarcinóm pankreasu (PDAC) patrí medzi najzávažnejšie malignity s vysokou mortalitou a obmedzenými terapeutickými možnosťami [1]. Fototerapeutická terapia (PTT) predstavuje perspektívny prístup, ktorý využíva funkčne upravené nanočastice (NP) schopné absorbovať laserové žiarenie v blízkej infračervenej (NIR) oblasti a premieňať ho na teplo. Tento mechanizmus umožňuje selektívne zahrievanie a deštrukciu nádorových buniek bez poškodenia zdravého tkaniva [2, 3].

Nestechiometrický oxid molybdénu (MoO_x) je cenovo dostupný a fototerapeuticke efektívny materiál, ktorý sa vyznačuje vysokou účinnosťou konverzie svetla na teplo [3]. Jeho funkcionalizácia protilátkami voči nádorovo asociovaným biomarkerom, ako je karboxická anhydráza IX (CAIX), zvyšuje špecifitu interakcie nanočastíc s nádorovými bunkami [4]. CAIX je transmembránový enzým nadmerne exprimovaný v mnohých hypoxických nádoroch, vrátane PDAC, kde sa podieľa na regulácii pH a zvyšuje invazivnosť i rezistenciu buniek voči terapii [5].

Cieľom tejto práce bolo overiť účinnosť fototerapeutickej terapie zacielenej voči CAIX, sprostredkovejanej funkcionalizovanými nanočasticami nestechiometrického oxidu molybdénu (MoO_x -M75) v 2D a 3D modeloch rakoviny pankreasu. Zároveň sme skúmali podmienky pre dosiahnutie miernej hypertermie a mechanizmy bunkovej odpovede vyvolanej touto terapiou.

Experimentálna časť

Nanočastice MoO_x -M75 boli pripravené v spolupráci s Centrom pre využitie pokročilých materiálov (CEMEA) a Fyzikálnym ústavom SAV. Povrch nanočastíc obsahujúci hydroxylové skupiny bol funkcionalizovaný bifunkčným linkerom – kyselinou 4-aminobutylfosfónovou (ABPA), ktorá umožnila kovalentné naviazanie monoklonálnej protilátky M75 rozpoznávajúcej CAIX.

Fototerapeutické vlastnosti funkcionalizovaných nanočastíc MoO_x -M75 boli testované pri ožiarení laserom s vlnovou dĺžkou 808 nm a výkonom 300 mW. Teplotné zmeny boli monitorované v roztokoch nanočastíc aj po pridaní NP k bunkovým suspenziám pre vyhodnotenie účinnosti fototerapeutickej konverzie a schopnosti vyvolať miernu hypertermiu.

Ako 2D biologický model bola použitá bunková línia COLO357 a 3D sféroidy COLO357/MUF, ktoré mimikujú mikroprostredie hypoxických nádorov a vykazujú gradient v expresii CAIX. Naväzovanie a internalizácia NP boli analyzované pomocou konfokálnej mikroskopie, imunofluorescenčných a imunohistochemických metód. Biologické účinky PTT sa hodnotili pomocou prietokovej cytometrie, testov viability (CellTiter-Blue®), detekcie apoptózy (CellEvent™ Caspase-3/7) a nekrózy (Zombie Violet™), ako aj analýzou exprese markerov bunkového stresu a smrti pomocou Western blotu a imunofluorescencie.

Výsledky a diskusia

Funkcionalizované nanočastice MoO_x-M75 vykazovali vysokú špecificitu voči CAIX-pozitívnej bunkovej populácii (~64 %) a selektívne sa viazali na hypoxické oblasti 3D modelov. Ich následná internalizácia prebiehala prevažne endocytózou sprostredkovanou klatrínom a kaveolínom, pričom NP boli lokalizované v skorých a neskorých endozómoch, ako aj v lyzozómoch.

Po ožiarení NIR laserom v priebehu 5 min došlo v roztoku MoO_x-M75 (1 mg/ml) k zvýšeniu teploty o viac než 30 °C, čo potvrdilo vysokú fototermálnu účinnosť NP. V bunkových suspenziách (0,14 mg/ml a 0,28 mg/ml) vyvolalo ožiarenie (3 min) mierne zvýšenie teploty (8 °C), postačujúce na indukciu subletálneho stresu a apoptózy. Po ožiarení buniek predinkubovaných s MoO_x-M75 bola zaznamenaná výrazná aktivácia kaspáz 3/7 (>42 %), pokles viability (~30 %) a narušenie proliferácie.

Molekulárne analýzy potvrdili indukciu apoptózy sprevádzanej poškodením DNA (zvýšenie hladiny p-γH2AX), downreguláciou antiapoptotických proteínov Bcl-xL a Bcl-2 a znížením exprese mitochondriálneho proteínu HSP60. Pozorované boli aj výrazné zmeny cytoskeletu, ako reorganizácia mikrotubulov a depolymerizácia aktínu, ktoré sú typické pre bunky podstupujúce apoptózu a tepelný stres.

V 3D modeloch sféroidov spôsobila PTT s MoO_x-M75 výrazný nárast apoptotických a nekrotických oblastí, zníženu schopnosť adhézie buniek k substrátu a spomalenú migráciu. Tieto zmeny naznačujú nielen cytotoxický, ale aj funkčný efekt terapie na invazívne správanie nádorových buniek.

Záver

Nanočastice MoO_x-M75, zacielené voči CAIX, preukázali vynikajúce fototermálne vlastnosti a selektívnu väzbu na CAIX-pozitívne bunky pankreatického adenokarcinómu. Po internalizácii vyvolávajú NP apoptózu prostredníctvom miernej hypertermie, sprevádzanú poškodením DNA a zníženou proliferáciou nádorových buniek. Výsledky potvrdzujú *in vitro* účinnosť PTT s miernou hypertermiou a jej potenciál pre ďalšie overenie v *in vivo* modeloch.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená APVV-20-0485, APVV-20-0480 a APP0662. PodĎakovanie patrí aj kolektívu pracovníkov CEMEA a FÚ SAV, ktorí participujú na riešení projektu.

Literatúra

- [1] Miller, K. D.; Siegel, R. L.; Lin, C. C.; Mariotto, A. B.; Kramer, J. L.; Rowland, J. H.; Stein, K. D.; Alteri, R.; Jemal, A. CA Cancer J. Clin. **2016**, 66, 271-289.
- [2] Kim, M.; Lee, J. H.; Nam, J. M. Adv. Sci. **2019**, 6, 1900471.
- [3] Xing, Y.; Cai, Y.; Cheng, J.; Xu, X. Appl. Nanosci. **2020**, 10, 2069-2083.
- [4] Annušová, A.; Labudová, M.; Truchan, D.; Hegedúšová, V.; Švajdlenková, H.; Mičušík, M.; Kotlár, M.; Pribusová Slušná, L.; et al. ACS Omega **2023**, 8, 44497-44513.
- [5] Pastoreková, S.; Gillies, R. J. Cancer Metast. Rev. **2019**, 38, 65-77.

POROVNANIE VPLYVU MUTÁCIÍ NA ROZPUSTNOSŤ REVERZNEJ TRANSKRIPTÁZY

Ihar Karatkevich¹, Andrej Šutovský¹, Barbora Bellová¹, Alexandra Křížová¹,
Eva Struhárňanská¹, Zdenko Levarski^{1,2}, Stanislav Stuchlík^{1,2}

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 841 04 Bratislava,
Slovenská republika;

²Univerzita Komenského v Bratislave, Vedecký park, Ilkovičova 8, 841 04 Bratislava,
Slovenská republika

ihar.karatkevich@uniba.sk

Úvod

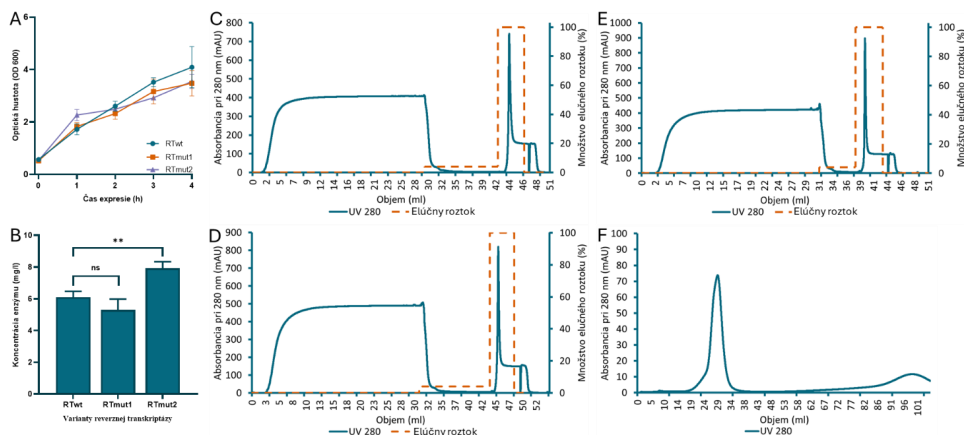
Reverzné transkriptázy (RT) slúžia na prepis RNA do komplementárnej DNA. Využívajú sa pri detekcii RNA vírusov, štúdiu transkriptómu, klonovaní eukaryotických génov a v rôznych ďalších molekulárnobiologických metódach [1]. Rekombinantná produkcia týchto enzýmov je často sprevádzaná nízkym výťažkom a tvorbou inklúzných teliesok v cytoplazme hostiteľských buniek. Pomocou cielej mutagenézy je možné pripraviť mutantné formy RT s vyššou stabilitou a nižšou tendenciou tvoriť nerozpustné agregáty [2]. Cieľom práce bolo pripraviť RT s novými mutáciami a analyzovať ich množstvo po purifikácii.

Experimentálna časť

Nové mutácie sme zavádzali na úrovni DNA metódou *overlap extension* PCR. Pripravené sekvencie boli štiepené restriktívnymi endonukleázami BamHI a HindIII a následne ligované do expresného vektora pET28a. Ligačnou zmesou boli transformované bunky *Escherichia coli* DH5a a úspešnosť transformácie sme overovali pomocou metódy alkalickej lýzy a PCR. Sekvenciu kódujúcu RT sme napokon potvrdili sekvenovaním. Expresia proteínu prebiehala počas 4 hodín v 50 ml LB média. Rozpustné frakcie sme porovnávali pomocou metódy Western blot a po purifikácii sme kvantifikovali proteíny Bradfordovou metódou. Purifikácia prebiehala na 1 ml kolóne s nikelnatými iónmi. Aktivita enzýmov bola následne potvrdená pomocou reverznej transkripcie a následnej end-point PCR.

Výsledky a diskusia

Po overení sekvencie génu pre RT sme testovali exprimovateľnosť enzýmov po indukcii expresie v kmeni *E. coli* BL21(DE3). Miera expresie RT po 1 hodine predstavovala približne 23 % z celkového množstva intracelulárnych proteínov, pričom s dlhším časom kultivácie sa táto hodnota výrazne nemenila alebo mierne klesala. Pri porovnaní rozpustných frakcií RT získaných po rôznych časoch expresie sme zistili, že optimálny čas produkcie je 3 až 4 h. Rast biomasy sa pritom významne nelíšil v závislosti od produkcie jednotlivých variantov RT (obr. A). Prečistené proteíny sme kvantifikovali, pričom získané výťažky boli nasledovné: $6,09 \pm 0,38$ mg/l pre RT-wt, $5,29 \pm 0,69$ mg/l pre RT-mut1 a $7,92 \pm 0,42$ mg/l pre RT-mut2 (obr. B). Chromatogramy purifikácie sú znázornené na obr. C–F. Na odstránenie imidazolu z elučných frakcií sme použili metódy dialýzy a odsolovacej chromatografie (obr. F). Pri druhej metóde sme dosiahli efektívne odstránenie imidazolu v relatívne krátkom čase, avšak vzorka bola zriedená viac než päťnásobne. Prečistené RT boli následne testované metódou RT-PCR, pričom pozitívny signál bol detegovaný aj pri použití riedenej vzorky s enzýmom, čo potvrdzuje zachovanú enzymatickú aktivitu.



Obr. Porovnanie produkcie rôznych variantov RT:

A – rast biomasy *E. coli* BL21(DE3) počas expresie RT, B – porovnanie výťažkov jednotlivých variantov enzýmu, C – afinitná chromatografia RT-wt, D – afinitná chromatografia RT-mut1, E – afinitná chromatografia RT-mut2, F – odsol'ovacia chromatografia RT-mut2.

Záver

V práci sme úspešne realizovali cieľenú mutagenézu a pripravili RT s dvomi novými mutáciami. Zatiaľ čo variant RT-mut1 vykazoval o 13 % nižšiu rozpustnosť v porovnaní s RT-wt, variant RT-mut2 dosiahol o 30 % vyšší výťažok. Okrem toho sme experimentálne potvrdili, že zavedené mutácie neovplyvnili schopnosť enzýmu syntetizovať komplementárnu DNA. V budúcnosti plánujeme pripraviť konštrukt obsahujúci obe mutácie.

Pod'akovanie

Príspevok vznikol s podporou projektov APVV-21-0215 s názvom: Bakteriálna Lon proteáza ako perspektívny nástroj na liečbu mnohopočetného myelómu; APVV-22-016 s názvom: Využitie biotechnologických transformácií pri výrobe zdraviu prospešných nápojov; APVV-23-0393 s názvom: Od génov k metabolizmu: Identifikácia a charakterizácia nových katabolických regulátorov vínnych mušiek a Grantu UK č. UK/1323/2025 s názvom: Zvyšovanie výťažku biotechnologicky významných enzýmov v prokaryotických organizmoch.

Literatúra

- [1] Ocorbin, I. P.; Filipenko, M. L. Comput. Struct. Biotechnol. J. **2021**, 19, 6315-6327.
- [2] Katano, Y.; Li, T.; Baba, M.; Nakamura, M.; Ito, M. Biosci. Biotechnol. Biochem. **2017**, 81(12), 2339-2345.

Vliv dlouhodobého skladování na jakostní znaky lyofilizovaného marinovaného hovězího masa

Kristina Trenzová^{1,2}

¹*Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Antonínská 548/1, 602 00 Brno*

²*Fakulta vojenského leadershipu, Univerzita obrany Brno, Kounicova 65, 662 10 Brno-střed*

xcprochazkovak@vutbr.cz

Úvod

Bílkoviny jsou klíčové pro udržení svalové hmoty, regeneraci, kognitivní funkce i celkovou výkonnost v zátěžových podmínkách; v polních operacích a u složek IZS proto představuje strava s dostatkem kvalitních bílkovin strategickou výhodou. Lyofilizace umožňuje vyrábět trvanlivé potraviny s minimální ztrátou nutriční a senzorycké kvality a díky porézní struktuře i rychlou rehydrataci při nízké hmotnosti bez nutnosti chladičho řetězce. Správně nastavené parametry procesu jsou zásadní pro zachování textury, barvy a skladovatelnosti, což činí lyofilizované produkty vhodnými nosiči bílkovin pro vojáky a záchranné složky v podmínkách dlouhodobého skladování a logistických omezení [1].

Experimentální část

Na porce hovězího zadního bylo aplikováno pět marinád (M1–M5): M1 bylinkovo-olejová, M2 zázvorovo-sojová, M3 jogurt-kari, M4 bylinkovo-worcesterová a M5 medovo-hořčičná. Vzorky byly lyofilizovány 40 h (Lyotrade, AMARU) a vakuově zabaleny do strukturovaných hliníkových sáčků (90 µm). Následně byly skladovány 6 měsíců při 5 °C (referenční), 25 °C (AMedP-1.11) a 40 °C (extrém).

Barva byla měřena pomocí spektrofotometru ColorFlex EZ (HunterLab, USA), kalibrace na bílé/černé etalonové desky. Výstup L^* , a^* , b^* a ΔE byla vypočtena jako eukleidovská vzdálenost v prostoru CIELAB mezi hodnotami vzorků po skladování (po 3. a 6. měsíci) a výchozím stavem (0. měsíc). Vodní aktivita byla stanovena na přístroji WaterLab (Steroglass, Itálie) po ustálení v uzavřené komoře; čas analýzy 5–20 min dle vzorku. Texturní analýza byla provedena pomocí TA.XTplus100 (Stable Micro Systems, UK) s kulovou sondou P/1S. Vzorky byly nakrájeny na krychle o velikosti 1×1×1 cm; pro každou marinádu ≥10 replikátů. Dvoukroková komprese na 75 % výšky, interval 2 s, pre-test 2,0 mm·s⁻¹, test 2,0 mm·s⁻¹, post-test 10,0 mm·s⁻¹, trigger force 10 g. Z křivek síla–čas byla v softwaru Exponent vypočtena TPA. Mastné kyseliny byly analyzovány jako methylestery (FAME) na GC–FID s interním standardem heptadekanové kys. Separace na FAME koloně 30 m × 0,25 mm, 0,20 µm (Lion-GC FAME) na TRACE 1300 (Thermo) s vodíkem jako nosným plynem, kvantifikace vůči internímu standardu. Mikrobiologické analýzy byly provedeny podle ČSN EN ISO 4833-1 (CPM), ČSN ISO 21528-2 (Enterobacteriaceae), ČSN ISO 21527-2 (kvasinky a plísně) a ČSN ISO 15213 (Clostridia). Obsah bílkovin byl stanoven Kjeldahlovou metodou dle ČSN ISO 937, tuk Soxhletovou extrakcí dle ČSN EN ISO 1443 a obsah soli dle ČSN ISO 1841-1. Veškeré analýzy makroživin i mikrobiologické zkoušky byly provedeny ve Vojenském veterinárním ústavu v Hlučíně.

Výsledky a diskuze

Lyofilizované marinované hovězí vykazovalo vysokou bílkovinnou denzitu a střední obsah sodíku; po 3 měsících při 5 °C se sodík pohyboval přibližně v rozmezí 0,79–1,16 g Na/100 g bez podstatné změny složení. Energetickou hodnotu a obsah tuku bylo možné řídit volbou marinády (nejnižší tuk M2, nejvyšší M4). Skladovací teplota významně ovlivnila lipidový profil: PUFA/SFA

byl nejvyšší při 5 °C ($0,187 \pm 0,072$) a klesal při 25–40 °C ($0,114 \pm 0,073$; $0,140 \pm 0,070$); poměr $n-6/n-3$ byl nejnižší při 25 °C ($1,35 \pm 1,28$) a při 40 °C se vracel směrem k hodnotám z 5 °C ($2,37 \pm 1,45$). Texturové ukazatele TPA prokázaly, že pružnost a z ní odvozená žvýkatelnost jsou primárně řízeny teplotou: výchozí stav a 5 °C si je zachovaly, zatímco 25–40 °C vedlo k výraznému poklesu. Tvrdost a gumovitost se lišily mezi marinádami a vykazovaly interakci se skladováním (některé receptury lépe udržely pevnost i při 40 °C). Po 3 měsících/5 °C byly barevné změny minimální (ΔE v pásmu málo až mírně postřehnutelné), zatímco 25–40 °C přineslo viditelnější odchylky spojené s poklesem L^* a posunem a^* a b^* směrem k hnědnutí. Aktivita vody byla u všech vzorků hluboko pod prahovými hodnotami růstu běžných mikroorganismů, což se potvrdilo i mikrobiologickým vyšetřením (CPM, Enterobacteriaceae, kvasinky/plísně, sulfidogenní klostridia) po 3měsíčním skladování. Dle literatury je stanovena hranice aktivity vody na hodnotu 0,91 pro většinu mikroorganismů a hranice 0,6 pro plísně, která nám říká, zda je bezpečné potravinu konzumovat [2].

Zvýšení ΔE a pokles L^* při 25–40 °C odpovídá redox přeměněm myoglobinu (OxyMb \rightarrow MetMb) a nižší schopnosti udržet redukovaný stav při teplém skladování; tyto procesy jsou hlavním mechanistickým vysvětlením hnědnutí masa [3]. Současně je dobře doložená vzájemná vazba lipidové a myoglobinové oxidace: reaktivní produkty lipidů podporují tvorbu MetMb a urychlují ztrátu červené barvy, což vysvětluje souběh zhoršení FA ukazatelů a barevných posunů v teple [4]. Pokles pružnosti a žvýkatelnosti je konzistentní s oxidací a síťováním proteinů, které zhoršují mechanické vlastnosti svalových struktur při skladování a zpracování [5]. Ve srovnání s konvekčním sušením vykazuje lyofilizace lepší retenci barvy, struktury a živin díky absenci vodné fáze a nízkému tepelnému zatížení, což podporují srovnávací přehledy i novější souhrny o vlivu parametrů procesu na kvalitu [6]. V souhrnu tak literární zdroje podporují naše zjištění, že nižší teplota skladování a bariérové podmínky tlumí lipidovou/proteinovou oxidaci a barevnou degradaci a pomáhají udržet nutriční i senzorické parametry lyofilizovaného masa.

Závěr

Lyofilizace účinně chrání nutriční i senzorické parametry, avšak výsledná kvalita je citlivá na teplotu skladování. Skladování při 5 °C nejlépe zachovalo bílkovinnou denzitu, příznivý lipidový profil, pružnost i barevnou stálost; volba marinády může dále modifikovat pevnost a energetickou hodnotu, nikoli však zvrátit teplotně podmíněné změny. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že lyofilizované hovězí je vhodným kandidátem pro zařazení jako alternativní zdroj bílkovin do balených potravinových dávek a zároveň představuje relevantní alternativu k produktům sušeným horkým vzduchem, které jsou již v BPDi používány.

Poděkování

Tento výzkum byl financován Ministerstvem obrany České republiky, grantem INTAL: Implementace nových technologií a postupů do logistického zabezpečení Armády České republiky (DZRO-FVL22-INTAL). Dále byl podpořen projektem specifického výzkumu: FCH/FSI-J-25-8811 a Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci specifického výzkumu: Vývoj nových komponent pro balené potravinové dávky (individuální) využitelné v mnohonárodních operacích (SV23-FVL-K109-MAL).

Literatura

- [1] Nowak, D.; Jakubczyk, E. *Foods* 2020, 9, 1488.
- [2] Allen, L. V., Jr. *Int. J. Pharm. Compd.* 2018, 22, 288–293.
- [3] Mancini, R. A.; Hunt, M. C. *Meat Sci.* 2005, 71, 100–121.
- [4] Guyon, C.; Meynier, A.; de Lamballerie, M. *Trends Food Sci. Technol.* 2016, 50, 131–143.
- [5] Nawaz, A.; Irshad, S.; Ali Khan, I.; Khalifa, I.; Walayat, N.; Aadil, R. M.; Kumar, M.; Wang, M.; Chen, F.; Cheng, K.-W.; Lorenzo, J. M. *Food Res. Int.* 2022, 157, 111322.
- [6] Ratti, C. J. *Food Eng.* 2001, 49, 311–319.

Riadenie procesov

KINETIC MODELING OF LDPE PYROLYSIS

Adam Fedor

Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava

Radlinského 9, 812 37 Bratislava

`xfedor@stuba.sk`

Abstract

The cumulative amount of plastic waste world-wide has exceeded 6,3 billion tonnes [2]. Projections indicate that, without intervention, by 2050 the average person may generate plastic waste with the mass of a passenger car. The need for innovative solutions is therefore urgent. Pyrolysis—an oxygen-free endothermic conversion—offers a pathway to transform LDPE (low-density polyethylene) into gases, liquids, and solid residues. In practice, the process typically comprises both reaction and separation steps. In this study, we focus on illustrative *kinetic model* simulations that can support an initial exploration of operating conditions. The context draws on global data on the production, use, and fate of plastics [2].

We assembled a compact model under the assumption of random chain scission (random–scission), reflecting that LDPE pyrolysis proceeds via random cleavage of the polymer backbone under anaerobic conditions. We estimated the model parameters using synthetic data based on the literature and validated the model a posteriori by comparison with a reference conversion curve, i.e. progressive scission toward more volatile hydrocarbons. We then prepared *what–if* scenarios for the effects of temperature and residence time on product distribution and constructed yield models (gas/liquid/solid residue). Conceptually, we build on works discussing the kinetics of PE and the practical limitations of simplified models [1].

The baseline model reproduced the expected curve shapes and, on synthetic data, achieved an indicative RMSE of ≈ 0.038 and $R^2 \approx 0.988$ (coefficient of determination). The yield models confirmed intuitive trends—an increasing gas fraction with increasing temperature and a shift in the liquid-fraction maximum as a function of temperature and residence time. Given the simplifications, the result is intended primarily for rapid orientation (to support operating-condition choices and discussion of temperature (T) – residence-time (τ) trade-offs) and does not address a detailed reaction network or downstream separation operations.

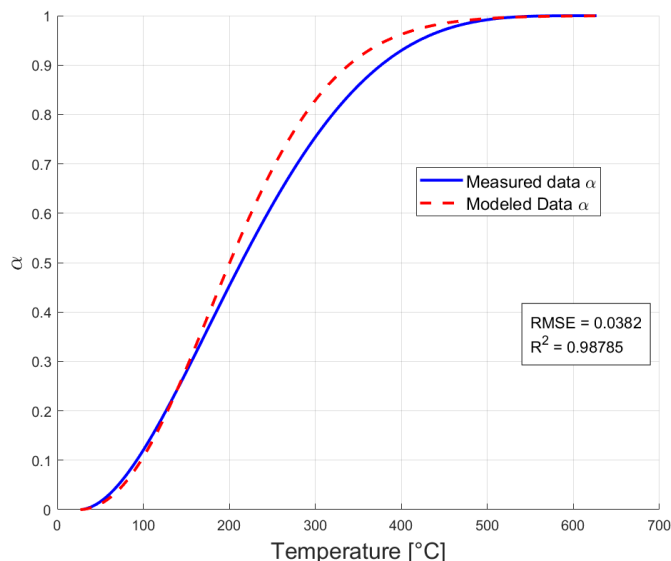


Figure 1: Measured and modeled data

The presented approach combines modeling, simulation, and parameter estimation into a lightweight illustrative tool for early decision-making in plastic pyrolysis. In practice, it can complement a broader process framework (reaction and separation) and, in the future, serve as a starting point for simple optimization tasks aimed at stable and sustainable operation. As a next step, we plan to use experimental data to refine the parameters and, as needed, extend the reaction scheme. We also plan to calibrate and optimize the model with respect to the accuracy and uncertainty of the measurement.

Keywords

pyrolysis; LDPE; kinetics; random-scission; yields

References

- [1] D. Zhao, X. Wang, J. B. Miller, G. W. Huber, The Chemistry and Kinetics of Polyethylene Pyrolysis: A Process to Produce Fuels and Chemicals, *ChemSusChem* **13** (2020) 1764–1774.
- [2] R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Science Advances* **3** (2017) e1700782.

Data-Driven Process Modeling for Industrial Systems

Patricia Arbetová, Rastislav Fáber

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav informatizácie, automatizácie a matematiky, Radlinského 9, 812 37 Staré Mesto*

xarbetova@stuba.sk

The aim of this work is to use data-driven process modeling to train a predictive model which replaces a faulty sensor measuring concentration of recycled isobutane. The predictive model is trained using data from an alkylation reactor at Slovnaft.

Alkylation is a chemical process where gasoline with a high octane number is produced. Isobutane, which belongs to the group of isoparaffins, together with olefins enters the reactor. In the reactor these light hydrocarbons react with a catalyst, in this case it is an acid. The resulting products are mainly alkylate and unreacted isobutane, which is separated and recycled back to the reactor [1].

In this work, we choose a data-driven approach to process modeling. Data-driven models are easier to implement compared to mechanistic models and can better reflect the actual operating conditions of the system, as they can be regularly updated. These models can predict process behavior and, during sensor failure, estimate missing data based on other measurements [2].

The dataset used in this work consist of several variables related to the concentration of isobutane. We use random indexing to split the data into training and testing subsets with an 80:20 ratio. Sensors with sudden value fluctuation, linear trends, malfunctioning, or otherwise irrelevant to the output variable are removed. This way, we reduce the industrial dataset into a subset with only four meaningful sensors (x_1 – x_4).

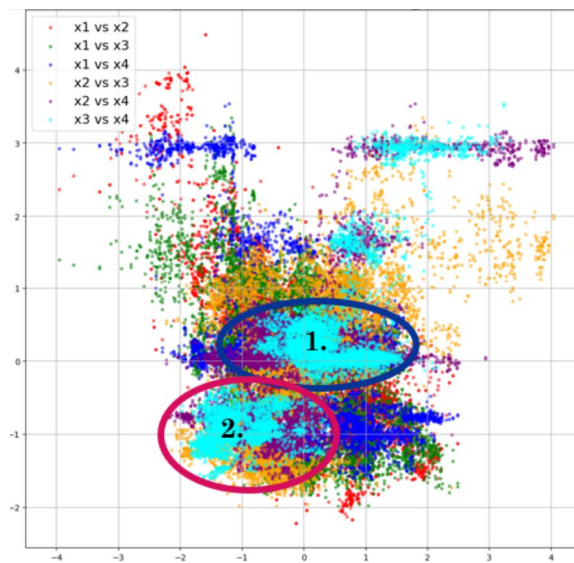


Figure 1: Chosen clusters highlighted on training dataset

We use unsupervised clustering to detect different operating modes within the process. Data is separated into clusters based on the density of measurement points between selected variables, as shown in Figure 1.

For better model performance we detect and remove outliers from relevant variables, because they can deform model process learning and lead to inaccurate predictions. The training dataset was reduced from 8000×4 to 7203×4 , and the testing dataset from 2000×4 to 1737×4 . The same outlier detection and removal procedure is applied to the selected cluster subsets.

We use linear regression (Ordinary Least Squares - OLS) and Gaussian Process Regression (GPR) with two different kernels. RMSE value shows model accuracy, that means lower RMSE equals better model performance and vice versa.

The GPR model with the Rational Quadratic kernel achieves the best performance providing the most accurate predictions of the output. On the other hand, the linear model is one with the highest RMSE. Clustered subsets show the same trend as the general approach. However, it is noticeable that the OLS model fits the laboratory measurements on Cluster No.2 better than the original sensor output (Figure 2), which as we know is faulty. This makes us think that some of these measurements might represent undetected outliers.

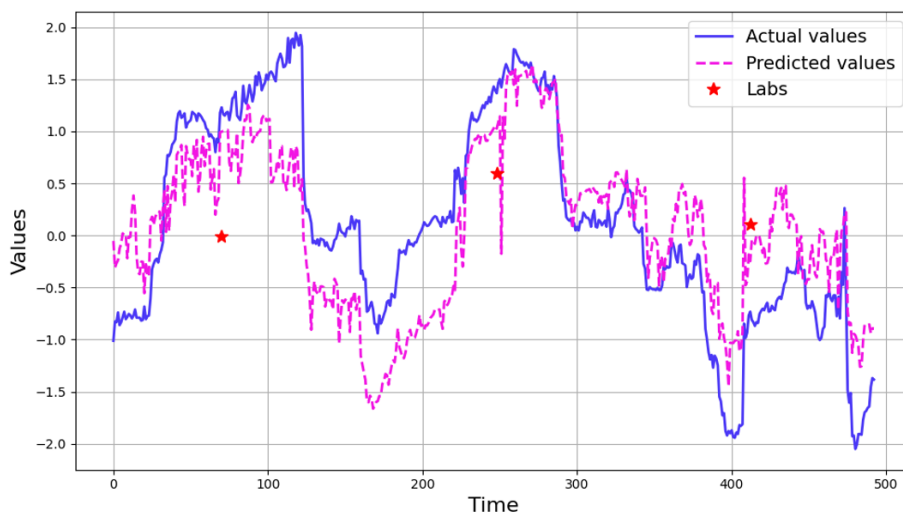


Figure 2: OLS model for Cluster No.2 compared to output sensor

In the future we can try to investigate this unusual operational behavior observed in these data clusters and compare it to available laboratory measurements. To verify our findings we will implement anomaly detection methods.

References

- [1] Xin, Z.; Jiang, H.; Zhang, Z.; Chen, Y.; & Wang, J. Kinetic Model of Olefins/Isobutane Alkylation Using Sulfuric Acid as Catalyst. *ACS Omega* **2022**, 7(11), 9513–9526.
- [1] Bishnu, S. K.; Alnouri, S. Y.; & Al-Mohannadi, D. M. Computational Applications Using Data-Driven Modeling in Process Systems: A Review. *Digital Chemical Engineering* **2023**, 8, 100111.

Data Reconciliation for Inventory Monitoring in a Petrol Refinery

Jakub Gaborčík^{1,*}, Karol Ľubušký², and Radoslav Paulen¹

¹*Slovak University of Technology in Bratislava, 812 37 Bratislava, Slovakia*

²*Slovnaft, a.s., 824 12 Bratislava, Slovakia*

xgaborcik@stuba.sk

A typical refinery consists of multitude interconnected technological blocks with an extensive network of liquid storage tanks. Although measurements of input and output flows to some of these blocks and tank levels might be available, the precise flows to, from, and between individual storage tanks are not necessarily directly metered. The goal of this work is to design a data reconciliation system coupled to mass balance to calculate the incoming, interconnecting and outflowing for product storage tanks in the Slovnaft refinery, an industrial partner.

We leverage historical data and fundamental physical laws to derive the necessary relationships and introduce an optimization problem to determine the solution. We use the MATLAB programming language for the preprocessing of large set of historical time series data of measured quantities from the refinery. The preprocessing also involves selection of relevant physical quantities and identifying outliers. The optimization problem is set as a mixed-integer quadratic program. Finally, we developed a neural network model that mimics the rigorous solution and can aid the operator and plant managers.

The approach led to a significant increase in the accuracy of tank inventory monitoring and allowed for the quantification of previously unknown flows within the entire refinery system. Consequently, the resulting model provides a valuable tool for the early detection of anomalies, improvement of mass balance calculations, and real-time optimization of liquid inventory management.

Keywords: Mass Balance, Data Reconciliation, Inventory Control

Automatic Extraction of Scientific Knowledge for Mathematical Models Creation

Semen Suslov

*Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava,
Radlinského 9, 812 37
Bratislava*

xsuslovs@stuba.sk

Abstract

Exact determination of physical quantities is a key for reliable modelling within technical process control. Many of such quantities e.g. substance concentration in a distillation column are not directly measurable. For this purpose, we use soft-sensors. They predict unmeasured quantities based on measured data and mathematical models.

For appropriate design of soft-sensors, we need to know empirical correlations and dependencies between quantities. These are often published in scientific literature. A major issue is that the correlations are scattered in multitude of research papers in the PDF form and frequently available in unstructured LaTeX format. This seriously hinders their search, extraction, and reuse.

We developed an application that automates the process of finding relevant publications according specified topic. It extracts mathematical formulas and converts them to structured and executable Python code. Every single equation is transformed into Python code, which contains calculation routines for particular variables with short description of their physical meaning.

The application is developed in Python and uses FastAPI framework for web interface. It allows user to customise search parameters, provides suggestions for similar topics and keywords, displays source PDF documents, and extracts mathematical formulas from them.

Designed solution is a tool for collecting and processing scientific knowledge. It helps with more effective selection of empirical models and facilitates soft-sensors design and the control of engineering processes.

Keywords

web application, LaTeX parsing, soft-sensors, formula extracting.

Automatizovaný prístup k monitorovaniu produkcie bioplynu počas fermentačných procesov

Jozef Molitoris¹, Marek Habara¹, Barbora Jankovičová²

¹Ústav automatizácie, informatizácie a merania, Strojnícka fakulta, Slovenská technická univerzita v Bratislave

²Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave

xmolitoris@stuba.sk

Úvod

Bioplyn predstavuje strategické, nízkouhlíkové palivo, ktoré je esenciálne pre diverzifikáciu energetických zdrojov a dosahovanie cieľov dekarbonizácie, s potenciálom na úpravu na biometán. Pre presné hodnotenie bioplynového potenciálu (BMP) substrátov v laboratórnej praxi je kľúčový prechod od tradičných, manuálnych metód k automatizovaným monitorovacím systémom. Tieto moderné prístupy eliminujú ľudský faktor a poskytujú vyššiu granularitu dát, ale špecializované komerčné referenčné zariadenia predstavujú vysokú finančnú bariéru pre mnohé výskumné a vzdelávacie inštitúcie. Táto ekonomická nedostupnosť spomaľuje širšiu implementáciu štandardizovaných metód. Cieľom tejto práce, ktorá vznikla v spolupráci Strojníckej fakulty a Fakulty chemickej a potravinárskej technológie, bolo preto vyvinúť otvorenú a nízkonákladovú platformu pre kontinuálne monitorovanie produkcie bioplynu, čím sa prekoná táto ekonomická bariéra a zabezpečí sa prístupný rámec pre meranie.

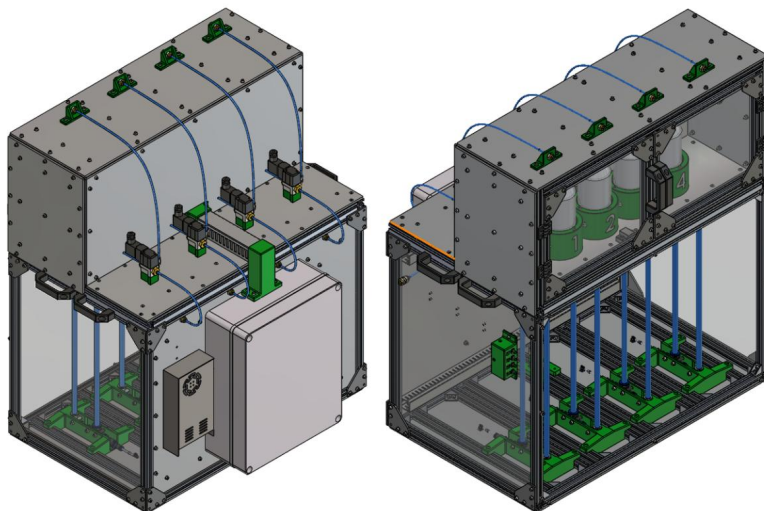
Implementácia

Základom pre kontinuálne monitorovanie produkcie bioplynu je platforma, založená na hydrostatickom princípe výtlaču vody a využívajúca cloudovú konektivitu. Meranie funguje tak, že generovaný bioplyn vytláča kvapalinu v U-trubici, a výsledný posun hladiny je konvertovaný na tlakový rozdiel, ktorý sníma diferenciálny tlakový snímač. Mechanická architektúra je riešená ako dvojkomorový systém: horná inkubačná komora s aktívnym miešaním a PID reguláciou teploty pre udržanie stabilných mezofilných podmienok, a spodná meracia komora so štyrmi paralelnými meracími vetvami. Riadiaca stratégia je implementovaná prostredníctvom štyroch nezávislých stavových automatov, pričom cyklus zahŕňa akumuláciu plynu, automatické odvetranie a kompenzáciu odparu automatickým dopĺňaním destilovanej vody peristaltickou pumpou. Dáta sú v surovej, nefiltrovannej forme odosielané do cloudovej platformy pre vizualizáciu v reálnom čase a následnú metrologickú analýzu.

Výsledky a diskusia

Na overenie funkcionality a metrologických charakteristík systému boli vykonané experimenty, pri ktorých sa kontinuálne meranie porovnávalo s tradičnou manuálnou metódou, pričom ako ľahko degradovateľný substrát bola použitá glukóza. Kľúčovým zistením z porovnávacích testov je kvantifikácia metodologického obmedzenia manuálnej metódy: diskrétno meranie viedlo k

podhodnoteniu konečného kumulatívneho výťažku v priemere o 5.78% v porovnaní s kontinuálnou integráciou. Tento rozdiel je primárne dôsledkom eliminačných chýb a strát plynu, ktoré sú spôsobené opakovanou manipuláciou s reaktorom a odtlakovaním reaktora. Vysoká granularita dát je zásadná pre robustnú identifikáciu kritických kinetických parametrov, ako je napríklad maximálna rýchlosť produkcie. Systém dosiahol metrologický výkon porovnateľný s komerčnými referenčnými zariadeniami, čo potvrdila vypočítaná rozšírená neistota 3.09 ml pre typický kumulatívny objem 100 ml. K tomu prispela aj vysoká presnosť regulácie teploty (štandardná odchýlka ≈ 0.019 °C) a zanedbateľný dlhodobý drift nulovej línie (≈ 0.003 ml/h), čo garantuje stabilné podmienky merania.



Obr. 1 Návrh zariadenia v prostredí CAD softvéru.

Záver

Vyvinutá, otvorená platforma úspešne rieši kľúčové metodologické obmedzenia tradičných BMP testov. Prináša dáta s bezkonkurenčnou časovou granularitou, ktoré sú nevyhnutné pre robustnú kinetickú analýzu. Platforma demonštruje merateľnú výhodu v presnosti a reprodukovateľnosti, pričom empiricky kvantifikovala závažnú metodologickú chybu diskrétného merania, ktoré vedie k podhodnoteniu konečného výťažku. Systém zároveň predstavuje radikálnu ekonomickú alternatívu. Táto cenová dostupnosť, spoločne s otvorenou dokumentáciou, významne podporuje globálnu replikovateľnosť a štandardizáciu výskumu. Budúce rozšírenie platformy zahŕňa integráciu NDIR senzorov pre analýzu zloženia plynu (CH_4/CO_2) pre kompletnú materiálovú bilanciu v reálnom čase a implementáciu inteligentnej softvérovej autodiagnostiky a automatického fitovania kinetických modelov.

PodĎakovanie

Projekt vznikol s podporou agentúry KEGA, konkrétne vďaka projektu číslo 024STU-4/2023 a taktiež vďaka Programu na podporu mladých výskumníkov (zákazka 1628) v podmienkach Slovenskej technickej univerzity v Bratislave.

Literatúra

[1] Drosch, B. *Process Monitoring in Biogas Plants: Technical Brochure*. IEA Bioenergy. 2013.

From Text to Optimization: An Agent-Based System for Automated Optimization

Bc. Adriána Bartková, Ing. Marek Wadinger, prof. Ing. Michal Kvasnica, PhD.

xbartkova@stuba.sk

*Faculty of Chemical and Food Technology STU in Bratislava
Institute of Informatization, Automation and Mathematics*

Introduction

Optimization represents a key tool for finding the best possible solutions to complex problems. It enables making decisions that are safer, more environmentally friendly, and more cost-effective. However, the formulation of an optimization task is often demanding—it requires a deep understanding of the system, as well as precise definition of objectives and constraints. An even more challenging step is translating the task into computational form and obtaining a feasible solution.

Recent advances in artificial intelligence, particularly Large Language Models (LLMs), which are capable of understanding natural language and generating code or textual instructions with a high degree of accuracy, have enabled new ways of automating complex tasks. Built upon the Transformer architecture introduced by Vaswani et al., these models open up new possibilities for automating optimization tasks by linking textual inputs with computational processes [1].

The aim of this project was to design and implement a multi-agent system capable of identifying optimization problems from natural-language descriptions and translating them into executable code. The implementation, using both Pydantic [5] and Pydantic AI [4], leverages agents based on Large Language Models (LLMs) arranged within a cooperative architecture that automates the entire optimization workflow and makes it accessible to a broader range of users. As noted by Sharma et al., “LLM-based AI agents refined through instruction tuning and tool integration can autonomously complete complex tasks without continuous human oversight” [2].

Experimental Section

The proposed system consists of three main agents: the Expert Agent, the Integration Agent, and the Validation Agent, each with a clearly defined role within the architecture.

The Expert Agent interprets the input provided in natural language and transforms it into a formal mathematical representation. It identifies decision variables, the objective function, constraints, while also determining the nature of the optimization problem — whether it is linear, nonlinear, or integer-based. If essential information is missing from the input, the Expert Agent actively asks clarifying questions to obtain the necessary details and ensure a correct understanding of the optimization problem. **The Integration Agent** then generates executable code using Pyomo, maintaining full consistency with the structure of the reformulated problem through close collaboration with the Expert Agent, which enhances the reliability of the results. **The Validation Agent** executes the generated code within a secure sandbox environment, verifies its correctness, and collects outputs such as computation status, variable values, and the objective function value. The agents cooperate through structured information exchange to ensure alignment across problem-solving stages. This collaborative setup reflects recent findings showing that multi-agent architectures can dynamically share and refine contextual knowledge to enhance reasoning quality and decision consistency [3].

Results and Discussion

The Optimo framework was experimentally tested on several representative optimization tasks to validate its functionality and performance. The agents successfully identified decision variables, constraints, and objective functions directly from textual descriptions, generating fully executable Pyomo models without manual intervention. As illustrated in Figure 1, one of the test scenarios involved maximizing the profit of a farm producing tomatoes and cucumbers under limited land and water resources. The system automatically analyzed the textual problem description, generated the corresponding optimization model, and provided the optimal solution along with the expected profit. The obtained results demonstrated that Optimo was able to interpret optimization problems with a high degree of accuracy and consistency, producing feasible and reliable solutions comparable to manually formulated models. These findings highlight the effectiveness of the proposed multi-agent architecture and suggest a promising direction for integrating LLM-based reasoning into optimization workflows across industrial domains.

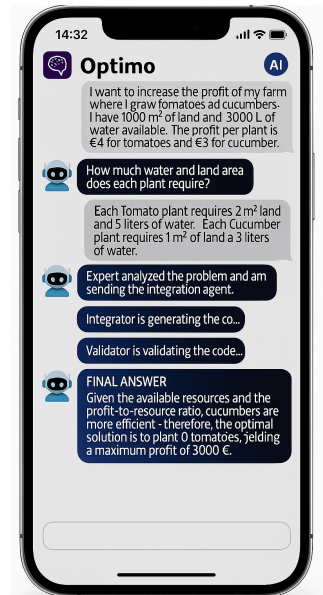


Figure 1: Expert → Integrator → Validator pipeline process

Conclusion

The Optimo framework contributes to the development of assisted optimization and highlights the potential of language models for specialized tasks and informed decision-making. Future research will focus on extending the system to more practical applications, such as resource allocation, route planning, PID controller tuning, and optimal control design.

Literature

- [1] Vaswani, A.; Shazeer, N.; Parmar, N.; Uszkoreit, J.; Jones, L.; Gomez, A. N.; Kaiser, Ł.; Polosukhin, I. Attention Is All You Need. *Advances in Neural Information Processing Systems (NeurIPS)* **2017**, 30.
- [2] Sharma, A.; Fu, Y.; Ansari, V.; Iyer, R.; Kuang, F.; Mistry, K.; Aishy, R. I.; Ahmad, S.; Matres, J.; Englund, D. R.; Poon, J. K. S. AI Agents for Photonic Integrated Circuit Design Automation. *arXiv Preprint* **2025**, arXiv:2508.14123.
- [3] Yuksel, K. A.; Ferreira, T. C.; Al-Badrashiny, M.; Sawaf, H. A Multi-AI Agent System for Autonomous Optimization of Agentic AI Solutions via Iterative Refinement and LLM-Driven Feedback Loops. *Proc. 1st Workshop Res. Agent Lang. Models (REALM 2025)* **2025**, 52–62.
- [4] Pydantic Team. Pydantic AI Documentation. Version 1.9.1, October 30, 2025. Available online: <https://ai.pydantic.dev/>.
- [5] Pydantic Team. Pydantic Documentation. Version 2.11.7, 2025. Available online: <https://docs.pydantic.dev/latest/>

Modernization of the Student Science Conference Management System Using the Laravel Framework

Bc. Hana Melicherová

*Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

melicherova.hanka1@gmail.com

The project focuses on redesigning the registration and management system for the Student Science Conference, which was originally developed using procedural PHP. Although the previous system was functional, it lacked structure, flexibility, and scalability, and could only be maintained by a single administrator, making collaboration and long-term development challenging. The goal of this project was to modernize and restructure the system using the Laravel PHP framework, creating a robust, maintainable, and user-friendly web application. Laravel, as a modern framework, offers an expressive syntax and a well-organized MVC (Model-View-Controller) architecture that ensures a clear separation of concerns, scalability, and maintainability. It integrates seamlessly with Eloquent ORM for efficient database handling, Blade templating for reusable and consistent front-end rendering, and a powerful routing and middleware system for managing access control and application workflows. This architecture allows data management, presentation, and business logic to remain modular, secure, and easily extendable for future enhancements.

The implemented system supports several key functionalities essential for the organization of the conference. Users can register and manage their profiles, while university and high school students can submit their contributions or posters directly through the platform. Each user is assigned a specific role, such as administrator, editor, or reviewer, which determines their permissions and access to various parts of the application. Editors can review and evaluate submitted contributions, providing structured feedback to participants. The system manages both initial and final sessions, including tools for creating and modifying the conference program. The program integrates scheduling of contributions, creation of committees, and specification of session partners and rooms.

An integrated results management module allows the entry of competition results and awards, including both placements and special prizes. The platform also enables the export of data into several widely used formats such as XLSX, PDF, and DOCX. Automatic generation of diplomas and certificates is also supported. Furthermore, the application includes an API that provides structured data about the program and results, allowing them to be dynamically displayed on the official conference website. Additional features, such as automated email notifications and reminders, ensure smooth communication between organizers, reviewers, and participants.

Overall, the redesigned system provides a complete, scalable, and maintainable solution for managing all stages of the Student Science Conference. It streamlines user interaction, automates repetitive administrative tasks, and ensures data consistency across the entire process, from registration to publication of results.

Technológie spracovania a ochrany prírodných a syntetických materiálov

3D tlačené uhlíkové elektrochemické senzory modifikované 2D materiálmi

Artem Parshin, Katarína Gregová, Pavol Gemeiner

*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*

naduev9292@gmail.com

Úvod

Elektrochemické senzory predstavujú v súčasnosti kľúčový nástroj v biomedicíne, environmentálnom monitorovaní aj v priemyselnej kontrole kvality. Ich rozvoj úzko súvisí s pokrokom v materiálovej chémii, najmä s využívaním uhlíkových nanomateriálov, ktorých jedinečné elektrické a chemické vlastnosti zvyšujú citlivosť, selektivitu a stabilitu meraní [1]. Jednou z moderných metód výroby senzorov je 3D tlač, ktorá umožňuje rýchlu a presnú výrobu prispôbených senzorových štruktúr s nízkymi nákladmi. Kombinácia 3D tlače s funkčnými nanomateriálmi, ako sú grafén oxid (GO), jeho redukovaná forma (rGO) či MoS₂, otvára nové možnosti pre tvorbu vysoko citlivých elektrochemických zariadení [2].

Cieľom práce je preskúmať modifikáciu 3D tlačných uhlíkových elektród pomocou 2D materiálov a analyzovať ich elektrochemické správanie. Pozornosť je venovaná rôznym technikám nanášania tenkých vrstiev GO a ich redukcii na rGO, ako aj využitiu MoS₂ pre zlepšenie vodivosti. Význam tejto práce spočíva v prepojení moderných výrobných technológií s pokročilými materiálmi, čo môže prispieť k vývoju nízkonákladových a prispôsobiteľných elektrochemických senzorov pre široké spektrum aplikácií.

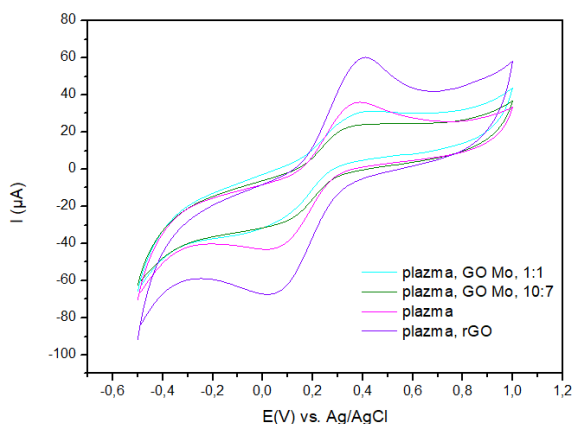
Experimentálna časť

Elektródy boli vyrobené 3D tlačou z komerčného filamentu Protopasta Conductive PLA, ktorý pozostáva z kyseliny polymliečnej (PLA) a vodivých mnohostenných uhlíkových nanorúrok (MWCNT). Na aktiváciu povrchu bola použitá plazmová úprava prostredníctvom atmosférickej nízkoteplotnej plazmy s difúznym koplanárnym povrchovým bariérovým výbojom (DCSBD). Vzorky boli vystavené pôsobeniu plazmy počas 40 sekúnd. Prvým krokom bolo nanosenie zmesi grafén oxidu (GO) a (NH₄)₂MoS₄ na povrch elektródy, kde došlo k reakcii a následne k redukcii GO na rGO. Tento postup bol vykonaný s rôznymi pomermi komponentov. Druhým krokom bola chemická redukcia GO pôsobením pár kyseliny jodovodíkovej (HI) v prítomnosti kyseliny trifluóroctovej. GO bol v tomto prípade nanosený na povrch elektródy a následne redukovaný v parnej fáze. Na konci ako experiment sme vykonali elektrochemické nanášanie a redukcii GO na elektróde pomocou elektrochemickej depozície/redukcie pomocou vonkajšieho zdroja napätia.

Na charakterizáciu upravených povrchov boli použité cyklická voltampérometria (CV), Ramanova spektroskopia a EDS analýza, ktoré umožnili určiť zloženie, štruktúrne zmeny a elektrochemické správanie pripravených elektród.

Výsledky a diskusia

Na základe výsledkov CV možno konštatovať, že najlepšie elektrochemické vlastnosti vykazoval senzor modifikovaný rGO, pripraveným chemickou redukciou pomocou pár HI. Táto úprava viedla k zreteľnému zvýšeniu oxidačno-redukčnej aktivity v porovnaní so vzorkami modifikovanými zmesou GO-(NH₄)₂MoS₄ alebo s elektródou aktivovanou iba plazmou. Zlepšenie elektrochemickej odozvy sa prejavilo zvýšením prúdových hodnôt a lepšou symetriou redoxných pík, čo poukazuje na efektívnejší prenos elektrónov a vyššiu reverzibilitu procesu. Dodatočný konečný experiment, v ktorom sme sa pokúsili naniesť a zredukovať elektrochemicky GO, ukázal zaujímavý výsledok, ktorý poukazuje na kapacitné vlastnosti získaného materiálu, čo však nebolo cieľom našej práce. Tento experiment nám však ukázal možné ďalšie oblasti použitia elektród. Na obr. 1 je možné pozorovať voltampérogramy jednotlivých typov elektród, kde modifikácia rGO redukovaného HI vykazuje najvýraznejšiu oxidačno-redukčnú odozvu.



Obr. 1 Cyklické voltampérogramy 3D vytlačených elektród meraných v redoxnom mediátore [Fe(CN)₆]^{3-/4-}

Záver

Aktiváciou a modifikáciou povrchu 3D tlačných uhlíkových elektród je možné výrazne zlepšiť ich elektrochemické vlastnosti. V tejto práci bolo overených niekoľko prístupov vrátane plazmovej aktivácie, nanášania zmesi GO-(NH₄)₂MoS₄, chemickej redukcie GO pomocou HI a elektrochemickej depozície/redukcie GO. Z výsledkov CV vyplynulo, že najvýraznejšie zlepšenie oxidačno-redukčných vlastností vykazuje elektróda modifikovaná rGO redukovaným HI, pričom modifikácie GO-MoS₂ a plazmou aktivované elektródy vykazovali menší efekt. Ramanova spektroskopia potvrdila tvorbu štrukturálne porušených grafénových domén typických pre rGO a EDS analýza preukázala prítomnosť molybdénu a síry pri GO-MoS₄ modifikáciách. A dodatočný experiment ukázal, že elektrochemické nanášanie/redukcia GO predstavujú sľubný, ale v danej práci nie úplne efektívny prístup k vytvoreniu elektrochemicky aktívnych senzorov. Celkovo výsledky demonštrujú potenciál kombinácie 3D tlače a použitia 2D materiálov na zlepšenie citlivosti a reverzibility uhlíkových senzorov a zdôrazňujú potrebu optimalizácie procesov pri viacstupňových modifikáciách.

Literatúra

- [1] Dudek, P. Arch. Metall. Mater. **2013**, 58(4), 1415–1418.
- [2] Guo, H.; Lv, R.; Bai, S. Nano Mater. Sci. **2019**, 1(2), 101–115.

Vývoj biopolymérnych zmesí pre aplikácie v tkanivovom inžinierstve

Zuzana Košútová, Ida Vašková

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

xkosutova@stuba.sk

Úvod

V posledný desaťročiach sa do medicínskeho výskumu zapája čoraz viac interdisciplinárnych odborov, vrátane tkanivového inžinierstva alebo regeneračnej medicíny. Rozvoj takýchto odborov umožňuje vytvárať biologické náhrady so schopnosťou obnoviť, udržiavať alebo zlepšiť funkciu prirodzených tkanív či orgánov, a prekonávať tak určité obmedzenia doteraz používaných metód náhrady tkanív - napr. riziko vyvolania imunitnej reakcie pacienta, odmietnutie transplantovaného orgánu alebo prenos infekčnej choroby [1].

Pre danú oblasť medicínskeho výskumu a aplikácií sa vďaka mechanicko-fyzikálnym a biochemickým vlastnostiam stali zaujímavými najmä biopolyméry na báze obnoviteľných zdrojov surovín schopné biologickej degradácie *in vivo*. Dôležitým predpokladom takýchto materiálov je ich bezpečnosť pre použitie v ľudskom tele [2]. Materiály musia spĺňať podmienky nízkej toxicity a biokompatibility, ktoré sú kontrolované štandardizovanými testami vychádzajúcimi z európskej normy ISO 10993 o biologickom hodnotení zdravotníckych pomôcok – testami cytotoxicity, genotoxicity, imunotoxicity, hemokompatibility, histokompatibility a ďalšími [3].

Experimentálna časť

Experimentálna časť práce bola zameraná na hodnotenie bunkovej línie ľudských gingiválnych fibroblastov (GF1) izolovaných z bukálnej sliznice dospelého človeka, pričom sa skúmala ich viabilita a schopnosť proliferácie pri vystavení polymérnym matriciam na báze polyhydroxyalkanoátov (PHA). Na určenie karyotypu GF1 buniek bola použitá metóda konvenčného farbenia chromozómov a metóda G-pruhovania.

Polymérna zmes na prípravu testovaných matric bola pripravená použitím dvojzávitkového vytlačovacieho zariadenia (zn. Labtech, Thajsko), granulát bol spracovaný na filament a vzorky v tvare štvorca boli vytlačené pomocou 3D-tlačiarne (zn. Prusa MK3). Každá zo 4 vzoriek prešla inou úpravou, ktorej cieľom bolo zvýšiť hydrofilnosť povrchu a zlepšiť adhérenciu buniek.

Cytotoxický efekt pripravených biopolymérnych matric na viabilitu buniek sa hodnotil pomocou agar-difúzneho testu s použitím neutrálnej červene ako vitálneho farbiva. Tento test bol doplnený meraním pH agaru pomocou pH-metra s vpichovou sondou. Proliferácia a viabilita buniek na základe metabolickej aktivity bunkových mitochondrií bola hodnotená pomocou uskutočneného MTS testu.

Výsledky a diskusia

Pre určenie karyotypu biologického modelu gingiválnych fibroblastov sa ich bunkový cyklus zastavil na konci metafázy pomocou kolchicínu. Po lýze buniek a fixácii boli chromozómy zvýraznené použitím roztoku Giemsa-Romanowski. V rámci karyotypizácie bolo hodnotených 5

metafáz po konvenčnom farbení a 8 po G-pruhovaní. Zistilo sa, že ľudské gingiválne fibroblasty izolované z bukálnej sliznice dospelého človeka pochádzali od darcu ženského pohlavia s normálnym karyotypom: 46, XX.

Na sledovanie viability GF1 buniek v prítomnosti testovaných polymérnych matric na báze PHA bol uskutočnený agar-difúzny test vychádzajúci z normy ISO 10993-5, ktorý je založený na schopnosti živých buniek pinocytózou prijímať a zadržiavať vitálne farbivo vo svojich lyzozómoch. Pri toxickom vplyve materiálu na bunky dochádzalo k poškodeniu ich bunkových membrán a uvoľneniu farbiva. Pri vzorkách polymérnych matric č. 1, 3 a 4 bolo odfarbenie pozorované už po 24 hod, pri pozorovaní po 48 hod sa rozšírilo a pozorovalo sa aj pri vzorke č. 2. Zachytenie toxického účinku na bunky tak bolo v rôznej miere pozorované pri všetkých testovaných vzorkách.

Získané výsledky boli overené meraním pH agaru v bezprostrednom okolí vzoriek. Po 24 hod došlo k poklesu pH pri vzorkách č. 1, 3 a 4. Pri vzorke č. 2 sa pokles pH nezaznamenal, čím sa potvrdili aj získané výsledky agar-difúzneho testu, pri ktorom sa po 24 hod cytotoxický efekt vzorky na bunky nepreukázal.

Pri MTS teste sa hodnotila schopnosť mitochondriálnych dehydrogenáz živých buniek redukovať rozpustnú soľ 3-(4,5-dimetyltiazol-2-yl)-5-(3-karboxy-metoxifynyl)-2-(4-sulfofenyl)-2H-tetrazolium na fialový formazánový produkt. Jeho množstvo je priamo úmerné počtu živých buniek a stanovovalo sa spektrofotometricky. Oproti negatívnej kontrole boli pri jednotlivých vzorkách pozorované nižšie hodnoty absorbancií, pričom pokles sa prejavil najmä s postupom času. Najväčší cytotoxický vplyv bol pozorovaný pri vzorke č. 1 a naopak najlepšia schopnosť proliferácie sa zaznamenala pri vzorke č. 2 a 3.

Záver

Uskutočnená práca bola zameraná na prípravu a testovanie 4 typov biopolymérnych matric s rôznou povrchovou úpravou. Ako biologický model boli zvolené ľudské gingiválne fibroblasty. Metódami karyotypizácie sa zistilo, že pochádzali od darcu ženského pohlavia s normálnym karyotypom. Vplyv biopolymérnych matric na viabilitu a proliferáciu GF1 buniek sa hodnotil agar-difúznym testom a MTS testom.

Pri agar-difúznom teste bol cytotoxický účinok vzoriek na bunky pozorovaný ako odfarbená zóna v okolí buniek a po 24 hod testu sa prejavil pri vzorkách č. 1, 3 a 4. Pri vzorke č. 2 došlo k vzniku tenkej odfarbenej zóny až po 48 hod experimentu. Výsledky boli overené aj pomocou merania pH agaru v tesnej blízkosti vzoriek. Na základe výsledkov MTS testu možno konštatovať, že schopnosť proliferácie si bunky kultivované pri jednotlivých vzorkách zachovali, avšak v porovnaní s negatívnou kontrolou došlo k poklesu tejto schopnosti.

Získané výsledky prispeli k štúdiu biokompatibility pripravených polymérnych zmesí pre praktické aplikácie v tkanivovom inžinierstve.

Literatúra

- [1] L. Suamte, A. Tirkey, J. Barman, P. Jayasekhar Babu: Various manufacturing methods and ideal properties of scaffolds for tissue engineering applications. *Smart Materials in Manufacturing* 2023, 1, 100011.
- [2] S. Vach Agocssova, M. Culenova, I. Birova, L. Omanikova, B. Moncmanova, L. Danisovic, S. Ziaran, D. Bakos, P. Alexy: Resorbable Biomaterials Used for 3D Scaffolds in Tissue Engineering: A Review. *Materials* 2023, 16, 4267.
- [3] M. Trebuňová, P. Petroušková, A. F. Balogová, G. Ižaríková, P. Horňák, D. Bačenkova, J. Demeterová, J. Živčák: Evaluation of Biocompatibility of PLA/PHB/TPS Polymer Scaffolds with Different Additives of ATBC and OLA Plasticizers. *Journal of Functional Biomaterials* 2023, 14, 412.

Analýza a optimalizácia systému regulácie konzistencie v procese výroby papiera

Alena Holubová

*Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Ústav prírodných a syntetických polymérov
FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

xholubova@stuba.sk

Abstrakt

Konzistencia/konzentrácia vlákninovej suspenzie patrí medzi základné technologické veličiny, ktoré majú zásadný vplyv na stabilitu a kvalitu výroby papiera. Predstavuje hmotnostný podiel sušiny v papierovine. V praxi sa často ukazuje, že zmena konzistencie už o niekoľko desiatín percenta sa prejaví na kvalite výroby aj na správaní suspenzie buničiny počas spracovania.

Cieľom mojej práce bolo analyzovať a optimalizovať systém regulácie konzistencie papieroviny a overiť, či namerané hodnoty z laboratórnych meraní korešpondujú s údajmi, ktoré boli zaznamenané online konzistometrom. Presná a stabilná konzistencia je totiž kľúčová pre správne riadenie procesov – od mletia cez formovanie až po konečné vlastnosti papiera.

Výsledky potvrdili, že aj malé odchýlky v meraní môžu mať vplyv na kvalitu a stabilitu procesu. Preto je dôležité pravidelne kalibrovať senzory a optimalizovať regulačný systém. V súčasnosti sa oblasť regulácie konzistencie posúva k inteligentným riešeniam, ktoré využívajú prediktívne algoritmy, dátovú analýzu a prepojenie s QCS systémom, čo umožňuje predchádzať odchýlkam ešte predtým, než sa prejaví na výstupe.

Celkovo možno povedať, že presné a stabilné meranie konzistencie je nevyhnutnou podmienkou pre efektívnu a kvalitnú výrobu papiera, pričom kombinácia klasických a moderných metód prináša najlepšie výsledky.

Literatúra

- [1] Olejnik, K. Impact of Pulp Consistency on Refining Process Conducted under Constant Intensity Determined by SEL and SEC Factors. *BioResources* 2013, 8 (3), 3212-3230.
- [2] Sha, J.; Nikbakht, A.; Wang, C.; Zhang, H.; Olson, J. The Effect of Consistency and Freeness on the Yield Stress of Chemical Pulp Fibre Suspensions. *BioResources* 2015, 10 (3), 4287-4299.
- [3] Lee, H. L.; Youn, H.-J.; Jeong, Y.-B. The Effect of Consistency and Crowding Number on the Formation of Paper Made of Different Pulp Stocks. *J. Korean Tech. Assoc. Pulp Pap. Ind.* 2007, 39 (5), 1-10.
- [4] Cai, H.; Zhang, W.; Wu, Y.; Chen, G.; Li, J. High Performance of Paper Strength and Energy Savings in Low Consistency Refining. *Paper & Biorefining Materials* 2023, 5 (1), 12-22.
- [5] Gullichsen, J.; Paulapuro, H. *Papermaking Science and Technology, Vol. 3: Stock Preparation and Wet End*; Fapet Oy: Helsinki, 1999.
- [6] Smook, G. A. *Handbook for Pulp and Paper Technologists*, 5th ed.; Angus Wilde Publications: Vancouver, 2016.

Stanovení limitujících faktorů aplikace papírových materiálů modifikovaných tenkovrstvými nánosy polymerů při balení potravin

Kotrbaček Matyáš

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta potravinářské a biochemické technologie,
Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika*

mates.kotrbacek@seznam.cz

Úvod

Tato práce se zabývá aktuálním tématem udržitelnosti obalových materiálů, zejména možnostmi náhrady plastových obalů papírovými alternativami s povrchovou impregnací, které jsou prezentovány jako ekologičtější a zdravotně méně problematické varianty. S rostoucím tlakem na omezení plastového odpadu a s ohledem na nové evropské nařízení o obalech a obalových odpadech – PPWR (Packaging and Packaging Waste Regulation, 2025/40), které vstoupilo v platnost v roce 2025, roste potřeba hledat a testovat materiály splňující přísné požadavky na recyklovatelnost, bezpečnost a funkčnost.

Teoretická část

V teoretické části práce je nejprve popsána problematika současného využívání plastů a papíru v obalovém průmyslu a jejich základní fyzikálně-chemické vlastnosti. Dále jsou rozebrány principy impregnace a laminace papíru, které umožňují zlepšit bariérové vlastnosti papírových obalů vůči vlhkosti, mastnotě a plynům, a tím je učinit vhodnými i pro potravinářské účely. Tato část rovněž shrnuje rizika spojená s používáním plastů, zejména migraci potenciálně nebezpečných látek do potravin, výskyt mikroplastů v životním prostředí a možné zdravotní dopady, jako jsou endokrinní poruchy či kumulace cizorodých látek v organismu.

Dále se práce zaměřuje na environmentální hodnocení životního cyklu obalu (LCA – Life Cycle Assessment) a na porovnání ekologické zátěže různých materiálů v průběhu jejich výroby, používání a likvidace. U papírových obalů je zdůrazněna jejich recyklovatelnost a biologická rozložitelnost, u plastů pak energetická náročnost výroby a obtížná degradace. Zohledněny jsou rovněž legislativní aspekty nového nařízení PPWR, které stanovuje povinnost využívat recyklované materiály, omezovat používání jednorázových plastů a zajišťovat snadnou separaci složek vícevrstvých obalů [1].

Experimentální část

Experimentální část práce byla zaměřena na praktické porovnání funkčních vlastností tří typů jogurtových kelímků:

- plastového kelímku (polypropylen, PP),
- a dvou papírových kelímků (sulfátový papír s tenkou vrstvou polyetylen, PE).

Na těchto vzorcích byly provedeny testy určující plošnou hmotnost materiálu, množství nanesené polymerní fólie, propustnost obalu pro vlhkost, sílu nutnou k deformaci a odolnost při pádu. Měření

probíhala za různých podmínek (chladírenské, tropické a suché prostředí) a zahrnovala i experimenty s rozdílným obsahem náplně (voda, desikant).

Výsledky a diskuze

Výsledky ukázaly, že papírové kelímky mají o 70 – 80 % nižší plošnou hmotnost plastu než kelímek plastový, čímž významně snižují množství použitého neobnovitelného materiálu. Zároveň však disponují vyšší celkovou tloušťkou a plošnou hmotností, což může zvyšovat spotřebu suroviny a výrobní náklady. Při testech propustnosti bylo zjištěno, že celoplastový kelímek poskytuje výrazně lepší bariérovou ochranu proti vlhkosti než papírové obaly, a to zejména při vyšších teplotách a relativní vlhkosti. Rozdíl mezi propustností papírových a plastových kelímků dosahoval v extrémních podmínkách až 75násobku.

Naopak při testování mechanické pevnosti vykazovaly papírové obaly vyšší odolnost vůči statickému tlaku, což lze přičíst jejich vícevrstvé struktuře a pevnějšímu dnu. Při pádových zkouškách záviselo na testované poloze kelímků a výsledky se v různých pokusech lišily.

Z pohledu udržitelnosti a environmentálního dopadu lze konstatovat, že papírové obaly představují z ekologického hlediska vhodnější řešení, zejména díky jejich původu z obnovitelných zdrojů a snadnější recyklaci. Přesto však impregnace papíru syntetickými polymery, které zajišťují potřebnou bariérovou funkci, částečně snižuje jejich ekologickou hodnotu a komplikuje následné zpracování odpadu.

Závěr

V závěrečné části práce jsou výsledky shrnuty a diskutovány ve vztahu k požadavkům evropské legislativy a trendům udržitelného obalového hospodářství. Závěr práce konstatuje, že impregnované papírové obaly mohou být životaschopnou alternativou k plastovým, zejména tam, kde nejsou kladeny extrémní nároky na nepropustnost vůči vodní páře či plynům. Pro jejich širší uplatnění je však nezbytné dále vyvíjet nové typy ekologických impregnačních látek (např. na bázi biopolymerů – PLA, PHB, chitosanu či proteinů), které by zajistily dostatečnou funkčnost a zároveň umožnily snadnou recyklaci nebo kompostování obalu [2].

Celkově lze konstatovat, že výsledky této práce přispívají k hlubšímu pochopení vztahu mezi ekologickou udržitelností a funkční účinností obalových materiálů, a mohou tak posloužit jako praktický podklad pro výrobce, vývojáře i regulátory v oblasti potravinářských obalů.

Literatura

- [1] Samyn, P., et al., Evaluation and Enhancement of Recyclability for Coated Packaging Papers. **2024**.
- [2] Adibi, A.; Trinh, B. M.; Mekonnen, T. H. Prog. Org. Coat. **2023**, 181, 107566.

Extrakcia bioaktívnych látok z jedľovej kôry pomocou zelených rozpúšťadiel

Mária Stašová, Martin Štosel, Aleš Ház

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Ústav polymérnych a syntetických polymérov, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xstasovam@stuba.sk

Úvod

Drevo je jedným z najdôležitejších surovínových zdrojov, ktorý je využívaný v rôznych priemyselných odvetviach. Pri spracovaní dreva vzniká veľké množstvo vedľajších produktov, ktoré sa častokrát likvidujú spaľovaním. Veľkú časť týchto vedľajších produktov tvorí kôra, ktorá by mohla byť najskôr zhodnotená vďaka vysokému obsahu extraktívnych látok. Vhodne získané extrakty majú potenciálne využitie v potravinárstve, farmácii či kozmetike [1].

Táto práca sa venuje charakterizácii hlboko eutektických rozpúšťadiel (DES) a extrakcii bioaktívnych látok z jedľovej kôry pomocou plánovaného experimentu (DoE). V získaných extraktoch bol stanovený celkový obsah fenolických zlúčenín a antioxidačná aktivita [1-3].

Porovnávacím rozpúšťadlom bolo polárne aprotické rozpúšťadlo – cyrén. Extrakcia pomocou cyrénu prebehla taktiež pomocou plánovaného experimentu pri rovnakých podmienkach. Výhodou obidvoch spomenutých typov zelených rozpúšťadiel je ich biokompatibilita a nízka toxicita, vďaka čomu predstavujú šetrnú alternatívu k bežne používaným organickým rozpúšťadlám [4].

Experimentálna časť

Boli pripravené dva typy DES v troch molárnych pomeroch. Prvým typom DES bola zmes xylitolu a glycerolu v pomeroch 1:1, 1:3 a 1:5. Druhým typom DES bola zmes glukózy a kyseliny mliečnej v pomeroch 1:1,5, 1:3 a 1:5. Zmesi boli miešané a zahrievané pri teplote 95 °C pre xylitol/glycerol a 80°C pre glukózu/kyselinu mliečnu približne 30 min až do vzniku čírej homogénnej kvapaliny.

V rámci charakterizácie DES aj rozpúšťadla - cyrénu bola stanovená závislosť hustoty od teploty, index lomu a vodivosti. Pomocou normy TAPPI 204 cm-97, ktorá je založená na použití Soxhletovej aparatury bola charakterizovaná vzorka jedľovej kôry. Rozpúšťadlom bola v tomto prípade zmes etanolu s benzénom v pomere 1:2. Druhou porovnávajúcou normou bola NREL TP-510-42619, kde bola na charakterizáciu vzorky použitá urýchlená rozpúšťadlová extrakcia (ASE), kde ako rozpúšťadlá boli použité voda a následne etanol.

Z literárnej rešerše pre systémy DES bol zostavený plánovaný experiment. Na základe 2-úrovňového 5-faktorového experimentu bolo pripravených 13 experimentov, ktoré slúžili na optimalizáciu extrakčného postupu. Sledovanými parametrami bola teplota (30°C – 100°C) a čas (60 – 180 min).

Záver

Získané výsledky naznačujú, že pripravené DES predstavujú efektívnu a ekologickú alternatívu ku tradičným rozpúšťadlám. Z výsledkov taktiež možno usúdiť, že správna voľba DES a extrakčné

podmienky majú veľký vplyv na účinnosť extrakcie. Ich optimalizácia by zabezpečila vyššie výťažnosti látok, ktoré by mohli byť neskôr skúmané najmä pre svoje antioxidačné účinky.

Extrakty, ktoré boli pripravené pomocou cyrénu, dosahovali výťažnosť porovnateľnú, v niektorých prípadoch vyššiu ako pri určitých typoch DES. Ďalším predmetom skúmania bude stanovenie celkového obsahu fenolických látok a antioxidačná aktivita získaných extraktov.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0332/24m, VEGA č. 1/0743/24 a projektu Biomasgreenchem: Extrakcia prírodných zlúčenín s pridanou hodnotou z rôznych druhov biomasy (Grant STU Bratislava pre mladých výskumníkov).

Literatúra

- [1] Fuad, F.M.; Nadzir, M.M.; Kamaruddin, A.H. J.Mol.Liq. **2021**, 339, 116923.
- [2] Sillero, L.; Prado, E.; Welton, T.; Labidi, J. Sustain.Chem.Pharm. **2021**, 24, 100544.
- [3] Wei, Z.; Qi, X.; Li, T.; Luo, M.; Wang, W.; Zu, Y.; Fu, Y. Sep. Purif. Technol. **2015**, 149, 237-244.
- [4] Kong, D.; Dolzhenko, A.V. Sustain.Chem.Pharm. **2022**, 25, 100591.

Porovnanie extrakcie bioaktívnych látok z dubovej kôry zelenými rozpúšťadlami a konvenčnou metódou ASE

Tetiana Krokhmalna, Martin Štosel, Aleš Ház

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

xkrokhmalna@stuba.sk

Úvod

V súčasnej dobe listnaté dreviny majú obrovské priemyselné využitie. Môžu byť ako zdroj energie, surovina pre priemysel alebo ako materiál v stavebníctve. Podstatnú časť stromu tvorí kôra, ktorá je významným zdrojom bioaktívnych zlúčenín. Jej správnym spracovaním možno získať široké spektrum bioaktívnych zlúčenín, ktoré nachádzajú uplatnenie v rôznych priemyselných odvetviach od farmácie až po výrobu biologicky odbúrateľných materiálov.

Táto práca sa zaoberá izoláciou cenných bioaktívnych zlúčenín z kôry duba letného s využitím hlboko eutektických rozpúšťadiel (DES) na základe plánovaného experimentu. V rámci experimentov sa skúmali rôzne typy DES pripravené z kombinácií cholíu chloridu s glycerolom alebo etylénglykolom v rôznych molárnych pomeroch. Hodnotil sa ich vplyv na antioxidačnú aktivitu a obsah celkových fenolových zlúčenín extrahovaných z kôry. Na porovnanie sa použila metóda urýchlenej extrakcie rozpúšťadlom (ASE) s použitím dvojzložkového rozpúšťadla-dimetylsulfoxid (DMSO) a tetrachlórmetán (CCl_4) v pomere 1:1. Extrakcia pomocou ASE bola vykonaná na základe plánovaného experimentu. [1-3].

Experimentálna časť

Boli pripravené dva typy DES. Prvý typ bol zložený z cholíu chloridu a glycerínu (ďalej ako ChCl/Gly) a druhý z kombinácie cholíu chloridu a etylénglykolu (ďalej ako ChCl/Etgly). Každá z vybraných DES bola pripravená v troch molárnych pomeroch. Pre DES ChCl/Gly – 1:1, 1:3, 1:5 a pre DES ChCl/Etgly – 1:1,5, 1:3, 1:5. Zmesi boli za stáleho miešania zahrievané v rozsahu teplôt 50–80 °C až do vzniku homogénnej kvapaliny.

Pre metódu ASE bolo použité dvojzložkové rozpúšťadlo DMSO a CCl_4 v objemovom pomere 1:1. Zložky tohto rozpúšťadla majú rôznu polaritu a preto by mali poskytnúť lepšie výťažky širšieho spektra extraktívnych látok.

Pre každú DES bola stanovená hustota v závislosti od teploty, vodivosti a indexu lomu. Celkový obsah extraktívnych látok bol stanovený normovanými metódami pre porovnanie efektívnosti a výťažnosti z inými extrakčnými technikami. Používali sme Soxhletovu extrakciu na základe normy TAPPI 204 cm-97 a urýchlenú extrakciu rozpúšťadlom ASE podľa normy NREL TP-510-42619.

Na základe literárnej rešerše bol navrhnutý 2-úrovňový a 5-faktorový plánovaný experiment nastavený s cieľom maximálneho výťažku pre rôzne extrakčné techniky. Hlavnými sledovanými parametrami boli teplota a čas extrakcie. Pre extrakciu DES bol rozsah teplôt 30–100 °C, rozsah trvania extrakcie 60–180 min. Pre extrakciu ASE bol rozsah teplôt 40–100 °C, rozsah trvania extrakcie 10–60 min. Pre extrakciu pomocou DES sa použili plastové skúmavky do ktorých sa navážilo dané množstvo rozpúšťadla DES a vzorky v pomere 1:10. Samotná extrakcia prebiehala vo vopred

vyhriatej sušiarňi na rotačnom miešadle. Extrakcia metódou ASE sa uskutočnila na prístroji DIONEX 350 za zvýšeného tlaku 10,34 MPa.

Výsledky a diskusia

V rámci tejto práce sa skúmala účinnosť DES pri extrakcii bioaktívnych látok z dubovej kôry a ich porovnanie s metódou ASE. Získané výsledky ukázali, že DES poskytovali podobnú výťažnosť ako organické rozpúšťadlá, avšak pri nižších teplotách a bez použitia toxických látok, čo predstavuje ekologickejší prístup. Na základe získaných hodnôt z plánovaných experimentov sa dali navrhnúť optimálne podmienky pre získanie čo najlepších výsledkov výťažnosti.

Najvyššiu účinnosť vykazovali DES založené na kombinácii cholíu chloridu a etylénglykolu, zatiaľ čo rozpúšťadlá s glycerolom poskytovali nižší obsah extrahovaných zlúčenín. Zistilo sa, že zvyšovanie teploty a predlžovanie extrakčného času pri extrakcii pomocou DES vedie k vyššiemu obsahu fenolických zlúčenín aj k zvýšenej antioxidačnej aktivite v prípade DES. Hodnoty celkového obsahu fenolov a antioxidačnej aktivity boli v porovnaní s literárnymi údajmi veľmi priaznivé, pričom použité DES dosiahli porovnateľnú alebo aj vyššiu účinnosť než tradičné rozpúšťadlá.

Extraktý pripravené na základe zmesi rozpúšťadiel DMSO/CCl₄ poskytujú porovnateľné hodnoty výťažkov, ale na rozdiel od DES sú toxické a metóda je energeticky náročnejšia.

Záver

Celkovo možno povedať, že DES predstavujú vhodnejšiu a environmentálne šetrnejšiu alternatívu pre extrakciu bioaktívnych látok z drevnej biomasy. Výberom správneho rozpúšťadla a podmienok extrakcie sa dá dosiahnuť pomerne vysoká výťažnosť a čo najviac eliminovať dodatočné úpravy vzoriek pre ďalšie použitie.

Ďalší výskum a podrobnejšia analýza získaných extraktov môžu mať významný prínos pre široké spektrum praktických aplikácií. Kľúčovým krokom do budúcnosti je identifikácia a oddelenie jednotlivých extraktívnych zložiek. V tejto práci plánujeme dodatočne stanoviť antioxidačnú aktivitu a celkový obsah fenolických zlúčenín pre extraktý pripravené metódou ASE.

Téma má vysokú aktuálnosť, pretože umožňuje využiť dubovú kôru nielen ako odpadový materiál, ale aj ako cenný zdroj biologicky aktívnych látok s potenciálom využitia v medicíne, farmácii či kozmetike.

Podakovanie

Túto publikáciu podporila Agentúra na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-22-0388 a VEGA 1/0743/24. Okrem toho bola táto publikácia podporená projektom Extrakcia prírodných látok s pridanou hodnotou z rôznych typov biomasy (grant STU Bratislava pre mladých výskumníkov).

Literatúra

- [1] Hon, D.N.S.; Shiraishi, N. *Wood and Cellulosic Chemistry, Revised, and Expanded*, 2nd ed.; CRC Press: New York, 2000.
- [2] Szmechtyk, T.; Małecka, M. *Materials*. **2024**, *17*, 2123.
- [3] Zainal-Abidin, M.H.; Hayyan, M.; Hayyan, A.; Jayakumar, N.S. *Anal. Chim. Acta*. **2017**, *979*, 1-23.

Vplyv prírodného polyméru želatíny na mechanické a elastické vlastnosti papiera

Branislav Nižnanský, Ida Skotnicová, Lota Chrválová

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

xniznansky@stuba.sk

Úvod

V obalovom priemysle rastú požiadavky na ekologicky udržateľné materiály, čo vedie k výskumu možností zlepšenia vlastností papiera, aby dokázal nahrádzať plastové obaly. Jednou z jeho obmedzujúcich vlastností je nízka elasticita, ktorá ovplyvňuje tvarovateľnosť a pevnosť papierových výrobkov [1].

Zlepšenie rozťažnosti papiera možno dosiahnuť mechanickými alebo chemickými úpravami vlákien, pričom čoraz väčšiu pozornosť získavajú prírodné polyméry s biodegradovateľnými vlastnosťami [2]. Želatína ako proteín živočíšneho pôvodu predstavuje zaujímavé aditívum, ktoré vďaka schopnosti tvoriť vodíkové väzby s celulóзовými vláknami môže ovplyvniť pevnostné a elastické vlastnosti papiera.

Cieľom práce bolo preskúmať vplyv prídavku želatíny do papieroviny na mechanické vlastnosti laboratórne vyrobených hárkov.

Experimentálna časť

Na experimenty bola použitá bielená dlhovláknitá sulfátová buničina RM 8495. Po rozvláknení bola mletá na stupne mletia: 20 °SR, 30 °SR a 40 °SR. Ako aditívum bola zvolená želatína typu A z prasacej kože s gélovou silou 300, ktorá sa hodinu napučiavala vo vode a následne v nej bola rozpustená pri 45 °C. Roztok želatíny bol do papieroviny pridávaný v množstvách 5 %, 10 %, 20 % a 30 % vzťahnutých na hmotnosť absolútne suchej buničiny.

Po homogenizácii suspenzie sa formovali laboratórne hárky podľa normy ISO 5269-1 [3], lisované a sušené pri 30 °C bez napínania, aby sa umožnilo voľné zmršťovanie papiera. Mechanické vlastnosti sa merali podľa normy ISO 1924-2 [4] na prístroji INSTRON 3365 pri konštantnej rýchlosti predlžovania 20 mm·min⁻¹.

Boli sledované aj fyzikálno-chemické parametre suspenzie, ako Zeta potenciál a hodnota WRV, ktoré charakterizujú povrchové interakcie vlákien a želatíny a schopnosť vlákien viazať vodu [5].

Výsledky a diskusia

Prídavok želatíny významne ovplyvnil povrchové aj mechanické vlastnosti vlákien. Hodnoty Zeta potenciálu sa so zvyšujúcim obsahom želatíny stali menej záporné, čo potvrdzuje väzbu kladne nabitých molekúl želatíny na záporne nabitú celulóзовú vlákna. Hodnoty WRV sa znižovali, želatína pravdepodobne obsadila miesta, kde by sa bola schopná naviazať vodu.

Z hľadiska mechanických vlastností sa pozorovalo zvýšenie relatívneho predĺženia. Najvyššie zlepšenie, nárast rozťažnosti o 2,7 %, bolo zaznamenané pri mletí na 20 °SR s prídavkom želatíny 10 %. Vyššie koncentrácie už neprinesli ďalšie zlepšenie, čo súvisí s presýtením vlákna štruktúry.

Práca potvrdila, že želatína pôsobí ako kompatibilné prírodné aditívum, ktoré zlepšuje deformačné správanie papiera bez negatívneho vplyvu na jeho pevnosť.

Záver

Prídavok želatíny do papieroviny predstavuje jednoduchý a ekologicky prijateľný spôsob zlepšenia elastických vlastností papiera. Optimálny efekt bol pozorovaný pri koncentrácii 10 % želatíny a mletí buničiny na 20 °SR, čo viedlo k zvýšeniu relatívneho predĺženia o 2,7 %. Vyššie dávky neprinesli ďalšie významné zlepšenie, čo naznačuje limit interakcie želatíny s vláknami.

Výsledky potvrdzujú potenciál želatíny ako prírodného polyméru vhodného pre zvýšenie funkčných a spracovateľských vlastností papiera v obalovom priemysle.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-22-0277 a projektu VEGA 1/0651/23.

Literatúra

- [1] Vishtal, A; Retulainen, E. BioResources. **2014**, 9, 7951-8001.
- [2] Khakalo, A.; Filpponen, I.; Johansson, L.S.; Vishtal, A.; Arcot, L.; Rojas, O.J. Laine, J. React. Funct. Polym. **2014**, 85, 175-184.
- [3] CSN EN ISO 5269-1; Pulps: Preparation of Laboratory Sheets for Physical Testing. Part 1: Conventional Sheet-Former Method. Federal Office for Standardization and Measurement: Praha, Czech Republic, **2005**; p. 20.
- [4] STN EN ISO 1924-2. Papier a lepenka. Určenie ťahových vlastností. Časť 2: Metóda s konštantnou rýchlosťou predlžovania (20 mm/min). Bratislava: Slovenský úrad technickej normalizácie, **2008**, 9 s.
- [5] Krkoška, P.; Panák, J.; Hanus, J.; Vizárová, K.; Šutý, Š. Technológia výroby papiera, 2. vyd.; Slovenská technická univerzita: Bratislava, **2014**.

Komplexné reštaurovanie rukopisu Kniha lekárskeho rád

Slavomíra Galdíková

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

galdikova.s@gmail.com

Predmetom komplexného reštaurátorského zásahu bol rukopis písaný železozalovým atramentom. Knižný blok pozostával z ručného papiera a bol opatrený mäkkým textilným prebalom. Rukopis je Knihou lekárskeho rád, nie je datovaný ani signovaný autorom, avšak na základe rozboru písma bol určený jeho vznik v 18. storočí.

Objekt sa nachádzal v kritickom stave, nesprávnym uložením a manipuláciou došlo k výraznému mechanickému poškodeniu. Ďalším výrazným faktorom bola absencia hlavných ochranných prvkov. Šitie knižného bloku svojou chaotickou štruktúrou neplnilo funkciu a objekt skôr poškodzovalo. Absencia pevných knižných dosiek prispela k havarijnému stavu objektu. Ďalším typom poškodenia je chemická nestabilita, v dôsledku prítomnosti železozalových atramentov, ktorých sa v rukopise nachádza niekoľko typov v rôznych fázach degradácie. Majú korozívny vplyv na podložku a zároveň svojím zložením negatívne vplyvajú na pH papierovej podložky.

V rámci prieskumu pamiatky prebehla mikrobiologická analýza, prieskum stability záznamových prostriedkov, meranie pH papierovej podložky a bathofenantrolínový test na prítomnosť Fe^{2+} v záznamových prostriedkoch. Výsledky prieskumu viedli k presnejšej identifikácii materiálov, poškodenia a jeho rozsahu, definícii rizík do budúcnosti a presnejšiemu návrhu reštaurátorského zásahu. V rámci zásahu bol oddelený pokryv z knihy (plátenný prebal), následne demontované šitie knižného bloku. Prebehlo čistenie papierovej podložky suchou a mokrou cestou. Počas mokrych procesov došlo k vyplaveniu Fe^{2+} a kyslých zložiek zo štruktúry papiera. Taktiež prebehlo ošetrovanie papiera v obohatenej vode (demineralizovaná voda obohatená o ióny Mg^{2+} a Ca^{2+}), neutralizácia papierovej podložky a zanesenie alkalického rezervy do papierovej podložky. Ďalším krokom bolo doplnenie strát papierovej podložky pomocou papierovej suspenzie a vyspravenie trhlín a menších defektov pomocou japonského papiera rôznych gramáží.

Textilný prebal bol vyčistený suchou cestou, čo sa ukázalo ako nedostatočné, a z objektu sa stále uvoľňoval prachový depozit. Bolo pristúpené k mokrému čisteniu textílie. Objekt bol vložený medzi filtračné papiere presýtené demineralizovanou vodou. Prevlhčením textílie dochádzalo postupne k uvoľneniu nečistôt. Práca prebiehala na stole s regulovateľným odtahom, ktorý výrazne zvyšoval efektivitu čistenia. Použitím odsávacieho stolu došlo k zamedzeniu nežiaduceho efektu „prania“ textílie, zmene formátu a deformácii tvaru.

Po kompletizácii knižného bloku bola navrhnutá štruktúra konzervačného charakteru na mieru objektu. Knižný blok bol ušitý bez väzov na päť retiazkových stehov a dva zapošívacie stehy. Po ušití boli k bloku pripravené lepenkové knižné dosky (bola použitá lepenka Boxboard 0,9 mm) pomocou ľanovej nite. Rozdelením týchto krokov je možné dosky z bloku odstrániť neinvazívne t. j. bez zásahu

do štruktúry šitia bloku. Textilný prebal bol lokálne vyspravený krepelínou a adjustovaný na mäkké lepenkové dosky (lepenka Alphacell 0,5 mm). Fixácia textilného prebalu k lepenkám bola vyhotovená bez použitia lepidla, prišitím plátna k lepenkovej doske krátkym stehom. Týmto sa docielila výborná dekonzervovateľnosť, len jednoduchým prestrihnutím nití prišitia. Hlavným komponentom, ktorý spojil textilný pokryv s celým objektom, sú magnety. Boli aplikované na knižné dosky a lepenku s textilným pokryvom. Póly magnetov sú koncipované tak, aby nebolo možné nasadiť pokryv na väzbu nesprávne (prednú dosku na zadnú stranu a naopak). Táto skladba umožňuje spojenie bloku s textilným pokryvom, avšak aj manipuláciu s objektom bez neho.

Pre celý objekt bola vyhotovená priesvitná obálka z polyesterovej fólie Melinex a ochranný box na mieru. Tieto prvky sú jedným z najdôležitejších preventívnych ochranných opatrení knihy.

Reštaurátorský zásah zaistil objektu chemickú stabilizáciu, a taktiež navrátil funkčnosť a možnosť bezpečnej manipulácie, pričom zachováva podstatu mäkkej väzby, bez použitia lepidla, navracia pôvodné prvky (textilný prebal), ktoré tvoria kľúčový autentický vzhľad objektu, a zároveň prináša nové riešenie snímateľného pokryvu. Reštaurátorský zásah na knihe lekárskeho rad uplatňuje a rozvíja moderné metódy v reštaurovaní a hľadaním inovatívnych riešení zaistuje ochranu historickej hodnoty na najvyššej možnej úrovni.

Práce prebehli v akademickom roku 2024/2025 v rámci bakalárskej práce. Práce viedol MgA. Ivan Kopáčik DiS., Ateliér reštaurovania papiera, knižnej väzby a dokumentov, Fakulta reštaurovania Univerzity Pardubice.

Literatúra

Křenek, K. Vazebné struktury konzervačního typu: měkká vazba se hřbetní výztuhou a možnosti jejího využití pro konzervační účely. Diplomová práce. Litomyšl: Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, **2012**.

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

Průšová, J. Vznik a vývoj písma. 2. přepracované vydání. Jana Průšová,; Praha **2017**. ISBN 978-80-270-3121-4.

Galdíková, S. Komplexní restaurování rukopisu Kniha Lékařských rad. Bakalárska práca. Litomyšl: Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, **2025**.

Sieťotlačené biocharové biosenzory, ich aktivácia a využitie na detekciu sarkozínu

Karolína Čolláková, Miroslav Kováč, Pavol Gemeiner

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

kajka376@azet.sk

Úvod

Jednorazové elektrochemické senzory pripravené sieťotlačou poznáme ako trojelektrodový systém (screen-printed carbon electrodes – SPCE) pozostávajúci z uhlíka ako pracovnej elektródy a tak isto protielektrody s pseudoreferenčnou elektródou na báze striebra [1]. Biochar je uhlíkatá látka pripravovaná procesom pyrolýzy akejkoľvek látky obsahujúcej biomasu v neprítomnosti kyslíka. Fyzikálno-chemické vlastnosti biocharu sú najviac ovplyvnené typom biomasy, teplotou pyrolýzy a spôsobom aktivácie. Relatívne jednoduchá príprava biocharu, možná kontrola jeho fyzikálno-chemických vlastností podmienkami pyrolýzy, a taktiež jeho vlastností ako vysoký špecifický povrch, elektrická vodivosť, vysoká porozita a prítomné funkčné skupiny z neho robia zaujímavý alternatívny materiál k uhlíkovým materiálom typu grafit a sadze [2]. Sarkozín, ktorý môžeme poznať pod názvom N-metylglycín s chemickým vzorcom $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH}$ môžeme charakterizovať ako neproteinogénnu aminokyselinu [3].

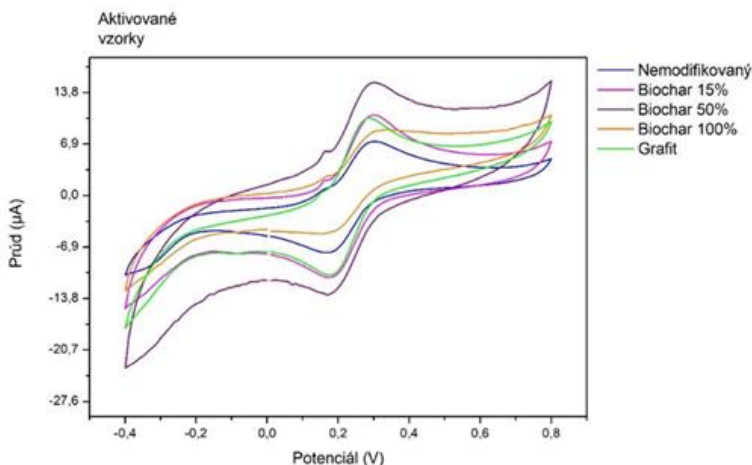
V práci sa skúmal vplyv aktivácie na elektrochemické vlastnosti tlačených biocharových elektród, ktoré boli po modifikácii enzýmom sarkozín oxidázou použité ako biosenzory na detekciu biomarkeru sarkozínu.

Experimentálna časť

Biosenzory boli pripravované pomocou manuálneho sieťotlačového stroja použitím sita s lineatúrou $71 \text{ vlákien} \cdot \text{cm}^{-1}$ na keramický substrát (Al_2O_3). Prvú vrstvu sme nanášali komerčné striebro, druhou vrstvou bol komerčný uhlík a následne sme ich pretlačili vrstvou izolácie. Následne sme tieto biosenzory modifikovali nami pripravenými sieťotlačovými disperziami, ktoré boli založené na trojzložkovom systéme obsahujúcom uhlíkové častice (biochar, pripravený v spolupráci so SAV, a to zo šupiek zemiakov a mrkvy v pomere 4:1 procesom pyrolýzy pri $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, alebo zmes biochar/grafit), polymérne spojivo (etylcelulóza) a organické rozpúšťadlo (terpineol). Nasledovala aktivácia pomocou metódy cyklickej voltampérometrie (CV), kde nami pripravovaná elektróda spĺňala funkciu pracovnej elektródy a to pri nasledovných podmienkach. Ako elektrolyt sa použil $0,5 \text{ M}$ roztok NaOH, v rozsahu $100 \text{ } \mu\text{A} - 10 \text{ mA}$, skenovacej rýchlosti $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, potenciálom okne $-2 - 2 \text{ V}$ a počte skenov 20. K posledným krokom patrila detekcia sarkozínu, ktorá prebiehala na 100% biocharovej a 100% grafitovej elektróde pomocou CV, pri podmienkach potenciálového rozsahu $+0,1 \text{ V}$ do $-1,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl ($3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) pri rýchlosti polarizácie $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ prostredníctvom enzýmu sarkozín oxidáza.

Výsledky a diskusia

Použitím CV v prostredí 0,1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ sme zaznamenali voltampérogram prezentujúci výsledky elektricky aktivovaných elektród. Pozorovali sme zvýšenú elektrochemickú aktivitu, zreteľne zvýšenie prúdových hodnôt aj ostrejšie prejavy oxidačných a redoxných pík, z čoho predpokladáme, že došlo k zlepšeniu vodivosti a zväčšeniu elektrochemického aktívneho povrchu.



Obr. 1 CV elektrochemického merania tlačných biocharových pracovných elektród po elektrochemickej aktivácii v 0,5 M NaOH, merané v 0,1 M KCl obsahujúcom 0,1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

Zaznamenali sme aj úspešnú detekciu sarkozínu pomocou CV v 0,1 mol·dm⁻³ fosfátovom tlmivom roztoku 7,4 a 2,5 µM sarkozíne, pričom 100 % biocharový senzor vykazoval lepší výsledok pri detekcii sarkozínu ako čistý grafitový biosenzor, pretože redukčný pík pri biochare sme zaznamenali pri -0,4 V pričom pri grafitu to bolo pri hodnote -0,7 V.

Záver

Elektrochemickou aktiváciou biosenzorov sme docielili významné zlepšenie funkčnosti elektród, pretože prispela k zvýšeniu elektrochemického aktívneho povrchu tlačných elektród a zlepšila ich elektrochemickú odozvu pri detekcii redoxného mediátora $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Zaznamenali sme aj úspešnú detekciu sarkozínu na 100 % biocharovom a 100 % grafitovom tlačnom biosenzore, pričom biocharový biosenzor vykazoval lepší výsledok.

Literatúra

- [1] Gemeiner, P.; et al. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. **2024**, 154, 105071.
- [2] Čolláková, K. Využitie biocharu v tlačných biosenzoroch na detekciu biomarkeru rakoviny prostaty – sarkozínu; Bakalárska práca, FCHPT STU: Bratislava, **2025**.
- [3] Carnei, N.; et al. Int. J. Mol. Sci. **2013**, 14(7), 13893–13910.

Materiálový prieskum a identifikácia mikrovrstiev v umeleckých dielach Slovenskej národnej galérie/Slovenského národného múzea

Georgii Subbotin-Pavlotskyi, Soňa Malečková

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

xsubbotinpavlot@stuba.sk

Dôležitou súčasťou zachovania kultúrneho dedičstva pre budúce generácie je aj zhromažďovanie poznatkov o používaných materiáloch a technikách, rovnako ako aj o ich spôsobe ich reštaurovania a konzervovania. Optické techniky ako spektroskopia a diagnostická maliarska mikroskopia poskytujú základné informácie o umeleckom diele, odhaľujúc jeho charakteristické črty voľným okom neviditeľné. Literatúra ukázala, že bezkontaktné a nedeštruktívne diagnostické nástroje/metódy úspešne charakterizujú mnohé fyzikálne vlastnosti umeleckých diel [1 – 6]. V súčasnosti sú veľkým problémom polymérne materiály, ktoré začali umelci používať v 20. storočí, a o ktorých je dnes veľmi málo informácií ohľadom ich konzervovania resp. stabilizácie [7]. Cieľom tejto práce je zoznámiť sa so základnými technikami používanými pri materiálovom prieskume umeleckých diel ako súčasť kultúrneho dedičstva a získať praktické identifikačné zručnosti.

V rámci tejto práce bolo študovaných päť vzoriek odobratých zo zbierok Slovenskej národnej galérie a Slovenského historického múzea so súhlasom kurátorov zbierok. Prvou vzorkou bola časť z diela “Pneumatrix” od Erika Bindera (1974 – 2023) zo zbierok SNG. Druhou vzorkou bol sekundárny tmel s retušou z II. etapy, ktorého autorom je Jozef Beňušik (1920 – 1991) zo zbierok Slovenského historického múzea. Tretia vzorka bola odobratá zo sochy svätej Uršule. Vzorky štyry a päť (M0722A a M0822A) pochádzajú zo zbierok Slovenskej národnej galérie a boli vybrané z nešpecifikovaných zbierkových predmetov a odovzdané na analýzu vo forme nábrusu.

Vzorky boli študované pomocou infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou (FTIR) s mikroskopom (chladením detektorov pomocou kvapalného dusíka), s ďalšou transformáciou reflexných spektier Kramers-Krönigovou metódou.

Získané dáta po ich preštudovaní boli spracované a podrobené dôkladnému porovnaniu, s využitím rôznych databáz chemických látok, s ktorými sa získané a spracované spektrá porovnávali. Táto metóda, hoci nám neumožnila dať presnú odpoveď na otázku zloženia vzoriek, predsa len naznačila pôvod týchto látok a ich typ, čo už zjednodušuje úlohu a poskytuje vodítko k ďalším metódam, ktoré by bolo vhodné využiť. Aj takýto nejednoznačný výsledok je zaujímavý pre ďalší výskum a slúži ako vynikajúci základ pre zachovanie neoceniteľného dedičstva minulých období.

PodĎakovanie

Práca vznikla s podporou projektu APVV-20-0410.

Literatúra

- [1] Borg, B.; Dunn, M.; Ang, A.; Villis, C. J. Cult. Herit. **2020**, 44, 239–259.
- [2] Creagh, D.; Lee, A.; Otieno-Alego, V.; Kubik, M. Radiat. Phys. Chem. **2009**, 78(6), 367–374.

-
- [3] Edwards, H. G. M. *Front. Mol. Spectrosc.* **2009**, 133–173.
- [4] Nevin, A.; Melia, J. L.; Osticioli, I.; Gautier, G.; Colombini, M. P. J. *Cult. Herit.* **2008**, 9(2), 154–161.
- [5] Silveira, P.; Falcade, T. J. *Cult. Herit.* **2022**, 57, 243–255.
- [6] Wagner, M.; et al. *Compr. Inorg. Chem. III* **2023**, 788–836.
- [7] Blasco-López, F. J.; Alejandre, F. J.; Flores-Alés, V. *Constr. Build. Mater.* **2015**, 93, 463–470.

**Trendy vo fyzikálnej, organickej a
environmentálnej chémii**

Fluorescenčná spektroelektrochémia s využitím 3D tlačéných elektród

Martina Hurajtová¹, Viliam Kolivoška², Zoltán Sándor³, Ádám Kapdos³, Soma Vesztergom³, Táňa Sebechlebská¹

¹Univerzita Komenského Bratislava, Prírodovedecká fakulta, Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, Slovenská Republika

²Akadémia vied ČR, v.v.i., Ústav fyzikálnej chémie J. Heyrovského, Dolejškova 2155/3, 1822 Praha, Česká Republika

³Univerzita Loránda Eötvöse v Budapešti, Katedra fyzikálnej chémie, Pázmány Péter Sétány 1/A, H-1117 Budapešť, Maďarsko

hurajtova7@uniba.sk

Úvod

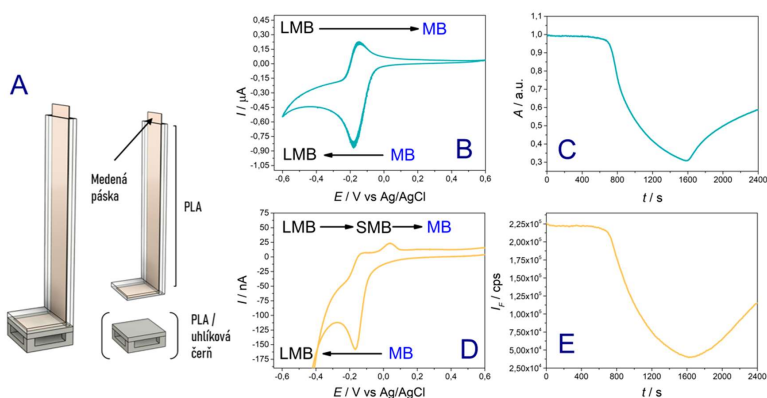
Elektrofluorochromizmus je jav, pri ktorom sa intenzita alebo farba fluorescence látky mení v dôsledku elektricky riadenej redoxnej reakcie. Fluorescenčná spektroelektrochémia (SEC), ktorá spája elektrochemickú kontrolu redoxného stavu s optickou detekciou, predstavuje mimoriadne citlivý nástroj na sledovanie týchto procesov a na identifikáciu medziproduktov, ktoré sa nedajú pripraviť bežnými syntetickými metódami [1,2]. Rozvoj 3D tlače a využitie elektricky vodivých kompozitov v aditívnej výrobe prináša nové možnosti pri tvorbe pracovných elektród s prispôsobiteľnou geometriou [3]. Cieľom práce bolo navrhnuť a vyrobiť 3D tlačенú pracovnú elektródu vhodnú pre fluorescenčné SEC merania.

Experimentálna časť

Model pracovnej elektródy (obr. 1A) bol navrhnutý v programe *Autodesk Fusion*, spracovaný v *PrusaSlicer* a vytlačený technológiou FDM na tlačiarňi *PRUSA i3 MK3S+*. Elektróda pozostávala z dvoch častí – opticky priehľadnej vodivej časti z kompozitu PLA/uhlíková čerň (Protopasta) a nevodivej pomocnej časti, ktorá chránila medenú pásku zabezpečujúcu elektrické prepojenie s potenciostatom. SEC merania prebiehali v trojelektrodovom usporiadaní (pracovná: 3D tlačенá elektróda, referenčná: Ag/AgCl, pomocná: zlatý drôt) v 0,1 M roztoku KCl s metylénovou modrou (MB) ako modelovým elektroaktívnym farbivom. Kombinovaná UV-VIS a fluorescenčná SEC bola realizovaná súčasne s cyklickou voltampérometriou, pričom absorbancia sa zaznamenávala na spektrofotometri *Agilent 8453* a fluorescencia na spektrofluorometri *FLS1000 Edinburgh Instruments*.

Výsledky a diskusia

Funkčnosť elektródy bola overená meraniami UV-Vis v kombinácii s cyklickou voltampérometriou (CV) (obr. 1B,C) a následne fluorescenčnými meraniami (obr. 1D,E). Počas redukcie farbiva sa pozoroval pokles absorbancie aj fluorescenčnej intenzity, čo zodpovedá prechodu na bezfarebnú, nefluorescenčnú leuko-formu (LMB). Pri spätnom cykle dochádza k spätnej oxidácii.



Obr. 1: A) Schéma 3D tlačenej elektródy, B a D) Cyklický voltampérogram, C) Kinetický záznam absorbancí, E) Kinetický záznam intenzít fluorescence ($\lambda_{\text{ex}} = 665 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 700 \text{ nm}$). Koncentrácia MB bola $1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ pre UV-VIS a $0,3 \times 10^{-5} \text{ M}$ pre fluorescenčné merania.

V cyklickej voltampémetrii zaznamenatej počas fluorescenčných meraní sa objavili dva anódové píky, čo naznačuje viacstupňový oxidačno-redukčný mechanizmus cez semimetylénovú modrú (SMB) a prítomnosť paralelných procesov, ako je agregácia, adsorpcia alebo čiastočná elektropolymerizácia farbiva. Pri opakovaných meraniach s novými 3D tlačnými elektródami sa pozorovala nízka opakovateľnosť v polohe redoxných pík, čo pravdepodobne súvisí s adsorpciou MB na poréznej fríte referenčnej elektródy. Tento jav bude predmetom ďalšieho experimentálneho skúmania a optimalizácie meracích podmienok.

Záver

Úspešne sme navrhli a realizovali fluorescenčné SEC merania s využitím 3D tlačenej pracovnej elektródy. Funkčnosť a vhodnosť elektródy pre SEC merania boli overené na systéme metylénovej modrej pomocou cyklickej voltampémetrie, UV-VIS a fluorescenčnej spektroskopie. Navrhnutý koncept predstavuje cenovo dostupné a jednoducho prispôsobiteľné riešenie pre fluorescenčnú SEC a ďalší vývoj 3D tlačných elektrochemických komponentov.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená projektom APVV-22-0150 a VEGA č. 1/0484/24.

Literatúra

- [1] Audebert, P.; Miomandre, F. *Chem Sci* **2013**, 4 (2), 575–584.
- [2] Lee, Y. F.; Kirchhoff, J. R. J. *Am. Chem. Soc.* **1994**, 116 (8), 3599–3600.
- [3] Vaněčková, E.; Bouša, M.; Nováková Lachmanová, Š.; Rathouský, J.; Gál, M.; Sebechlebská, T.; Kolivoška, V. J. *Electroanal. Chem.* **2020**, 857, 113745.

Comparison of Iodide and Iodate Accumulation and Dry Weight by Soil-Dwelling Microscopic Filamentous Fungi

Zeinab Zamani, Eva Duborská

*Institute of Laboratory Research on Geomaterials , Faculty of Natural Sciences Comenius
University in Bratislava, Ilkovičova 6, 842 13 Bratislava 4*

zamani7@uniba.sk

Introduction

Iodine is an essential element for humans, and its deficiency can lead to serious health issues [1]. As one of the less abundant elements in the environment, soil acts as an important reservoir of iodine in terrestrial ecosystems [2]. Some studies suggest that fungi have the potential to influence the mobility and speciation of iodine through accumulation processes [3].

Experimental Part

Six fungal species—*Aspergillus fischeri*, *Aspergillus terreus*, *Fusarium poae*, *Penicillium chrysogenum*, *Alternaria tenuissima*, and *Trichoderma viride* were obtained from the collections of the Institute of Experimental Biology at Masaryk University (Brno, Czech Republic). The fungal colonies were cultured and maintained on Sabouraud agar slants. Stock solutions of iodide (I^-) and iodate (IO_3^-) were prepared by dissolving potassium iodide (KI) and potassium iodate (KIO_3) in deionized water, and added to 50 mL of sterilized Sabouraud dextrose broth to obtain final iodine concentration of 10 mg.L⁻¹. Fungal samples were then inoculated into the broth. All cultures were incubated in a cultivation chamber under controlled temperature and humidity conditions.

Results and Discussion

Fungi were cultivated in the presence of iodide and iodate to assess their capacity for iodine accumulation and changes in dry weight. The growth period lasted 14 days. Our findings indicate that both iodide and iodate had a noticeable effect on accumulation and fungal dry weight. However, statistical analysis showed significant difference in iodine accumulation between iodide and iodate treatments. Although *F. poae* demonstrated a higher uptake rate compared to the other species, this difference was statistically significant.

Regarding biomass, *A. tenuissima* showed an increase in dry weight, though this difference was also statistically significant.

References

- [1] Duborská, E.; Urík, M.; Bujdoš, M. Water, Air, and Soil Pollution. **2017**, 228 (6), 225.
- [2] Ban-Nai, T.; Muramatsu, Y.; Amachi, S. Chemosphere. **2006**, 65 (11), 2216-2222.
- [3] Lazarus, J. H. Environmental geochemistry and health. **2015**, 37 (4), 605-618.

Synthesis of 6,13-bis(10-bromoanthracen-9-yl)-6,13-dihydrodibenzo[b,i]boranthrene a key precursor for the preparation of boron doped nanographenes

Subhendu Patra, Milan Sýkora, Pavol Tisovský

*Comenius University, Faculty of Natural Sciences, Laboratory for Advanced Materials,
Ilkovičova 8, 841 04 Bratislava, Slovak Republic*

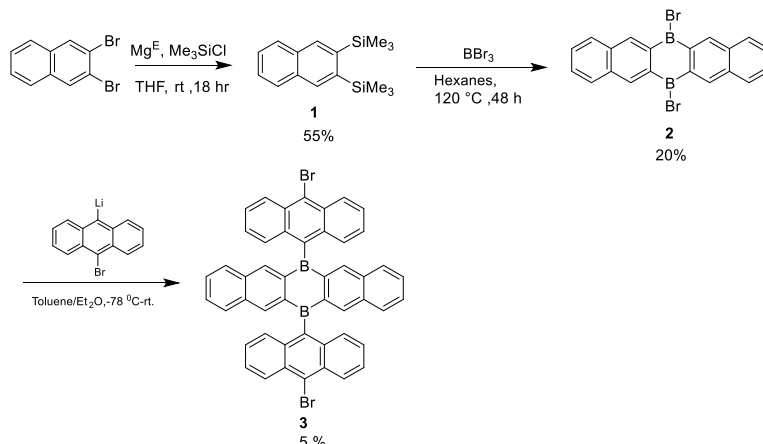
patra1@uniba.sk

Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have drawn the attention of chemists over many years due to their unique physicochemical characteristics and their potential use in organic (opto) electronics and spintronics.¹ In the development of new PAH systems, the use of hetero atom doping offers a flexible approach to diversify structure and modulate important properties such as redox response, charge transport ability, and self-assembly behavior.² In particular, boron incorporation has gained significant attention because of its remarkable capacity to alter the optoelectronic properties of PAHs, such as luminous intensity, increase electron deficiency, strong Lewis's acidity, and unique supramolecular behavior in resulting molecules.³ Therefore, large stable Boron doped PAHs with diverse structures have been developed, showing promising performance in metal-free catalyst, electron transporting materials and light emitting materials. Among the different B-doped PAHs, fully fused B-PAHs with boron atom integrated internally are gaining more attention due to their excellent chemical stability and strong π -stacking capability which stem from their less hindered, planar geometry. B-doped NGs are still very rare due to their extremely challenging synthesis due to the intrinsic instability of the tricoordinate boranes toward oxygen and moisture and the lack of suitable precursors.

Results and discussion

The objective of this study was to design and synthesize boron-based polycyclic aromatic hydrocarbons (B-PAHs), owing to their significant potential and diverse applications in advanced materials and optoelectronic devices. Over the past few decades, 9,10-dihydro-9,10-diboraanthracene (DBA) has been established as a key building block for boron-based π -conjugated materials. In contrast, in this work, we synthesized 6,13-dibromo-6,13-dihydro-6,13-diborapentacene (**2**) (Scheme 1) as a novel building block for the preparation of fully fused boron-based polycyclic aromatic hydrocarbons.



Scheme 1: Synthesis of bromoderivative **3**.

In the past, 6,13-dibromo-6,13-dihydro-6,13-diborapentace was synthesized by the reaction of 2,3-bis(trimethylsilyl)naphthalene (**1**) with BBr_3 . Moreover, this molecule has been synthesized by same procedure but with two different solvents (hexanes/toluene). We followed the same procedure in toluene, but yield was very low. Afterwards we switched from the higher boiling solvent to the lower boiling solvent hexanes, resulting in a moderate yield (20%). Subsequently we reacted (10-bromoanthracen-9-yl)lithium with boron precursor (**3**) in presence butyl lithium at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ for 18 hours, resulting in a boron-based poly aromatic hydrocarbon **3**, with low yield (5 %).

Conclusions

We successfully prepared boron-based precursor **3** by three step reaction. The structure of the product was confirmed by MALDI.

Acknowledgements:

This work was supported by the EU NextGenerationEU through the Recovery and Resilience Plan for Slovakia (RRPS) under the project No. 09I01-03-V04-00017, by the Slovak Research and Development Agency under grant agreement no. APVV-23-0300 and the Slovak Ministry of Education under grant agreement No. 1/0765/25.

Literature

- [1] Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2208-2267.
- [2] Borissov, A.; Maurya, Y. K.; Moshniata, L.; Wong, W.-S.; Żyła-Karwowska, M.; Stępień, M. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 3479-3716.
- [3] Wade, C. R.; Broomsgrrove, A. E.; Aldridge, S.; Gabbai, F. P. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3958-3984.

Effect of sludge and biochar on soil dehydrogenase activity and growth of *Avena sativa*

J. Marcinko, H. Zlámálová Gargošová

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

Juraj.Marcinko@vut.cz

Introduction

Soil enzyme activity plays a crucial role in evaluating soil quality and microbial functioning. Among these enzymes, dehydrogenase is particularly important, as it reflects the activity of soil microorganisms and mediates the biological oxidation of organic matter (OM) by transferring hydrogen from organic substrates to inorganic acceptors [1]. This enzyme serves as a key indicator of microbial activity and overall soil health, making it one of the most significant soil enzymes [2, 3, 4]. Dehydrogenase activity enables the assessment of how soil amendments influence microbial communities. Sludge and biochar, both rich in carbon, are expected to stimulate soil biological activity. Several studies have confirmed this by monitoring potential dehydrogenase activity in both short-term and long-term experiments [5, 6].

Experimental Section

The impact of sludge and biochar on the soil ecosystem was examined using a pot experiment. Real soil and artificial soil prepared according to OECD 207 methodology were selected as the experimental environment. *Avena sativa* (oat) was selected as the test organism. Mixtures of soil (control), soil/sludge, and soil/sludge/biochar were prepared in pots. Each mixture was prepared for both soils, which were then moistened to 60% WHC_{max}. Pre-germinated *Avena sativa* seeds were planted in the prepared pots. The containers were placed in a controlled environment with a light regime (18h/6h), a temperature of $22 \pm 2^\circ\text{C}$, and a relative humidity of 55-65%. The light intensity was set to 8000 lux. The experiment lasted 6 weeks. Soil samples were taken each weekly, and the activity of the dehydrogenase enzyme was determined colorimetrically, according to ISO 23753-1, based on quantification of 1,3,5-triphenyltetrazolium formazan (TTF). At the end of the experiment, ecotoxicological endpoints, specifically root length and biomass weight of *Avena sativa*, were determined.

Results and discussion

During the first few days, stimulation of dehydrogenase activity was observed in both soils compared to the control group. The highest values were observed on days 7 and 14. Over time, enzyme activity tended to decrease to the level of the control group. Mixtures containing biochar showed a different effect in both soils. In artificial soil, biochar tended to decrease dehydrogenase activity, whereas in real soil it had a stimulating effect. These findings can be observed on days 7 and 14 in containers with sludge and containers with sludge/biochar.

Avena sativa showed inhibition of root length with increasing sludge dose in artificial soil. In real soil, the trend was the same, but in containers with sludge and containers with sludge/biochar, a statistically insignificant stimulation of root length was observed. Biochar in artificial soil acted as a nutrient immobilizer from sludge, effect was observed on day 14 in containers with sludge/biochar. In real soil, however, biochar provided a suitable habitat for microorganisms, which was reflected in increased enzymatic activity on day 7 in container with sludge/biochar compared to container with sludge.

Conclusion

The results of this experiment clearly confirmed that the final effect of soil amendments (sludge and biochar) depends on the complex interaction between the treatment and soil properties. High doses of sludge (>5% w/w) had a negative effect on plant production, which was reflected in a reduction in root length and biomass production. Conversely, low doses of sludge (<5% w/w) showed a stimulating trend in root structure development and soil microorganism activity. A key difference was observed in the mechanism of action of biochar: while in artificial soil (simple system) biochar acted as a nutrient immobilizer, in real soil (complex system) it functioned primarily as a habitat. This stimulation led to an antagonistic effect, in which sharply increased microbial activity led to competition for essential nutrients and subsequent inhibition of plant growth.

Acknowledgements

This research was financially supported by the Ministry of Education, Youth, and Sports of the Czech Republic (Project No. FCH-S-25-8807).

Literature

- [1] Zhao, B.; Chen, J.; Zhang, J.; Qin, S. *Geoderma*. **2010**, *160* (2), 218–224.
- [2] Salazar, S.; Sánchez, L. E.; Alvarez, J.; Valverde, A.; Galindo, P.; Igual, J. M.; Peix, A.; Santa Regina, I. *Ecol. Eng.* **2011**, *37* (8), 1123–1131.
- [3] Gu, Y.; Wang, P.; Kong, C. H. *Eur. J. Soil. Biol.* **2009**, *45* (5–6), 436–441.
- [4] Quilchano, C.; Marañón, T. *Biol. Fertil. Soils*. **2002**, *35* (2), 102–107.
- [5] Carbonell, G.; Pro, J.; Gómez, N.; Babín, M. M.; Fernández, C.; Alonso, E.; Tarazona, J. V. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2009**, *72* (4), 1309–1319.
- [6] Roig, N.; Sierra, J.; Martí, E.; Nadal, M.; Schuhmacher, M.; Domingo, J. L. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2012**, *158*, 41–48.

Pulzné elektrické pole

Gregor Mydla^{1,2}, Táňa Sebechlebská¹, Viliam Kolivoška²

¹*Univerzita Komenského Bratislava, Prírodovedecká fakulta, Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, Slovenská Republika*

²*Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd ČR, Dolejškova 2155/3, 18223 Praha, Česká Republika*

mydla8@uniba.sk

Úvod

Kombinácia širokej škály materiálov a možnosť rýchleho prispôsobenia dizajnu je dôvod čoraz častejšieho uplatnenia 3D tlače v chémii [1] a iných vedných disciplínach. V tejto práci sme zvolili polypropylén (PP), ktorý sa vyznačuje chemickou inertnosťou, dobrou rozmerovou stabilitou a elektrickou izoláciou. Uvedené vlastnosti ho predurčujú na výrobu konštrukčných komponentov meracích aparátúr určených na experimenty v pulznom elektrickom poli (PEF).

PEF využíva krátke, vysokonapäťové impulzy elektrického poľa na vyvolanie časovo kontrolovaných elektro-fyzikálnych dejov v roztoku a/alebo biologickej vzorke. Pri prechode prúdu vodivým médium vzniká teplo v dôsledku ohmického odporu – tzv. **Joulovo teplo**. Množstvo vyprodukovaného tepla na jednotkový objem vzorky je popísaná vzťahom $q = \sigma E^2$, kde σ je špecifická elektrická vodivosť média a E intenzita elektrického poľa. Takto indukovaný nárast teploty modifikuje lokálne podmienky v študovaných systémoch. V praxi sa preto PEF a s ním asociované tepelné javy uplatňujú v biomedicínskych, veterinárnych a potravinárskych aplikáciách [2, 3].

V tejto práci skúmame možnosti absorpčnej UV-Vis-NIR spektrofotometrie k detekcii zmien teploty indukovaných PEF.

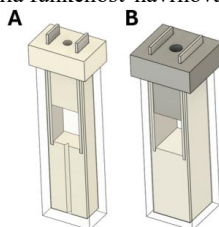
Experimentálna časť

Merania prebiehali v kremenných kyvetách s dĺžkou optickej dráhy 5 mm a 10 mm. Pre obe varianty boli vyrobené vložky a uzávery z PP (výrobca Fiberology). Elektródy použité pri meraniach boli vyrobené z hliníkového plechu a potiahnuté vrstvou nevodivého laku s ponechaním aktívnej plochy 0,5 cm² resp. 1 cm². Všetky 3D tlačené súčasti sme zhotovili na Prusa i3 MK3 (Prusa Research a.s.) podľa modelov vytvorených v Autodesk Fusion 360 (Autodesk Inc.); prehľad je na obr. 1A–B. PEF bolo generované pomocou generátora ELECTROcell B15 (výrobca LEROY Biotech). Jednotlivé pulzy boli monitorované pomocou osciloskopu GW Instek GDS-2202E. Zmeny teplôt vyvolaných v PEF boli monitorované na základe zmeny teplotne závislej absorpcie absorpčného pásu vody pri 970 nm spektrofotometricky pomocou UV/VIS spektrofotometra Agilent 8453 (výrobca Agilent). Ako vzorka bol využitý vodný roztok 0,1 M KCl. Pre stanovenie závislosti medzi absorbanciou a teplotou vzorky boli vykonané nezávislé kalibračné merania (voľné chladnutie predom zohriatej vzorky v navrhnutej aparatúre).

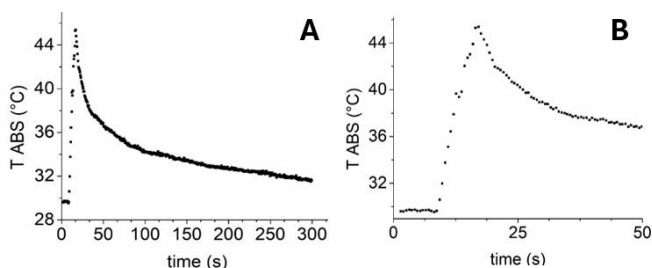
Výsledky a diskusia

Na obrázku 2 je znázornený nárast teploty spôsobený aplikovaným PEF stanovený na základe zmeny hodnoty absorpcie absorpčného pásu vody pri 970 nm, panel (A) zobrazuje

celkový teplotný transient (300 s), panel (B) priblíženie na prvých 50 s. Pred aplikáciou PEF (prvých 10 sekúnd) je absorbanca a teda aj teplota v systéme konštantná, počas pulzovania (od 10 s do 15 s) teplota prudko narastá a jej rast pokračuje aj krátko po ukončení pulzovania (cca do 20 s), čo je zapríčinené zotrvačnosťou systému. Experimentálne zaznamenaný teplotný nárast 15,8 K je v súlade s teoretickým predpokladom 15,1 K stanoveným na základe teplotného efektu Joulovho tepla. V perióde po pulzovaní (20 s) bolo zaznamenané klesanie teploty vďaka disipácii tepla do okolia vzorky (elektrody, kyveta, vložka). Teplota sa vrátila takmer na pôvodnú hodnotu pred pulzovaním. Vykonali sme taktiež niekoľko meraní s použitím biologicky relevantného tlmivého roztoku BRB12, kde sa takisto potvrdila funkčnosť navrhovanej metódy (dáta nie sú ukázané).



Obrázok 1: Model kremennej cely s optickou dráhou 5 mm (A) a 10 mm (B) pre experimenty v PEF s 3D tlačou vložkou navrhnutou a vyrobenou v tejto práci a hliníkovými elektrodami.



Obrázok 2: Teplota 0.1 M KCl roztoku vystaveného PEF v navrhutej aparátúre (Obr. 1) stanovená na základe zmeny absorbanie absorpčného pásu vody pri 970 nm.

Záver

Z vykonaných experimentálnych meraní vyplýva funkčnosť aparátúry pre meranie teploty vzorky vystavenej PEF a jej praktická použiteľnosť. V ďalšom výskume sa budeme venovať využitiu tejto metódy pre biochemické a biofyzikálne aplikácie.

PodĎakovanie

Táto publikácia bola vypracovaná s podporou projektu Fotofunkčné hybridné materiály organických luminofórov a nanočastíc vrstevnatých silikátov, kód: APVV-22-0150 a projektu Fotokatalytické materiály aktivované viditeľným žiarením, kód: 1/0422/24.

Literatúra

- [1] Vaneckova, E.; Bouša, V.; Lachmanová, SN; Rathousky, J.; Gál, M.; Sebechlebská, T.; Kolivoska, V. J. Electroanal. Chem. **2020**, 857, 113745
- [2] Cervinková, K.; Vahalová, P.; Poplová, M.; Zakar, T.; Havelka, D.; Paidar, M.; Kolivoska, V.; Cifra, M. Sci. Rep. **2024**, 14, 22649
- [3] Guo, F.; Luo, Z.; Zhou, W. Comput. Biol. Med. **2024**, 177, 108678

Príprava hexafluórizopropoxybenzénov

Stela Krotká, Michal Májek

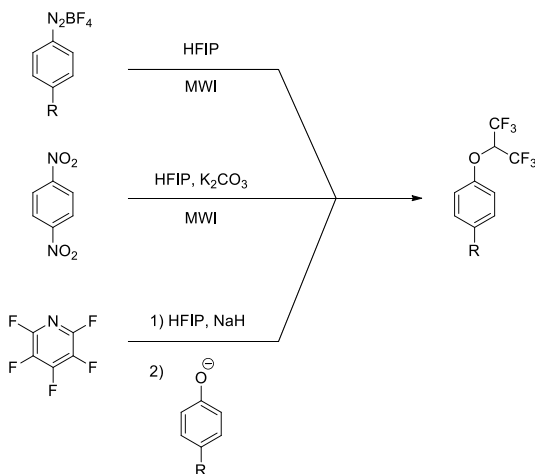
Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Ilkovičova 6, Bratislava

krotka1@uniba.sk

Fluórované organické zlúčeniny sú rozšírené v rôznych odvetviach chemického priemyslu kvôli svojim unikátnym vlastnostiam. V materiálnej chémii sa využíva ich nepriľnavosť na povrchové úpravy produktov, zatiaľ čo v medicíne sa využíva zavedenie atómov fluóru na zníženie rýchlosti metabolizácie liečiv. Odolnosť voči chemickému rozkladu, znížená miešateľnosť ako s vodnou, tak aj organickou fázou, ale aj úprava vlastností okolitých funkčných skupín ako je napr. pK_a sú dôvodom, prečo je zavedenie fluórovaných fragmentov tak obľúbené pri vývoji nových zlúčenín. [1-3]

V liečivách a biomarkeroch sa často využívajú fluórované alkoxyfragmenty. Najčastejšie sú to metoxy- a etoxyskupiny s 1-5 atómami fluóru. Naším zameraním bolo obdobne zaviesť na aromatické jadro hexafluórovanú izopropoxyskupinu. Bioaktívne zlúčeniny s takouto skupinou majú potenciál byť využité ako markery, ktorých prítomnosť sa dá sledovať pomocou ^{19}F -NMR. Viacerým skupinám sa už podobné reakcie podarili, avšak buď s nízkym výťažkom alebo s použitím drahých katalyzátorov. Naším cieľom je optimalizovať tento proces bez katalýzy ťažkými kovmi. [4-6]

Použili sme tri rôzne postupy: reakciu diazóniovej soli s hexafluórizopropanolom (HFIP), aromatickú nukleofilnú substitúciu HFIPu na dinitrobenzéne (DNB) a reakciu fenolátu s aktivovaným HFIP fragmentom.



Výhodou prvého postupu je možnosť použiť rôzne substituovaný východiskový aromát, čo nie je možné pri $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$, kde je potrebná prítomnosť druhej EWG skupiny ako je nitroskupina aby reakcia prebiehala. Na druhej strane je reakcia diazóniovej soli za mikrovlnných podmienok nekontrolovateľne rýchla a napriek našim najlepším snahám sa nám zmenou podmienok nepodarilo vylepšiť výťažky. Reakcia DNB dosiahla z testovaných reakcií zatiaľ najvyšší výťažok 53%

a momentálne sa pracuje na stanovení kinetiky reakcie. Obe tieto reakcie boli vykonávané za mikrovlnných podmienok, ktoré sa preukázali podstatne výhodnejšie oproti termálnej syntéze. Pri poslednej možnosti s využitím fenolátu sa rovnako ako pri diazóniovej soli dosiaľ nepodarilo dosiahnuť výťažnosť reakcie s DNB.

Do budúca sa budeme venovať stanoveniu kinetiky reakcie DNB a ďalším optimalizáciám jej reakčných podmienok ako aj hlbšiemu preskúmaniu reakcie fenolátu s aktivovaným HFIPom za pomoci pentafluórpyridínu.

PodĎakovanie

Financované Európskou Úniou (ERC, CAPELE, 101078608).

Literatúra

- [1] Jeschke, P. *ChemBioChem* **2024**, 5, 570-589.
- [2] Hagmann, W. K. J. *Med. Chem.* **2008**, 51, 4359-4369.
- [3] Dobbs, A. P.; Kimberley, M. R. J. *Fluorine Chem.* **2002**, 118, 3-17.
- [4] Inoue, M.; Sumii, Y.; Shibata, N. *ACS Omega* **2020**, 5, 10633 – 10640.
- [5] Tejero, I.; Huertas, I.; Gonzalez-Lafont, A.; Lluch, J. M.; Marquet, J. J. *Org. Chem.* **2005**, 70, 1718-1727.
- [6] Su, J.; Chen, K.; Kang, Q.-K.; Shi, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202302908.

Využitie stavebného odpadu ako filtračný materiál v technológii koreňových čistiarní odpadových vôd

Ing. Tomáš Lukáč

Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 811 07 Bratislava

tomas.lukac@stuba.sk

Úvod

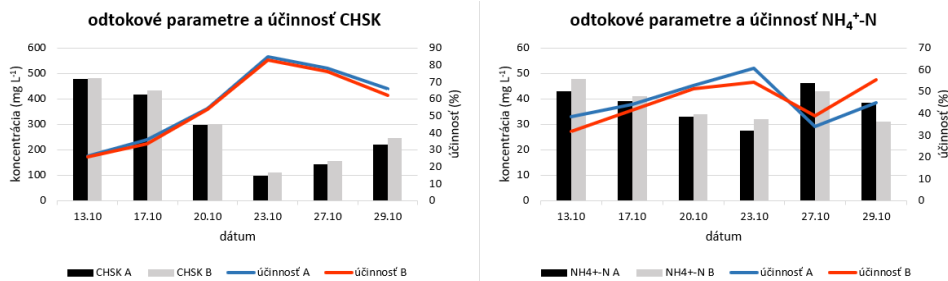
Koreňové čistiarne odpadových vôd (KČOV) sú udržateľné a nízko-nákladové systémy, ktoré napodobňujú prirodzené procesy mokradí kombináciou fyzikálnych, biologických a biochemických mechanizmov. Využívajú interakciu medzi substrátom, mikroorganizmami a vegetáciou, čím predstavujú ekologickú alternatívu ku konvenčným technológiám. Mokradné rastliny podporujú činnosť mikroorganizmov a zvyšujú účinnosť odstraňovania znečistenia. KČOV sú vhodné najmä pre malé a vidiecke oblasti, kde poskytujú účinné, energeticky nenáročné čistenie rôznych typov odpadových vôd. Účinnosť systému závisí od typu filtračného materiálu. Odpadové tehly predstavujú perspektívnu alternatívu z hľadiska cirkulárnej ekonomiky. Cieľom tejto štúdie bolo zistiť, ako miešanie štrku s drevenými tehliami ovplyvní čistiacu účinnosť systému. [1,2,3,4]

Experimentálna časť

V tejto štúdii bola účinnosť KČOV hodnotená v dvoch laboratórnych modeloch s odlišným filtračným materiálom: Model A (referenčný, štrk) a Model B (zmes štrku a drvenej odpadovej tehly v pomere 1:1). Obe zariadenia boli prevádzkované ako vertikálne prietokové systémy s pulzným dávkovaním syntetickej odpadovej vody s parametrami: CHSK = 650 mg L⁻¹, NH₄⁺-N = 70 mg L⁻¹ a P_{tot} = 20 mg L⁻¹. Hydraulické zaťaženie bolo 6,4 cm d⁻¹ a organické zaťaženie 38,4 gCHSK m⁻² d⁻¹. Zdržná doba predstavovala 1 deň. Odtokové vzorky boli odoberané ako zlievané vzorky po každej dávke syntetickej vody.

Výsledky a diskusia

Po adaptačnej fáze a po začatí dávkovania syntetickej odpadovej vody do oboch modelov sa začali modely monitorovať v parametroch CHSK, NH₄⁺-N a P_{tot} z hľadiska odtokových koncentrácií a takisto z hľadiska účinností jednotlivých modelov. Úroveň odstraňovania organického znečistenia bola v oboch modeloch približne rovnaká (Obr. 1). Úvodné merania ešte dosahovali účinnosť len 50%, avšak predpokladáme že biomasa po adaptačnej fáze naďalej nebola na požadovanej úrovni.



Obr. 1 Odtokové parametre a účinnosť modelov A a B v parametroch CHSK a NH₄⁺-N

V nasledujúcej tabuľke (1) sú zhrnuté všetky monitorované parametre na odtoku z modelov A a B. V parametri NL (nerozpustené látky) vidieť rozdiely v úvodných vzorkách, kde rozdiely možno pripísať vyplavujúcim sa nečistotám z tehál. Parameter $\text{NO}_3\text{-N}$ je dôležitý pre posúdenie miery nitrifikácie v modeloch KČOV. Pri vertikálnych filtroch je miera nitrifikácie vyššia, kvôli oxickému charakteru filtra. Pri pulznom vypúšťaní sa voda nasýti kyslíkom, ktorý je potrebný pre oxidáciu amoniakálneho dusíka. Odstraňovanie fosforu je v podmienkach KČOV veľmi obmedzené a pomalé, čo vidno aj na účinnostiach oboch modelov. Zvýšenie sorpčnej kapacity sa dá dosiahnuť využitím reaktívnejších médií. Odpadová tehla by mohla vďaka svojmu zloženiu zvýšiť sorpciu fosforu na svoj povrch [2,3]. Výsledky účinnosti B modelu sa však významne nelíšia od účinností štrkového modelu.

Tab. 1 Odtokové koncentrácie vybraných parametrov počas monitoringu (mg L^{-1})

dátum	$\text{NO}_3\text{-N}$		NL (g L^{-1})		P_{tot}		S^{2-}	
13.10	3,9	4,12	1,73	5,47	20,9	18,9	0,02	0,02
17.10	4,3	7,2	1,82	5,05	18	19,6	0,03	0,02
20.10	8,91	10,3	1,98	3,25	14,5	14,01	0	0,03
23.10	7,8	11,4	1,54	2,01	17,67	21	0,01	0,01
27.10	9,23	6,21	1,60	1,96	19,88	16,94	0,04	0,05
29.10	10,03	7,96	1,35	1,9	17,64	17,01	0,02	0,02
priemer	7,36	7,87	1,67	3,27	18,10	17,91	0,02	0,02

Záver

Výsledky monitoringu ukázali, že medzi štrkovým modelom a modelom so zmesou štrku a odpadovej tehly neboli výrazné rozdiely v účinnosti odstraňovania organických látok ani amoniakálneho dusíka. V modeli s tehlou sa spočiatku zaznamenali vyššie koncentrácie nerozpustených látok v dôsledku vyplavovania častíc, ktoré sa ku koncu experimentu stabilizovali. Doplnenie tehly do filtračného média nepreukázalo zlepšenie účinnosti odstraňovania fosforu, avšak neovplyvnilo negatívne celkovú funkciu systému. Pravdepodobne by pre zvýšenie účinnosti v parametroch CHSK, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, P_{tot} bol potrebný väčší čas na adaptáciu mikrobiálnej populácie vnútri lôžka modelu. Výsledky naznačujú, že zmes štrku a odpadovej tehly môže byť vhodnou a ekonomicky výhodnou alternatívou filtračného materiálu v KČOV, podporujúcou princípy cirkulárnej ekonomiky.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu *Mladý výskumník* s názvom *Využitie stavebného odpadu – odpadových tehál za účelom zvýšenia účinnosti koreňových čistiarní odpadových vôd*.

Literatúra

- [1] Ji, Z.; Tang, W.; Pei, Y. *Chemosphere*. **2022**, 286 (1).
- [2] Jia, Ch.; Dai, Y.; Chang, J.; Wu, Ch.; Wu, Z.; Liang, W. *Desalination and Water Treatment*. **2013**, 51, 5886 – 5891
- [3] Demir, I.; Orhan, M. *Building and environment*. **2003**, 38, 1451-1455
- [4] Vymazal, J. *Water*. **2010**, 2 (3), 530-549

Modulácia kinetických a spektroskopických vlastností iminothioindoxylových fotoprepínačov metódami počítačovej chémie

Martin Ošťadnický^a, Melody E. Boëtius,^{b,c,d} Mark W. H. Hoorens,^{b,c} Adèle D. Laurent,^e Miroslav Medved',^{*f,g} Wiktor Szymanski^{*b,c,d}

^{a)} Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Ilkovičova 6, SK-842 15 Bratislava, Slovak Republic

b) Department of Radiology, Medical Imaging Center, University Medical Center Groningen, Hanzeplein 1, 9713GZ Groningen, The Netherlands.

c) Center for Systems Chemistry, Stratingh Institute for Chemistry, University of Groningen, Nijenborgh 7, Groningen, The Netherlands

d) Department of Medicinal Chemistry, Photopharmacology and Imaging, Groningen Research Institute of Pharmacy, University of Groningen, A. Deusinglaan 1, 9713 AV, Groningen, The Netherlands

e) Nantes Université, CNRS CEISAM, UMR 6230, F-44000 Nantes, France

f) Faculty of Natural Sciences, Department of Chemistry, Matej Bel University, Tajovského 40, SK-97400 Banská Bystrica, Slovak Republic

g) Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Czech Advanced Technology and Research Institute (CATRIN), Palacky University Olomouc, Křížkovského 511/8, 77900 Olomouc, Czech Republic

ostadnickyl@uniba.sk

Úvod

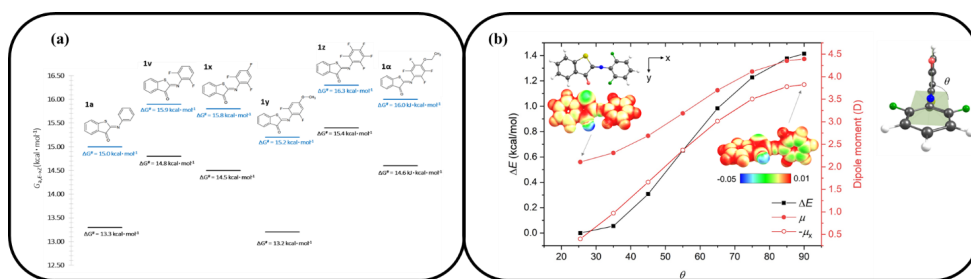
Molekulové fotoprepínače tvoria zaujímavú skupinu chemických látok, ktoré dokážu po interakcii so svetlom podstúpiť reverzibilnú transformáciu medzi dvomi, prípadne viacerými izomérnymi stavmi. Výskum posledných rokov smeruje k rozšíreniu ich aplikácie do oblastí ako medicína, svetlom modulovaná farmakológia a biotechnológia. Spomedzi dôkladne preskúmaných prepínačov disponuje len malá časť vlastnosťami vhodné pre *in vivo* použitie. V tomto aspekte vykazujú iminothioindoxylové prepínače (ITI) sľubné vlastnosti, medzi ktoré patrí viac ako 100 nm separácia absorpčných pásov [1,2], vysoké absorpčné koeficienty v oblasti 400-500 nm a fotoizomerizačný krok v rozsahu femtosekúnd [3]. Ich významným nedostatkom ostáva nízky, milisekundový polčas premeny, ktorý nezodpovedá optimálnemu intervalu 0.2 – 2 s [3]. Hlavným cieľom predloženej práce bola výpočtová optimalizácia kinetických a fotofyzikálnych parametrov iminothioindoxylových štruktúr pomocou substitúcie rôznymi funkčnými skupinami.

Metodológia

Všetky výpočty v predloženej práci boli vykonané na DFT úrovni, za použitia M06-2X funkcionálu [4]. Vplyv prostredia bol zahrnutý pomocou implicitného modelu rozpúšťadla založeného na hustote (SMD), ako samotné rozpúšťadlo bol zvolený metanol. Optimalizácie, frekvenčné analýzy rovnovážnych geometrií a tranzitných stavov prebiehali na úrovni M06-2X/6-31+G(d)/SMD(MeOH)//M06-2X/6-311++G(2df,2p)/SMD(MeOH). Vertikálne excitačné energie a prechodové dipólové momenty boli získané na úrovni TD-DFT/M06-2X/6-311++G(2df,2p)/SMD(MeOH), pomocou formalizmu korigovanej lineárnej odozvy [5]. Všetky výpočty prebehli pomocou programových balíkov Gaussian09 a Gaussian16.

Výsledky a diskusia

Spoločnou stratégiou pre návrh ITI prepínačov s vyššou kinetickou stabilitou je fluorácia azobenzénovej časti ITI (**Obrázok 1a**). Takáto substitúcia vedie k akumulácii negatívneho náboja na benzénovom jadre a k následnej planarizácii (**Obrázok 1b**), čoho dôsledkom je zvýšená repulzia medzi fluórmi a karbonylovým kyslíkom. Červený posun absorpčných spektier a zvýšenie absorpcie vo viditeľnej oblasti je možné dosiahnuť zavedením silných elektrón-donorových skupín, ktoré planarizujú základný skelet a umožňujú efektívnejšiu konjugáciu π -elektrónov a vyšší prekrýv molekulových orbitálov.



Obrázok 1 (a) Porovnanie teoretických a experimentálne stanovených aktivačných bariér (ΔG^\ddagger , kcal·mol⁻¹) pre iminotioindoxylové štruktúry s rôznymi stupňami fluorácie (b) Závislosť relatívnej elektrónovej energie (ΔE , kcal·mol⁻¹), celkového dipólového momentu (μ , v Debye) a dipólového momentu v smere x ($-\mu_x$, v Debye) od uhla θ (definovaný na obrázku).²

Záver

Predložená práca bola zameraná na optimalizáciu kinetických parametrov iminotioindoxyl substitúciou vhodnými funkčnými skupinami. Optimálnu kinetickú stabilitu je možné dosiahnuť fluoráciou benzénového cyklu, zatiaľ čo červený posun absorpčných pásov je dosiahnuteľný substitúciou silnými elektrón-donorovými skupinami v para polohe azobenzénového zvyšku.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja (číslo projektu APVV-20-0098)

Literatúra

- [1] Hoorens. M. W. H, Medved'. M.; et al. Nat. Commun. **2019**, 10, 2390.
- [2] Boëtius. M. E, Hoorens. M. W. H.; et al. Chem. Sci. **2024**, 15, 14379–14389.
- [3] Medved'. M, Hoorens. M. W. H.; et al. Chem. Sci., **2021**, 12, 4588.
- [4] Zhao, Y., Truhlar, D.G. Theor Chem Account **2008**, 120, 215–241.
- [5] Guido. C.A, Chrayteh. A.; et al. J. Chem. Theor. Comput. **2021**, 17(8), 5155–5164.

Štúdium biologického rozkladu odpadových prúdov z výroby metylolalkánových kyselín

Paulína Wolfová, Barbora Jankovičová,
Miroslav Hutňan

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

paulina.wolfova@stuba.sk

Úvod

Odpadové prúdy (OP) z výroby metylolalkánových kyselín predstavujú vysoko nasýtené roztoky cieľového produktu, z ktorých sa oddeľujú pevné kryštály požadovaného produktu. Tieto prúdy obsahujú zvyškové množstvá produktu, rozpúšťadlá, nezreagované reaktanty a vedľajšie produkty reakcií, a preto si často vyžadujú špecifické nakladanie pri ich likvidácii.

Kyselina 2,2-dimetylolpropiónová (DMPA) je hlavnou zložkou týchto OP. Uplatňuje sa najmä pri výrobe polyuretánových disperzií, živíc a farbív. Počas jej výroby vznikajú odpadové prúdy kryštalizácie, ktoré obsahujú vodu (podiel 54,6%), DMPA (10,3%), trimetyloletán a sirupy (18,2%), N,N-dimetylcyklohexylamin (DMCHA) (10,0%), kyselinu mravčiu (2,8%), kyselinu propiónovú (1,5%), formaldehyd (0,07%) a anorganické zložky (2,6%). Vzhľadom na vysokú chemickú spotrebu kyslíka (CHSK) je predpoklad, že OP by mohli byť čiastočne biologicky rozložiteľné a vhodné na produkciu bioplynu.

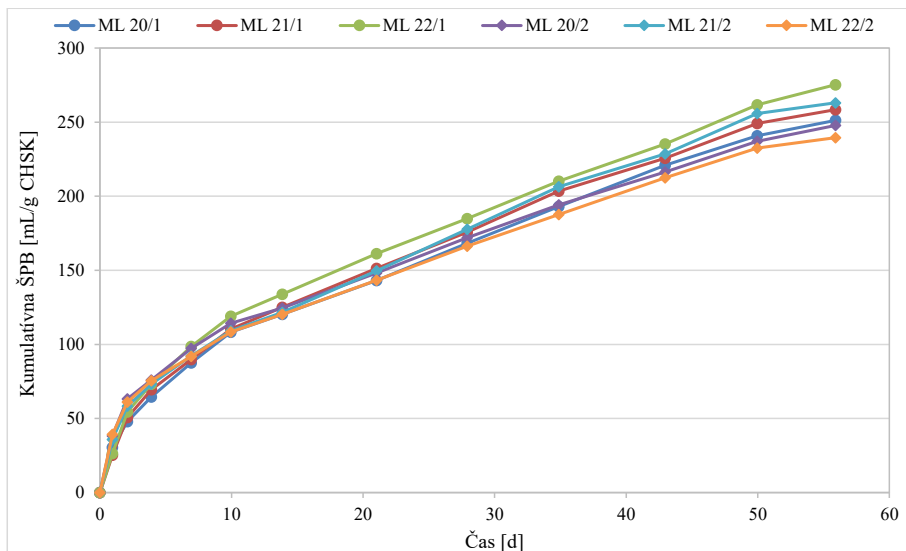
Experimentálna časť

V experimentoch boli analyzované zložky OP a šesť vzoriek OP pochádzajúcich z troch odberov - z každého odberu bola testovaná vzorka po jednej („/1“) a po dvoch („/2“) centrifugáciách. Test bioplynového potenciálu (TBP) prebiehal podľa metodiky Angelidaki et al. [1] v triplikátoch. Pre vyprodukovaný bioplyn sme stanovili zloženie mobilným plynovým analyzátorom. Aeróbnou rozložiteľnosť sme vyhodnotili na základe BSK₅, CHSK a respirometrických meraní. Pre TBP bolo použité inokulum z ČOV Devínska Nová Ves, pre respiometriu aktivovaný kal z laboratórneho modelu.

Výsledky a diskusia

Najvyššiu kumulatívnu špecifickú produkciu bioplynu (ŠPB) zo zložiek dosiahla kyselina propiónová 402,5 mL/g CHSK, nasledovali sirupy (224,1 mL/g CHSK), DMPA (223,6 mL/g CHSK) a DMCHA (148,1 mL/g CHSK). Napriek tomu, že kyselina propiónová vykazuje najvyšší potenciál anaeróbného rozkladu, jej zastúpenie v OP je len 1,5 %, a teda má zanedbateľný vplyv na celkovú rozložiteľnosť OP. Naopak, dominantné zložky – sirupy, DMPA a DMCHA dosahovali nižšie hodnoty ŠPB. Pre zložky bol najvyšší obsah metánu dosiahnutý pri kyseline mravčej (41,2 %) a DMPA (38,5 %), avšak vzhľadom na nízke výtážky plynu nie je ich prínos významný.

Z grafických závislostí na Obr. 1 môžeme vidieť, že všetkých 6 vzoriek OP dosiahlo podobné hodnoty kumulatívnej ŠPB a krivky produkcií bioplynu v čase majú podobný priebeh. Rozdiel medzi vzorkami po 1. a 2. centrifugácii nebol významný. Priemerné hodnoty kumulatívnej produkcie bioplynu (239–275 mL/g CHSK) a nízky obsah metánu (27–32 %) poukazujú na obmedzený potenciál OP pre anaeróbne spracovanie.



Obr. 1 - Porovnanie produkcie bioplynu z jednotlivých vzoriek OP

Výsledky testov BSK_s a pomerov BSK_s/CHSK ukázali výrazné rozdiely medzi jednotlivými zložkami. Kyselina propiónová (0,628) a kyselina mravčia (0,636) sa preukázali ako dobre biologicky rozložiteľné, zatiaľ čo DMPA, TME a DMCHA vykazovali zanedbateľné hodnoty, čo svedčí o ich zlej aeróbnej rozložiteľnosti.

Pri samotných OP dosiahli pomery BSK_s/CHSK veľmi nízke hodnoty (0,032–0,049), čo znamená, že len približne 3–5 % organických látok sú biologicky odbúrateľné. OP po prvej centrifugácii vykazovali o niečo lepšiu rozložiteľnosť než po druhej, avšak stále ide o zle biologicky rozložiteľné materiály.

Respirometrické testy potvrdili tieto výsledky. DMPA vykazovala inhibičný účinok a so zvyšujúcou sa dávkou substrátu sa rýchlosť respirácie znižovala. OP po druhej centrifugácii vykazovali ešte nižšiu aktivitu, čo potvrdzuje ich biologickú inertnosť.

Z týchto výsledkov vyplýva, že ani aeróbny rozklad nie je vhodnou metódou spracovania týchto OP, pretože nedochádza k dostatočnej degradácii organických zlúčenín.

Záver

Na základe experimentálnych výsledkov možno konštatovať, že skúmané OP sú len slabo biologicky rozložiteľné. V anaeróbných podmienkach dochádza k obmedzenej produkcii bioplynu s nízkym obsahom metánu, zatiaľ čo v aeróbných procesoch sú tieto odpady len čiastočne rozložiteľné až nerozložiteľné.

Anaeróbny ani aeróbny rozklad teda nepredstavujú efektívne riešenie pre ich spracovanie. Budúci výskum by sa mal zamerať na optimalizáciu predúpravných procesov a možnosť využitia pokročilých oxidačných metód, ktoré by umožnili zvýšiť biologickú odbúrateľnosť týchto špecifických prúdov odpadových vôd.

Literatúra

- [1] Angelidaki, I.; et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science & Technology*. **2009**, Zv. 59, 5, s. 927-934. DOI: 10.2166/wst.2009.040

Posterová sekcia - stredoškolskí účastníci

Optimization of culture medium composition for primary root cultures of *Datura stramonium* L. using response surface methodology

Samuel Némethy¹, Sofia Mikulášková³, Šarlota Kaňuková^{2,3}

1 Secondary vocational school of chemistry, Vlčie hrdlo 50, 821 07 Bratislava, Slovakia

2 National Agricultural and Food Center, Research Institute of Plant Production, Piešťany 92168, Slovakia

3 University of Ss. Cyril and Methodius in Trnava, Faculty of Natural Sciences, Department of Biotechnology, Nám. J. Herdu 2, 917 01 Trnava, Slovakia

samo.nmth@gmail.com

Introduction: *Datura stramonium* L. (Solanaceae) is a natural source of tropane alkaloids (TAs), particularly hyoscyamine and scopolamine, which are used as anticholinergics in ophthalmology, anesthesiology, and therapy of motion sickness [1]. Alkaloid accumulation in planta is strongly influenced by genotype, developmental stage, and environmental conditions, resulting in high variability [2]. In vitro culture systems provide a controlled platform for reproducible TA production. While *Agrobacterium rhizogenes* - induced hairy roots are widely used [3,4], primary root cultures derived from micropropagated plantlets offer a non-transformed model suitable for studying medium composition effects. Statistical approaches such as Response Surface Methodology (RSM) have been successfully applied to optimize medium components in diverse plant systems [5]. The aim of this study was to optimize concentrations of indole-3-acetic acid (IAA) and sucrose to improve TA yield in *D. stramonium* primary root cultures.

Materials and Methods: Primary roots excised from micropropagated plantlets were transferred to liquid Gamborg's B5 medium (pH 5.8) supplemented with IAA and sucrose. A Central Composite Design (CCD) with two factors (IAA 1.14–4.86 mg/L; sucrose 21.4–58.6 g/L) and 19 experimental runs was applied using Design-Expert v13 software. Cultures were incubated under static conditions in the dark at 23 ± 2 °C. After 28 days, biomass (fresh and dry weight) and alkaloid contents were determined. Hyoscyamine and scopolamine were quantified by GC–MS following Kaňuková et al. [6].

Results and Discussion: Fresh weight and dry weight (FW, DW) of root cultures were not significantly affected by either IAA or sucrose ($p > 0.05$), indicating stable biomass accumulation across the design space. Hyoscyamine production was fitted by a significant two-factor interaction (2FI) model ($p = 0.0014$, $R^2 = 0.66$, Adj $R^2 = 0.59$) with a non-significant lack-of-fit, confirming good model adequacy. The interaction term IAA × sucrose was the dominant factor ($p = 0.0004$). The model predicted a maximum yield of ~ 47 – 48 mg/g DW at IAA ≈ 4 mg/L and sucrose ≈ 50 g/L. Scopolamine followed a reduced quadratic model ($p = 0.0066$, $R^2 = 0.64$, Adj $R^2 = 0.53$) with significant contributions from IAA × sucrose ($p = 0.0016$) and the quadratic effect of sucrose ($p = 0.0197$). The predicted maximum was ~0.45–0.50 mg/g DW at sucrose 45–50 g/L and IAA ≈ 3 mg/L. These findings confirm sucrose level and its interaction with IAA as key determinants of TA biosynthesis. The predicted optima will be experimentally validated in subsequent work to confirm model reliability.

Conclusion: This study demonstrates that Response Surface Methodology is an effective approach for optimizing medium composition in *Datura stramonium* L. primary root cultures. The predicted optima of IAA and sucrose significantly increased hyoscyamine and scopolamine yields

without compromising biomass growth. These findings provide a rational basis for further experimental validation and represent a promising step toward developing efficient and scalable biotechnological systems for tropane alkaloid production.

Acknowledgements

This research was supported by the Research Support Fund of the University of Ss. Cyril and Methodius in Trnava (project FPPV-03-2025 through the Recovery and Resilience Plan for Slovakia No. 09I03-03-V05-00004).

References

- [1] Pandey, A.; Ghimire, S.; Dey, R.; Rana, A.; Shrestha, R. *Phytochem. Rev.* **2023**, *22*, 341–368.
- [2] Zhao, J. *Biotechnol. Adv.* **2005**, *23*, 283–333.
- [3] Georgiev, M. I.; Agostini, E.; Ludwig-Müller, J.; Xu, J. *Biotechnol. Adv.* **2012**, *30*, 1071–1084.
- [4] Sevon, N.; Oksman-Caldentey, K. M. *Biotechnol. Lett.* **2002**, *24*, 683–691.
- [5] Ahmad, S.; Mir, R. A.; Raza, A.; et al. *Ind. Crops Prod.* **2023**, *197*, 116600.
- [6] Kaňuková, Š.; Mikulášková, S.; Scherrens, J.; Kraic, J. *Plant Cell Tiss. Org. Cult.* **2025**, *163*, 1–12.

Využitie ekologických extrakčných rozpúšťadiel a postupov pre izoláciu účinných látok z rastlinných materiálov

Eliška Kurucová¹, Katarína Hroboňová²

¹Stredná zdravotnícka škola, Záhradnícka 44, 821 08 Bratislava

²Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, Bratislava, 812 37

eliskakurucova73@gmail.com

Úvod

Sekundárne metabolity sú bioaktívne zlúčeniny produkované rastlinami, hubami a mikroorganizmami. Tieto zlúčeniny majú široké spektrum biologických aktivít a vykazujú farmakologické účinky, čo z nich robí cenné zdroje pre medicínu a priemysel. V súčasnosti je trendom namiesto synteticky vyrábaných látok využívanie prírodných zdrojov, ktoré poskytujú šetrnú a účinnú alternatívu.

Je známe široké spektrum bioaktívnych látok rastlinného pôvodu, ktoré môžu byť využité vo farmácii, v kozmetike či potravinárstve. Môžu meniť naše názory na produkty pre zdravie a krásu. Získavanie zlúčenín z prírodných zdrojov pomocou moderných technológií sa dá využiť pri príprave prírodných liekov alebo doplnkov stravy. Použitím ekologicky-akceptovateľných rozpúšťadiel a pokročilých extrakčných techník, ako napríklad extrakcia podporená ultrazvukom (UAE) alebo mikrovlnným žiarením (MAE), je možné účinnejšie extrahovať látky z rastlinného materiálu bez produkcie toxických odpadov a s nižšou energetickou náročnosťou. Prínosom je aj šetrnosť k životnému prostrediu.

V práci sme sa zamerali na lipu (*Tilia cordata*), ktorá je významnou liečivou rastlinou s obsahom flavonoidov a slizových látok využívaných pri nachladnutí a zápaloch. Taktiež sme skúmali rozmarín (*Rosmarinus officinalis*), aromatickú bylinu bohatú na éterické oleje a fenolové zlúčeniny s antioxidantnými a antimikrobiálnymi účinkami. [1, 2] Oba rastliny sa využívajú vo farmácii aj kozmetike.

Cieľom práce bolo nájsť najefektívnejšiu kombináciu ekologického rozpúšťadla a extrakčného postupu pre izoláciu účinných látok z vybraného rastlinného materiálu. Porovnával sa obsah účinných látok v rôznych častiach rastliny a identifikovala sa rastlinná droga s najvyšším obsahom týchto látok.

Experimentálna časť

Na testovanie sme si použili lipu malolistú (*Tilia cordata*), konkrétne kvety, listene a ich zmes. Rastlinný materiál pochádzal z lokality Ružinov v Bratislave a bol usušený pri izbovej teplote. Ako ďalšiu vzorku rastlinného materiálu sme zvolili rozmarín lekárske (*Rosmarinus officinalis*) získaný z Nitrianskeho kraja, taktiež v sušenej forme.

Pred extrakciou sa suchý rastlinný materiál podrvil, aby sa lepšie uvoľnili účinné látky. Na extrakciu sa použili nasledujúce rozpúšťadlá: destilovaná voda, 60 % etanol, glycerol. Extrakcia účinných látok sa uskutočnil pri laboratórnej teplote viacerými metódami: pomocou MAE, UAE, miešaním, maceráciou a perkoláciou. Spolu bolo pripravených štrnásť extraktov (sedem vo vode a sedem v 60 % etanole). Okrem toho sa pripravila aj tinktúra a vodný extrakt z lípy, a extrakt

rozmarínu v glycerole. Extrakty sa analyzovali vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou so spektrofotometrickou detekciou (HPLC-UV).

Výsledky a diskusia

Extrakty zo sušených kvetov a listenôv lipy a rozmarínu boli analyzované pomocou HPLC-UV s cieľom určiť zastúpenie a obsah vybraných fenolových kyselín (FK), kyseliny chlorogénovej, kyseliny p-kumarínovej, kyseliny ferulovej.

Extrakty z kvetov lipy a rozmarínu neobsahovali detegovateľné množstvo FK, zatiaľ čo extrakty z listenôv mali vyšší obsah. Najvyšší obsah FK sa extrahoval pomocou UAE s vodou ako extrakčným rozpúšťadlom, a to 94,3 µg/g. Ďalšie postupy s vodou alebo etanolom vykazovali nižšie hodnoty extrahovaných množstiev FK. Zmesové vzorky (kvety aj listene lipy) obsahovali menej FK, čo naznačuje, že listene sú bohatším zdrojom fenolových kyselín než kvety alebo zmesi.

Účinnosť extrakcie závisela aj od použitého rozpúšťadla a metódy: voda bola účinnnejším extrakčným rozpúšťadlom než etanol či glycerol, pričom ultrazvuková extrakcia bola najefektívnejšia, zatiaľ čo použitím macerácie, prípravou tinktúry a mikrovlnnou extrakciou sa vyextrahovalo nižšie množstvo FK.

Tieto výsledky potvrdzujú, že obsah fenolových kyselín závisí od druhu rastliny, použitej časti, extrakčného rozpúšťadla a metódy extrakcie.

Záver

Práca sa zamerala na izoláciu účinných látok z rastlinných materiálov, najmä lipy a rozmarínu. Vyhodnotil sa vplyv typu extrakčného rozpúšťadla a postupu na obsah FK. Najvyšší obsah FK bol zistený v listenoch, zatiaľ čo v extraktoch z kvetov neboli detegované. Voda sa ukázala ako najúčinnnejšie rozpúšťadlo a extrakcia podporená ultrazvukom alebo miešaním priniesla najvyšší výťažok, zatiaľ čo macerácia, príprava tinktúry a jednoduché lúhovanie boli menej efektívne. Výsledky poskytujú praktický základ pre optimalizáciu extrakcie fenolových látok s využitím v potravinárskom, farmaceutickom a kozmetickom priemysle. V ďalšom štúdiu by bolo potrebné detailnejšie analyzovať širšiu skupinu zlúčenín a optimalizovať podmienky extrakcie (napr. teplota, čas).

Výskum uskutočnený v tejto práci umožnil prepojiť teoretické poznatky z chémie s praktickými aplikáciami. Zároveň ich môžeme využiť v reálnej praxi ako budúci farmaceutický laboranti.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0332/24. PodĎakovanie patrí PharmDr. Monike Lejovej za jej cenné rady a konštruktívnu spätnú väzbu.

Literatúra

- [1] Elderská, O. a kol. Atlas liečivých rastlín, Príroda s.r.o., Bratislava, **2008**, ISBN 978-80-07-01527-2.
- [2] Ondrejová, M. Farmakognózia a fytoterapia, AEPress s.r.o., Bratislava, **2012**, ISBN 978-80-88880-95-0.

Stanovenie sacharidov v potravinách a význam pre výživu včiel

Nina Lukačovičová

Stredná odborná škola, Rastislavova 332, 972 71 Nováky

nina.lukacovicova@gmail.com

Táto práca sa komplexne zaoberá analýzou sacharidov v cukrových roztokoch s dôrazom na ich význam pre výživu včiel a možnosti optimalizácie krmív používaných v súčasnom včelárstve. Východiskom výskumu bola potreba zlepšiť kvalitu, stabilitu a biologickú využiteľnosť krmív pre včely v období, keď nie je dostupná prirodzená potrava – nektár a medovica. Hlavným cieľom práce bolo porovnať klasické titračné metódy analýzy sacharidov s modernými elektrochemickými technikami a zároveň poukázať na výhody použitia prípravku Invertofix®, ktorý katalyzuje enzymatickú hydrolýzu sacharózy na jednoduché cukry – glukózu a fruktózu. Tento proces vedie k vzniku invertného sirupu, ktorý sa svojím zložením približuje prirodzenému nektáru a je pre včely biologicky dostupnejší, energeticky výhodnejší a ľahšie stráviteľný než tradičné krmivo z repného cukru. V teoretickej časti práce sú podrobne charakterizované chemické a fyzikálne vlastnosti sacharidov, so zameraním na monosacharidy, disacharidy a polysacharidy a ich význam v metabolizme včiel. Pozornosť je venovaná procesu enzymatickej hydrolýzy sacharózy, ktorý v prirodzených podmienkach prebieha prostredníctvom enzýmu invertázy produkovanej samotnými včelami. Tento proces je energeticky náročný, najmä pre zimnú generáciu včiel, ktorá má obmedzené energetické zdroje a potrebuje šetriť zásoby glykogénu. Práve preto predstavuje použitie invertného krmiva významnú inováciu v oblasti udržateľného včelárstva – umožňuje včelám lepšie hospodáriť s energiou, znižuje ich fyziologickú záťaž a podporuje vitalitu aj imunitnú odolnosť v zimnom období. Práca sa zároveň zaoberá analytickým porovnaním rôznych metód stanovenia sacharidov v cukrových roztokoch a medoch. Z klasických titračných metód boli použité jodometria, chelatometria a manganometria, ktoré sú tradične využívané v analytickej chémii na stanovenie obsahu redukujúcich cukrov alebo prítomnosti kovových iónov ovplyvňujúcich stabilitu roztokov. Tieto postupy sa vyznačujú jednoduchosťou a finančnou nenáročnosťou, no zároveň trpia nižšou presnosťou, subjektivitou pozorovania konca titrácie a vyššou časovou náročnosťou. Ich výsledky boli navyše citlivé na kvalitu použitých indikátorov a presnosť odhadnutia bodu ekvivalencie. Naopak, moderné elektrochemické techniky, konkrétne cyklická voltampérometria (CV) a diferenciálna pulzná voltampérometria (DPV), poskytli presnejšie, citlivejšie a rýchlejšie výsledky. Pomocou CV bolo možné sledovať redoxné správanie glukózy a priebeh jej oxidácie na elektróde, čím sa získali informácie o kinetike a mechanizme oxidačno-redukčných reakcií. DPV, vďaka svojej vysokej citlivosti, umožnila kvantitatívne stanovenie koncentrácií glukózy a fruktózy prostredníctvom kalibračných kriviek a metódy prídavku štandardu, čím sa zabezpečila vysoká presnosť a reprodukovateľnosť výsledkov. Sacharózu nebolo možné priamo detegovať elektrochemickými metódami, pretože ako neredukujúci disacharid neobsahuje voľnú aldehydovú alebo ketónovú skupinu, ktorá by umožnila jej elektrochemickú oxidáciu. Po pridaní Invertofixu však došlo k enzymatickému

rozkladu sacharózy na glukózu a fruktózu – redukujúce monosacharidy, ktoré už bolo možné elektrochemicky kvantifikovať. Tento experimentálny krok potvrdil funkčnosť a efektívnosť prípravku Invertofix® a demonštroval jeho význam pri výrobe invertného krmiva pre včely. Výsledky experimentov preukázali, že elektrochemické metódy sú v porovnaní s klasickými titračnými postupmi rýchlejšie, presnejšie a menej závislé od subjektívnych faktorov. Poskytujú zároveň možnosť detailného sledovania zmien v zložení sacharidov počas hydrolýzy a ponúkajú širšie uplatnenie v analýze potravín, biochemických procesov a environmentálnych vzoriek. Z hľadiska praktického využitia vo včelárstve možno konštatovať, že invertné krmivo pripravené pomocou Invertofixu® predstavuje efektívny, ekologický a energeticky úsporný spôsob výživy včiel, ktorý prispieva k udržateľnému chovu a celkovému zdraviu včelstiev. Práca tak spája poznatky z analytickej chémie, biochémie a praktického včelárstva. Demonštruje, že moderné elektroanalytické metódy dokážu poskytnúť relevantné kvantitatívne údaje o kvalite a stabilite cukrových roztokov, a zároveň prináša praktické odporúčania pre včelársku prax. Správna voľba formy cukru v krmive má zásadný vplyv na metabolické zdravie, imunitu a dĺžku života včiel, čo z dlhodobého hľadiska prispieva aj k stabilite a produktivite včelstiev ako kľúčových opeľovačov v ekosystéme. Táto práca tak predstavuje spojenie teoretickej chemickej analýzy a jej aplikácie v ekologickom hospodárstve, pričom poukazuje na to, že aj v tradičných odvetviach, ako je včelárstvo, má implementácia moderných analytických metód zásadný význam pre zvyšovanie kvality produkcie, ochranu životného prostredia a podporu biodiverzity.

Literatúra

- [1] VESELÝ, Vladimír a kol. Včelářství. 2. vyd. Praha: Nakladatelství Brázda, 2013. ISBN 978-80-209-0399-0.
- [2] LABUDA, Ján – ŠPÁNIK, Ivan – TARAPČÍK, Pavol – HROUZKOVÁ, Svetlana – VRÁBEL, Viktor – BENICKÁ, Eva – HROBOŇOVÁ, Katarína – SÁDECKÁ, Jana – BEINROHR, Ernest –
- [3] LIPTAJ, Tibor. Analytická chémia. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2014. ISBN 978-80-227-4242-9.
- [4] HRNČIAR, Pavol. Organická chémia. 4. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského Bratislava, 1997. ISBN 80-223-1161-8.
- [5] Invertné krmivo. [online]. Včelárske potreby (vcelarskepotreby.sk) [cit. 2025-09-20]. Dostupné na: <https://www.ivcelarskepotreby.sk/invertne-krmivo>
- [6] BARANÍK, Roman. Invertné krmivo alebo cukrový sirup? [online]. Baranik.sk, 18. 07. 2023 [cit. 2025-09-21]. Dostupné na: <https://www.baranik.sk/sk/blog/detail/33/invertne-krmivo-alebo-cukrovy-sirup>
- [7] BUBENÍK, Patrik. Osobný rozhovor. Púchov, 18. 8. 2025.
- [8] ZELA, Milan. Osobný rozhovor. Púchov, 18. 8. 2025

Transformácia bioetanolu na užitočné chemikálie

Matej Šuška¹, Tomáš Goralka¹, Ing. Blažej Horváth, PhD.²

¹Gymnázium Hlinská 29, Žilina

²Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, Bratislava

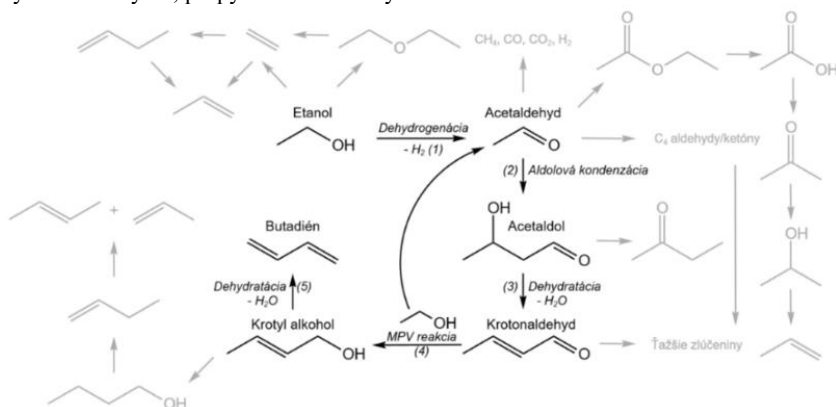
matej.suska@gymza.sk, tomas.goralka@gymza.sk

Úvod

Trend spotreby ropy v našej spoločnosti nám ukazuje, že je nevyhnutné hľadať možnosti, ktorými vieme získavať potrebné suroviny, ktorých pôvod bude iný ako ropný. Populárnym alternatívnym neropným zdrojom je bioetanol vyrobený z biomasy. Z bioetanolu je možné pomocou Lebedevovho katalyzátora pripraviť butadién a iné významné petrochemické produkty.

Katalyzátory na báze oxid horečnatý – oxid kremičitý sa ukázali byť efektívnymi katalyzátormi (čisté či dopované kovmi s kyslými centrami). MgO poskytuje bázičné centrá a SiO₂ kyslé (Lewisove) centrá. Výskumy ukázali, že bázičné centrá magnézie sú v reakčnom mechanizme zodpovedné za aldolové adície a dehydrogenácie, kým kyslé centrá siliky sú zodpovedné za dehydratácie. Prídavok prechodného kovu zlepšuje dehydrogenáciu etanolu na acetaldehyd. [1]

Dehydrogenáciou etanolu (1) vzniká acetaldehyd. Následne dochádza k aldolovej kondenzácii dvoch molekúl acetaldehydu (2) za vzniku acetaldolu. Dehydratáciou acetaldolu (3) vzniká krotonaldehyd. Krotonaldehyd v ďalšom kroku reaguje s etanolom v tzv. Meerwein-Ponndorf-Verleyho redukcii (4), pričom vzniká krotyl alkohol a z etanolu sa generuje acetaldehyd, ktorý môže vstupovať do aldolovej kondenzácie. Dehydratáciou krotyl alkoholu za súčasného prešmyku dvojitej väzby (5) vzniká butadién. [2, 3] Okrem butadiénu majú praktický technologický význam aj vedľajšie produkty reakcie: etylén, propylén a acetaldehyd.



Reakčná schéma transformácie etanolu navrhnutá Kaganom. [4]
(Goralka, T., Šuška, M., 2025 – Nákres v programe KingDraw)

Experimentálna časť

Pripravili sme sedem heterogénnych katalyzátorov ($\text{MgO}+\text{SiO}_2$, MgO/SiO_2 , SiO_2/MgO , $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(\text{NO}_3)$, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(\text{Ac500})$, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(\text{Ac600})$, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(\text{Ac700})$) z príslušných acetátových, resp. nitrátových prekursorov (v prípade SiO_2/MgO bol SiO_2 pripravený z $\text{Si}(\text{OEt})_4$). Pomer hmotnostného zlomku MO_x ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zr}$, $x = 1$ pre Mg , 2 pre Zr) ku SiO_2 bol 1:1.

Pri $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ pripravených z acetátového prekursora bol sledovaný aj vplyv teploty kalcinácie pomocou UV-VIS spektroskopie.

Katalyzátory boli testované v prietokovom reaktore s prietokom etanolu 5 mL/h. Prietok nosného inertného plynu (dusík) bol 70 mL/h. Reakčná teplota bola 350 °C. V 30 minútových intervaloch bola pre každý použitý katalyzátor vykonaná GC analýza plynnej fázy. Pri katalyzátoroch SiO_2/MgO a $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(\text{Ac500})$ boli pozorované najvyššie priemerné výťažky acetaldehydu a butadiénu. Pri použití týchto dvoch katalyzátorov bola vykonaná aj GC-MS analýza zachyteného kondenzátu na určenie prítomnosti možných polutantov.

Výsledky a diskusia

Najvyššie výťažky pre hlavné dva sledované produkty (acetaldehyd a butadién) boli pri použití SiO_2/MgO a $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(\text{Ac500})$ (určené GC analýzou). GC-MS analýzou bola zistená prítomnosť polutantov v zachytenom kvapalnom kondenzáte pri použití SiO_2/MgO , avšak pri použití $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(\text{Ac500})$ bola určená iba prítomnosť nezreagovaného bioetanolu, ktorý je možný opätovne vrátiť do reakčného systému na zvýšenie výťažkov sledovaných produktov. UV-VIS spektroskopia $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(\text{AcT}, T = 500, 600, 700 \text{ } ^\circ\text{C})$ nepreukázala výrazné zmeny v absorbanciách pre jednotlivé katalyzátory kalcinované pri rôznej teplote. Bol pozorovaný minimálny rozdiel v smernici pre katalyzátor $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(\text{Ac500})$ v oblasti 290–310 nm

Záver

Táto práca sa zamerala na nájdenie najvhodnejšieho katalyzátora pre transformáciu bioetanolu na acetaldehyd a butadién. GC analýzou produktov v plynnej fáze sme určili dva potenciálne najvhodnejšie katalyzátory, avšak následná GC-MS analýza zachyteného kondenzátu jednoznačne preukázala výhodnosť použitia $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(\text{Ac500})$, vzhľadom na možnosť opätovného vrátenia nezreagovaného bioetanolu (jediná látka, ktorej prítomnosť bola určená pomocou GC-MS v kvapalnom kondenzáte) do reakčného systému pre zvýšenie výťažkov bez nutnosti dodatočnej purifikácie.

PodĎakovanie

Chceli by sme poďakovať Ing. Blažejovi Horváthovi, PhD. z Fakulty chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave za pomoc, odborný dohľad pri realizácii experimentov, ústretový prístup, cenné rady a za možnosť pracovať na tejto téme práve pod jeho dohľadom.

Zdroje

- [1] JONES, M. D. Chemistry Central Journal. **2014**, Vol. 8.
- [2] ASINGER, F. Úvod do petrochemie. **1962**, 106 – 117.
- [3] POMALAZA, G. – CAPRON, M. – ORDOMSKY, V. – DUMEIGNIL, F. Catalysts. **2016**, Vol. 6.
- [4] MAKSHINA, E. V. – DUSSELIER, M. – JANSSENS, W. – DEGREVE, J. – JACOBS, P. A. – SELS, B. F. Chem. Soc. Rev. **2014**, Vol. 43.

Stanovenie kyseliny mliečnej v potravinách a dôkaz baktérií mliečného kvasenia

Timotej Duchovič

Stredná odborná škola, Rastislavova 332, 972 71 Nováky

timoduchovic@gmail.com

Fermentovaná zelenina je výborným zdrojom probiotík, ktoré podporujú zdravú črevnú mikroflóru, posilňujú imunitný systém a zlepšujú trávenie. Historický význam fermentovanej zeleniny spočíva v tom, že je to tradičná metóda konzervácie, ktorá zároveň premieňa zeleninu na výživovú bombu bohatú na probiotiká, vitamíny, minerály a enzýmy. Fermentáciou sa stáva zelenina trvanlivejšou, a to bez použitia chemických konzervačných látok. Proces fermentácie, kvasenia, podporuje množenie prospešných baktérií, najmä mliečnych baktérií rodu *Lactobacillus*, ktoré zlepšujú vstrebávanie živín a chránia telo pred škodlivými, patogénnymi mikróbmi.

Práca sa zaoberá prípravou fermentovaných zeleninových produktov z rôznych druhov zeleniny bežne pestovaných v našom regióne. Stanovením obsahu kyseliny mliečnej v rôznych druhov zeleniny som chcel dokázať, že kapusta ako aj iné druhy bežnej zeleniny obsahujú približne 3–5 % sacharidov. Hoci je toto percento nízke v porovnaní s obsahom cukrov v ovocí, pre mliečne baktérie, ktoré nepotrebujú veľa substrátu, je úplne dostačujúce na fermentačný proces. Veľká časť sú fermentovateľné cukry, hlavne glukóza a fruktóza. Prírodný cukor je substrátom mliečnych baktérií pri fermentácii. Slúži ako výživa pre mliečne baktérie, ktoré ich počas fermentácie premieňajú na kyselinu mliečnu a malé množstvá ďalších látok, ako sú kyselina octová, kyseliny mravčia, oxid uhličitý a rôzne ďalšie aromatické látky.

Kyselina mliečna vznikajúca pri fermentácii má konzervačný účinok, keďže znižuje pH čím zabraňuje rastu a rozmnožovaniu patogénnych mikroorganizmov. Kyselina mliečna tiež vytvára charakteristickú kyslú chuť produktu a zvyšuje stráviteľnosť a nutričnú hodnotu kvasenej zeleniny.

Mojim cieľom bolo pripraviť fermentované produkty rôznych druhov zeleniny použitím slaného nálevu a dokázať prítomnosť kyseliny mliečnej v podomácky fermentovaných zeleninových produktoch. Kombináciou rôznych druhov zeleniny som pripravil fermentované produkty s rozdielnym chuťovým profilom, takže každý konzument si môže pripraviť fermentovanú zeleninu podľa vlastnej chuti.

Pri príprave zeleniny je dôležité dodržať prísnu hygienu prostredia a zabezpečiť prostredie bez prístupu vzduchu (anaeróbne) s pridaním správneho množstva soli. Tak dôjde k rastu prospešných baktérií mliečného kvasenia, ktoré spôsobia konzerváciu zeleniny, zmenu jej chuti, zníženie pH a tým predĺženie jej trvanlivosti. Pri zachovaní správneho technologického postupu a dodržaní hygieny pri práci dokážeme vyrobiť kvalitnú fermentovanú zeleninu aj v domácich podmienkach. Stačí zeleninu nakrájať a nasoliť, čím sa uvoľní šťava bohatá na cukry a tak sa uľahčí začiatok fermentácie. Získame tak jednoducho chutný zdroj probiotík a vitamínov za prijateľnú cenu.

Na stanovenie obsahu kyseliny mliečnej som použil alkalimetrické stanovenie a konduktometrické meranie. Na kultiváciu mliečnych baktérií som použil viaceré kultivačné médiá, ideálne je však pestovať mliečne baktérie na MRS agare, čo je pevné médium podľa de Mana, Rogosa a Sharpea. MRS médium svojim zložením potláča rast iných, konkurenčných baktérií, napríklad Gram-negatívne baktérie, plesne a niektoré streptokoky, čím zvyšujú selektivitu média pre laktobacily. V mikroskope je možné baktérie pozorovať po monochromatickom farbení fixovaného preparátu metylénovou modrou.

Svojou prácou som dokázal, že hoci sa na slovenský trh dostávajú nové zdroje probiotík z Ázie, ako kimchi, či kombucha a podobné produkty, historicky je naša lokálna zelenina veľmi chutná, vhodná na fermentáciu a je zdrojom rôznorodej mikrobioty dôležitej pre diverzitu črevnej mikroflóry človeka, pre správne vstrebávanie živín z potravy či pre správne fungovanie imunitného systému.

Literatúra

- [1] BRANDŠTETEROVÁ, A. (2011). MIKROBIOLÓGIA 2 pre chemické študijné odbory, EXPOL PEDAGOGIKA, s.r.o, Bratislava, ISBN 978-80-8091-253-6
- [2] ULHÁKOVÁ, G. (2022). Čo sa skrýva za procesom kvasenia kapusty?, Veda na dosah
- [3] ŠKÁRKA, B., SZEMEC, V. (2012). MIKROBIÓLOGIA 1 pre stredné odborné školy potravinárske, PROMP, spol. s.r.o, Bratislava, ISBN- 978-80-971088-2-3
- [4] BRANDŠTETEROVÁ, A. (2009). MIKROBIOLÓGIA 1. pre chemické študijné odbory, EXPOL PEDAGOGIKA, s.r.o, Bratislava, ISBN- 978-80-8091-122-5
- [5] ŠKÁRKA, B., SZEMEC, V. (2012). MIKROBIÓLOGIA 2 pre stredné odborné školy potravinárske, PROMP, spol. s.r.o, Bratislava, ISBN- 978-80-971088-3-0

Analýza interakcie vitamínu C a kofeínu pri voltampérometri: synergický efekt alebo analógia

Paulína Polerecká

Stredná odborná škola, Rastislavova 332, 972 71 Nováky

paulinapolerecka@gmail.com

Úvod

Práca sa zameriava na elektrochemické štúdium vzájomnej interakcie kofeínu a vitamínu C pomocou voltampérometrických metód. Analyzuje, ako kofeín a vitamín C interaguje medzi sebou v jednom uzavretom systéme, ktorý môžeme chápať aj ako biologický organizmus.

Kyselina askorbová, teda vitamín C, je vo vode rozpustný vitamín nevyhnutný pre správne fungovanie organizmu. Má výrazne antioxidačné účinky, je citlivá na svetlo a teplo, pri ktorom jej hladina klesá. Vitamín C má vlastný ireverzibilný systém. Hlavnými zdrojmi vitamínu C sú šípky, acerola, paprika, brokolica a výživové doplnky, ktoré môžu byť hlavne vo forme tabliet, kapsúl a šumivých tabliet.

Kofeín je organická zlúčenina patriaca medzi purínové alkaloidy zo skupiny metylxantínov. Čistý kofeín je biela kryštalická látka horkej chuti, bez zápachu. Kofeín má pozitívny vplyv na psychickú aj fyzickú výkonnosť. Pomáha dočasne potláčať únavu, zvyšuje bdelosť, pozornosť a schopnosť sústredenia. Má mierny močopudný účinok.

Voltampérometria je elektroanalytická metóda, ktorá je založená na meraní elektrického prúdu, ktorý preteká elektrochemickým článkom, ak sa elektródam systému vnútri určité napätie. Meranie prúdu poskytuje informácie o kvalitatívnom a kvantitatívnom zložení elektrolyzovaného roztoku, o rýchlostiach chemických reakcií, ktoré sú spojené s elektródovým procesom.

Predpokladáme, že voltampérometrické metódy (CV, DPV) budú v porovnaní s klasickými titračnými postupmi efektívnejšie a presnejšie. Očakáva sa, že umožnia sledovať zmeny v redoxnom správaní vitamínu C pri prítomnosti kofeínu, ktorý môže znižovať jeho antioxidačnú aktivitu a spôsobovať posun alebo pokles oxidačného píku. Predpokladáme jednostrannú interakciu, pri ktorej sa potlačí elektrochemický signál vitamínu C, zatiaľ čo správanie kofeínu zostane stabilné. Zároveň sledujeme vplyv poradia pridávania látok na adsorpciu na elektróde a priebeh oxidácie, čo môže ovplyvniť vznik synergie alebo analógie medzi látkami.

Primárnym cieľom je elektrochemicky analyzovať interakciu kofeínu a vitamínu C pomocou voltampérometrických metód (DVP, CVP) a určiť, či medzi nimi dochádza k synergickému efektu, analógii alebo vzájomnému neovplyvňovaniu. Cieľom práce je zároveň poukázať na efektívnosť voltampérometrických metód pri skúmaní látok. Ďalším cieľom je nájsť a nakombinovať vhodné experimentálne podmienky – najmä výber tlmivého roztoku (pufra) – ktorý umožní zaznamenanie voltampérometrických signálov kofeínu a vitamínu C v jednom roztoku.

Experimentálna časť

V experimente sa porovnáva správanie jednotlivých látok a ich zmesí na uhlíkových elektródach, pričom sa sledujú zmeny v potenciáli, intenzite a tvare pikov. Zároveň sa optimalizuje výber vhodného tlmivého roztoku a elektrolytu, ktorý umožní zaznamenanie signálov oboch látok v jednom roztoku.

Stanovenie kyseliny askorbovej bolo realizované metódou diferenčnej pulznej voltampérometrie (DPV) za použitia sieťovotlačovej uhlíkovej elektódy. Základný elektrolyt tvoril vodný roztok KCl.

Po zostrojení kalibračnej krivky sme vykonali meranie prídavku štandardu.

Metódu cyklickej voltampérometrie sme realizovali pri meraní kombinácií roztokov vitamínu C a kofeínu. Na toto meranie sme použili trojelektrodový systém s pracovnú elektrodu zo sklovitého uhlíka, pomocnú platinovú elektrodu 1. druhu a referenčnú argento-chloridovú elektrodu 2. druhu. Na to aby sme docielili viditeľnosť píkov oboch látok na grafe sme merania realizovali najprv vo fosfátovom tlmivom roztoku pri pH 7,4, ktorý bol nevyhovujúci. Ďalšie merania boli realizované v prostredí tlmivého roztoku Brittona-Robinsona s pH 2,09; 3,29; 4,10; a 5,02.

Výsledky

Výsledky môžu prispieť k lepšiemu pochopeniu správania kofeínu v biologických a farmaceutických systémoch, kde je vitamín C často prítomný, a zároveň k vývoju novej voltampérometrickej metódy vhodnej na analýzu komplexných zmesí.

Diskusia

Výsledky meraní potvrdili odlišné redoxné správanie oboch látok v závislosti od pH prostredia. Kyselina askorbová vykazovala výrazný oxidačný pík v kyslom prostredí. kofeín mal stabilný signál v mierne kyslom až neutrálnom prostredí. Zaznamenali sme, že prítomnosť kofeínu ovplyvňuje signál vitamínu C, dochádzalo k posunu píku alebo zmene jeho intenzity. Poradie pridávania látok do roztoku mohlo ovplyvniť adsorpciu na povrchu elektrody a tým aj výsledný signál, čo naznačuje potrebu ďalšieho skúmania kinetiky a mechanizmu interakcie.

Metóda je vhodná na analýzu energetických nápojov, výživových doplnkov, či farmaceutických prípravkov.

Záver

Voltampérometria sa ukázala ako citlivá a efektívna metóda na analýzu vitamínu C a kofeínu. Výber vhodného tlmivého roztoku a elektrodového systému je kľúčový pre simultánnu detekciu oboch látok. Výsledky naznačujú možnosť aplikácie tejto metódy v potravinárstve, farmácii a pri vývoji analytických postupov pre komplexné zmesi.

Literatúra

- [1] LABUDA, Jozef a kol. *Analytická chémia 2*. Bratislava: STU v Bratislave, 2014. ISBN 978-80-227-4297-9. s. 321.
- [2] ŠVORC, Ľubomír – TOMČÍK, Peter – SVÍTKOVÁ, Jana – RIEVAJ, Miroslav – BUSTIN, Dušan. Analytické metódy na stanovenie kofeínu ako biologicky významnej látky. *Chemické listy*, 2013, roč. 107, č. 7, s. 530–536. ISSN 0009-2770.
- [3] VESELÝ, Martin – VESELÁ, Martina. Káva, čaj i tabák: interakce a další rizika u pacientů v neurologické ambulanci. *Z pohledu neurologa*, 2018, roč. 11, č. 4, s. 13–14. ISSN 1804-5252.

Hodnotenie úrovne kontaminácie mliek s aflatoxínom M1

Matúš Vavro¹, Lukáš Kolarič², Renáta Hodalová¹

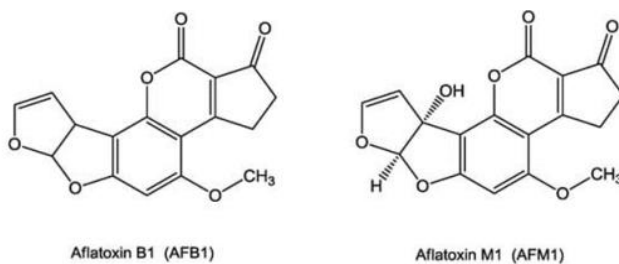
¹Stredná zdravotnícka škola, Záhradnícka 44, 821 08 Bratislava

²Ústav potravinárstva a výživy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

matusko.vavro@gmail.com

Úvod

Mlieko patrí medzi základné potraviny dennej spotreby. Pozostáva z vody, tuku, bielkovín, laktózy a minerálov. Aflatoxíny, patriace medzi najtoxickejšie mykotoxíny, sú produkované najmä vláknitými hubami rodov *Aspergillus*, ako sú *Aspergillus flavus* a *Aspergillus parasiticus*. Sú to komplexné organické látky bez zápachu a chuti. Majú karcinogénne, hepatotoxické a mutagénne účinky. Za najviac karcinogénny sa považuje aflatoxín B1 [1]. Aflatoxíny kontaminujú viacero druhov potravín, najčastejšie je to kukurica, pšenica, slnečnica a bavlna. Po požití kontaminovanej plodiny zvieratám sa toxíny vstrebávajú v dvanástniku a krvným obehom sa dostanú do pečene. V pečeni prebehne metabolizmus pomocou enzýmov cytochrómu P450. Metabolizmus zahŕňa hydroxyláciu a vzniká aflatoxín M1 (AFM1). Potom sa AFM1 prostredníctvom krvného obehu dostane do mliečnych žliaz [2]. Hlavným cieľom práce bolo sledovať obsah aflatoxínu M1 vo vzorkách mlieka a zhodnotiť jeho výskyt na území Slovenska. V ďalších cieľmi práce bolo porovnať výskyt AFM1 v kravskom mlieku vo vybraných krajinách Európy a zistiť zdravotné riziká spojené s konzumáciou aflatoxínu v mlieku. AFM1 je tepelne stabilný, čo znamená, že odoláva vysokým teplotám pri pasterizácii. Preto ho nie je jednoduché odstrániť počas spracovania mliečnych výrobkov. Najpoužívanější metóda na analýzu aflatoxínov je kvapalinová chromatografia. Všeobecne sú chromatografické metódy používané na potvrdenie výsledkov a na presné určenie obsahu aflatoxínov [3].



Obr. 1 Štruktúrny vzorec aflatoxínu B1 a aflatoxínu M1

Experimentálna časť

V experimentálnej časti sa na prítomnosť aflatoxínu M1 analyzovalo 20 vzoriek mliek, ktoré boli získané z viacerých fariem na Slovensku. Na začiatku sa musel z mlieka odstrediť tuk, ktorý by rušil stanovenie AFM1. To sa uskutočnilo pomocou odstredivky nastavenej na 3000 rpm po dobu 20 min. Po odstránení tuku sa z každej vzorky napipetovalo 30 ml. Extrakcia

AFM1 sa robila pomocou imunoafinitných kolóniek, kde v prvom kroku sa kondiciovali vypustením prítomného roztoku (fosfátový pufor). Druhý krok bolo nanosenie vzorky pomocou striekačiek a prevapkovanie do kadičky. Tretí krok bolo premývanie s destilovanou vodou, kvôli odstráneniu nečistôt. A posledným krokom bola samotná elúcia AFM1, na ktorú sa používali dva roztoky, acetonitril s metanolom a destilovaná voda. Tento roztok s AFM1 sa potom prefiltraval cez striekačkový filter do vialky pre HPLC stanovenie. HPLC podmienky boli nasledovné: Mobilná fáza – voda : acetonitril (80:20), stacionárna fáza – kolóna s C18 fázou (2,1 x 150 mm, veľkosť častíc 5 µm), prietok mobilnej fázy – 0,7 ml/min, čas analýzy – 7 minút, elučný čas AFM1 – 4,5 minúty, fluorescenčný detektor – excitačná vlnová dĺžka (360 nm), emisná vlnová dĺžka (440 nm).

Výsledky a diskusia

Hlavným cieľom práce bolo sledovať obsah aflatoxínu M1 vo vzorkách mlieka na Slovensku. Analyzovalo sa 20 vzoriek, konkrétne to bolo 18 vzoriek kravského mlieka, 1 vzorka kozieho a 1 vzorka materského mlieka. Zo všetkých vzoriek bolo 6 pozitívnych, v koncentráciách od 13,2 do 526 ng/l, a 14 negatívnych na AFM1. Z toho 2 vzorky prekročili maximálnu povolenú hodnotu, čo je 50 ng/l, ktorú stanovila Európska Únia. Vedľajším cieľom bolo porovnať výskyt AFM1 v krajinách Európy v rokoch 2012-2024. Výsledkami sa zistilo, že najviac pozitívnych vzoriek bolo v Macedónsku, Srbsku, Chorvátsku a Taliansku. Najviac pozitívnych vzoriek bolo v rokoch 2014 –2015, a to z toho dôvodu, že v tomto období bol nárast teploty v Európe a dlhotrvajúce suché obdobie.

PodĎakovanie

Chcel by som srdečne poďakovať svojmu školiteľovi Ing. Lukášovi Kolaričovi, PhD. z Fakulty chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave za odborné vedenie a pomoc pri vypracovaní tejto práce.

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-22-0102.

Záver

Výsledky ukazujú výskyt aflatoxínu M1 aj v krajinách s miernym podnebí a poukazujú na význam monitorovania aflatoxínu M1, aby sa znížil jeho výskyt a zabránilo negatívnemu vplyvu na ľudský organizmus. Nadlimitné hodnoty predstavujú zdravotné riziko, preto je dôležité, aby sa mlieko pravidelne testovalo.

Literatúra

- [1] Kolarič, L.; Minarovičová, L.; Laukova, M.; Kohajdova, Z.; Šimko, P. (2024). Trends Food Sci. Tech. **2024**, 150, 104603.
- [2] Cui, R.; Pan, A.; Wang, T.; Liang, Y.; Yu, H. F. Pak Vet J. **2025**, 45(3), 923-934.
- [3] Kolarič, L., Šimko, P. Acta Chim. Slovaca **2023**, 16(1), 99-108.

Mutagénny potenciál alfa-žiarenia uránového skla na in vitro kultúru kvasiniek *Saccharomyces cerevisiae*

Ján Jozef Liener

Piaristická spojená škola F. Hanáka, A. Hlinku 44, 971 01 Prievidza

liener.janjozef@gmail.com

Úvod

Uránové sklo predstavuje fascinujúci materiál s bohatou históriou siahajúcou do 19. storočia (1, 2). Vďaka obsahu oxidu triuránu (U_3O_8) vykazuje charakteristickú zelenožltú farbu a intenzívnu fluorescenciu pod ultrafialovým svetlom (2). Zatiaľ čo historické výrobky v USA obsahovali až 25 % uránu (1), moderné európske výrobky sú regulované na maximálne 1–2 % (2). Ionizujúce žiarenie, najmä alfa častice emitované z rozpadových radov uránu, majú známy mutagénny potenciál schopný indukovať genetické zmeny v živých organizmoch (3, 4, 5). Táto práca vznikla z potreby vedecky validovať bezpečnosť uránového skla prostredníctvom priameho testovania jeho biologických účinkov na bunkovej úrovni. Vhodný eukaryotický modelový organizmus na to sú kvasinky *Saccharomyces cerevisiae*. (6, 7).

Ciele práce

Hlavným cieľom výskumu bolo zhodnotiť mutagénny potenciál alfa-žiarenia emitovaného z uránového skla a určiť, či predstavuje reálne riziko pre živé bunky. Čiastkové ciele zahŕňali: 1. rádiometrické meranie dávkového príkonu ionizujúceho žiarenia a povrchovej alfa aktivity, 2. experimentálne overenie mutagénnych účinkov pomocou testu reverznej mutácie na auxotrofnom kmeni kvasiniek *Saccharomyces cerevisiae*, 3. syntézu získaných údajov do bezpečnostných odporúčaní.

Experimentálna časť

Experimentálna vzorka pozostávala z 10 úlomkov a 2 guľičiek uránového skla od výrobcu Glasstech, s.r.o. (ČR). Rádiometrické merania vykonali špecialisti z Vojenského útvaru 1056 Zemianske Kostofany. Hodnoty dávkového príkonu sa pohybovali v rozmedzí 0,730 – 2,780 $\mu\text{Gy/h}$ (priemer 1,839 $\mu\text{Gy/h}$), plošná alfa aktivita dosahovala 3,57 – 13,1 Bq/cm².

Pre biologické testy bol zvolený auxotrofný kmeň *S. cerevisiae* BD1-9B s mutáciou v géne pre syntézu leucínu (*leu⁻* fenotyp). Kvasinky boli kultivované v YPD médiu s priamym kontaktom so sterilizovanými vzorkami uránového skla v Erlenmeyerových bankách na trepačke po dobu 24 hodín pri teplote približne 20 °C. Následne sa 200 μl suspenzie vysievalo na agarové platne s minimálnym YNB médiom bez leucínu a kolónie revertantov sa počítali v priebehu dvojtyždňovej inkubácie.

Experiment prebiehal za aseptických podmienok. Pracovný priestor bol sterilizovaný UV žiarením, všetky pomôcky a médiá sa sterilizovali v tlakovom hrnci 20 minút, mikrobiologické nástroje vypálením v plameni. Kontrolné experimenty zahŕňali kultiváciu na kompletnom YPD médiu a na minimálnom médiu bez expozície žiareniu (8).

Výsledky a diskusia

Biologické testy preukázali variabilnú, avšak celkovo nízku frekvenciu reverzných mutácií. V prvej fáze (16. – 29. 10. 2025) sa počet kolónií pohyboval od 0 do 4 (priemer $1,17 \pm 1,47$), kontrolná vzorka nevykázala rast. V druhej fáze (22. 10. – 5. 11.) sa objavilo 1 až 6 kolónií na vzorku (priemer $2,67 \pm 1,75$), zatiaľ čo kontrolná vzorka vykazovala 14 kolónií. Najvyšší počet revertantov (6 kolónií) bol pri vzorke 8 s dávkovým príkonom $1,315 \mu\text{Gy/h}$, čo neukazuje priamu koreláciu s úrovňou žiarenia. Lineárna regresná analýza potvrdila absenciu závislosti ($R^2 = 0,0117$).

Namerané hodnoty zostávajú pod regulačnými limitmi. Podľa slovenského zákona č. 87/2018 Z. z. je maximálna ročná dávka pre študentov 16 – 18 rokov 6 mSv (9). Konzervatívny výpočet pri 10-hodinovej manipulácii s najaktívnejšou vzorkou dáva 0,6 mSv – desaťnásobne pod limitom.

Alfa častice majú v atmosférickom vzduchu extrémne krátky dolet a sú efektívne zastavené vrstvou mŕtvych buniek pokožky alebo tenkým materiálom (1, 5). Väčšina energie alfa častíc zostala absorbovaná v skle alebo v tekutom médiu, čím sa minimalizovala interakcia s bunkami kvasiniek. Tento mechanizmus vysvetľuje absenciu výrazného mutagénneho efektu.

Limitácie štúdie zahŕňajú malý počet opakovaní, krátku dobu expozície (14 dní) a využitie jedného typu biologického testu. Kvasinky poskytujú cenné informácie o mutagénnych mechanizmoch, avšak nemôžu plne simulovať odpoveď mnohobunkových organizmov.

Záver

Výsledky jednoznačne preukazujú, že pri bežnom zaobchádzaní s nepoškodeným uránovým sklom nepredstavuje materiál významné riziko genetického poškodenia živých buniek. Namerané úrovne žiarenia neprekračujú bezpečnostné limity a testy nepreukázali signifikantný nárast mutačnej frekvencie.

Odporúčame dodržiavanie bezpečnostných opatrení: uránové sklo používať výhradne na dekoratívne účely, minimalizovať dlhodobý kontakt s pokožkou a zamedziť styku s potravinami či kyslými tekutinami (1, 2).

Pre výrobcov navrhujeme: 1. homogénnejšie rozptýlenie uránu v sklovine, 2. transparentné označovanie výrobkov s hodnotami žiarenia a obsahu uránu, 3. pripojenie bezpečnostných odporúčaní v slovenskom a českom jazyku.

Táto práca prispieva k štúdiám hodnotiacim biologické účinky nízkych dávok ionizujúceho žiarenia a poskytuje špecifické údaje o uránovom skle, ktoré v literatúre chýbali. Výsledky podporujú zodpovedný prístup k výrobe a používaniu predmetov z uránového skla.

Pod'akovanie

Vďaka patrí prof. RNDr. Anne Ševčovičovej, PhD., a doc. RNDr. Vladimíre Džugasovej, PhD., z PRIF UK Bratislava za poskytnutie kmeňa a odbornú konzultáciu, príslušníkom VÚ 1056 Zemianske Kostofany za merania, spoločnosti GlassTech, s.r.o., za vzorky, Mgr. Marekovi Šimurkovi za mentoring a Mgr. Ladislavovi Blaškovi za technickú podporu.

Literatúra

- [1] U.S. Environmental Protection Agency. RadiTown: Radioactivity in Antiques. <https://www.epa.gov/radtown/radioactivity-antiques> (accessed 2024-10-18).
- [2] ORAU Health Physics Museum. Vaseline and Uranium Glass. <https://www.ornl.gov/health-physics-museum/collection/consumer/glass/vaseline-glass.html> (accessed 2024-10-18).

-
- [3] Chen, C. C.; Motegi, A.; Hasegawa, Y.; Myung, K.; Kolodner, R. D.; D'Andrea, A. Genetic analysis of ionizing radiation induced mutagenesis in *Saccharomyces cerevisiae* reveals translesion synthesis independent of PCNA modifications. *DNA Repair*, **2006**, 5(12), 1475-1488.
- [4] Pronkevich, M. D.; Evstratova, E. S.; Belkina, S. V.; Anokhin, Yu. N.; Petin, V. G. Comparison of the Combined Effect of Hyperthermia with Ionizing Radiation or Cisplatin on Yeast and Mammalian Cells. *Med. Radiol. Radiat. Saf.* **2017**, 62(6), 21-27.
- [5] ICRP. The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 103. *Ann. ICRP* **2007**, 37(2-4), 1-332.
- [6] Slaninová, M. *Genetická analýza eukaryotických mikroorganizmov*; Vydavateľstvo UK: Bratislava, 2010; ISBN 978-80-223-2852-4.
- [7] Botstein, D.; Chervitz, S. A.; Cherry, J. M. Yeast as a model organism. *Science* **1997**, 277 (5330), 1259-1260.
- [8] Obernauerová, M.; Gbelská, Y. *Cvičenia z mikrobiológie*; Univerzita Komenského: Bratislava, 1995; ISBN 8022309257.
- [9] Zákon č. 87/2018 Z. z. o radiačnej ochrane a o zmene a doplnení niektorých zákonov. *Zbierka zákonov Slovenskej republiky* **2018**, 87.

Mikroextrakčná technika MEPS pre izoláciu pesticídov zo vzoriek vôd s následnou GC-ECD analýzou

Šimon Mazan¹, Natália Grigová², Svetlana Hrouzková²

¹*Súkromné gymnázium Banskobystrické, Ružová 15574/15B, 974 11 Banská Bystrica*

²*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav analytickej chémie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

simonmazan9@gmail.com

Úvod

Pesticídy predstavujú rozsiahlu skupinu chemických látok používaných na ochranu poľnohospodárskych plodín pred škodlivými organizmami a stali sa nevyhnutnou súčasťou moderného poľnohospodárstva. Významná úloha pesticídov pri ochrane potravín viedla k ich masívnemu celosvetovému používaniu v poľnohospodárstve a následnej detekcii v životnom prostredí [1]. Pesticídy môžu kontaminovať okolité povrchové aj podzemné vody, čo vedie k ekologickým i zdravotným problémom. Rámcová smernica o vodách 2000/60/ES [2], ktorá zaväzuje členské štáty EÚ dosiahnuť dobrý kvalitatívny aj kvantitatívny stav vôd, ustanovuje zoznam prioritných látok, ktoré sú monitorované vo vodách, vrátane niekoľkých pesticídov.

Na analýzu väčšieho počtu analytov je potrebná ich separácia, najčastejšie plynovou alebo kvapalinovou chromatografiou. Vodné vzorky je potrebné pred analýzou vhodne upraviť, aby boli kompatibilné s chromatografickým systémom a pesticídy zakoncentrovať. Aby sa predchádzalo používaniu veľkých objemov toxických organických rozpúšťadiel a materiálov, do popredia sa dostávajú mikroextrakčné techniky, ktoré znižujú náklady na úpravu vzorky aj množstvo vyprodukovaného odpadu.

Práca je zameraná na testovanie mikroextrakčnej techniky MEPS – mikroextrakcia v striekačke naplnenej sorbentom, na izoláciu pesticídov zo vzoriek environmentálnych vôd za použitia rôznych extrakčných rozpúšťadiel a s následnou analýzou pomocou plynového chromatografu s detektorom elektrónového záchytu (GC-ECD).

Experimentálna časť

Technika MEPS pozostáva zo 4 krokov: kondicionovanie, naberanie vzorky, prepláchnutie/sušenie a elúcia analytov. Na krok kondicionovania bola použitá deionizovaná voda a metanol, obe v objeme 50 µL zopakované päťkrát. Do striekačky sa po kondicionovaní nabral objem vodnej vzorky 50 µL a nasledovalo sušenie sorbentu. Sorbent používaný vo všetkých experimentoch bol silikagél modifikovaný oktadecylovými funkčnými skupinami (C18). Sušenie spočívalo v nasávaní 100 µL vzduchu štyrikrát. Posledným krokom bola elúcia analytov extrakčným rozpúšťadlom v objeme 30 µL. Testovanými extrakčnými rozpúšťadlami boli: metanol, etanol, etylacetát, amylacetát, acetón, hexán a toluén. Všetky extrakty boli analyzované pomocou systému GC-ECD.

Výsledky a diskusia

Realizovala sa štúdia aplikovateľnosti mikroextrakčnej techniky MEPS ako náhrady konvenčných techník ako napr. extrakcia tuhou fázou alebo extrakcia v systéme kvapalina-kvapalina, na izoláciu vybraných pesticídov zo vzoriek environmentálnych vôd. Hodnotená bola extrakčná výťažnosť pre 8 pesticídov (chlórpyrifos, chlórpyrifos-metyl, cypermetrín, cyhalotrín-λ, deltametrín, bifentrín, permetrín a esfenvalerát), a to porovnaním plochy píku z chromatogramu analýzy roztoku pesticídov ako referenčných materiálov v rozpúšťadle na požadovanej koncentračnej úrovni a z analýzy extraktov získaných technikou MEPS. Hodnotila sa extrakčná účinnosť 7 rozpúšťadiel s cieľom vybrať najvhodnejšie z nich z hľadiska extrakčnej účinnosti ako aj z hľadiska zelenosti navrhovanej metódy.

Záver

V predloženej práci sme študovali techniku MEPS pre izoláciu 8 pesticídov z vody. Extrakty boli analyzované kombinovanou technikou GC-ECD. Pre MEPS sme testovali 7 chemikálií ako extrakčných rozpúšťadiel, z ktorých najpriaznivejšie výsledky poskytol metanol. Plánom do budúcnosti je testovanie rôznych objemov vzorky a rôznych typov sorbentov pre optimalizáciu extrakčnej výťažnosti.

PodĎakovanie

Túto prácu podporila Agentúra na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. SK-TW-24-0002, Vedecká grantová agentúra VEGA na základe projektu č. 1/0332/24 a Nadácia ZSE.

Literatúra

- [1] Szarka, A.; Hrouzková, S.; Deszatová, T.; Zichová, S. *Fresenius Environ. Bull.* **2017**, 26, 2665-2672.
- [2] Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2000/60/ES z 23. októbra 2000, ktorou sa ustanovuje rámec pôsobnosti pre opatrenia Spoločenstva v oblasti vodného hospodárstva, *Úradný vestník Európskej únie L 327*, **2000**, 1-73. Dostupné na: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2000/60/oj> (prístup: 25.10.2025).

3D tlač niklových elektród pre výrobu vodíka v zero-gap alkalickéj elektrolyze

Tatiana Šimeková¹, Jana Záchenská²

¹Gymnázium Jozefa Lettricha, Jozefa Lettricha 4827/2, 036 01 Martin

²Oddelenie anorganických materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, Bratislava, 812 37

tatasimekova@gmail.com

Úvod

Obnoviteľné zdroje sa spoliehajú na prirodzené deje, ktoré často bývajú nepravidelné a nespoľahlivé (ako svit slnka, či rýchlosť vetra a vln). Preto sa pri otázke obnoviteľnej energie z obnoviteľnejších zdrojov hľadá efektívny spôsob jej uskladňovania, čím by sa umožnilo pravidelné zásobovanie energiou aj napriek častým fluktuáciám v jej produkcii [1]. Jedným z riešení je vodíková ekonomika, kde je vodík ako nosič energie. Z tohto dôvodu sa v posledných rokoch optimalizujú metódy výroby vodíka, jeho transportu a skladovania [2].

Jednou z možných metód produkcie vodíka pre plán vodíkovej ekonomiky je elektrolyza vody [3]. Spomedzi rôznych spôsobov elektrolyzy je alkalická elektrolyza vody najrozšírenejšou metódou v priemysle, je však potrebné zvýšiť jej efektívnosť. Hľadaním efektívnych katalyzátorov sa napreduje k postupnému znižovaniu ekonomických nákladov na výrobu vodíka a tým priamo aj k umožneniu jeho širokej aplikácie [4]. Jednou z možných metód prípravy heterogénnych katalyzátorov je 3D tlač, ktorá umožňuje tlačiť zložité pórovité štruktúry, ktoré by mohli plniť úlohu elektród/katalyzátora v alkalickéj elektrolyze vody [5]. Cieľom tejto práce bolo pripraviť elektródu pre alkalickú elektrolyzu vody pomocou 3D tlače.

Experimentálna časť

Vzorky sa pripravovali pomocou 3D tlače. Design vzoriek prebiehal v softvéri PrusaSlicer, pričom sa vybrali rôzne geometrie výplne - „Lines“, „Rectilinear“, „3D Honeycomb“, „Cubic“, „Gyroid“ a „Honeycomb“. Vzorky elektród mali podobu platničiek s rozmermi 30 x 30 x 1,5 mm. Tlač prebiehala na komerčne dostupnej tlačiarni Ender 5 Pro. Na tlač vzoriek sa použil kompozitný filament pozostávajúci z niklu a PLA polymérneho pojiva.

Vzorky sa následne vložili do pece, kde sa pomocou nastaveného teplotného režimu docielilo odstránenie polymérnej časti, tzv. Debind process, pričom zostal jemne pozliepaný niklový prášok, ktorý si zachoval tvar pôvodného výtlaku. Druhou fázou bolo spekanie vo valcovej peci, aby sa docielila výsledná pevnosť a celistvosť materiálu. Spekanie sa uskutočnilo v prostredí redukčnej atmosféry (1 atm, 95% N₂ + 5% H₂) za účelom zamedzenia oxidácie vzoriek a vzniku NiO.

Vyspekané vzorky sa charakterizovali pomocou optického mikroskopu a vypočítalo sa zmrštenie vzoriek. Vzorky sa testovali v laboratórnom zero-gap elektrolyzéri s polymérnou anión-selektívnou membránou. Ako anóda slúžila niklová pena, pripravené vzorky plnili úlohu katódy. Ako elektrolyt sa používal roztok KOH s koncentráciou 10 hm. %.

Záťažové merania v zero-gap elektrolyzéri prebiehali v potenciostatickom režime. Do systému sa postupne vkladalo napätie v intervale od 1,5 V do 2 V po krokoch 0,05 V. Merania boli vykonávané po dobu 1 minúty, pričom sa zaznamenávala hodnota prúdu.

Výsledky a diskusia

Ako referenčná vzorka pre porovnanie našich pripravených vzoriek sa zvolila niklová pena, ktorá sa štandardne používa aj v iných publikáciách [6, 7]. Závislosti prúdovej hustoty od vkladného napätia vykazujú zdanlivý exponenciálny stúpavý charakter pre všetky vzorky, čo sa zhoduje s výsledkami obsiahnutými v literatúre [4]. V porovnaní s hodnotami dosiahnutými niklovou penou dosiahli všetky pripravené vzorky lepšiu efektívnosť. Vzorka s výplňou „Gyroid“ sa preukázala mať najlepší aj najstabilnejší výkon, najmä pri vyšších hodnotách napätia.

Z hľadiska výsledkov deformácií tvaru si vzorky „Honeycomb“ a „3D Honeycomb“ udržali svoj tvar najlepšie a zároveň boli stabilnejšie voči zmršteniu. Vzorka tvaru „Lines“ sa preukázala ako najnáchylnejšia na deformácie tvaru a zmrštenie. K najväčšej miere zmrštenia (26,67%) došlo pri vzorke „Gyroid“. Počas meraní nedošlo k vizuálnemu poškodeniu u žiadnej zo vzoriek.

Záver

Štruktúry vzoriek boli navrhnuté na základe rôznorodej geometrie aktívnej plochy s účelom overenia potenciálnej závislosti efektivity a výkonu elektródy od jej geometrie. Vzorky sa testovali v laboratórnom zero-gap elektrolyzéri pre alkalickú elektrolyzu vody. Zistilo sa, že efektívnosť vzoriek závisí od použitej geometrie. Všetky pripravené vzorky dosiahli vyššiu efektívnosť ako referenčná niklová pena. Najlepšie výsledky dosiahla vzorka s výplňou „Gyroid“.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla pod záštitou Ing. Jany Záchenskej PhD a podporou FCHPT STU.

Prehľad Literatúry

- [1] Wang, W.; Yuan, B.; Sun, Q.; Wennersten, R. Application of energy storage in integrated energy systems — A solution to fluctuation and uncertainty of renewable energy. *Journal of Energy Storage* 2022, 52, 104812. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104812>.
- [2] Hydrogen in Industrial Application - FCHEA. FCHEA. <https://fchea.org/learning-center/hydrogen-in-industrial-application/>.
- [3] Hydrogen. <https://www.irena.org/Energy-Transition/Technology/Hydrogen>.
- [4] Phillips, R.; Dunnill, C. W. Zero gap alkaline electrolysis cell design for renewable energy storage as hydrogen gas. *RSC Advances* 2016, 6 (102), 100643–100651. <https://doi.org/10.1039/c6ra22242k>.
- [5] Mackiewicz, E.; Wejrzanowski, T.; Adamczyk-Cieślak, B.; Oliver, G. J. Polymer–Nickel composite filaments for 3D printing of open porous materials. *Materials* 2022, 15 (4), 1360. <https://doi.org/10.3390/ma15041360>.
- [6] Záchenská, J.; Ábel, M.; Mičušík, M.; Jorík, V.; Zemanová, M. Nickel-based nanocoatings on 3D Ni foam for zero-gap alkaline water electrolysis. *Journal of Applied Electrochemistry* 2020, 50 (9), 959–971. <https://doi.org/10.1007/s10800-020-01448-7>.
- [7] Santos, A. L.; Cebola, M. J.; Antunes, J.; Santos, D. M. F. Insights on the performance of nickel foam and stainless steel foam electrodes for alkaline water electrolysis. *Sustainability* 2023, 15 (14), 11011. <https://doi.org/10.3390/su151411011>.

Príprava adamantylsubstituovaných enamínov a štúdium ich biologickej aktivity

Ester Pisárová¹, Eva Krajčovičová¹, Branislav Pavilek²

¹*Gymnázium Vavrinca Benedikta Nedožerského, Matice slovenskej 16, 971 01 Prievidza,*

²*Oddelenie organickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, Bratislava, 812 37*

esterinka975@gmail.com

Rezistencia na liečivá predstavuje jeden z najzávažnejších problémov súčasnej medicíny. Vzniká ako dôsledok schopnosti patogénnych mikroorganizmov alebo abnormálnych buniek prispôbiť sa účinkom liečiv, čím sa znižuje účinnosť farmakoterapie a komplikuje priebeh ochorenia. Tento jav sa výrazne prejavuje najmä pri liečbe infekčných ochorení, autoimunitných porúch a onkologických diagnóz, kde priamo ovplyvňuje prognózu pacientov a zvyšuje úmrtnosť. Neustále narastajúci výskyt rezistentných kmeňov a nádorových buniek vytvára naliehavú potrebu hľadania nových, efektívnejších terapeutických riešení.

Mechanizmy vzniku rezistencie sú mimoriadne komplexné a zahŕňajú napríklad zmeny v cieľových štruktúrach liečiv, zvýšenú expresiu transportných proteínov zabezpečujúcich ich vylučovanie z bunky, ako aj genetické mutácie umožňujúce adaptáciu patogénov. Pochopenie týchto procesov je nevyhnutným predpokladom pre úspešný vývoj nových liečiv, ktoré dokážu rezistenciu obísť alebo ju aspoň spomaliť.

V súčasnosti sa pri riešení tohto problému uplatňuje viacero prístupov. Patrí sem kombinovaná terapia, ktorá využíva synergický účinok viacerých liečiv súčasne, personalizovaná medicína založená na genetickom profile pacienta, ako aj racionalizovaný vývoj nových farmakologicky aktívnych látok.

V rámci našej práce sme sa zamerali práve na vývoj nových liečiv, konkrétne na zlúčeniny odvodené od adamantánu. Adamantán a jeho deriváty predstavujú mimoriadne perspektívnu skupinu zlúčenín v medicínskej chémii vďaka ich stabilite, lipofilnému charakteru a schopnosti interagovať s biologickými membránami. Mnohé známe farmaká, ako napríklad amantadín či rimantadín, sú založené práve na tejto štruktúre, čo potvrdzuje jej význam vo farmaceutickom výskume [1-6].

V experimentálnej časti sme sa zamerali na syntézu troch nových derivátov s adamantánovým skeletom, ktoré podľa údajov z medzinárodnej chemickej databázy SciFinder doposiaľ neboli opísané. Výber východiskových látok a reakčných podmienok bol navrhnutý tak, aby sa dosiahla vysoká čistota a výťažnosť produktov a zároveň sa zachovala stabilita adamantánového jadra. Syntéza prebiehala v niekoľkých reakčných krokoch, pričom každý medziprodukt bol priebežne kontrolovaný pomocou tenkovrstvovej chromatografie (TLC) a čistený vhodnými extrakčnými a rekryštalizačnými postupmi.

Každý z pripravených derivátov bol následne komplexne charakterizovaný pomocou spektroskopických metód. Získané spektrá potvrdili predpokladanú štruktúru všetkých syntetizovaných zlúčenín, pričom boli identifikované typické absorpčné pásy pre adamantánové jadro a charakteristické signály zodpovedajúce substituentom v jednotlivých pozíciách.

Po úspešnej štruktúrálnej charakterizácii sme nové zlúčeniny podrobili biologickému testovaniu zameranému na overenie ich potenciálnej cytotoxickéj aktivity. Testovanie sa uskutočnilo na leukemických bunkových líniiach. Hodnotila sa najmä životaschopnosť buniek (cell viability) po expozícii rôznym koncentráciám testovaných zlúčenín, čo umožnilo stanoviť ich účinnosť a prípadnú selektivitu voči nádorovým bunkám.

Predbežné výsledky ukázali, že všetky tri syntetizované deriváty vykazovali určitý stupeň biologickej aktivity, pričom jeden z nich preukázal výraznejší inhibičný účinok na rast leukemických buniek. Tieto pozorovania naznačujú, že vhodná modifikácia substituentov v adamantánovom skelete môže významne ovplyvniť biologickú účinnosť zlúčeniny.

Získané údaje poskytujú prvotné, ale významné poznatky o potenciálnom farmakologickom využití týchto látok a zároveň naznačujú možné smerovanie ich ďalšej optimalizácie. Výsledky našej práce teda potvrdzujú, že adamantánový skelet predstavuje perspektívnu štruktúrnú platformu pre syntézu nových farmakologicky aktívnych zlúčenín.

Na základe získaných poznatkov možno konštatovať, že syntetizované deriváty adamantánu by mohli slúžiť ako východiskové látky pre ďalší výskum antineoplastických či antivírusových liečiv, a zároveň by mohli prispieť k hľadaniu nových spôsobov, ako prekonať alebo aspoň spomaliť rozvoj rezistencie voči súčasne používaným liekom. Týmto spôsobom práca prispieva k rozšíreniu poznatkov o možnostiach využitia adamantánového skeletu vo farmaceutickom výskume a podporuje hľadanie inovatívnych terapeutických stratégií pre budúcnosť modernej medicíny.

PodĎakovanie

Práca bola uskutočnená s finančnou podporou vedeckej grantovej agentúry MŠVVaMSR a SAV(VEGA)číslo1/0385/25.

Zároveň sa chcem poďakovať konzultantom, ktorí mi pomáhali realizovať túto prácu: PaedDr. Eve Krajčovičovej, PhD. (Gymnázium V.B. Nedožerského, Prievidza) a Ing. Branislavovi Pavílekovi, PhD. A doc. Viktorovi Milatovi, PhD. z oddelenia organickej chémie, FCHPT STU v Bratislave.

Literatúra

- [1] Fahey D. J., Hill R. K. *Synthesis of adamantane derivatives via enamine intermediates*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, 2559–2565.
- [2] Smith M. K., Johnson L. A. *Substituted adamantane-2,4-diones and bicyclo[2.2.2]octan-2-ones: enamine condensations*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1979, 2180–2188.
- [3] Brown A., Green P. *Advanced synthesis of substituted adamantane-2,4-diones*, Synthesis, 2005, 432–438.
- [4] Gupta R. K., Sharma S. *Azaadamantanes: pharmacological potential*, RSC Adv., 2015, 5, 12345–12360.
- [5] Pérez E. M., López J. L. *Advances in enamine chemistry: syntheses and reactions*, Russ. Chem. Rev., 2010, 79(3), 215–240.

Ryžové šupky ako základ nových ekologických materiálov

Natália Matkovičová¹, Ida Skotnicová², Štefan Šutý²

¹Gymnázium Nové Zámky, M. R. Štefánika 16, 940 02, Nové Zámky

²Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav polymérnych a syntetických polymérov, Oddelenie dreva celulózy a papiera, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

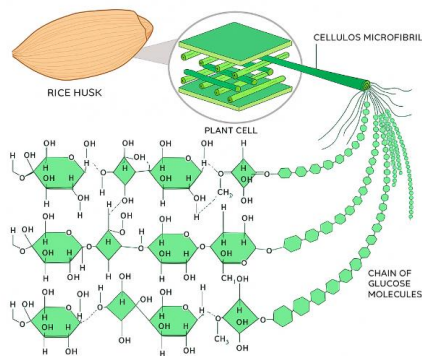
matkovicovanatalia@gmail.com

Rýchly rast svetovej produkcie plastov prináša okrem hospodárskych výhod aj závažné environmentálne problémy. Preto sa v súčasnosti intenzívne hľadajú alternatívne materiály, ktoré by dokázali tieto polyméry nahradiť, a pritom boli ekologicky prijateľné a ekonomicky realizovateľné. Jednou z perspektívnych ciest je využitie prírodných vlákien alebo poľnohospodársky odpad, ako sú ryžové šupky. [1]

Ryžové šupky (obr. 1), vznikajúce ako vedľajší produkt spracovania ryže, sú bohaté na celulózu (obr. 2), lignín a oxid kremičitý, vďaka čomu majú vhodné výstužné a plnivé vlastnosti. Okrem toho sú ľahko dostupné, nízkonákladové a predstavujú významný zdroj biologicky rozložiteľného materiálu, ktorý sa vo veľkom množstve často nevyužíva. [2]



Obr. 1 Ryžové šupky



Obr. 2 Štruktúra celulózy

Cieľom tejto práce je preskúmať potenciál poľnohospodárskeho odpadu, konkrétne ryžových šupiek, ako obnoviteľného zdroja pre tvorbu ekologických materiálov, a pokúsiť sa nájsť vhodný spôsob ich spracovania na biokompozity s využitím v praxi.

Zatiaľ získané poznatky ukazujú, že ryžové šupky by sa mohli využiť ako lacný a ekologický materiál. Ich spracovanie ponúka možnosť premeniť poľnohospodársky odpad na užitočné produkty s menším dopadom na životné prostredie. Ďalší výskum má ukázať, či by sa z nich dali pripraviť nové výrobky, ktoré by pomohli znížiť množstvo odpadu a podporiť udržateľné hospodárenie.

Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-22-0277 a projektu VEGA 1/0651/23.

Literatúra

- [1] Recent Progress of Rice Husk Reinforced Polymer Composites: A Review — Suhot, M. A., Hassan, M. Z., Aziz, S. A., & Md Daud, M. Y. (2021). *Polymers*, 13(15), 2391.
- [2] <https://agronome.techinfus.com/sk/posadka/ogorod/zlaki/ris/sostav-i-primenenie-sheluhi.html>

Moderné elektrochemické metódy v praxi: analýza liečiva na hypertenziu v jednej kvapke

Karolína Koláriková^{1*}, Ľubomír Švorc²

¹*Spojená škola, Tilgnerova 14, 841 05 Bratislava*

²*Ústav analytickej chémie FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

kolarikova2008@gmail.com

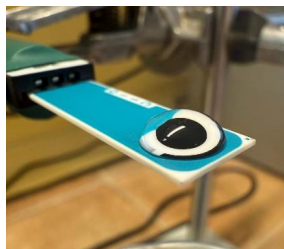
Úvod

Moderné elektrochemické metódy sa vyznačujú jednoduchosťou, finančnou nenáročnosťou, výbornou citlivosťou a nízkymi detekčnými limitmi. Umožňujú rýchle stanovenie rôznych biologicky aktívnych látok, liečiv či environmentálnych polutantov aj v stopových množstvách. Študovanou zlúčeninou bol amlodipín (AML), ktorý patrí do skupiny 1,4-dihydropyridínových derivátov. Ide o blokátor vápnikových kanálov (antagonistu vápnika) používaný pri liečbe arteriálnej hypertenzie a anginy pectoris. Napriek jeho širokému využitiu v terapii je presné a rýchle stanovenie AML v biologických a farmaceutických vzorkách stále predmetom výskumu.

Cieľom práce bolo vyvinúť novú, rýchlu a jednoduchú elektrochemickú metódu na stanovenie AML v jednej kvapke roztoku s využitím sieťotlačenej uhlíkovej elektródy (SPCE). Tento typ senzora sa vyrába technikou sieťotlače, čo umožňuje jednorazové, prenosné a ekologické použitie v malom objeme vzorky [1]. Povrch SPCE možno ďalej modifikovať nanomateriálmi alebo biokomponentmi, čím sa zvyšuje jeho citlivosť a selektivita. SPCE senzory sa dnes úspešne uplatňujú pri monitorovaní liečiv, environmentálnych kontaminantov, potravinových doplnkov aj v klinickej diagnostike, a preto predstavujú univerzálny nástroj modernej elektroanalytickej chémie.

Experimentálna časť

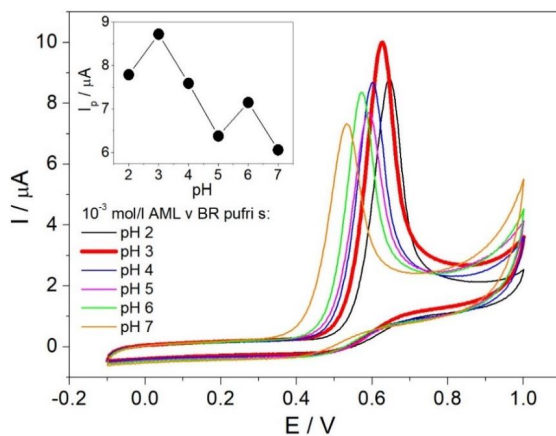
Elektrochemické merania boli uskutočnené pomocou analyzátora Autolab PGSTAT 101 (Metrohm) s využitím softvéru NOVA 1.11. SPCE senzor (Dropsens, Metrohm) sa skladá z keramického substrátu, na ktorom je umiestnená uhlíková pracovná elektróda (priemer 4 mm), uhlíková pomocná elektróda a Ag/AgCl referenčná elektróda. Zásobný roztok a pracovné roztoky AML boli pripravené rozpustením príslušného množstva referenčného materiálu v deionizovanej vode resp. riedením v Brittonovom-Robinsonovom (BR) tlmivom roztoku s pH 2 až 7. Na SPCE senzor sa automatickou mikropipetou dávalo vždy 50 µl roztoku (Obr. 1). Boli využité techniky cyklickej voltampérometrie (CV) a diferenčnej pulzovej voltampérometrie (DPV).



Obr. 1 Ukážka SPCE senzora s kvapkou analyzovaného roztoku AML.

Výsledky a diskusia

Vplyv pH na elektrochemické správanie 10^{-3} mol/l AML predstavuje významný faktor ovplyvňujúci jeho oxidačné vlastnosti. Výsledky štúdia pomocou CV techniky preukázali, že so zvyšujúcim sa pH elektrolytu (BR tlmivý roztok s pH 2–7) dochádzalo k systematickému posunu potenciálového maxima AML smerom k menej kladným hodnotám (Obr. 2). Tento trend potvrdzuje, že elektrochemická oxidácia AML na SPCE prebieha v rámci protónovo-elektrónového mechanizmu, kde zmeny v koncentrácii protónov ovplyvňujú priebeh elektródovej reakcie. Výsledky ďalej naznačujú, že oxidačný prúd (I_p) narastal so zvyšovaním pH od 2 do 3, pričom práve pri pH 3 dosiahol svoje maximum (červená krivka na Obr. 2). Ďalším zvýšením pH už došlo k poklesu I_p , čo môže byť spôsobené zmenami v ionizačnom stave molekuly ovplyvňujúcimi jej schopnosť podliehať elektrochemickej oxidácii. Správanie AML sa ukázalo ako ireverzibilné, nakoľko redukčný signál v spätnom skene nebol pozorovaný. Pre ďalšie merania bol preto ako vhodný elektrolyt zvolený BR tlmivý roztok s pH 3.



Obr. 2 Cyklické voltampérogramy znázorňujúce vplyv pH BR tlmivého roztoku na oxidačný signál 10^{-3} mol/l AML na SPCE (polarizačná rýchlosť 100 mV/s).

V ďalšom kroku boli pomocou DPV techniky študované rôzne koncentračné hladiny AML na SPCE a bola zostrojená kalibračná krivka. Z nej boli vyhodnotené základné validačné parametre, ako napríklad lineárny koncentračný rozsah, citlivosť a detekčný limit.

Záver

Predkladaná elektrochemická metóda využívajúca SPCE senzor umožnila rýchle monitorovanie AML v malom objeme roztoku (50 μ l). Optimalizáciou pH bolo zistené, že najvyšší oxidačný prúd AML sa dosahuje pri pH 3. Technika DPV preukázala lineárnu závislosť medzi oxidačným prúdom a koncentráciou AML. Metóda môže predstavovať perspektívny, jednoduchý a ekologický prístup k elektrochemickej analýze liečiv.

Podakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA č. 1/0036/24 a APVV-23-0066.

Literatúra

- [1] Gemeiner, P.; Sarakhman, O.; Hatala, M.; Ház, A.; Roupcová, P.; Mackuľák, Z.; Barek, J.; Švorc, E. *Electrochim. Acta* **2024**, 487, 144161.

Register

A

Almáši, M., 69
Almašiová, A., 19
Amrichová, A., 217
Anas, M., 234
Arbetová, P., 295
Asbat, A., 225
Auersvald, M., 15, 17
Awwad, J., 102

B

Babková, U., 116
Bača, L., 237
Baláš, M., 217
Barák, M., 39
Bartková, A., 301
Beliančínová, K., 209
Bellová, B., 286
Beneš, F., 57
Beranová, Z., 57
Bérešová, M., 12
Bílek, T., 167
Bínová, Z., 57
Bírošová, L., 114, 116
Blaško, J., 47, 207
Borošová, M. M., 179
Bortňák, D., 198
Brhelová Čmíková, T., 280
Brunner, J., 85, 87
Buchan, V., 123
Bystričanová, M., 245

C

Čacho, F., 49, 51, 237
Čambal, P., 41

Čech, L., 21
Cehlár, O., 153
Čejková, D., 219
Červeňanský, I., 121, 139
Chanyšhev, A., 15
Chlaňová, M., 43
Chovanová, S., 185
Cliance, S., 213
Čolláková, K., 323
Csáderová, L., 284
Csicsay, F., 276

D

Doblejová, T., 189
Dobrovodský, P., 102
Donets, D., 249
Dovalová, J., 63
Drábová, B., 90
Drdanová, A. P., 75
Dubaj, T., 171, 173
Duborská, E., 331
Dúbravská, D., 135
Duchovič, T., 357
Dujčáková, K., 159
Đurina, L., 194
Đurišová, L., 255
Đurka, E., 267
Dvořáková, D., 33
Dvořákova, L., 257
Dyrdina, M., 75

E

Ebrahimi, A., 3

F

Fülöp, T., 173

Fáber, R., 295
 Fábryová, N., 157
 Farková, V., 219
 Fedor, A., 293
 Fehér, F. A., 35
 Ferencz, L., 85
 Ferková, K., 153
 Fialka, R., 239
 Filatova, M., 37
 Filipenko, A., 163
 Fischer, R., 196, 202
 Frühwald, J., 161
 Franček, Š., 90
 Frišták, V., 29, 137, 209
 Fulín, M., 47, 207
 Furdíková, K., 159, 161, 163

G

Gaborčík, J., 297
 Gajdoš, P., 92
 Galamboš, M., 228
 Galdíková, S., 321
 Gemeiner, P., 307, 323
 Goralka, T., 355
 Görögová, D., 149
 Gregová, K., 307
 Grigová, N., 59
 Gubišová, M., 271

H

Habara, M., 299
 Haivoronska, V., 25
 Halabuk, L., 141
 Halačová, L., 43
 Hambalko, V., 92
 Hamplová, M., 219
 Haššo, M., 75
 Havrlentová, M., 278
 Ház, A., 226
 Hlavatý, L., 121
 Hodalová, R., 361
 Holéczyová, L. M., 69
 Holkovičová, T., 255
 Holubová, A., 311

Hopková, D., 282
 Horejšová, L., 253
 Hornáček, M., 12
 Hříbik, D., 128
 Hroboňová, K., 39, 43, 53, 55
 Hronská, H., 165, 167
 Hrouzek, J., 35, 59, 61
 Hrouzková, S., 35, 59, 61
 Hrudková, I., 31
 Hubert, M., 171
 Hurajtová, M., 329
 Hurik, P., 9
 Hutňan, M., 344
 Hvizdošová Annušová, A., 284

I

Imreová, Z., 144
 Imrichová, A., 217

J

Janek, M., 237, 239
 Janík, M., 282
 Jankovičová, B., 142, 299, 344
 Jánoška, D., 278
 Jurčeková, K., 109
 Juríková, I., 191
 Jurišová, J., 21
 Jurnečka, R., 215

K

Kaliukanov, S., 276
 Kaniaková, K., 104
 Kántorová, K., 96
 Kaňuková, Š., 83, 271
 Karatkevich, I., 157, 286
 Kebortová, A., 37
 Kharadzha, A., 177
 Khvostenko, S., 251
 Kinnertová, M., 243
 Király, N., 67
 Kisszékelyi, P., 189
 Kočenda, M., 102
 Kocian, M., 112
 Kočková, S., 77
 Kohajdová, Z., 267, 269

Kolarič, L., 361
 Koláriková, K., 374
 Kolivoška, V., 336
 Koljančič, N., 112
 Komendová, R., 215
 Könözsiová, E., 202
 Koóš, P., 75
 Kopásková, N., 29
 Koreneková, J., 114, 116
 Kormančík, F., 200
 Košútová, Z., 309
 Kotrbáček, M., 312
 Kouřilová, L., 235
 Kováč, M., 323
 Kováčová, A., 181
 Kováčová, M., 273
 Kováčová, N., 263
 Kraic, J., 271
 Krajči, M., 142
 Krascenits, Z., 35
 Kreuzerová, M., 232
 Křížová, A., 157, 286
 Krokmalna, T., 226, 316
 Krotká, S., 338
 Krupenia, M., 87
 Kubinec, R., 47, 207
 Kuchtanin, V., 77
 Kurák, T., 127
 Kurucová, E., 351
 Kusumkar, V. V., 228
 Kuzina, A., 7
 Kvasnica, M., 301

L

Labovská, G., 159, 161, 163
 Labovská, Z., 135
 Labudová, M., 284
 Lang, M., 139
 Lauková, M., 267
 Lazorová, P., 43
 Leštinská, O., 181
 Levarski, Z., 157, 286
 Liener, J. J., 363
 Lieskovský, J., 49

Lišková, P., 53
 Lištiak, M., 111
 Litviaková, V., 261
 Lopa, M., 92
 Lovus, A., 259
 Lubušký, K., 297
 Lukáč, T., 340
 Lukačovičová, N., 353

M

Machalová, M., 211
 Mackulak, T., 75
 Madžunková, N., 51
 Májek, M., 175, 338
 Major, L. I., 94
 Malatinský, T., 191, 200
 Malečková, S., 325
 Marčeková, Z., 151
 Marcinko, J., 334
 Markoš, J., 121
 Markovič, M., 75
 Mathradan, A., 223
 Matkovičová, N., 372
 Matuška, J., 196
 Mazan, Š., 366
 Melicherová, H., 303
 Michlovská, L., 232
 Mikulášková, S., 83
 Minarovičová, L., 249, 251
 Mitura, M., 114
 Molitoris, J., 299
 Mrázová, I., 151
 Mydla, G., 336
 Mykhailiuk, D., 79

N

Némethy, S., 349
 Nikipelov, A., 187
 Nižnanský, B., 319

O

Obšatník, P., 67
 Olejníková, P., 109, 111, 112
 Ondruška, A., 198
 Ošťadnický, M., 342

Ozániková, E., 118

P

Pagáč, T., 111
Pařízek, O., 63
Parshin, A., 307
Partovi Nasr, M., 219
Pásztorová, O., 100
Patra, S., 332
Paulen, R., 297
Peidayesh, H., 171
Peresh, Y., 282
Peresh, Y. Y., 273
Petkanič, Z., 5
Petrovičová, T., 149, 155
Pidvysotska, N., 104
Pipíška, A., 130
Píri, V., 269
Pisárová, E., 370
Polerecká, P., 359
Poliačik, M., 96
Polyáková, V., 247
Pospíšilová, A., 230
Povchan, J., 27
Puffler, M., 175
Pulkrabová, J., 33, 63

Q

Quevedo Diaz, M., 276

R

Raganová, J., 35
Rajnák, C., 71, 73
Rakovský, E., 189
Rapta, P., 179
Rebroš, M., 102
Rosík, J., 71
Rothová, A., 139
Rychlý, M., 137

S

Šachrová, S., 215
Saravanakumar Shanthi, H., 98
Schlettová, D., 111
Schwarzová-Pecková, K., 31, 41

Sebechlebská, T., 336
Šebesta, R., 189
Šebestová, S., 61
Sedláček, P., 232
Silná, Z., 7
Šimáčková, B., 33
Šimčák, M., 78
Šimeková, T., 368
Singh, V., 228
Šípoš, R., 75
Sivčáková, T., 237
Škultéty, E., 273, 276, 282
Škvarková, L., 284
Sládková, P., 194
Smetanová, M., 47, 207
Sokolinsky, J., 232
Soták, T., 7
Špačková, A., 39
Špitalská, E., 273
Špitálsky, Z., 273
Staruch, L., 267
Stašová, M., 226, 314
Štefuca, V., 94, 104
Štěpánová, T., 41
Štifnerová, C., 165
Štosel, M., 226
Stračina, T., 211
Struhárňanská, E., 100, 157, 286
Stuchlík, S., 100, 157, 286
Stupák, M., 37
Subbotin-Pavlotskyi, G., 325
Súkeník, A., 155
Suran, R., 59
Šuška, M., 355
Suslov, S., 298
Šušuková, V., 73
Šutovský, A., 286
Švastová, E., 284
Švobodová, V., 33
Švorc, L., 27, 374
Sykora, M., 332
Szarka, A., 35, 59, 61
Szolcsányi, P., 187

T

Talač, T., 284
Tarajová, L., 55
Taušová, M., 109
Taylor, A., 31
Thalekela, M. K., 224
Tisovsky, P., 332
Tomášik, M., 121
Tóthová, M., 187
Trenzová, K., 288
Turinič, N. F., 123

U

Uhliar, M., 181

V

Valiyeva, K., 125
Vanko, A., 12
Varchulová Nováková, Z., 237
Variny, M., 128, 135
Varkey, I. C., 98
Vashchenchuk, M., 127
Vašinová Galiová, M., 211
Vašková, I., 237, 309
Vašík, P., 85, 87
Vavreková, P., 53
Vavro, M., 361
Veničáková, L., 271
Vestenický, J., 125
Veteška, P., 237
Víglaš, J., 111
Viglašová, E., 228
Vishnikin, A., 177
Vyskočil, V., 17

W

Wadinger, M., 301
Wolfová, P., 344
Wollner, P., 191

Z

Žák, I., 167
Zalibera, M., 75
Zamani, Z., 331
Zauška, L., 69

Žgančíková, Z., 144

Žilková, E., 192

Zlámalová Gargošová, H., 217, 219, 334

Zúñiga Navarette, F., 273