

Vliv aspektů ochrany životního prostředí na vývoj chemického průmyslu v Evropě

Všichni si přejeme, pokud mluvím za chemiky, aby bylo životní prostředí účinně chráněno. My starší jsme prožili údobí, kdy hlavním cílem byla výroba žádaných produktů a energie a ochrana životního prostředí byla odsunována do pozadí. Často se o ochraně prostředí nemohlo bez rizika ani mluvit a bez rizika nebylo možné ani publikovat údaje o stavu ovzduší, vod a produkci odpadů. Toto omezení informačních zdrojů se promítlo i do vztahu veřejnosti k chemickému průmyslu. Běžní občané často přisuzovali „chemii“ škody na životním prostředí způsobené výrobou energie nebo zemědělskou výrobou a nedostatečným čištěním odpadních vod. Za příčinu zhoršování čistoty vod a ovzduší byly pokládány „chemické látky“.

Všichni chemici jistě uvítali skutečnost, že je nyní ochrana prostředí věnována odpovídající péči. Úspěchy jsou zcela zřejmé. Zlepšila se čistota vody ve většině vodních toků. Je to proto, že v mnoha městech, kde čistírny vody nebyly, musely být a byly vystavěny. Čističky odpadních vod byly postaveny i ve všech chemických závodech, kde v minulosti nebyly. K zlepšení životního prostředí přispěla i skutečnost, že byly některé výroby zrušeny a že výroba energie a tepla spalováním uhlí byla nahrazena výrobou spalováním zemního plynu. Zásadní vliv na čistotu ovzduší mělo zavedení odsiřovacích zařízení v elektrárnách spalujících uhlí. Pokládám za vážný nedostatek veřejného informačního systému, že běžným občanům nebyla podána jasná a srozumitelná informace o tom, kolik finančních prostředků bylo věnováno na tyto systémy ochrany prostředí. Běžný občan také není informován o tom, jaké finanční prostředky vynakládá stát na likvidaci tzv. „starých ekologických zátěží“, skládek a lagun chemických a jiných odpadů. Zlepšení stavu životního prostředí je zcela prokazatelné a významné.

Při úvahách o ochraně životního prostředí je nutné si uvědomit, že zvýšená péče o ochranu životního prostředí v Evropě je pro výrobce chemických látek významným ekonomickým faktorem. Dokazují to dokumenty „BREF“, což jsou dokumenty o „nejlepších dostupných technikách“ v chemickém průmyslu vydávané v Evropské unii. Chemické podniky musí žádat o schválení „integrovaného povolení výroby“, jehož součástí je i porovnání použitého technologického postupu s „nejlepší dostupnou technikou“. Výrobci tedy musí prokázat, že technologický postup odpovídá „nejlepším dostupným technikám“. Podstatou „nejlepších dostupných technik“ je zejména péče o ochranu životního prostředí. Například dokument BREF oboru Chemické speciality (Fine Organic Chemicals) je z velké části věnován postupům zachycování nebezpečných složek z odpadních plyných proudů, chloru, chlorovodíku, bromu, bromovodíku, kyanovodíku a dalších plynů. Podstatný podíl textu tvoří popis metod likvidace odpadních vod obsahujících biologicky nerozložitelné sloučeniny. Standardem zpracování odpadních vod v chemickém průmyslu je v současné době postup, kdy jsou v konečném stupni vody vedeny do biologického stupně čištění. Pokud odpadní vody obsahují biologicky nerozložitelné

sloučeniny, je aplikována jejich předúprava, např. tzv. mokrou oxidací, již jsou biologicky nerozložitelné sloučeniny převedeny na sloučeniny biologicky rozložitelné. Požadavky na ochranu prostředí představují ovšem významný ekonomický faktor, promítají se do ceny produktu. Z dokumentů BREF je zřejmé, že vysoké požadavky na ochranu životního prostředí v Evropě ovlivňují vývoj chemického průmyslu v Evropě. Například, v Evropě nejsou stavěny nové výrobní látky, jejichž výroba je spojena s produkcí velkých množství odpadních solí a mnohé výroby, z nichž odpadají odpadní anorganické soli, jsou zavírány. Příkladem je výroba sody a výroba titanové běloby. Usnadněnou situaci mají výroby, které mohou vypouštět odpadní vody do velkých řek nebo do moře. Vypouštění odpadních vod obsahujících soli do moří je však postupně také omežováno.

Ochrana životního prostředí je účelnou a nutnou součástí výroby chemických produktů, přehnané požadavky na ochranu životního prostředí mohou však způsobit, že cena výrobku vzroste natolik, že chemická výroba nebude schopna konkurovat na světovém trhu. Podniky chemického průmyslu navíc narážejí někdy i na nerealistické požadavky skupin obyvatel, které „bojují“ za zrušení výroben chemického průmyslu v jejich okolí, které pokládají za zdroj ohrožení životního prostředí. Aktivita obyvatel za zrušení chemických výroben je nutné označit jako idealistické.

Bohaté vrstvy obyvatel se ve většině průmyslových zemí stěhují do „elitních čtvrtí“, v nichž nejsou žádné průmyslové ani zemědělské výroby, ale kam se všechny potřebné produkty dovážejí v čisté formě, ale do nichž proudí finanční prostředky odjinud. Představa „elitní čtvrti“ je lákavá, pro město, region, stát i Evropu jako celek. Je to představa oblasti, kde si můžete všechno koupit, ale kde neobtěžuje chemický ani jiný průmysl, ani zemědělská výroba. I skupiny obyvatel, které bojují za zrušení chemických výroben v jejich okolí, si to jistě nepředstavují tak, že v jejich městě nebude možné si koupit chemické výrobky, například prací prostředky do automatických praček nebo benzín. Je třeba si uvědomit, že představa „elitní čtvrti“ se dá realizovat ovšem jen tam, kde do elitní čtvrti proudí z nějakých zdrojů finanční prostředky. Každé město, region, stát i Evropa jako celek si musí ujasnit, čím se prosadí na světovém trhu, tedy, čím se bude žít. Je tedy nutné hledat kompromis. Nejde o to, aby se region uplatnil na mezinárodním trhu za cenu „prodeje životního prostředí“, ale aby požadavky na ochranu prostředí byly realistické. Politici, podnikatelé a obyvatelé si tedy musí ujasnit, čím přispějí do mezinárodní dělby práce na světovém trhu, tedy „čím se budou státy v Evropě žít“. Nerealistické zvyšování požadavků na ochranu prostředí by mohlo vést k významnému omezení podmínek činnosti chemického a petrochemického průmyslu. Důsledkem by mohlo být uzavírání podniků chemického průmyslu v Evropě. Tento sektor by se, po výrobě elektroniky a textilu, přenesl do Asie. Produkty by musely být dováženy.

Josef Horák



Ministerstvo životního prostředí
 Vršovická 65, 100 10 Praha 10
 Tiskové oddělení, Eva Veverková
 tel.: 267 122 139
 fax: 272 742 071, 267 311 496
 eva_veverkova@env.cz, www.env.cz

Tisková zpráva
 Praha, 7. září 2005

ÚDAJE Z INTEGROVANÉHO REGISTRU ZNEČIŠŤOVÁNÍ BUDOU VEŘEJNĚ DOSTUPNÉ

V letošním roce proběhlo první ohlašování údajů do integrovaného registru znečišťování životního prostředí (IRZ). Ministerstvo životního prostředí [1] je povinno každoročně do 30. září zveřejnit údaje, ohlášené do IRZ za předchozí rok, proto **30. září 2005** budou poprvé zpřístupněny údaje, ohlášené do IRZ za rok 2004. Česká republika tímto plní své závazky v oblasti životního prostředí a řadí se tak k dalším environmentálně vyspělým zemím Evropy, které umožňují veřejnosti rozsáhlý přístup k informacím o znečištění životního prostředí.

Integrovaný registr znečišťování životního prostředí (integrovaný registr znečišťování) je databáze údajů o vybraných látkách a jejich emisích a přenosech. Ministerstvo životního prostředí zřizuje a spravuje integrovaný registr znečišťování jako veřejně přístupný informační systém. Veřejná dostupnost je zásadní vlastností IRZ, která výrazným způsobem ovlivňuje celou správu a provoz registru a odlišuje IRZ od doposud fungujících registrů. Rozšiřování a prezentace dat hrají klíčovou roli v celé koncepci IRZ.

Zveřejnění údajů z IRZ proběhne 30. 9. 2005 na internetu prostřednictvím webových stránek www.irz.cz. Provozovatelem stránek IRZ bude CENIA, česká informační agentura životního prostředí.

Další informace:

Integrovaný registr znečišťování – <http://www.irz.cz>

Zákon o integrované prevenci – <http://www.env.cz/AIS/web.nsf/pages/legislativa>

Evropský registr emisí znečišťujících látek – <http://www.eper.cec.eu.int>

CENIA, česká informační agentura životního prostředí – <http://www.cenia.cz>

Kontakt na experta:

Ing. Bc. Jan Maršák – vedoucí oddělení IPPC, MŽP

Tel.: 267 122 974

e-mail: Jan_Marsak@env.cz

Přílohy:

- [1] § 26 zákona č. 76/2002 Sb., o integrované prevenci a omezení znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů (zákon o integrované prevenci)
- [2] MŽP ve spolupráci s CENIA zabezpečuje zveřejňování údajů ohlášených do IRZ podle § 26 odst. 1 Zákona č. 76/2002 Sb. o integrované prevenci

ALTERNATIVNÍ METODY TESTOVÁNÍ TOXICITY CHEMICKÝCH LÁTEK *IN SILICO*

MILONĚ TICHÝ^a, ZDENĚK ROTH^a, KAREL BLÁHA^b a ANDREW P. WORTH^c

^aStátní zdravotní ústav, Šrobárova 48, 100 42 Praha 10,
^bOdbor environmentálních rizik, Ministerstvo životního prostředí, Praha, ^cEuropean Centre for Validation of Alternative Methods, Joint Research Centre, European Commission, 21020 Ispra, Itálie
mtichy@szu.cz

Došlo 7.12.04, přijato 25.2.05.

Klíčová slova: toxicita, predikční toxikologie, *in silico* metody, QSAR, validace

Věnováno Rudolfovi Zahradníkovi, průkopníkovi koncepce kvantitativních vztahů mezi chemickou strukturou a biologickou účinností.

Obsah

1. Úvod
2. Programy chemické bezpečnosti a alternativní metody testování toxicity
3. Alternativní testování na nižších organismech
4. Extrapolace mezi indexy toxicity stanovené na různých biologických systémech
5. Metody *in silico* – odhady výpočtem
 - 5.1. Přehled metod *in silico*, jejich možnosti, výhody a omezení
 - 5.2. Kvantitativní vztahy mezi chemickou strukturou a biologickou účinností – analýza QSAR
 - 5.3. Validace modelů analýzy QSAR

1. Úvod

V říjnu 2003 byl Evropskou komisí přijat návrh na nový rámec pro legislativu, pokrývající bezpečnost chemikálií. Podniky a firmy, které importují více než 1 tunu chemické sloučeniny ročně, budou nuceny tuto chemikálii registrovat v centrální datové bance. Cílem je zlepšit ochranu zdraví přírody, včetně lidí, zvýšit inovační kapacity a schopnost konkurence chemického průmyslu v Evropské unii. Tento nový systém je nazýván REACH, což znamená „Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals“.

Je to vyústění tendence posledního desetiletí formulo-

vat legislativní opatření, která se týkají uvádění nových a nových chemických produktů na trh, jejich vnášení do přírodního prostředí a distribuci mezi lidmi. Nová opatření se budou týkat nejen nových chemických látek, uváděných na trh, ale i látek „starých“, které se již delší dobu používají. Tento systém bude ovlivňovat nejen chemický průmysl, ale i odvětví, která chemické produkty při své práci využívají. Dochází k situaci, kdy se výzkum a vývoj nových chemických výrobků může stát levnější než náklady na jejich testování a registraci. Cílem vědeckých organizací a společností proto bylo a je hledat takové alternativní metody testování toxických a nežádoucích účinků chemických sloučenin, pomocí kterých by úkol, zadaný programem REACH a právními normami o kategorizaci chemických sloučenin a chemických přípravků, byl zvládnutelný a levnější.

2. Programy chemické bezpečnosti a alternativní metody testování toxicity

Strategickým záměrem těchto programů je prevence a snížení vlivu chemických látek na zdraví lidí, na zlepšení životního prostředí s cílem dosáhnout zkvalitnění životních podmínek. Dalším cílem je snížit počet obrátlovců, používaných k testování toxicity chemických látek a chemických přípravků. Nicméně výrobce nebo dovozce bude muset předložit pro každou chemickou látku a chemický přípravek uváděný na trh řadu údajů o jejich nebezpečnosti, o jejich vlivu na zdraví, na stav životního prostředí a o vybraných, zákonem citovaných fyzikálně-chemických vlastnostech. Takových údajů si lze představit celou řadu. V Evropské unii byly dohodnuty ty, které jsou pokládány za nebezpečné pro zdraví a ty fyzikálně-chemické vlastnosti, které mohou tuto nebezpečnost indikovat (směrnice 67/548/EHS v platném znění). Tento soubor údajů a vlastností zákon vyžaduje pro určení nebezpečnosti a zařazení chemické sloučeniny do odpovídající kategorie nebezpečnosti. V české legislativě jej lze nalézt v zákoně¹ o chemických látkách a chemických přípravcích, který představuje transpozici evropských předpisů v uvedené směrnici 67/548/EHS. Dále se o nich jedná v zákoně o rostlinolékařské péči² nebo v zákoně o podmínkách uvádění biocidních přípravků a účinných látek na trh³. Údaje o nich je možné nalézt v literatuře, mnohých datových souborech a tabulkách, nebo je stanovit. Předepsané metody pro stanovení potřebných údajů o toxicitě a pro stanovení fyzikálně-chemických vlastností lze najít ve třech vyhláškách⁴, které jsou opět přepisem evropských norem. Údaje budou sloužit při rozhodování, do které kategorie nebezpečnosti bude látka nebo přípravek zařazen a jaké podmínky budou pro zacházení s nimi.

Zákon o ochraně zvířat pak sleduje etický problém

využívání laboratorních zvířat k pokusům a testování. I proto je zdůrazněn význam alternativních postupů při testování toxicity chemických sloučenin a chemických přípravků. Postupů, které rychle poskytují dostatečné informace o toxických a nežádoucích účincích chemických látek, a to při nízkých nákladech, s omezením testů na obratlovcích a při tom s dostatečnou kapacitou, kterou již nemají tradiční způsoby testování. Důležitou oblastí bude bezpečnost expozice chemikáliím ve spojení s dalšími faktory stresu chemického, biologického i psychického (směsi látek, infekce, změny klimatu, nemoci, oslabení funkcí organismu, psychická zátěž, atd.).

Alternativními metodami testování jsou rozuměny takové, které mají výše uvedené schopnosti a navíc splňují podmínky „3R“ (nahrazuje, redukuje nebo vylepšuje užití zvířat – Replace, Reduce, Refine)⁵. Tyto alternativní testy zahrnují testy na nižších organismech, *in vitro* na tkáních a buňkách i *in silico* predikční modely na počítačích. Musí splňovat informační a ekonomické požadavky. Musí poskytovat stejné, ne-li lepší informace jako metody tradiční na pokusných zvířatech, již dlouho používané a předepsané v normách.

Organizací, která se těmto aktivitám organizačně, výzkumně i aplikačně věnuje, je zejména ECVAM (European Centre for the Validation of Alternative Methods) ze Společného výzkumného centra Evropské komise (JRC – Joint Research Centre), organizačně OECD. ECVAM, který se zabývá chemickou bezpečností společně s Evropským úřadem pro chemikálie (ECB – European Chemicals Bureau), je součástí Ústavu pro ochranu zdraví a spotřebitelů (IHCP – Institute for Health and Consumer Protection), jednoho z center Společného výzkumného centra Evropské komise. ECVAM započal svou činnost v říjnu 1991 na základě směrnice 86/609/EEC, která v článku 7.2 určuje, že „pokus (na zvířatech) nebude prováděn, pokud je rozumně i prakticky dostupná jiná vědecky uspokojivá metoda pro získání požadovaných výsledků, která nevyžaduje užití zvířat“ a v článku 23 nařizuje, že „Komise a členské státy (Evropské unie) by měly podporovat výzkum těchto metod a validaci takových alternativních technik, které poskytují stejnou úroveň informací, jakou lze získat v pokusech na zvířatech, které však zahrnují užití menšího počtu zvířat nebo které jim způsobují méně bolesti a Komise a členské státy mají přijmout takové další kroky, které považují za přiměřené pro povzbuzení výzkumu na tomto poli“. Toto jsou důležité formulace pro pochopení, kdy a jaké alternativní metody vybírat.

3. Alternativní testování na nižších organismech

K výběru jsou dnes alternativní metody s nižšími organismy a metody výpočetní. Jde převážně o metody, které se dosud běžně nepoužívají, ale které v rámci systému REACH jsou již zdůrazňovány. Ekotoxikologických testů toxicity, prováděných na nižších organismech, které

se v přírodě vyskytují, je pro určení nebezpečnosti celá řada, jiné jsou vyvíjeny a validovány. Běžně používané podle legislativy jsou testy na *Daphnia magna*, na rybách *Poecilia reticulata*, *Pimephales promelas*, laboratorních potkanech, řasách atd.: jde o testy trvající 2–3 dny. Jako alternativní test je vyvíjen např. 48 hodinový test na prvocích *Tetrahymena pyriformis*. Z opravdu rychlých a již v procesu validace lze v současné době vybrat test, známý jako MICROTOX, který využívá zhašení fosforeskujících bakterií *Vibrio fischeri*, dříve *Phosphobacterium phosphoreum*, nejčastěji trvá 15 min, nebo stanovení efektivní koncentrace, která zastaví pohyb u 50 % testovaného souboru oligochaeta *Tubifex tubifex* (známých spíše jako nitěnky), který trvá 3–4 min.

4. Extrapolace mezi indexy toxicity stanovené s různými biologickými systémy

Lze extrapolovat výsledky získané s jedním druhem organismů na výsledky, které by byly získané jiným způsobem? Lze tímto způsobem lze dokonce verifikovat vhodnost výsledků z alternativních testů, a to korelací s výsledky metod již validovaných, známých a předepsaných ve vyhláškách⁴. Již desetiletí je poukazováno na korelace mezi údaji, které jsou získány různými způsoby – lze je tedy využívat stejně. Různé testy mají pouze různá omezení nebo výhody, analytické charakteristiky apod.

Byla publikována řada studií o statisticky významné těsných korelacích mezi výsledky jednotlivých testů toxicity. Namátkovým výběrem lze uvést práce Kaisera^{6–8}, Schultze^{9,10}, i starší¹¹. Zdůvodnění existence korelací mezi daty o velikosti biologických účinků pro stejné série chemikálií lze najít i v existenci rovnice – modelů QSAR. Bylo publikováno vysvětlení pomocí formální matematiky: jestliže ve dvou rovnicích s proměnnými x a y je pro různé proměnné y totožná proměnná x , pak musí být ve formálním vztahu i obě proměnné y . Za okamžik bude patrné z rovnic QSAR (cit.¹²), že nejčastěji používaná fyzikálně-chemická vlastnost chemických sloučenin pro korelaci s biologickou účinností (účinností bude vždy rozuměna velikost biologického účinku) je log rozdělovacího koeficientu chemikálie mezi vodu a oktán-1-ol, obvykle zkracovaný jako $\log P_{ow}$, případně jen $\log P$ (viz rov. (1)). Právě ta je nejméně v 80 % rovnic QSAR, pro neelektrolyty a pro sloučeniny nikoliv přirozené, v lineárních regresních rovnicích používána jako proměnná x (cit.¹³). Tato skutečnost ukazuje, že nejčastěji je dějem určujícím účinnost transport a distribuce chemické sloučeniny. Neznamena to však, že jiné vlastnosti sloučeniny nemohou o toxicitě spolurozhodovat (reaktivita, topologie a geometrie molekuly). Nicméně z toho formálně plyne, že může existovat regresní rovnice i pro proměnné y – biologické účinnosti:

$$BA_i = f(\log P_i), \quad (1)$$

kde i jsou individuální chemikálie testované skupiny chemikálií, BA je biologická účinnost, f nějaká, nejčastěji lineární nebo parabolická, matematická funkce. Pak pro

výsledky dvou testů lze formálně napsat matematickou rovnicí (2):

$$BA_{ij} = f(BA_{ik}) \quad (2)$$

a tuto rovnici použít pro vzájemnou extrapolaci mezi biologickou účinností látky *i* stanovenou testem *j* a jinou biologickou účinností téže látky *i* stanovenou testem *k*. Jinou interpretaci taková rovnice nemá^{14,15}. Pomocí takové regresní rovnice např. mezi experimentálními údaji o EC50 (*Tubifex tubifex*) a o LD50 (potkan) lze vypočítat LD50 na potkanech po orálním podání netestované sloučeniny, známe-li její EC50 (*Tubifex tubifex*), efektivní koncentraci, která inhibuje pohyb u 50 % testované populace oligochaete *Tubifex tubifex* (známé jako niténky) a odcítané po 3 min působení vodného roztoku látky¹⁶. Pravděpodobnost tohoto odhadu výpočtem udávají statistické charakteristiky regresní rovnice. Jak EC50 (*Tubifex tubifex*), tak LD50 (potkan, orálně) koreluje s log P_{ow} .

5. Metody *in silico* – odhady výpočtem

Tradiční i rychlé alternativní laboratorní testy umožnily vytvořit dostatečně rozsáhlé soubory dat dobré kvality, které posloužily a slouží vývoji a validaci predikčních toxikologických výpočetních modelů. Tyto predikční modely byly tvořeny v první řadě z toxikologických údajů, které byly získány v pokusech *in vivo*. Proto odhady, získané těmito modely, jsou po validaci rovnocenné s korespondujícími pokusnými údaji, které byly naměřené v pokusech *in vivo*. Chyba odhadů výpočtem je určena chybou pokusných údajů, které byly pro model použity.

5.1. Přehled metod *in silico*, jejich možností, výhody a omezení

K vytvoření výpočetních modelů zobecněním údajů, které byly získány v pokusech, se nejčastěji děje pomocí technik analýzy QSAR (z angl. Quantitative Structure-Activity Relationships, tj. kvantitativní vztahy mezi chemickou strukturou látek a jejich biologickou účinností)¹². Výpovědní i ekonomická hodnota a správnost této metody procházejí v současné době celosvětovou diskusí ve snaze dát jí právní rámec pro uznávání jejích výsledků na stejné úrovni, jako mají dnes uznané a zákony předepsané metody. To by usnadnilo plnění systému REACH a programy chemické bezpečnosti ve smyslu toxického dopadu používání chemikálií.

Modelů pro odhad toxicity výpočtem (*in silico* testy) existuje řada. Některé mají již i praktické použití, další jsou ve vývoji a ve stavu studií. Lze je shrnout mezi následující typy:

- modely vytvořené a analyzované technikami QSAR,
- kinetické fyziologické simulační modely (PBSM – Physiologically-Based Simulation Models),
- modely založené na biologické podobnosti a alometrických rovnicích,

- expertní systémy založené na souborech znalostí a pravidel,
- modely vytvořené technikami molekulové grafiky,
- kombinace různých modelů s umělou neuronovou sítí (ANN – Artificial Neural Network).

Jsou uváděny pod různými studijními nebo komerčními jmény. Lze je najít v katalogích a v literatuře. Odhady výpočtem se mohou od skutečnosti různě lišit, proto musí být uvedena pravděpodobnost jejich správnosti. Údaje v datovém souboru pro vytvoření modelu ovlivňují faktory dané podmínkami pokusu, jako jsou podmínky expozice, nemoci a jejich léčení, životní historie, věk, atd. Tyto faktory se pak promítají i do správnosti odhadu výpočtem. Vedle těchto faktorů se zapomíná, že reálná expozice je expozice směsím chemikálií. Ve směsi se mohou chemické látky ve svém účinku ovlivňovat a toxicita směsí i stejných chemikálií může být rozdílná (antagonismus, inhibice, synergismus, potenciace aj.). To může být závažné při odhadu zdravotního rizika expozice chemikáliím¹⁷. Dnes existují studie, ve kterých se hledá vhodná fyzikálně-chemická vlastnost, která by byla použitelná pro odhad takových interakcí^{18,19}.

5.2. Kvantitativní vztahy mezi chemickou strukturou a biologickou účinností – analýza QSAR

První studie v moderním slova smyslu dnes nejpoužívanějších metod *in silico*, analýzy QSAR, se objevily díky organickým a fyzikálním chemikům z Pomona College v Kalifornii^{20,21} a z Ústavu hygieny práce a chorob z povolání v Praze^{22,23}. Analýza QSAR doznala z metod *in silico* největšího rozšíření a možnost jejího praktického použití při odhadu velikosti toxických účinků chemických látek je přijímána. Proto zbytek tohoto příspěvku bude věnován jí.

První vážné setkání pracovníků, kteří se o kvantifikaci vztahů mezi chemickou konstitucí a velikostí biologických účinků zajímali a kteří tuto oblast studovali, se odehrálo v Praze v roce 1973 (cit.²⁴). Na tomto sympoziu to sice nebylo poprvé, kdy se objevila zkratka QSAR (do té doby 2–3×), ale prakticky poprvé ve větším a psaném měřítku a od této doby se začala běžně používat pro kvantitativní vyjádření vztahů mezi chemickou strukturou (konstitucí) a biologickou účinností (velikostí biologického účinku). Od tohoto 1. evropského symposia QSAR bylo jen evropských symposií již uspořádáno čtrnáct (1976 Suhl, 1979 Budapest, 1982 Bath, 1984 Bad Segeberg, 1986 Portorož, 1988 Interlaken, 1990 Sorrento, 1992, Strasbourg, 1994 Barcelona, 1996 Lausanne, 1998 Copenhagen, 2000 Düsseldorf, 2002 Bournemouth, 2004 v evropské části Istanbulu). Byly založeny další řady konferencí QSAR v různých kontinentech světa, semináře QSAR pro užití v toxikologii životního prostředí, existují dva časopisy věnované jen technikám analýzy QSAR (QSAR Journal – v kombinaci s molekulovou grafikou a obsahující abstrakty z článků o QSAR z ostatních časopisů

sů; SAR and QSAR in Environmental Research), byla založena a stále existuje aktivní celosvětová QSAR Society. Užitečnost a využitelnost technik analýzy QSAR byla pro hledání nových léčiv a v predikční toxikologii prokázána. Možnost náhrady tradičních experimentálních metod metodami *in silico*, počítačovými modely, expertními systémy a molekulovou grafikou se zřetelně rýsovala. O vývoji a validaci expertních systémů se začalo vážně přemýšlet²⁵.

Modely QSAR jsou matematické rovnice, které umožňují vypočítat velikosti biologického účinku (účinnosti) chemických látek z jejich chemické konstituce. Ta je vyjádřena fyzikálně-chemickými vlastnostmi molekuly, jejich topologickými indexy nebo kvantově-chemickými indexy (molekulové deskriptory). Největší nesnáze analýzy QSAR je skryta v použitých experimentálních biologických datech. Podmínkou jejich použitelnosti je jejich dostatečné statistické ohodnocení a validace. Analýza QSAR apeluje na standardizaci podmínek, za kterých biologické testy probíhají a na důkladném předpisu jejich provádění. Často se chybí v nedodržování doby působení látky.

Za předpokladu, že biologická účinnost je určena kritickým, stupněm určujícím účinnost, je rovnovážná konstanta (v biologických systémech za podmínek ustáleného stavu platí extratermodynamická pravidla) tohoto procesu spjata se změnou Gibbsovy energie. Tu lze složit z příspěvků, kterými se na změně biologické účinnosti podílejí změny ve struktuře molekuly:

- hydrofobní („lipofilní“),
- elektronový (polární),
- sterický,

jak to navrhl Hansch²⁶. Jednotlivým příspěvkům jsou přiřazovány různé fyzikálně-chemické konstanty, které jsou odvozeny z procesů, které vždy nemusí mít s testovanými biologickými (toxickými) procesy žádný přímý vztah.

Jako hydrofobní konstanta je v převážné míře používán logaritmus rozdělovacího koeficientu chemikálie mezi oktán-1-ol a vodu ($\log P$, $\log P_{ow}$). Bez naděje není logaritmus rozdělovacího koeficientu látky mezi olej a vzduch ($\log P_{oa}$) zvláště pro toxické účinnosti, které jsou měřené při inhalační expozici. Méně jsou vidět rozdělovací koeficienty látek, stanovené v jiných soustavách nemísitelných nebo málo mísitelných rozpouštědel. Dále to může být rozpustnost ve vodě, tlak nasycených par, konstanty odvozené z chromatografických dat, substituentové konstanty Hansche π (cit.²⁷), fragmentární konstanty podle Rekkera²⁸ i další.

Pro sloučeniny, které disociují, je používán rozdělovací koeficient mezi oktán-1-ol a vodu, korigovaný na ionizaci, $\log D$. Transportu přes membrány i rozdělení sloučeniny mezi dvě fáze se účastní převážně ta část molekuly, které nejsou disociovány. Proto je výhodnější hodnotu $\log P$ korigovat na ionizaci a tu pro korelaci použít. $\log D$ lze vypočítat pro různá pH prostředí a závisí na disociační konstantě sloučeniny, nebo pK_a . Pro výpočet hodnot pK i pro výpočet $\log D$ v závislosti na pH prostředí existují

dostupné výpočtové programy.

Nejčastěji používané elektronové (nebo polární) konstanty jsou Hammettovy konstanty σ nebo jejich modifikace. Dále lze najít použití Taftovy konstanty pro polární substituenty σ^* , Swain-Luptonovy rezonanční nebo indukční konstanty, i dipólový moment. Z kvantově-chemických indexů reaktivity to bývá elektronová hustota na reaktivním atomu, index nukleofilní nebo elektrofilní superdelokalizovatelnosti, energie nejvyššího obsazeného nebo nejnižšího neobsazeného molekulového orbitalu nebo jejich rozdíl.

Sterické konstanty jsou odvozeny z rozměrů molekuly a jejich vlivu na okolí molekuly: např. van der Waalsův poloměr substituentu, plocha molekuly, objem molekuly i molární objem (nezaměňovat), dokonce i relativní molekulová hmotnost, rozměry substituentu ve třech prostorových osách apod. Nejčastěji je možné se setkat s Taftovou sterickou substituentovou konstantou E_s . Sem by se daly zařadit i topologické indexy konektivity χ .

Uvedené substituentové i globální konstanty jsou uvedeny jen namátkou. Autoři v množství publikací jich prezentovali dlouhou řadu. Rovněž bylo publikováno, že mezi sebou často koreluje a je zbytečné hledat další a další.

Údaje o toxických účincích (nebo obecně biologických) a o fyzikálně-chemických vlastnostech jsou zpracovávány metodami matematické statistiky. Nejvýznamnějšího úspěšného využití dosáhla Hanschova rovnice^{26,29,30} (viz rov. (3) a (4)):

$$\log C = k_1\pi^2 + k_2\pi + k_3\sigma + k_4E_s + k_5, \text{ případně} \quad (3)$$

$$\log C = k_1(\log P_{ow})^2 + k_2\log P_{ow} + k_3\sigma + k_4E_s + k_5, \quad (4)$$

C je index toxického (biologického) účinku (např. LD50, EC50), π je Hanschova substituentová konstanta, σ Hammettova konstanta, E_s Taftova sterická substituentová konstanta, konstanty k_1 , k_2 , k_3 , k_4 a k_5 jsou konstanty vzešlé ze statistického zpracování souborů párů dat o chemických sloučeninách ve studovaném souboru. Druhá mocnina konstanty π nebo $\log P_{ow}$ simuluje nelineární průběh závislosti parabolickou funkcí; simulací různými matematickými funkcemi nelineárního tvaru bylo publikováno více, Hanschova aproximace však nelinearitu popisuje dostatečně a je nejpoužívanější. Obvykle dostačuje i aproximace přímkou, protože soubor chemikálií není dostatečně rozsáhlý, aby pokryl i nelineární části závislosti. Význam parabolické rovnice spočívá i v tom, že umožňuje najít optimální hodnotu hydrofobnosti chemikálie jako extrém derivací parabolické závislosti (viz rov. (5)):

$$\delta \log C / \delta \log P_{ow} = 0 \quad (5)$$

Jiným používaným způsobem je výpočet konstant *de novo* (viz (6)), kterému dali základ Free a Wilson³¹, čemuž se blíží výpočet fragmentárních konstant podle Rekkera²⁸:

$$BA = \sum a_n + \mu \quad (6)$$

a_n jsou příspěvky n -tých částí molekuly (substituentů) k biologické účinnosti BA a μ označuje účinnost základní části molekuly, které ve studované sérii látek nemění svoji strukturu. Pokud je nalezena souvislost konstanty *de novo*

s fyzikálně-chemickou vlastností, mění se tím vlastně v přístup Hansche. Metoda Freeho a Wilsona má tu výhodu, že předem nemusíme znát žádnou strukturní konstantu molekul.

Na analýzu biologických účinností bylo též rozšířeno použití Hammettovy rovnice – $\alpha\beta$ rovnice^{22,23} (viz (7)):

$$\log(\tau_i/\tau_{Et}) = \alpha\beta \quad (7)$$

τ_i a τ_{Et} jsou molární účinné koncentrace i -té látky v sérii a ethylderivátu téže série strukturně příbuzných látek (jde o relativní účinnost), konstanta α je závislá pouze na měřené účinnosti, na testovaném biologickém systému a na testované sérii látek, konstanta β souvisí pouze se substituentem nebo fragmentem molekuly. Pro alkyly byla publikována těsná korelace mezi substituentovými konstantami Hansche π a substituentovými konstantami β Zahradníka³².

Pro každou rovnici QSAR je vyžadováno alespoň minimální statistické ohodnocení: počet párů údajů (biologický – fyzikálně-chemický pro každou látku série) n , charakteristika série chemických látek, pro které byla rovnice odvozena, korelační koeficient těsnosti korelace r , chyba odhadu pomocí rovnice; statistické hodnocení bylo rozšířeno na chybu vypočtené konstanty rovnice (např. t -testem), objevuje se F -test, χ^2 -test. Hodnoty musí být uváděny pouze v jednotkách molární koncentrace. Musí být uvedena pravděpodobnost správnosti odhadnuté hodnoty indexu toxicity. Musí být uvedena oblast hodnot všech použitých indexů, toxických a fyzikálně-chemických, pro kterou může být použita. Validace rovnic QSAR je prováděna odhadem toxické účinnosti výpočtem pro vybraný a na sérii látek, které sloužily k odvození rovnice, nezávislý testovací soubor látek. Z výsledků je vypočtena spolehlivost a predikční schopnost rovnice, parametry, které rovnici hodnotí z hlediska využitelnosti pro odhad toxické účinnosti výpočtem. Principy validace rovnic QSAR vycházejí z principů validace experimentálních metod, jen jsou poněkud upraveny³³. Validování alternativních metod/testů spočívá zejména v potvrzení jejich spolehlivosti (reprodukovatelnosti výsledků), významu, vědecké hodnoty a praktické použitelnosti pro zamýšlenou aplikaci. Při validaci rovnic QSAR by měl být tento proces rozšířen o požadavek stanovení predikční schopnosti, o hodnocení jejich robustnosti a o mechanistický výklad použití molekulových deskriptorů (fyzikálně-chemických vlastností). Důležité je uvádění experimentálních podmínek měření i detaily statistického zpracování a hodnocení. Dnes (2002–2005) to je předmětem urputné diskuse.

Rovnice QSAR, jejich analýzu a interpretaci lze využít pro získání informací o toxických účincích chemických látek a jejich velikosti, o kinetických procesech, kterým chemikálie v organismu podléhají (absorpce, distribuce, metabolismus, vylučování), o distribuci a osudu chemikálií v životním prostředí a v neposlední řadě i o fyzikálně-chemických vlastnostech chemikálií.

V dnešní době rozvíjející se výpočtové techniky je již řada počítačových programů, založených na analýze QSAR, souborech znalostí a souboru pravidel, které jsou

komerčně dostupné. Ty jsou vyvinuty jak pro odhad kvality toxického účinku (karcinogenita, mutagenita, neurotoxicita, a další), tak hlavně pro odhad velikosti určitého účinku. To vše ze znalosti pouhé chemické struktury „testované“ látky. Jsou dodávány programy pro výpočet rozdělovacího koeficientu chemikálie mezi oktán-1-ol a vodu, $\log P_{ow}$, je řada programů pro výpočet rovnic QSAR regresní analýzou z primárních údajů o indexech toxicity a fyzikálně-chemických vlastnostech i pro další postupy matematické statistiky uplatňované v analýze QSAR (shluková analýza, analýza hlavní komponenty, diskriminantová analýza a jiné, mnohem vyspělejší analýzy až po využití techniky umělé neuronové sítě a samoučícího se stroje).

5.3. Validace modelů analýzy QSA

Na jednání v Setubal (Setubal, Portugalsko, 4.–6. března 2002, společné jednání International Council of Chemical Associations a European Chemical Industry Council na téma „Regulatory Use of (Q)SAR for Human Health and Environmental Endpoints“) byly vybrány a odsouhlaseny metody a modely QSAR a SAR, označované pak jako (Q)SAR, pro další jednání o legislativních možnostech využití jejich výsledků pro určování nebezpečnosti chemických sloučenin jako alternativní k doposud používaným.

Na pařížské schůzce skupiny expertů pro (Q)SAR (květen 2004), která se konala pod patronací a kterou organizovaly OECD a JRC, bylo zformulováno pět kritérií, „setubalských“^{33–36} principů pro validaci (Q)SAR, které byly dále projednány a schváleny na 37. společné schůzi OECD (listopad 2004):

- v modelu (Q)SAR musí být jasně definovaný měřený/odhadovaný účinek,
- jasně a zřetelně musí být popsán algoritmus, kterým byl model (rovnice QSAR) vytvořen nebo u expertních systémů musí být přesně popsán vznik znalostí a pravidel v basi znalostí,
- musí být definována oblast použitelnosti,
- musí být popsána požadovaná vnitřní a vnější kontrola reprodukovatelnosti, robustnosti a správnosti validovaného modelu,
- pokud možno sladit použité molekulové deskriptory s mechanismem účinku.

Zároveň s tím se započal vytvářet manuál, průvodce, pro validaci samotných počítačů, na kterých budou modely vytvářeny a použitých programů pro vytvoření a ohodnocení modelů (metody matematické statistiky, programy pro statistické ohodnocení modelů, a to i těch nejjednodušších, apod.).

Stále prozatím není jasné, zda odhad toxického indexu výpočtem bude nutné verifikovat biologickým pokusem, i když může být, díky odhadu výpočtem – testem *in silico* – mnohem jednodušší, kratší, případně jiným alternativním testem i rychlejší a bez použití obratlovců. V případě, kdy výsledky metod *in silico* budou negativní

(neodhadují žádný toxický účinek), měl by být proveden odpovídající biologický pokus, kterým se negativní výsledek potvrdí nebo vyvrátí. Tak jako v případě laboratorního testu, musí být i postup odhadu výpočtem technikami QSAR vhodně a dostatečně dokumentován a archivován.

Nesmí se zapomínat, že to vše bylo umožněno – a leckdy zatím stále jiná možnost není – lopotnou experimentální prací a získáváním údajů o toxicitě klasickými způsoby. A to i na obratlovcích za podmínek kontroly kvality analýz i používaných zvířat. Až dostatečné množství experimentálních údajů ve validovaných datových souborech, objevy ve vztazích mezi chemickou strukturou a biologickou účinností i vývoj metod matematické statistiky, kvantové chemie, molekulové grafiky a počítačové techniky umožnily zobecnění primárních údajů o toxicitě chemikálií do matematických algoritmů a vznik testů *in silico*, dávající informace použitelné na stejné úrovni jako z pokusů *in vivo*.

Seznam zkratk a symbolů

ANN	Artificial Neural Network, umělá neuronová síť – matematicko-statistická technika simulující mechanismus neuronové sítě pro účely matematické analýzy dat
BA _i	biologická účinnost (aktivita), tj. velikost biologického účinku chemické sloučeniny <i>i</i>
E _s	Taftova substituentová sterická konstanta
EC50	efektivní (účinná) koncentrace, která ovlivní 50 % sledované populace, v tomto případě inhibice pohybu oligochaete <i>Tubifex tubifex</i> (nitěnky)
ECVAM JRC	European Centre for Validation of Alternative Methods, Joint Research Centre, European Commission, Evropské centrum pro validaci alternativních metod, jako součást Společného výzkumného centra Evropské komise, Ispra, Itálie
f	obecné označení matematické funkce
IHCP	Institute for Health and Consumer Protection, Institut pro ochranu zdraví a spotřebitelů, součást Společného výzkumného centra Evropské komise, Ispra, Itálie
log P _{ow}	rozdělovací koeficient chemikálie mezi oktan-1-ol a vodu, též označení pouze log <i>P</i>
log P _{oa}	rozdělovací koeficient chemikálie mezi olej a plyn (vzduch)
PBSM	Physiologically-Based Simulation Models, též PBKM Physiologically-Based Kinetic Models, kompartmentové modely, popisující kinetiku chemických sloučenin v organismu a charakterizované fyziologickými parametry (rychlost průtoku krve venózní a arteriální, ventilace plic, rychlostní konstanty biotransformace, apod.)
QSAR	Quantitative Structure – Activity Relationships, kvantitativní vztahy mezi chemickou strukturou a biologickou účinností

REACH	Registration, Evaluation and Autorization of Chemicals, registrace, kategorizace a autorizace chemikálií – zařazení chemikálií podle jejich nebezpečnosti na základě testování toxických, chemických a fyzikálně-chemických vlastností, program chemické bezpečnosti Evropské unie, formulovaný v roce 2004
α	konstanta biologické Hammettovy rovnice podle Zahradníka
β	substituentová konstanta biologické Hammettovy rovnice podle Zahradníka
δ	derivace, matematický pojem v diferenciálním počtu
π	substituentová konstanta hydrofobnosti (lipofility) Hansche
σ	substituentová konstanta Hammetta
τ _i , τ _{Et}	účinné molární koncentrace látky <i>i</i> a referenčního ethylderivátu studované série látek v biologické Hammettově rovnici podle Zahradníka
χ	topologický index konektivity
χ ²	test statistického hodnocení korelace (též <i>F</i> -test, <i>t</i> -test jako další statistické testy)
3R	Replace, Reduce, Refine, používaná zkratka v oblasti ochrany pokusných zvířat, jejíž autoři jsou Russell a Burch (1959): zkvalitnit (postupy a práci při pokusech s pokusnými obratlovci), zredukovat (používané počty pokusných obratlovců), nahradit obratlovce při testování chemikálií (toxicity nebo farmakologických účinků) a ukazující směr, kam se má ubírat činnost při ochraně pokusných zvířat i zdraví přírody, včetně lidí.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 305/03/1169, grantu IGA MZ ČR NJ/7435-3, grantu MŽP ČR VaV/340/2/01 a Státního zdravotního ústavu. Za pomoc při zpracovávání tématu děkuji Viktorovi Mejstříkovi.

LITERATURA

1. Zákon č. 356/2003 Sb. o chemických látkách a chemických přípravcích a o změně některých zákonů.
2. Zákon č. 147/1996 Sb. o rostlinolékařské péči.
3. Zákon č. 120/2002 Sb. o podmínkách uvádění biocidních přípravků a účinných látek na trh a o změně některých souvisejících předpisů.
4. Vyhláška Ministerstva vnitra ČR č. 164/2004 Sb., kterou se stanoví základní metody pro zkoušení nebezpečných vlastností chemických látek a chemických přípravků z hlediska hořlavosti a oxidačních schopností. Vyhláška Ministerstva životního prostředí ČR č. 222/2004 Sb., kterou se u chemických látek a che-

- mických přípravků stanoví základní metody zkoušení fyzikálně-chemických vlastností a vlastností nebezpečných pro životní prostředí.*
Vyhláška Ministerstva zdravotnictví ČR č. 443/2004 Sb., kterou se stanoví základní metody pro zkoušení toxicity chemických látek a chemických přípravků.
- Russell M. M. S., Burch R. L.: *Principles of Human Experimental Technique*. Methuen, London 1959.
 - Kaiser K. L. M., Esterby S. T.: *Sci. Total Environ.* 109/110, 499 (1991).
 - Kaiser K. L. M., McKinnon M. B., Fort F. L.: *Environ. Toxicol. Chem.* 13, 1599 (1994).
 - Kaiser K. L. M.: *Environ. Health Persp.* 106, Suppl. 2, 583 (1998).
 - Schultz T. W., Watt N. L., Lin D. T.: *Bull. Environ. Chem. Toxicol.* 44, 67 (1990).
 - Seward J. R., Hamblen E. L., Schultz T. W.: *Chemosphere* 47, 93 (2002).
 - Kanaga E. E.: *Environ. Sci. Technol.* 12, 1322 (1978).
 - Tichý M.: *Účinnost xenobiotik a chemická struktura*. Avicenum, Praha 1983.
 - Hansch C., Hoekman D., Leo A., Weininger D., Selsie C. D.: *Chem. Rev.* 102, 783 (2002).
 - Tichý M., Trčka V., Roth Z., Krivucová M.: *Environ. Health Persp.* 81, 321 (1985).
 - Tichý M., Bořek-Dohalský V., Rucki M. v knize: *Progress in Reduction, Refinement and Replacement of Animal Experimentation* (Balls M., van Zeller A.-M., Halder M. E., ed.), str. 513. Elsevier BV, Amsterdam 2000.
 - Tichý M., Rucki M., Hanzlíková I., Čihák R., Dynterová A., Feltl L., Roth Z.: *České Pracov. Lék.* 6, 138 (2005).
 - Tichý M., Bořek-Dohalský V., Rucki M., Reitmajer J., Feltl L.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 75 (Suppl.), S133 (2002).
 - Tichý M., Cikrt M., Roth Z., Rucki M.: *SAR QSAR Environ. Res.* 9, 155 (1998).
 - Tichý M., Bořek-Dohalský V., Rucki M., Feltl L., v knize: *Predictive Toxicology of Chemicals: Experience and Impact of Artificial Intelligence Tools* (Gini C. G., Katritzky A. R., ed.), str. 152. Am. Assoc. Artificial Intelligence Press, Menlo Park 1999.
 - Hansch C., Maloney P. P., Fujita T., Muir R. M.: *Nature* 194, 178 (1962).
 - Hansch C., Muir R. M., Fujita T., Maloney P. P., Geiger F., Streich M.: *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2817 (1963).
 - Zahradník R., Chvapil M.: *Experientia* 16, 511 (1960).
 - Zahradník R.: *Experientia* 18, 534 (1962).
 - Tichý M. (ed.): *Quantitative Structure-Activity Relationships*. Akadémia Kiadó, Budapest, Birkhäuser Verlag, Basel, Stuttgart 1976.
 - Dearden J. C., Barratt M. D., Benigni R., Bristol D. W., Combes R. D., Cronin M. T. D., Judson P. N., Payne M. P., Richard A. M., Tichy M., Worth A. P., Yourick J. J.: *ECVAM Workshop Rep.* 24, *ATLA* 25, 223 (1997).
 - Hansch C., Fujita T.: *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1616 (1964).
 - Fujita T., Iwasa J., Hansch C.: *J. Am. Chem. Soc.* 86, 5175 (1964).
 - Rekker R. F.: *The Hydrophobic Fragmental Constants*. Vol. 1. Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam 1977.
 - Hansch C.: *Acc. Chem. Res.* 2, 232 (1969).
 - Hansch C. v knize: *Drug Design* (Ariens E. J., ed.), Vol. 1, str. 271. Academic Press, New York 1971.
 - Free S. F., Wilson J. W.: *J. Med. Chem.* 7, 393 (1964).
 - Kopecký J., Boček K.: *Experientia* 23, 125 (1967).
 - Jaworska J. S., Comber M., Auer C., Van Leeuwen C. J.: *Environ. Health Persp.* 111, 1358 (2003).
 - Eriksson L., Jaworska J., Worth A. P., Cronin M. T. D., McDowell R. M., Gramatica P.: *Environ. Health Persp.* 111, 1361 (2003).
 - Cronin M. T. D., Walker J. D., Jaworska J. S., Comber M. H. I., Watts C. D., Worth A. P.: *Environ. Health Persp.* 111, 1376 (2003).
 - Cronin M. T. D., Jaworska J. S., Walker J. D., Comber M. H. I., Watts C. D., Worth A. P.: *Environ. Health Persp.* 111, 1391 (2003).

M. Tichý^a, Z. Roth^a, K. Bláha^b, and A. P. Worth
 (National Health Institute, Šrobárova 48, 100 42 Praha 10, ^b Section of Environmental Hazards, Ministry of Environment, Praha, ^cEuropean Centre for Validation of Alternative Methods, Joint Research Centre, European Commission, 21020 Ispra, Italy): **Alternative in silico Methods for Toxicity Testing of Chemical Compounds**

The aim of this contribution is to review trends, demands, criteria, possibilities and limitations in the identification of hazard associated with chemical compounds and chemical preparations and to outline the legislation and alternative methods in testing toxicity of chemicals, in particular QSAR methods and models and their use for regulatory purposes.

BIOREMEDIÁCIA TOXICKÝCH KOVŮ KONTAMINUJÚCICH VODY A PŮDY

**KATARÍNA DERCOVÁ^a, JARMILA MAKOVNÍKOVÁ^b, GABRIELA BARANČÍKOVÁ^c
a JAROSLAV ŽUFFA**

^aKatedra biochemickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ^bVýskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôdy Bratislava, Regionálne pracovisko Banská Bystrica, Mládežnícka 36, 974 04 Banská Bystrica, ^cVýskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôdy Bratislava, Regionálne pracovisko Prešov, Reimannova 1, 08 001 Prešov
katarina.dercova@stuba.sk

Došlo 15.3.04, prepracované 4.10.04, prijaté 9.12.04.

Kľúčové slová: bioremediácia, fytofarmácia, dekontaminácia, biosorpcia, bioakumulácia, toxické kovy

Obsah

1. Úvod
2. Bioremediačné metódy
 - 2.1. Fytofarmácia kovov
 - 2.1.1. Fytoextrakcia
 - 2.1.2. Rhizofiltrácia
 - 2.1.3. Génové modifikácie
 - 2.2. Mikrobiálna transformácia kovov
 - 2.2.1. Bioakumulácia a biosorpcia
 - 2.2.2. Precipitácia
 - 2.2.3. Biokryštalizácia a biomineralizácia
3. Závěr

1. Úvod

V povrchových i podzemných vodách sa prirodzene nachádzajú takmer všetky kovy. Mnohé z nich sú pre život v stopových množstvách nepostrádateľné, ale vo vyšších koncentráciách môžu byť škodlivé. Hygienicky závažnými sa stávajú kovy s toxickými vlastnosťami, ktoré patria medzi najvýznamnejšie anorganické kontaminanty vôd a pôd. Typickými príkladmi toxických kovov sú As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, U a Zn. Výskyt kad-

mia, ortuti a chrómu v súčasnosti predstavuje jedno z najaktuálnejších rizík. Toxické kovy majú negatívny dopad nielen na okolité životné prostredie, ale predovšetkým na zdravie ľudí. Dekontaminácia oblastí znečistených toxickými kovmi predstavuje jeden z dôležitých predmetov výskumu súčasnej vedy. Čistenie takýchto lokalít zaužívanými fyzikálno-chemickými metódami je finančne značne nákladné a tiež často neekologické a preto sa v posledných rokoch pristupuje k vývoju technológií využívajúcich biologické systémy. Aplikácia biotechnologických metód predstavuje nový potenciálny spôsob riešenia problematiky ťažkých kovov. Bioremediácia je vo všeobecnosti definovaná ako používanie živých organizmov, resp. ich častí (napr. enzýmov) na elimináciu, alebo znížovanie environmentálneho nebezpečenstva akumulácie toxických xenobiotík. Živými organizmami najčastejšie využívanými v procesoch bioremediácie sú baktérie, plesne a kvasinky, v poslednom období sa skúmajú aj schopnosti rias, planktónu a rastlín. Jednotlivé technológie sú založené buď na použití prirodzene sa vyskytujúcich, alebo geneticky modifikovaných organizmov.

Určité množstvo ťažkých kovov tvorí v pôde a podzemnej vode tzv. prirodzené pozadie súvisiace prevažne so zvetrávaním hornín. Z hľadiska celkového objemu týchto látok má však rozhodujúci význam ich podiel pochádzajúci z antropogénnej činnosti. Jedná sa hlavne o dopravu a priemyselnú činnosť, ako je ťažba a úprava nerastných surovín, metalurgická výroba, fotografický a kožiarsky priemysel, energetika a poľnohospodárstvo. V posledne menovanom odvetví sa zvlášť negatívne prejavuje aplikácia veľkého množstva priemyselných hnojív a v niektorých prípadoch i priemyselne vyrábaných kompostov a kalov z čistiarní odpadových vôd na hnojenie, prípadne využitie odpadových kontaminovaných vôd na závlahu poľnohospodárskych plodín. Preto je veľmi žiadúce venovať problematike znečistenia pôdy látkami tohto typu zvýšenú pozornosť.

Prítomnosťou anorganických kontaminantov v pôdnom ekosystéme, ich toxickými vlastnosťami, vplyvom pôdných parametrov na mobilitu a imobilizáciu ťažkých kovov sa autori príspevku zaoberajú v práci¹. Experimentálne študujú možnosti remediácie toxických kovov z pôdy pomocou sorpcie na organo-minerálne komplexy, pozostávajúce z prírodných organických a anorganických zložiek (zo zeolitu resp. kaolinitu s naviazanými humínovými kyselinami)². Cieľom tohto príspevku je poskytnúť stručný prehľad o dostupných biologických metodických postupoch a technológiách, ako alternatíve klasických fyzikálno-chemických postupov, používaných na dekontamináciu toxických kovov z jednotlivých zložiek životného prostredia, s dôrazom na pôdy a odpadové vody.

2. Bioremediačné metódy

Pôdy znečistené polutantami anorganického, ale aj organického charakteru, predstavujú potenciálne riziko kontaminácie potravinového reťazca a zásob podzemnej vody. Za účelom optimálneho využitia pôdneho fondu bola vypracovaná kategorizácia pôd z hľadiska citlivosti voči zaťaženiu ťažkými kovmi³. V prípade extrémnych hodnôt rizikových prvkov sa odporúča vyňať pôdu z poľnohospodárskeho pôdneho fondu a sanovať ju vhodnou remediačnou technológiou za účelom jej dekontaminácie.

Remediačné techniky (tab. I) môžeme rozdeliť do dvoch skupín, na nepriame remediácie a na priame remediácie. Nepriame remediácie (*ex situ*) sa zaoberajú úpravou (sanáciou) vyťaženej pôdy a to buď na mieste (*on situ*) alebo špeciálnymi úpravami mimo miesta znečistenia podľa konkrétnych podmienok. Priame remediácie (*in situ*) sa uskutočňujú priamo na mieste úpravou znečistenej pôdy alebo podzemnej vody.

Pri remediácii ťažkých kovov môžeme použiť tri typy remediačných techník: odstránenie polutantu, stabilizáciu polutantu a prirodzené oslabenie polutantu.

Zatiaľ, čo organické polutanty sa nachádzajú predovšetkým v systéme pôdnych pórov, anorganické polutanty sú prevažne asociované na povrchu pôdnych agregátov, prípadne rozpustené v pôdnom roztoku. Anorganické polutanty sú väčšinou chemické prvky a sú teda nedegradovateľné, pri ich remediácii nie je možné využiť metódu biodegradácie. Remediácia anorganických polutantov *in situ* je založená na pomalom pohybe polutantov s pôdnym

roztokom, alebo na konverzii a inkorporácii polutantov na pevnú fázu pôdy.

V nasledujúcej časti sú uvedené základné informácie o princípoch remediačných techník, ktoré boli vyvinuté pre anorganické polutanty^{4,5}. Patria k nim: fytoextrakcia, fytostabilizácia, vyplavovanie a extrakcia *in situ*, elektrokinetika, spevňovanie a vitrifikácia *in situ*.

Fytoremediáciou sa nazýva využitie rastlín pri remediácii znečistenej pôdy. Fytoremediácie boli vyvinuté pre širokú škálu aplikácií nielen pre anorganické, ale aj pre organické polutanty. Pre remediáciu ťažkých kovov a rádionuklidov sa využíva predovšetkým fytoextrakcia a fytostabilizácia. V procese fytoextrakcie rastliny extrahujú polutanty z pôdy svojim koreňovým systémom a uskladňujú ich prevažne v zelenej biomase (len čiastočne v koreňoch), pričom celý proces je možné periodicky opakovať až do požadovaného zníženia celkového znečistenia. Získaná biomasa sa následne spracuje tak, aby došlo k zakoncentrovaniu polutantu a to mikrobiálne (kompostovaním), tepelne (spopolnením alebo spaľovaním), alebo chemicky (extrakciou). Fytostabilizácia využíva schopnosti rastlín chemicky fixovať, alebo stabilizovať polutanty v pôde. Remediačný proces zahŕňa sorpciu a zrážanie, ako aj komplexáciu a redukčno-oxidačné procesy. Fytostabilizácia je vhodná hlavne pre ťažko extrahovateľné polutanty z pôdy, napr. olovo. Fytostabilizácia sa môže kombinovať s fytoextrakciou, pri použití tejto kombinácie dochádza v prvej fáze k fytoextrakcii biopristupných frakcií polutantov a v druhej fáze k fytostabilizácii ostatných frakcií polutantov v pôde. Pre fytostabilizáciu sa využívajú rastliny s nízkou hladinou akumulácie polutan-

Tabuľka I
Prehľad remediačných techník a ich princípov⁴

Metóda	Hlavné procesy		
	fyzikálne	chemické	biologické
<i>Organické polutanty</i>			
Extrakcia parou	x	x	
Termické techniky	x		
Chemická oxidácia		x	
Reaktívne bariéry a obmedzujúce metódy	x	x	x
Bioremediácia			x
Prirodzené zriedenie	x	x	x
Fytoremediácia			x
<i>Anorganické polutanty</i>			
Vyplavovanie (<i>in situ</i>)	x	x	
Elektrokinetická metóda	x	x	
Fytoextrakcia			x
Fytostabilizácia			x
Bioremediácia			x
Spevňovanie a stabilizácia	x	x	
Vitrifikácia (<i>in situ</i>)	x		

tov v biomase⁶.

Bioremediácia, t.j. biologický spôsob čistenia pôdy, sa zväčša spája s remediáciou organických polutantov. Biologické systémy je však možné použiť aj pre remediáciu pôdy, sedimentov, alebo vody znečistených anorganickými polutantami, ako sú ťažké kovy, rádionuklidy, nitráty, alebo kyanidy. Anorganické polutanty sú na rozdiel od organických polutantov nedegradovateľné a preto ich bioremediácia je založená na zmene ich transportných vlastností. Hlavné procesy, ktoré sa využívajú pri bioremediácii anorganických polutantov, sú imobilizácia, mobilizácia alebo transformácia a to pomocou bioakumulácie, biosorpcie, oxidácie, redukcie, metylácie, demetylácie, komplexácie, degradácie ligandov a fytoremediácie⁷.

Metóda vyplavovania a extrakcie *in situ* využíva perkoláciu vodorozpustného extrakčného činidla cez znečistenú lokalitu. Využívajú sa pritom napr. zmeny pH alebo prídavky surfaktantov. Perkoláciu umožňujú povrchové zárezy, horizontálne drenáže, alebo hlboké vertikálne vrty, prípadne ich kombinácia. Polutant, ktorý je rozpustený v perkolujúcom roztoku, je následne odčerpávaný z pôdy. Vodorozpustné extrakčné činidlo je možné po regenerácii, prečistení (napr. filtrácií) znovu použiť. Celý remediálny proces prebieha kontinuálne dovtedy, kým reziduálna koncentrácia polutantu nezodpovedá štandardom pre čistú pôdu.

Elektrochemické metódy využívajú pri remediácii anorganických polutantov techniky transportu a následného odstraňovania ionizovaných polutantov z pôdy. Elektrokinetický transport polutantov z pôdy využíva prednostne elektrický gradient pred hydraulickým gradientom. Rýchlosť transportu je vo veľkej miere závislá od špecifickej elektrickej vodivosti pôdy, v menšej miere od filtračnej schopnosti pôdy. Filtračná schopnosť pôdy je funkciou veľkosti pórov a distribúcie vody v pôde, pričom jej heterogenita v rámci danej lokality môže byť dosť vysoká⁴.

Jeden zo spôsobov zníženia rozpustnosti anorganických polutantov nachádzajúcich sa v znečistených pôdach ako aj v rôznych typoch tuhých odpadov je stabilizácia a spevňovanie. Termínom stabilizácia a spevňovanie sa označuje pomerne široká škála techník, ktoré obvykle zahŕňajú fyzikálnu a/alebo chemickú imobilizáciu polutantov v pôde a odpadoch. Spevňovanie, čiže solidifikácia využíva techniky, ktoré uzatvárajú kontaminovanú pôdu, ale aj kaly alebo kvapaliny do pevnej monolitnej masy s vysokou štruktúrnou celistvosťou. Komponenty sú tu viazané, fixované alebo „zapuzdrené“ tak, že ich pohyblivosť a hlavne toxicita sú obmedzené na minimum. Využívajú sa pritom rôzne fixačné materiály. Organické materiály sa používajú málo (asfalt), častejšie sú používané anorganické (cement, vápenec, roztoky silikátov, napr. vodné sklo, sklenná tavenina). Pri spevňovaní nedochádza k chemickým interakciám medzi pôdou a spevňujúcim činidlom, prebieha len mechanické spevňovanie pôdy do monolitu. Migrácia polutantu je obmedzená znížením styčnej povrchovej plochy pre vylúhovanie a/alebo izoláciou^{7,8}.

Vitifikácia (zasklenie) *in situ* patrí k metódam založeným na využití tepelného efektu elektrického náboja pri tavení pôdy a odpadov do „skleneného monolitu“,

z ktorého sa môže uvoľniť a exportovať len veľmi malé množstvo polutantu počas dlhšej časovej periódy. Konceptne sa táto metóda nazýva aj tepelno-stabilizačná technika.

V ďalšom sa budeme detailnejšie venovať biologickým metódam, využívajúcim na dekontamináciu ťažkých kovov rastliny a mikroorganizmy.

2.1. Fytoremediácia

Možnosť odstraňovania ťažkých kovov z pôdy ponúkajú okrem iných i moderné dekontaminačné technológie všeobecne nazývané fytoremediácie⁹. Termín fytoremediácia je používaný na skupinové označenie sanačných postupov, ktoré využívajú schopnosti rastlín kumulovať ťažké kovy bez závažnejšieho poškodenia ich metabolizmu. Pri trocha presnejšom pohľade je fytoremediácia definovaná ako sanačná technológia, využívajúca rastliny na fixáciu, akumuláciu a rozklad nebezpečných kontaminantov zo životného prostredia^{10,11}.

Rastliny, podobne ako mikroorganizmy a huby, sú schopné viazať i metabolizovať najrôznejšie cudzorodé látky z prostredia. Môžu vychytávať ťažké kovy (aj rádioaktívne), transformovať a rozkladať organické zlúčeniny.

Tak, ako sa biologická dekontaminácia s využitím mikroorganizmov a húb stala akceptovateľnou technológiou, dostáva sa i využitie rastlín stále viac do oblasti záujmu výskumu a praxe. Fytoremediácia je metóda, ktorá už bola vo viacerých prípadoch prakticky overená a má niekoľko zásadných výhod. Okrem nízkej ceny a šetrnosti k životnému prostrediu (minimálne poškodenie okolia, zníženie hladiny prašných škodlivín) je vhodná pre rôzne typy kontaminantov, má nízke nároky na energiu (využitie slnečného žiarenia) a v neposlednej rade je dobre prijímaná verejnosťou. Medzi nevýhody patrí dlhý čas procesu, ohraničenie možnosti dekontaminácie zemín hĺbkou znečistenia a potenciálny vstup kontaminantov do potravinového reťazca zvierat živiacich sa rastlinnou potravou^{12,13}.

Fytoremediáciu je možné aplikovať ako fytodekontamináciu a fytostabilizáciu. Fytodekontaminácia zahŕňuje fytoextrakciu, proces, počas ktorého rastliny akumulujú kontaminanty v tkanivách, po zbere sú uložené na skládkach, spracované chemicky, tepelne alebo mikrobiologicky a fytodegradáciu, pri ktorej rastliny premenia v zásade len organické kontaminanty a produkty premeny zabudujú do rastlinných štruktúr vo forme nefytotoxických metabolitov.

Fytostabilizácia je metóda, pri ktorej rastliny stabilizujú kontaminanty vo svojich orgánoch pomocou redoxných premien, prevádzajú kontaminant do nerozpustnej formy a zabudovávajú ho do štruktúr.

Fytovolatilizácia umožňuje transformáciu kontaminantov do prchavej formy, v ktorej sa následne uvoľňujú do atmosféry. Zo skupiny ťažkých kovov sa jedná predovšetkým o ortuť, selén a arzén. Tento proces bol opísaný napr. pri špeciálne upravenej transgénej rastline *Brassica juncea*¹³.

Fytoremediácia sa najlepšie uplatňuje v miestach

s povrchovým znečistením a je účinná okrem iných aj pre ťažké kovy a hydrofóbne polutanty (benzén, toluén, etylbenzén, xylén, chlórované xenobiotiká, nitrozlučieniny). V zahraničí je zreteľný i záujem armádnych kruhov o túto technológiu, nakoľko znečistenie ropnými produktami, výbušninami či zbytkami technológií používaných na likvidáciu chemických zbraní môže byť úspešne odstraňované pomocou rastlín^{14–16}.

V celom obore je ešte stále zreteľný relatívny nedostatok znalostí z oblasti základného výskumu, potrebných pre optimalizáciu postupu fytoremediácie.

Toleranciu rastlín k ťažkým kovom je možné zdôvodniť: *i*) väzbou kovu do bunkových stien; *ii*) toleranciou membrány ku kovu; *iii*) aktívnym transportom kovov v bunkách rastlín; *iv*) prítomnosťou „metal-tolerantných“ enzýmov; *v*) kompartmentalizáciou (akumulácia kovov vo vakuolách); *vi*) chelataciou kovov organickými alebo anorganickými ligandami (fytcheláty) a *vii*) precipitáciou kovových zlúčenín s nízkou rozpustnosťou.

Niektoré rastliny, označované ako tzv. hyperakumulátory, viažu kovy vo veľkých množstvách. Koncentrácia ťažkých kovov v biomase takýchto rastlín prekračuje o jeden až dva rády hodnoty zistené v bežných rastlinách. Jedná sa o viac než 1 mg kovu v 1 g suchej hmoty stoniek a listov. Tri štvrtiny z nich hromadia nikel. Latex stromu *Sebertia acuminata* vyskytujúci sa v Novej Kaledónii obsahuje až 26 % Ni. Z rastlín rastúcich na Slovensku možno ako akumulátory kovov spomenúť peniažtek modrastý (*Thlaspi caerulescens* subsp. *caerulescens*), ktorý dokáže akumulovať 30 g kg⁻¹ niklu, 43 g kg⁻¹ zinku, 2 g kg⁻¹ kadmia a olova a peniažtek tatranský (*Thlaspi caerulescens* subsp. *tatrense*), ktorý akumuluje 20 g zinku na 1 kg suchej hmoty. Problémom pri týchto rastlinách sa javí malá tvorba ich biomasy.

Zlepšenie účinku dekontaminácie anorganických polutantov biotechnologickými cestami spočíva aj v ich sporení s fyzikálnymi a chemickými metódami. Kombinácia fytoextrakcie kontaminantov z rôznych médií s elektrickým poľom umožňuje ich odstraňovanie aj z väčších hĺbok ako je zóna koreňového systému – rhizosféra. Metóda zahŕňa elektromigráciu, elektroosmózu a elektroforézu. Prepojenie s chemickými metódami spočíva aj vo využití chemických látok (chelatačných činidiel, acidifikačných zlúčenín, herbicídov) na zvýšenie akumulácie kovov z pôdy do rastlinných organizmov¹⁷. Rast, žatva a odstránenie rastlinnej biomasy je relatívne finančne nenáročné, takže fytoremediácia môže byť technológiou s nízkymi nákladmi a zároveň technológiou umožňujúcou dekontaminovať rozsiahle plochy nie príliš znečistených zemín¹⁸.

2.1.1. Fytoextrakcia

Na to, aby bola fytoextrakcia možnou alternatívou pôdnych remediačných stratégií, sa vyžaduje existencia rýchlo rastúcich rastlín produkujúcich veľa biomasy, ktoré sú zároveň schopné akumulovať ťažké kovy. Tieto vlastnosti určuje buď druh rastliny, alebo ich môžeme dosiahnuť pomocou génového inžinierstva. Na tvorbu tohto typu

rastlín je potrebné poznať rýchlosť limitujúce kroky vo fytoextrakčnom procese.

Keďže rastliny nie sú schopné získať prvky priamo z nerozpustnej minerálnej fázy pôdy, musia byť pre úspešnú fytoextrakciu cieľové znečisťujúce kovy prítomné v pôdnom roztoku. Rozpúšťanie kovov zabudovaných v pôdnych štruktúrach koreňovým systémom, ktorý produkuje špecifické enzýmy – reduktázy, acidifikovaním, čiže znižovaním pH pôdneho okolia látkami vylučovanými z koreňov, alebo pôsobením mikroorganizmov, nachádzajúcich sa v koreňovej sústave. Zachytenie týchto rozpustných cieľových kovov v rastline zabezpečuje prenos kovu cez plazmatickú membránu – selektívne permeabilnú bariéru obklopujúcu bunku. Prenos cez túto membránu je sprostredkovaný ión-transportnými proteínmi prítomnými v membráne. Ďalší kľúčový krok fytoextrakčného procesu je, že extrahovaný kov je akumulovaný v žateľnej časti rastliny, vo všeobecnosti v jej nadzemnej časti. Na dosiahnutie tohto je dôležité, aby kov bol efektívne transportovaný z koreňa do výhonkov. Navyše, rastliny musia byť schopné tolerovať toxické účinky akumulovaných kovov. Na realizáciu týchto cieľov sú uplatňované dve rozdielne stratégie: chelátmi asistovaná indukovaná fytoextrakcia a kontinuálna fytoextrakcia.

Indukovaná fytoextrakcia

Indukovaná fytoextrakcia vyhovuje obidvom požiadavkám. Vysoké rozpustnosti kovu v pôde a efektívnemu transportu kovu z pôdneho roztoku do výhonkov, použitím kovových chelátov na rozpúšťanie a transport cieľového kovu z pôdy do rastliny. Aplikácia chelátov indukuje prenos cieľového kovu do práve sa tvoriacej rastlinnej biomasy, čím odstraňuje podmienky kov-tolerantných rastlín a umožňuje použiť rýchlo rastúce žateľné rastliny s vysokou produkciou biomasy, napr. kukuricu a indiánsku horčicu.

Štúdie Jörgensena¹⁹ naznačili, že aplikácia syntetických kovových chelátov do pôdy, napr. EDTA, zvyšuje akumuláciu Pb v rastlinách. Huang a Cunningham²⁰, Huang a spol.²¹, stavajúc na týchto poznatkoch, boli schopní dosiahnuť vysokú akumuláciu Pb z pôdy do výhonkov kukurice a indiánskej horčice na koncentráciu vyššiu ako 1 % sušiny. Blaylock a spol.²² tiež demonštrovali simultánnu akumuláciu Pb, Cd, Cu, Ni a Zn v indiánskej horčici po aplikácii EDTA do pôdy. Účinnosť akumulácie kovu v týchto experimentoch bola priamo úmerná afinite aplikovaného chelátu ku kovu. Na zlepšenie účinnosti fytoextrakcie by mali byť používané syntetické cheláty, ktoré majú vysokú afinitu k cieľovému kovu, napríklad, EDTA k Pb, EGTA k Cd (cit.²²), citrát k U (cit.²³), amónium tio- kyanát k Au (cit.²⁴).

Na základe vedeckých poznatkov bol vypracovaný zatiaľ len hypotetický postup na čistenie kontaminovaných miest indukovanou fytoextrakciou: *i*) zhodnotenie kontaminovaného miesta a zistenie vhodnej kombinácie chelátu a rastliny v závislosti na cieľovom kove, podnebí a type

pôdy; *ii*) vysadenie a kultivácia úrody; *iii*) po dosiahnutí optimálnej biomasy aplikácia vhodného chelátu; *iv*) po krátkej akumuláčnej fáze, trvajúcej niekoľko dní alebo týždňov, zber úrody. Problémom totiž ostáva odstránenie toxického činidla EDTA.

V závislosti na úrode, ročnom období a rýchlosti odstránenia EDTA môže byť kontaminované miesto vysadené pre ďalšiu fytoextrakciu. Úroda, hmotnosť a objem kontaminovaného materiálu môžu byť redukované sušením, kompostovaním alebo spoplnením. Kovom obohatený zvyšok môže byť potom odstránený ako nebezpečný odpad, alebo ak je to ekonomicky výhodné, je použitý na opätovné získavanie kovov.

Za účelom optimalizácie tohto procesu je dôležité porozumieť zložitým chemickým a biologickým mechanizmom. Indukovanú fytoextrakciu možno rozdeliť na dva základné procesy: uvoľnenie viazaného kovu z pevnej pôdnej matrice do pôdneho roztoku a transport týchto rozpustených kovov z pôdneho roztoku do rastliny. Podiel chelátov na vzrastajúcej rozpustnosti kovov v pôde môže byť vysvetlený princípom chemickej rovnováhy. Avšak biologické mechanizmy v "indukcii" rastlinného prenosu kovov chelátmi nie sú ešte stále celkom objasnené.

Bolo zistené, že po aplikácii EDTA akumulácia Pb vo výhonkoch priamo koreluje s akumuláciou EDTA (cit.^{25,26}), domnievajú sa, že Pb je transportované vo vnútri rastliny ako komplex Pb-EDTA. Táto skutočnosť bola potvrdená potom, ako bolo Pb komplexované s EDTA bezprostredne pozorované v miazge xylému indiánskej horčice vystavenej účinku Pb-EDTA (cit.²⁵). Takže rozpustnosť Pb ako komplexu Pb-EDTA zrejme umožňuje olovu, aby bolo voľne transportované z koreňov do výhonkov, kde je akumulované ako Pb-EDTA.

Kontinuálna fytoextrakcia

Kontinuálna fytoextrakcia zahŕňa aplikáciu špecializovaných rastlín, ktoré majú fyziologickú dispozíciu akumulovať kovy počas ich normálneho rastového cyklu.

Vhodné rastliny pre tento proces by mali byť schopné rozpúšťať kovy v pôde a účinne ich transportovať do výhonkov, kde by bol toxický účinok kovov tolerovaný a kde by mohli byť akumulované do vysokej koncentrácie. V súčasnosti poznáme obmedzené množstvo takýchto rastlín, skupinovo nazvaných hyperakumulátory. Tieto rastliny majú schopnosť prirodzene akumulovať kovy do koncentrácie v rozmedzí 0,1 až 3 % sušiny^{10,27,28}. Táto unikátna schopnosť hyperakumulátorov robí tieto rastliny vhodnými východiskovými bodmi výskumu fytoimediačných plodín pre kontinuálnu fytoextrakciu^{29,30}. Aby bola kontinuálna fytoextrakcia použiteľná v praxi, je potrebné nájsť rastlinné druhy, ktoré by boli schopné vytvárať na kontaminovaných pôdach veľké množstvo biomasy, akumulovať a zároveň by boli odolné voči vysokým koncentráciám kovu v pletivách. Žiaľ, dnes nie sú známe silné hyperakumulátory kontaminujúcich kovov s dôrazom na Pb, Cd, As a U. Väčšina z hyperakumulujúcich rastlín má relatívne malú biomasu a nízku rýchlosť rastu, ale sú aj výnimky³¹. Preto bude potrebné v budúcnosti detailnejšie

študovať a porozumieť molekulovým mechanizmom procesov prebiehajúcich pri hyperakumulácii kovov.

Kľúčová je aj otázka biodostupnosti kovov v pôde. Ak nebude možné nájsť rastliny, ktoré by boli schopné rozpúšťať kontaminujúce kovy v pôde, potom kontinuálna fytoextrakcia bude limitovaná na odstraňovanie tých kovov, ktoré sú relatívne rozpustné, napr. Cd a Zn. Jedným z možných riešení tohto problému by mal byť výskum hybridného systému, v ktorom sa aplikujú určité zlúčeniny do pôdy na mobilizáciu prítomného kovu (napr. fosfáty na mobilizáciu As). Potom by tieto špecializované rastliny mali akumulovať rozpustený kov kontinuálne počas celej rastovej periódy. Na dosiahnutie tejto úrovne biologickej sofistikácie je potrebný výskum možností génového inžinierstva v procesoch prenosu kovov, translokácie a odolnosti v rastlinách. V súčasnosti je prax ďaleko od tohto cieľa, i keď dôležité kroky vo výskume týchto procesov sa už začali.

Podmienkou hyperakumulácie kovov je schopnosť účinnej rezistencie voči vysokým koncentráciám kovov v rastlinných pletivách a bunkách³². Pletivová, celulórna a subcelulórna lokalizácia kovov v hyperakumulujúcich druhoch je rozhodujúca pre porozumenie rezistentných mechanizmov voči kovom v týchto rastlinách. Nedávno boli zavedené skenovacia protónová mikroskopia a disperzná röntgenová mikroanalýza na lokalizáciu kovu v hyperakumulátoroch niklu v *Senecio coronatus*³³, *Alyssum lesbiacum*³², *Thlaspi montanum* var. *siskiyouense*³⁴ a v hyperakumulátore zinku *Thlaspi caerulescens*³⁵. Najvyššia koncentrácia Ni bola stanovená v jednobunkových hviezdovitých trichómoch pokrývajúcich povrch listu *Alyssum lesbiacum* a v postranných bunkách obklopujúcich ochranné bunky u *Thlaspi montanum* var. *siskiyouense*.

Vázquez a spol.³⁵ zistili použitím disperznej röntgenovej mikroanalýzy (EDAX) vysokú koncentráciu Zn vo vakuolách epidermálnych a subepidermálnych bunkách listu *Thlaspi caerulescens* a určité množstvo Zn v apoplastoch listu. Krámer a spol.³² zistili priamou izoláciou intaktných protoplastov a vakuol, že 75 % intracelulárneho Ni v listoch hyperakumulátora niklu *Thlaspi goesingense* je lokalizovaných vo vnútri vakuol. V tej istej štúdii bolo ukázané, že rastlina *Thlaspi goesingense* bola schopná utilizovať Ni do vakuol 2× efektívnejšie ako nehyperakumulujúca *Thlaspi arvense*. Účinná utilizácia kovu v nadzemných pletivách sa ukazuje byť protikladom voči zníženej utilizácii v koreňových vakuolách. Analýzy ukazujú, že v koreňových vakuolách neakumulujúcej *Thlaspi arvense* sa Zn účinnejšie akumuluje ako u *Thlaspi caerulescens*³⁶. *Thlaspi caerulescens* namiesto transportu Zn do vakuol koreňových buniek efektívnejšie exportuje Zn von z koreňa do nadzemnej časti rastliny. Toto odzrkadľuje dva rozdielne princípy hyperakumulátorov a neakumulátorov: hyperakumulátory exportujú Zn do nadzemných častí, kým neakumulátory viažu Zn v koreňoch³⁷.

Chelatacia kovových iónov špecifickými ligandami s vysokou afinitou znižuje koncentráciu voľných kovo-

vých iónov v roztoku, čím znižuje ich fytoxicitu. Vedci sa snažia identifikovať nízkomolekulové chelatačné činidlá kovov s vysokou afinitou, ktoré by mohli prepožičať toleranciu na kovy a možnú špecificitu hyperakumulujúcim rastlinám. Koncentrácia voľného histidínu v xylémovej miazge viacerých hyperakumulátorov niklu z rodu *Alyssum* vzrástla 30×, keď boli rastliny vystavené Ni. Tieto a ďalšie fakty ukazujú, že voľný histidín vystupuje ako chelatačný ligand kovov zahrňujúci toleranciu na Ni a translokáciu v týchto Ni-hyperakumulujúcich druhoch³⁸. Avšak, koncentrácia voľného histidínu v xylémovej miazge hyperakumulátora zinku *Thlaspi caerulescens* nevzrástla po zvýšení koncentrácie Zn v živnom médiu³⁶. Koncentrácia voľného histidínu sa taktiež nemení v xylémovej miazge koreňových alebo nadzemných pletív hyperakumulátora niklu *Thlaspi goesingense*. Nikel nevystupuje ani v regulácii expresie ATP-fosforibozyltransferázy a imidazolglycerolfosfátdehydrogenázy³⁹, čo sú kľúčové gény biosyntézy histidínu u *Thlaspi goesingense*.

V súčasnosti sa vedci pokúšajú overiť výskumom *in vitro* špecializáciu rastlín na kovy použitím röntgenovej absorpčnej spektroskopie (XAS)^{12,40-42}. Výhodou analýzy je, že pletivá sú jednoducho zmrazené a pomleté na jemný prášok v tekutom dusíku, čím sa eliminuje množstvo problémov spojených s extrakciou a purifikáciou komplexov kovov. Aj keď to nie je nevyhnutné, rozrušenie pletív pred analýzou je vhodnejšie na získanie stálych signálov. Salt a spol.⁴³ použili túto techniku na určenie ligandového okolia atómu Zn v rôznych pletivách hyperakumulátora zinku *Thlaspi caerulescens*. Približne 70 % intracelulárneho Zn bolo koordinovaných histidínom. V xylémovej miazge bolo 79 % Zn transportovaného ako voľný hydratovaný kation Zn^{2+} a zvyšná časť bola koordinovaná citrátom. V nadzemných častiach je Zn koordinovaný hlavne citrátom, malá časť je prítomná ako hydratovaný kation, koordinovaná oxalátom, histidínom, alebo viazaná na bunkovú stenu. Toto vedie k záveru, že histidín hrá dôležitú úlohu v homeostáze Zn v koreňoch, kým organické kyseliny sa podieľajú na transporte a uskladnení Zn v nadzemných častiach. Táto technika tiež ukázala, že časť Ni v koreňoch, xylémovej miazge a nadzemných častiach niklového hyperakumulátora *Alyssum lesbiacum* je tiež koordinovaná histidínom⁴⁰. Použitie XAS nezvratne ukázalo, že fytocheláty⁴⁴ nie sú obsiahnuté v Ni viažúcej *Alyssum lesbiacum*⁴⁰ a *Thlaspi goesingense*, ani v Zn viažúcej *Thlaspi caerulescens*⁴³.

2.1.2. Rhizofiltrácia

Rhizofiltrácia je všeobecne definovaná ako použitie rastlinných koreňov na absorpciu/adsorpciu znečisťujúcich látok z odpadových vôd a z vodnatých odpadov. Najčastejšie sa jedná o tzv. umelé močiare (artificial wetlands).

Adsorpcia alebo precipitácia sú možné procesy odstraňovania znečisťujúcich kovov z vody. Na dosiahnutie tohto cieľa bolo použitých množstvo rôznych metód vrátane iónomieničov a rôznych živých a neživých biologických systémov zahŕňajúcich suchozemské rastliny⁴⁵, baktérie a riasy⁴⁶, huby⁴⁷ a tiež vodné rastliny, vrátane *Eichhornia*

*crassipes*⁴⁸, *Hydrocotyle umbellata*⁴⁹, *Lemna minor*⁵⁰ a *Azolla pinata*⁵¹. Bolo zistené, že korene hydroponicky kultivovaných suchozemských rastlín sú účinné pri odstraňovaní kovov z vody⁵² a tento proces bol nazvaný rhizofiltrácia. Použitie tohto procesu by malo byť účinnejšie ako iných rastlinných systémov, pretože pre suchozemské rastliny je charakteristická vysoká rýchlosť rastu a veľký povrch koreňového systému¹³. Ideálna rastlina pre rhizofiltráciu by preto mala byť schopná rýchlo produkovať veľké množstvo kvalitnej koreňovej biomasy, ktorá by mala vysokú schopnosť akumulovať znečisťujúce kovy z roztoku. Napríklad, korene slnečnice môžu akumulovať Pb až do 140 mg g⁻¹ suchej koreňovej biomasy⁵² a hydroponicky rastúce slnečnice sú schopné produkovať viac ako 1,5 kg suchej koreňovej biomasy na 1 m² a mesiac. Ďalšou vhodnou rastlinou je indiánska horčica^{13,53}. Ďalej bolo ukázané, že rhizofiltrácia je potenciálne efektívnejšia ako konvenčné ióno-výmenné systémy kvôli dôležitej úlohe vysokej afinity biologicky aktívnych transportných systémov v akumulácii kovov rastlinnými koreňmi. Avšak náklady na kultiváciu rastlín sú určujúcimi nedostatkami pri konkurovaní rhizofiltrácii viac konvenčným ióno-výmenným technológiám.

V snahe prekonať niektoré z týchto nedostatkov bolo zistené, že mladé sadenice určitých druhov, ktoré rástli v prevzdušňovanej vode, sú účinné pri odstraňovaní kovov z vody⁵⁴. Semená klíčiace a pestované týmto spôsobom rýchlo generujú veľkú biomasu sadenic, ktorá je schopná akumulovať viacero kovov vrátane Cu, Cd, Cr, Ni, Pb a Zn. Na ďalší rozvoj nie je potrebné žiadne skleníkové zariadenie, pretože tieto sadenice nepotrebujú živiny alebo svetlo na ich rast. Sadenice preto potencionálne poskytujú ekonomickejšiu a efektívnejšiu alternatívu pre aplikáciu živých rastlinných koreňov v procese čistenia vody. Aby sa dala posúdiť konkurencieschopnosť každej z týchto biologických a nebiologických matric v procese čistenia vody, je dôležité porovnávať ich efektívnosť pri kontrolovaných podmienkach. Na kvantifikáciu tohto súhrnu vlastností sa porovnávali počiatočné rýchlosti odstraňovania kovu z roztoku a afinita rôznych matric pre sedem rozdielnych kovov. V týchto štúdiách boli porovnávané schopnosti sadenic indiánskej horčice (*Brassica juncea*), koreňov slnečnice, machovej rašeliny a ióno-výmenného gélu pri odstraňovaní Ni, Cd, Pb, Cr(VI), U, Sr a Cs z vody⁵⁴.

Z tohto porovnania vyplynulo, že všetky biologické matrice predstihujú ióno-výmenný gél, keď porovnáваме počiatočnú rýchlosť odstraňovania iónov kovov. Jediná výnimka platí pre kovový anión Cr(VI) prítomný ako dichróman. Biologické materiály majú iba obmedzenú schopnosť odstraňovať tento anión. Predpokladá sa, že vyššie počiatočné rýchlosti odstraňovania kovov v biologických materiáloch sú spôsobené ich väčším, pôrovitejším aktívnym povrchom na adsorpciu kovových iónov. Ďalším parametrom efektivity je afinita matrice ku konkrétnemu kovu. Je definovaná ako podiel koncentrácie kovu na matrici a koncentrácie kovu v rovnovážnom roztoku. Jednoduché povedané, tento faktor je indikátorom „sily“, s ktorou konkrétna matrica dokáže priťahovať ión z roztoku. Použi-

tím tohto kritéria, ióno-výmenný gél predstihuje všetky biologické matrice pri odstraňovaní Ni, Cd, Pb, a Cr(VI). Výnimkou sú korene slnečnice, ktoré sa ukazujú byť účinnejšie ako iónomenič na akumuláciu U. Sr a Cs boli odstraňované všetkými matricami rovnako. Vzhľadom na spomenuté kritériá sa dá vo všeobecnosti predpokladať, že biologické materiály sú vhodnejšie ako iónomeniče najmä pri čistiacich systémoch s vysokým prietokom vody, ktorá obsahuje nízku koncentráciu znečisťujúcich kovov. Avšak vzhľadom na vyššiu afinitu, iónomeniče lepšie odstraňujú kovy pri nižších koncentráciách ako testované biologické materiály. V závislosti na cieľovom kove a splnení limitov môže mať táto vlastnosť významný vplyv na rozhodnutie o použití buď iónomeniča alebo biologického materiálu v čistiacom systéme.

2.1.3. Génové modifikácie

Zvýšenie metabolických schopností rastlín môže byť dosiahnuté tradičným šľachtením, fúziou protoplastov alebo priamym vložením nových génov. Zavedenie génov zvyčajne prináša vyššiu rezistenciu voči pesticídom alebo herbicídom, alebo zlepšuje technologické vlastnosti rastliny. Podobný prístup sa očakáva aj za účelom zlepšenia schopnosti rastlín v oblasti environmentálnej detoxifikácie. Cieľom je tvorba rastlín s vysokou schopnosťou akumulovať, detoxifikovať alebo degradovať xenobiotiká a polutanty, s rezistenciou k prítomným toxickým zlúčeninám a zároveň vhodnými agronomickými charakteristikami. V súčasnosti sa sledujú predovšetkým dva hlavné ciele: *i*) vlastnosť hyperakumulácie kovov môže byť zavedená do rýchlorastúcich rastlín a rastlín s vysokou produkciou biomasy a *ii*) transgéne rastliny s mikrobiálnymi génmí pre biodegradáciu organických zlúčenín⁵⁵.

2.2. Mikrobiálna transformácia kovov

Na osude ťažkých kovov vo vodných i pôdnych ekosystémoch sa významnou mierou podieľajú mikroorganizmy. Ich bunky dokážu využívať širokú paletu mechanizmov pre sorpciu a akumuláciu kovov, ktorá zahŕňa aktívny transport, extracelulárnu tvorbu komplexov, precipitáciu, oxidačno-redukčné reakcie, konverziu zlúčenín na prchavé alebo menej toxické formy ťažkých kovov. Sorpcia kovov je proces, ktorý je závislý nielen od povahy biosystému, ale aj od ich vzájomnej koncentrácie, fyzikálnych a chemických podmienok prostredia. Typ a stupeň sorpcie je daný druhom organizmu a kontaminantu, ich koncentráciou v pôde a dobou vzájomného pôsobenia. Biosorpciu kovov možno zrealizovať i bezbunkovými polysacharidovo-proteínovými frakciami mikroorganizmov. Pôda je veľmi zložitá matrica a biodostupnosť kovov je výrazne ovplyvnená predovšetkým hodnotou pH, množstvom a kvalitou pôdnej organickej hmoty (humínové a fulvo kyseliny)^{56–59} a interakciou kovov s minerálnou zložkou pôdy¹.

Rozpúšťanie toxických kovov sa uskutočňuje priamou a nepriamou činnosťou mikroorganizmov. Priama činnosť zahŕňa rozpustnosť kovov v dôsledku oxidačno-

redukčných reakcií. Nepriama zahŕňa rozpúšťanie v dôsledku produkcie minerálnych kyselín, metabolitov organických kyselín a oxidačných činidiel, rovnako ako aj znižovaním pH média.

Imobilizácia toxických kovov sa uskutočňuje *i*) bioakumuláciou a biosorpciou mikrobiálnej biomasy a biopolymérov, *ii*) bioprecipitáciou – zrážaním v dôsledku enzýmovej oxidácie a redukcie kovov a *iii*) biokryštalizáciou a biomineralizáciou^{60,61}.

2.2.1. Bioakumulácia a biosorpcia

Mikroorganizmy dokážu akumulovať širokú paletu kovov z vonkajšieho prostredia, napr. Pb, Ag, Pt, Pd, Au, Hg, Ga, Cd, Cu a Ni (cit.^{60,62}). Schopnosť prijímať a kumulovať kovy majú živé i mŕtve bunky, produkty metabolizmu buniek, polysacharidy a tiež zložky bunkových stien⁶³. Mikrobiálny príjem kovov možno rozdeliť do dvoch hlavných fáz. Prvá fáza, ktorú možno pozorovať najmä u mŕtvych buniek, je na metabolizme nezávislé viazanie alebo adsorpcia na bunkové steny alebo iné vonkajšie povrchy. Obyčajne je to proces veľmi rýchly. Druhá, oveľa pomalšia fáza, je na metabolizme závislý transport kovov cez bunkovú membránu. V niektorých prípadoch je intracelulárny príjem kovov výsledkom difúzie spôsobenej zvýšenou permeabilitou membrány. U rastúcich buniek môže byť jedna alebo obe fázy pozitívne alebo negatívne ovplyvnené fyzikálno-chemickými faktormi prostredia (koncentrácia kovov, prítomnosť kationov a aniónov, pH, teplota, iónová sila, absencia zdroja energie, prítomnosť metabolických inhibitorov, exkrécia látok schopných tvoriť komplexy alebo precipitovať kovy, doba trvania sorpcie), fyziologickým a morfológickým stavom buniek (zloženie bunkových stien, tvorba extracelulárnych polysacharidov). Baktérie sú ohraničené bunkovou stenou a membránou, ktoré obsahujú lipidy, proteíny, peptidoglykany a polysacharidy. Bunkový obal má elektronegatívny náboj, preto silne interaguje s kovovými iónmi vo vonkajšom prostredí. Táto interakcia je v niektorých prípadoch taká silná, že bunková stena baktérií je takmer potiahnutá vrstvou kovov, napr. vo forme fosforečnanových solí vyzrážaných na povrchu bunkovej steny⁶⁴. Proces precipitácie kovov prebieha nasledovne: fosforečnany lokalizované na povrchu bakteriálnej bunky štiepia glycerol-2-fosfát, pričom dochádza k uvoľňovaniu iónov HPO_4^{2-} , čo spôsobuje precipitáciu Cd, Pb a U na povrchu buniek. Vo vode nerozpustné soli kovov, vzniknuté činnosťou mikroorganizmov, sa nemusia vždy vyzrážať iba na povrchu bunkových stien. Sírovodík produkovaný sírnymi baktériami reaguje s kovmi za vzniku vo vode nerozpustných kovových sulfidov. Túto činnosť realizujú baktérie z rodu *Desulfovibrio*, ktoré majú význam pri precipitácii U, Te, Cr alebo Ra. Kombinácia biovýluhovania a bioprecipitácie pôd pomocou sírných baktérií je považovaná za účinnú technológiu pri odstraňovaní kovov z kontaminovaných pôd^{60,65,66}.

Na metabolizme nezávislá adsorpcia kovových iónov bunkovými stenami je obvykle proces veľmi rýchly a sorbované môžu byť pomerne veľké množstvá kovov. Uplatňujú sa ligandy nachádzajúce sa v bunkových ste-

nách ako karboxylové, fosfátové, hydroxylové, sulfhydri-
lové a aminoskupiny⁶⁷. Rýchlosť na metabolizme závislé-
ho intracelulárneho príjmu je ovplyvnená fyziologickým
stavom buniek, vlastnosťami a zložením rastového média.
Mnohé kovy sú pre rast a metabolizmus buniek esenciálne
(Cu, Fe, Zn, Co) a mikroorganizmy vlastnia transportné
systémy s rôznym stupňom špecificity pre ich akumuláciu
z vonkajšieho prostredia. Neesenciálne kovy môžu vniknúť
do buniek tými istými transportnými systémami. Množstvo
kovu akumulované aktívnym transportom v intra-
celulárnom priestore bunky môže značne prevyšovať
množstvo viazané fyzikálno-chemickými procesmi, i keď
existujú výnimky, kde aktívny transport z hľadiska celko-
vej biosorpcie nehrá významnú úlohu (napr. pri mikroor-
ganizmoch, ktoré produkujú extracelulárne polysacharidy
s vysokou biosorpčnou kapacitou). Po prieniku do bunky
môžu byť ióny kovov začlenené do vnútrobunkových
štruktúr, alebo prevedené na menej toxické formy. Najčas-
tejšia odpoveď mikroorganizmu na zvýšenú koncentráciu
toxických kovových iónov je produkcia intracelulárnych
proteínov schopných viazať kovy, ktoré plnia v podstate
detoxifikačnú funkciu. V tejto oblasti sa pozornosť sústre-
ďuje na prípravu geneticky modifikovaných mikroorganiz-
mov, schopných vo zvýšenej miere syntetizovať intracelu-
lárne peptidy viažúce kovy⁶⁸.

Mnohé baktérie produkujú veľké množstvo extracelu-
lárných polymérov, ktoré tvoria kapsuly alebo agregáty
okolo buniek. Najčastejšie ide o polysacharidy s voľnými
aniónovými skupinami, ktoré sú schopné viazať kovové
katióny⁶⁷. Zložky bunkových stien vláknitých húb, ako sú
manany, glukany, fosfomanany, chitín, chitosan, alebo
melanín sa môžu vo veľkej miere podieľať na sorpcii ťaž-
kých kovov^{67,69}.

Predpokladá sa, že hlavným väzbovým miestom u G^+
baktérii sú COO^- skupiny kyseliny glutámovej, teichovej
a teichurónovej, u G^- baktérii sú to voľné aminoskupiny
lipoproteínov a fosforylové skupiny lipopolysacharidov.
Bakteriálne steny sú pomerne ľahko dostupným prírodným
materiálom, ktorý by mohol byť zaujímavý z hľadiska
praktického využitia. Detailne sa interakciami mikroorga-
nizmov a ťažkých kovov a rádionuklidov zaoberá práca⁷⁰.

Biosorpcia ťažkých kovov pomocou mikroorganiz-
mov v spojení s fyzikálno-chemickými metódami môže
nájsť uplatnenie v praxi pri odstraňovaní kontaminantov
zo znečistených pôd. Marks a spol.⁷¹ opisujú spôsob *in situ*
bioelektrokinetickej remediácie xenobiotík z kontami-
novaných pôd.

Sorpcia ťažkých kovov na aktivovaný kal

Možno predpokladať niekoľko mechanizmov pri od-
straňovaní kovov z odpadových vôd počas biologického
čistenia: *i*) fyzikálna a chemická sorpcia kovov na vloč-
kách biomasy, *ii*) viazanie rozpustných kovov do bakte-
riálnych extracelulárnych polymérov, *iii*) transport kovov
do vnútra buniek biomasy a ich kumulácia a *iv*) únik ko-
vov do atmosféry.

Proces sorpcie kovov na vločky aktivovaného kalu
pozostáva z dvoch fáz. Prvá fáza je rýchla, trvá len niekoľ-

ko minút a je spojená s adsorpciou katiónov do negatívne
nabitých miest na bunkovom povrchu. Tento proces je
charakterizovaný reverzibilnou výmenou, katión kovu
môže byť vytesnený iným katiómom. Sorbované ióny sú
ľahko vymývané z povrchu buniek použitím chelatačných
činiteľov (EDTA), alebo roztokom kyseliny. Tieto procesy
nezávisia od teploty. Experimenty s EDTA (desorpcia
s komplexačným činidlom) poukázali na dva typy sorpcie:
fyzikálnu a chemickú. Kadmium a mangán boli slabo via-
zané, predovšetkým fyzikálnymi silami, zatiaľ čo meď
vytvárala silné väzby, čo poukazuje na chemickú
sorpciu^{72,73}.

Druhá fáza sorpcie kovov je pomalá, rovnováha sa
v nej dosiahne za niekoľko hodín. Súvisí s transportom
a zabudovaním kovu do bunky. Patrí medzi ireverzibilné
deje, je závislá od teploty a súvisí s inhibičným účinkom
kovu na metabolický proces. Po spotrebovaní substrátu
aktivovaným kalom (tzv. endogénny stav) bolo pozorova-
né následné uvoľnenie sorbovaného kovu do roztoku. Prí-
činou môže byť zmenšenie aktívneho povrchu vločiek
kalu. To potvrdzuje, že sorpcia kovov aktivovaným kalom
nie je čisto biologický, ale aj fyzikálno-chemický proces.

Bola sledovaná aj sorpcia kovov na aktívnu
a neaktívnu biomasu aktivovaného kalu. Sterilizáciou pri
teplotě 120 °C bola dosiahnutá deaktivácia biomasy.
Účinnosť sorpcie na aktívny kal bola vyššia v porovnaní
s neaktívnym kalom. Sorpcia kovov na neaktívny kal
nebola časovo závislá. Bolo konštatované, že druhá fáza
odstraňovania kovov pri neaktívnom kale nenastala⁷⁴. To
potvrdzuje veľkú súvislosť medzi pomalou (druhou) fá-
zou odstraňovania kovov a biologickými procesmi pre-
biehajúcimi v bunke (zabudovanie kovu do bunkových
štruktúr).

Niektoré baktérie produkujú polysacharidy s voľnými
aniónovými skupinami, ktoré sú schopné viazať kovové
katióny a pomerne často sa využívajú na odstránenie roz-
pustných foriem kovových iónov v čistiarňach odpadov-
ých vôd. Príkladom môže byť *Bacillus megatherium*,
u ktorého je táto vrstva pozorovateľná aj mikroskopicky.
Táto vrstva obsahuje rozpustnú a koloidnú fázu. Bolo po-
zorované znižujúce sa množstvo slizovitých polymérov so
zvyšujúcim sa vekom aktivovaného kalu. Extracelulárne
polyméry obsahujú veľké množstvo polysacharidov
a monosacharidov, organické kyseliny a organické amí-
ny. Taktiež mnoho základných monosacharidov, ako
napr. D-glukóza, D-galaktóza, D-manóza bolo zistených
v tejto slizovitej hmote. V tomto širokom spektre látok
nechýbajú ani nukleové kyseliny spolu s aminokyselinami
a množstvom rôznych solí⁷⁵. Bakteriálne exopolysacharidy
môžu tiež významne ovplyvniť biosorpčné procesy. Testo-
valo sa niekoľko baktérií produkujúcich i neprodukujúcich
extracelulárne polysacharidy a porovnávala sa ich akumu-
lačná kapacita pre Cd. Zistilo sa, že izolované exopolysa-
charidy z *Arthrobacter viscosus* majú 2,3× vyššiu akumu-
lačnú kapacitu ako ekvivalentné množstvo intaktných bu-
niek a 13,7× vyššiu efektivitu ako bunky *Arthrobacter*
globiformis, ktoré neprodukujú exopolysacharidy.

Fungálnym extracelulárnym polysacharidom sa zatiaľ

nevenuje taká pozornosť ako bakteriálnym, i keď je veľmi pravdepodobné, že by sa mohli pri akumulácii kovových kationov uplatňovať podobným spôsobom. Zložky bunkových stien vláknitých húb možno využiť ako potenciálne biosorpčné činidlá (manany, glukany, fosfomanany, chitín, chitosan, melanín). Nerozpustné chitosan-glukanové komplexy izolované z *Aspergillus niger* majú vynikajúce chelatačné vlastnosti^{67,69}.

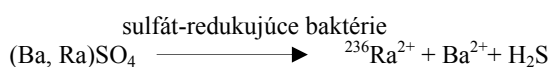
Oxidácia extracelulárnych polymérov zohráva taktiež dôležitú úlohu pri kumulácii Hg, Pb a Se. Bola pozorovaná metylácia týchto prvkov niektorými mikroorganizmami a tým aj zabudovanie do biologickej hmoty. Táto metabolická transformácia pôsobí ako detoxifikačný proces, ktorý umožňuje mikroorganizmom žiť v prostredí s vysokou koncentráciou týchto kovov⁷⁶.

Kovy, tvoriace stabilnejšie komplexy s organickými ligandami, môžu vytesniť kovy tvoriace komplexy s nižšou konštantou stability. Afinita biomasy aktivovaného kalu na kovy nie je dostatočne definovaná. Práca autorov⁷⁷ zaoberajúca sa extracelulárnymi polymérami aktivovaného kalu poukázala na stabilitu Cu komplexov, ktorá je niekoľkokrát vyššia než stabilita komplexov Cd a Ni. Z tohto dôvodu Cu môže vytesniť iné kovy z biomasy aktivovaného kalu, ktoré sa týmto dostávajú do roztoku. Tento fakt patrí medzi dôležité faktory ovplyvňujúce odstránenie iných kovov pri biologických procesoch.

2.2.2. Precipitácia

Sulfát-redukujúce baktérie oxidujú organickú hmotu a redukovávajú sulfát na sulfid za anaeróbnych podmienok. Sírovodík produkovaný baktériami reaguje s kovmi za tvorby vo vode nerozpustných metal-sulfidových zlúčenín. Sírne baktérie typu *Desulfovibrio* sa podieľajú na tvorbe nánosov sírníkov, čo má za následok odstránenie kovov z roztokov. Zrážanie kovov sulfát-redukujúcimi baktériami v prirodzenom prostredí a v procese čistenia odpadových vôd pri remediácii kontaminantov opisuje Brierley a spol.⁷⁸.

Činnosťou sulfát-redukujúcich baktérií za anaeróbnych podmienok dochádza k uvoľneniu Ra^{2+} a Ba^{2+} a tvorbe sírovodíka⁷⁹.



Tieto poznatky naznačujú, že skládky odpadov, obsahujúce rádionuklidy a kovy koprecipitované s oxidmi Fe a Mn, môžu rezultovať do rozsiahleho vyplavovania toxických kovov v dôsledku zvýšenej anaeróbnej mikrobiálnej aktivity.

Príkladom extracelulárnej precipitácie kovov a tvorby komplexov u baktérií a vláknitých húb je produkcia kyseliny oxálovej a citrónovej. Kyselina citrónová je vynikajúcim chelatačným činidlom, tvorba kyseliny oxálovej vedie k precipitácii kovov vo forme nerozpustných oxalátov v okolí bunkovej steny a vo vonkajšom prostredí^{80–82}.

2.2.3. Biokryštalizácia a biomineralizácia

Baktérie veľmi silno reagujú s kovovými iónmi, imobilizujú a koncentrujú ich. Kryštalizácia kovov na povrchu mikrobiálnych buniek môže takisto súvisieť s aktívnou ochranou mikroorganizmov pred toxickými účinkami niektorých kovových kationov. Ferris a spol.^{83,84} uvádzajú, že Fe, Mn, Ni, Cu a Co sa koncentrujú v biofilmoch. U niektorých kmeňov *Pedomicrobium* sp. sa v prítomnosti zlúčenín železa alebo mangánu tvoria nánosy oxidov týchto kovov na povrchu buniek. Biomineralizačné procesy, teda mechanizmus a biochémiu interakcií kovových iónov s bakteriálnymi bunkovými stenami, extracelulárnymi biopolymérami a mikrofosilnými útvarmi opisuje Ferris a spol.⁸⁵. Ni a Fe sú esenciálnymi prvkami pre mnohé mikroorganizmy a mnohé z nich uvoľňujú siderofóry – molekuly tvoriace komplexy s Fe^{3+} alebo s Ni^{2+} . Limitácia železom stimuluje u niektorých druhov *Apergillus* a *Rhodotorulla* exkréciu molekúl viažúcich železo a gárium.

Citrobacter sp. akumuluje veľké zásoby kovových fosfátov vytvorené z enzymaticky uvoľneného fosfátového ligandu. Bunky nemajú saturačné prekážky a dokážu akumulovať niekoľkonásobok vlastnej hmotnosti zrazeného kovu. Táto vysoká kapacita je pripísaná biomineralizácii. Zrážanie uránu a ďalších toxických kovov kmeňom *Citrobacter* sp. bolo demonštrované s enzymaticky uvoľneným anorganickým fosfátom⁸⁶. Enzým fosfatáza, lokalizovaný na bunkovom povrchu, štiepi glycerol 2-fosfát uvoľňujúci vysoké koncentrácie kovov, možných až 9 g akumulovaného uránu na 1 g biomasy (až 900 % sušiny) počas niekoľkých týždňov bez škodlivých účinkov na bunku. Pri kontinuálnom dodávaní donorových molekúl organického fosfátu k bunkám imobilizovaným v bioreaktore sa rýchlo dosiahne rovnovážny stav, kedy je kov odstraňovaný kontinuálne a účinne⁸⁶.

3. Záver

Využívanie remediačných postupov s použitím biologických systémov (baktérie, huby, rastliny) pri sanáciách pôd a vôd kontaminovaných toxickými kovmi, ako aj organochlórovanými polutantami, sa javí ako sľubná ekonomická a ekologická alternatíva fyzikálno-chemických postupov^{60,87–90}. Výhodou tohto prístupu v porovnaní s klasickými fyzikálno-chemickými metódami je predovšetkým nízka cena, minimálne množstvo sekundárnych odpadov, možnosť odstraňovania kontaminantov z rozsiahlejších území najmä pri fyto-remediačných technikách bez vyťaženia kontaminovanej zeminy a súčasne minimálne narušenie životného prostredia, teda prijateľnosť postupov pre životné prostredie a tiež akceptácia verejnosťou.

LITERATÚRA

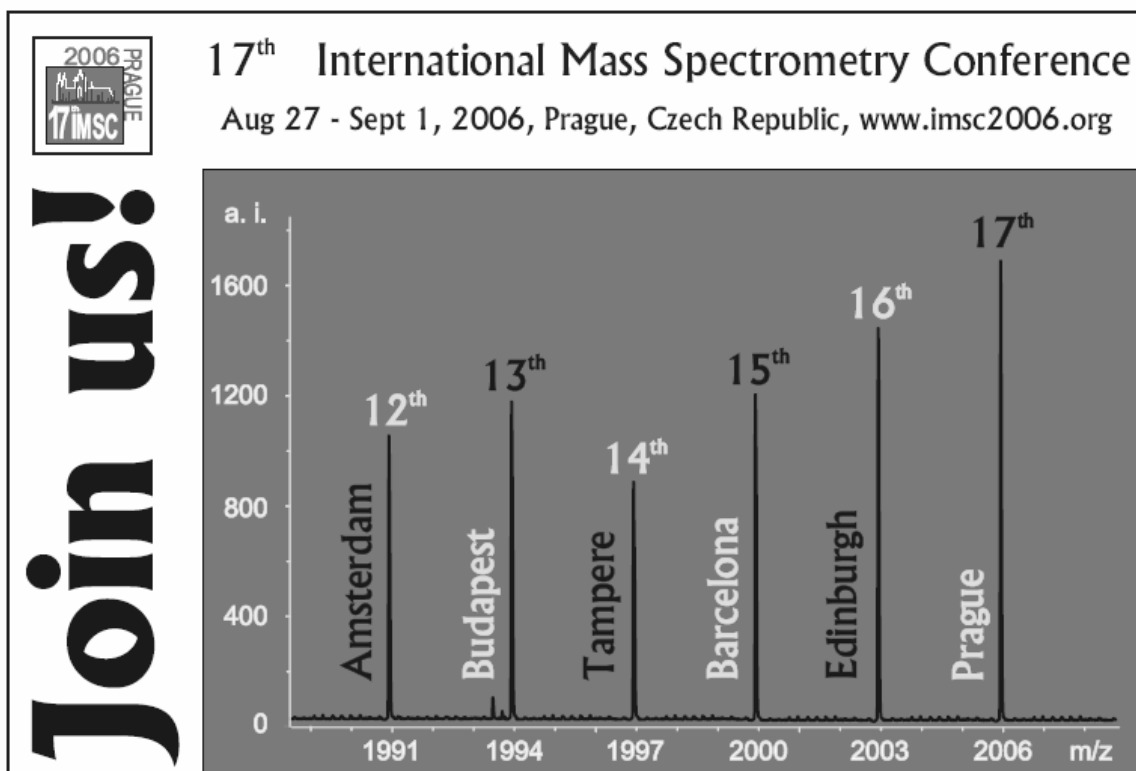
1. Makovnicková J., Barančíková G., Dlapa P., Dercová K.: Chem. Listy, v tlači.
2. Barančíková G., Madaras M., Klučáková M., Pekař M., Dercová K., v zborníku abstraktov konferencie *Tretie pôdoznalecké dni na Slovensku*, Mojmirovce pri Nitre, 2004 (v tlači).
3. Barančíková G., Madaras M., Rybár O.: J. Soil Sediments 4, 37 (2004).
4. Hansen H. Ch. B., Kobza J., Schmidt R., Szakál P., Borggaard O. K., Holm P. E., Kanianska R., Bognarova S., Makovnicková J., Matúšková L., Mičuda R., Styk J., v knihe: *Environmental Soil Chemistry*, str. 191. Pedagogická spoločnosť Jána Ámosa Komenského, Banská Bystrica 2001.
5. Diels L., van der Lelie N., Bastiaens L.: Re/Views Environ. Sci. Bio/Technol. 1, 75 (2002).
6. Lindgren E., Phelan J.: *Science and Technology Solutions*. Vol. II. Battelle Press, Columbus 2000.
7. Bolton H. Jr., Gorby Y. A., v knihe: *Bioremediation of Inorganics* (Hinchee R. E., Means J. L., Burris D. R., ed.), str. 1. Battelle Press, Columbus 1995.
8. Chandler A. J., Eighmy T. T., Hartlén J., Hjelm O., Kosson D. S., Sawell S. E., Van der Sloot H., Vehlow J., v knihe: *Municipal Solid Waste Incinerator Residues*. Elsevier, Amsterdam 1997.
9. Cunningham S. D., Berti W. R., Huang J. W.: Tibtech 13, 393 (1995).
10. Baker A. J. M., McGrath S. P., Sidoli C. M. D., Reeves R. D.: Conserv. Recycl. 11, 41 (1994).
11. Kafka Z., Kališová I., Soudek P., Vaněk T.: Odpady 3, 13 (2003).
12. Salt D. E., Blaylock M., Kumar N. P., Dushenkov V., Ensley B. D., Chet I., Raskin I.: Biotechnology 13, 468 (1995).
13. Raskin I., Smith R. D., Salt D. E.: Curr. Opin. Biotechnol. 8, 221 (1997).
14. French C. E., Rosser S. J., Davies G. J., Nicklin S., Bruce N.: Nature Biotechnol. 17, 491 (1999).
15. Macek T., Macková M., Burkhard J., Demnerová K., v knihe: *Effluents from Alternative Demilitarisation Technologies* (Holm F.W., ed.), NATO PS Ser. 1, Vol. 12, str. 71. Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht 1998.
16. Macek T., Macková M., Kučerová P., Burkhard J., Kotrba P., Demnerová K.: *Int. Congr. Chemical Weapons Demilitarisation, CWD99* (Chillcott I., ed.), Proceedings, str. 865. DERA UK, Vienna 1999.
17. Chen H. M., Zheng C. R., Tu C., Shen Z. G.: Chemosphere 41, 229 (2000).
18. Cornish J. E., Goldberg W. C., Levine R. S., v knihe: *Bioremediation of Inorganics* (Hinchee R. E., Means J. L., Burris D. R., ed.). Battelle Press, Columbus 55, 1995.
19. Jørgensen S. E.: Ecol. Eng. 2, 89 (1993).
20. Huang J. W., Cunningham S. D.: New Phytol. 134 (1), 75 (1996).
21. Huang J. W., Chen J., Cunningham S. D.: *Phytoremediation of Soil and Water Contaminants*. Abstract Book of ACS Symposium Series 664, str. 283. Amer. Chem. Soc., Washington 1997.
22. Blaylock M. J., Salt D. E., Dushenkov S., Zakharova O., Gussman C., Kapulnik Y., Ensley B. D., Raskin I.: Environ. Sci. Technol. 31, 860 (1997).
23. Huang J. W., Blaylock M. J., Kapulnik Y.: Environ. Sci. Technol. 32, 2004 (1998).
24. Anderson C. W. N., Brooks R. R., Stewart R. B., Simcock R.: Nature 395, 553 (1998).
25. Vassil A. D., Kapulnik Y., Raskin I., Salt D. E.: Plant Physiol. 117, 447 (1998).
26. Epstein A. L., Gussman C. D., Blaylock M. J., Yermiyahu U., Huang J.: Plant Soil 208, 87 (1999).
27. Brown T. A., Schrifft A.: Biol. Rev. 57, 59 (1982).
28. Baker A. J. M., Brooks R. R.: Biorecovery 1, 81 (1989).
29. Chaney R. L., v knihe: *Land Treatment of Hazardous Wastes* (Parr J. E., Marsh P. B., Kla J. M., ed.), str. 50. Park Ridge, Noyes Data Corp. 1983.
30. Baker A. J. M., McGrath S. P., Reeves R. D., Smith J. A. C., v knihe: *Phytoremediation of and Contaminated Soil and Water* (Terry N., Banuelos G., ed.), díl 5. CRC Press, Boca Raton 1999.
31. Robinson B. H., Brooks R. R., Howes A. W., Kirkman J. H., Gregg P. E. H.: J. Geochem. Explor. 60, 115 (1997).
32. Krämer U., Smith R. D., Wenzel W., Raskin I., Salt D. E.: Plant Physiol. 115, 1641 (1997).
33. Mesjasz-Przybyłowicz J., Balkwill K., Przybyłowicz W. J., Annegarn H. J.: Nucl. Instr. Methods Physiol. Res. B89, 208 (1994).
34. Heath S. M., Southworth D., D'Allura J. A.: Int. J. Plant Sci. 158, 184 (1997).
35. Vázquez M. D., Poschenrieder C., Barceló J., Baker A. J. M., Hatton P., Cope G. H.: Bot. Acta 107, 243 (1994).
36. Lasat M. M., Baker A. J. M., Kochian L. V.: Plant Physiol. 118, 875 (1998).
37. Baker A. J. M., Brooks R., Reeves R.: New Scientist 10, 44 (1988).
38. Khan A. G., Kuek C., Chaudhry T. M., Khoo C. S., Hayes W. J.: Chemosphere 4, 197 (2000).
39. Persans M., Yan X., Smith R., Salt D. E.: Plant Physiol. Plant Gene Reg. 117, 332 (1998).
40. Krämer U., Cotter-Howels J. D., Charnock J., Baker A. J. M., Smith J. A. C.: Nature 379, 635 (1996).
41. Lytle C. M., Lytle W. F., Yang N., Qian J. H., Hansen D.: Environ. Sci. Technol. 32, 3087 (1998).
42. Pilon-Smits E. A. H., Hwang S., Lytle C. M., Zhu Y., Tai J. C.: Plant Physiol. 119, 123 (1999).
43. Salt D. E., Prince R. C., Baker A. J. M., Raskin I., Pickering I. J.: Environ. Sci. Technol. 33, 713 (1999).
44. Rauser W. E.: Plant Physiol. 109, 1141 (1995).
45. Jackson P. J., Torres A. P., Delhaize E., Packer E., Bolender S. L.: J. Environ. Qual. 19, 644 (1990).
46. Summers A. O.: Curr. Opin. Biotechnol. 3, 271

- (1992).
47. Blackwell K. J., Singleton I., Tobin J. M.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* *43*, 579 (1995).
 48. Turnquist T. D., Urig B. M., Hardy J. K. J.: *J. Environ. Sci. Health* *A25*, 897 (1990).
 49. Dierberg F. E., DeBusk T. A., Goulet N. A. Jr., v knihe: *Aquatic Plants for Water Treatment and Resource Recovery* (Reddy K.R., Smith W.H., ed.), str. 497. Magnolia Publ. Inc., Orlando 1987.
 50. Mo S. C., Choi D. S., Robinson J. W.: *J. Environ. Sci. Health* *A24*, 135 (1989).
 51. Jain S. K., Vasudevan P., Jha N. K.: *Biol. Wastes* *28*, 115 (1989).
 52. Dushenkov V., Kumar P. B. A. N., Motto H., Raskin I.: *Environ. Sci. Technol.* *29*, 1239 (1995).
 53. Hartong J., Szapak J., Hamric T., Cutright T., v knihe: *Water Resources and the Urban Environment 98* (Wilson, T.E., ed.), str. 688. American Society of Civil Engineers, Reston 1998.
 54. Salt D. E., Pickering I. J., Prince R. C., Gleba D., Smith R. D., Raskin I.: *Environ. Sci. Technol.* *31*, 1636 (1997).
 55. Macek T., Macková M., Kučerová P., Chromá L., Burkhard J., Demnerová K., v knihe: *Biotechnology for the Environment: Soil Remediation* (Agathos S., Reineke W., ed.), str. 115. Kluwer Acad. Publisher, Dordrecht 2002.
 56. Clapp C. E., Hayes M. H. B., Senesi N., Bloom P. R., Jardine P. M. (ed.), v knihe: *Humic Substances and Chemical Contaminants*. Soil Science Society of America, Madison 2001.
 57. Cocozza C., Miano T. M.: *Humic Substances: Nature's Most Versatile Materials*. Proceedings, str. 264. Northern University Boston 2002.
 58. Donisa C., Mocanu R., Steinne E.: *Geoderma* *111*, 75 (2003).
 59. Tan K. H.: *Humic Matter in Soil and the Environment. Principles and Controversies*. Marcel Dekker, New York 2003.
 60. Francis A. J., v knihe: *Bioremediation of Contaminated Soils* (Adriano D. C., Bollag J. M., Frankerberger Jr., W. T., Sims R. C., ed.), str. 239. American Society of Agronomy Inc., Crop Science Society of America, Soil Science Society of America Inc., Madison 1999.
 61. Fernández D. C., Pizzario R. A., Smolko E. E., Lora S., Carenza M.: *Radiat. Phys. Chem.* *63*, 109 (2002).
 62. Tashirev A. B., Shevel V. N.: *Mikrobiology Z* *60*, 96 (1998).
 63. Darnall D. W.: *First Hanford Separation Science Workshop*, Proceedings, str. 131. Richland 1993.
 64. Macaskie L. E., Jeong B. Ch., Tolley M. R.: *FEMS Microbiol. Rev.* *14*, 351 (1994).
 65. Phillips E. J. P., Landa E. R., Lovley D. R. J.: *Ind. Microbiol.* *14*, 203 (1995).
 66. White C. H., Sharman A. K., Gadd M. G.: *Nature Biotechnol.* *16*, 572 (1998).
 67. Kratochvíl D., Voleský B.: *Trends Biotechnol.* *7*, 307 (1998).
 68. Chen W., Bruhlmann F., Richins R. D., Mulchandani A.: *Curr. Opin. Biotech.* *10*, 137 (1999).
 69. Gadd G. M.: *Biotechnology* *11*, 271 (2000).
 70. Kováčová S., Šturdík E.: *Biológia* *57*, 651 (2002).
 71. Marks R. E., Yalcin R. A., Rohert J. G.: US patent No. 5458747 (1994).
 72. Žarnovský L., Derco J., Kuffa R., Drtil M.: *Polish J. Environ. Studies* *2* (3), 35 (1993).
 73. Žarnovský L., Derco J., Kuffa R., Drtil M.: *Wat. Sci. Tech.* *30* (11), 235 (1994).
 74. Cheng M. H., Patterson J. W., Mineat R. A.: *J. Water Pollut. Control. Fed.* *47*, 362 (1975).
 75. Brown M. J., Lester J. N.: *Water Res.* *13*, 817 (1979).
 76. McEntire F. E., Neufeld R. D.: *Water Poll. Control* *74*, 465 (1975).
 77. Rudd T., Sterritt R. M., Lester J. M.: *Water Res.* *18*, 379 (1984).
 78. Brierley C. L.: *Geomicrobiol J.* *8*, 201 (1991).
 79. Fedorak P. M., Westlake D. W. S., Anders C., Kratochvíl B., Motkoský N., Anderson W. D., Huck P. M.: *Appl. Environ. Microbiol.* *52*, 262 (1986).
 80. Francis A. J., Dodge C. J.: *Appl. Environ. Microbiol.* *59*, 109 (1993).
 81. Francis A. J., Dodge C. J.: U.S. patent 5 292 456 (1994).
 82. Francis A. J., Dodge C. J.: *Environ. Sci. Technol.* *32*, 3993 (1998).
 83. Ferris F. G., Fyfe W. S., Beveridge T. J.: *Chem. Geology* *63*, 225 (1987).
 84. Ferris F. G., Fyfe W. S., Beveridge T. J.: *Geology* *16*, 149 (1987).
 85. Ferris F. G., Schultze S., Witten T. C., Fyfe W. S., Beveridge T. J.: *Appl. Environ. Microbiol.* *55*, 1249 (1989).
 86. Macaskie L. E.: *Crit. Rev. Biotechnol.* *11*, 41 (1991).
 87. Baldrian P., Gabriel J.: NATO Advanced Research Workshop *The Utilization of Bioremediation to Reduce Soil Contamination: Problems and Solutions*. Proceedings (Šašek V., Glaser J. A., ed.), str. 115. Liblice, Czech Republic 2003.
 88. Susarla S., Medina V. F., McCutcheon S. C.: *Ecol. Eng.* *18*, 647 (2002).
 89. Macek T., Francová K., Kochánková L., Lovecká P., Ryslavá E., Rezek J., Sura M., Tříška J., Demnerová K., Macková M.: *Rev. Environ. Health* *19* (1), 63 (2004).
 90. McCutcheon S. C., Schnoor J. L. (ed.), v knihe: *Phytoremediation: Transformation and Control of Contaminants*, str. 1015. Wiley/Interscience, Hoboken 2003.
- K. Dercová^a, J. Makovníková^b, G. Barančíková^c, and J. Žuffa^a** (^aDepartment of Biochemical Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic, ^bSoil Science and Conservation Research Institute, Regional Station

Banská Bystrica, Slovak Republic, °Soil Science and Conservation Research Institute, Regional Station Prešov, Slovak Republic): **Bioremediation of Soil and Wastewater Contaminated with Toxic Metals**

Toxic metals are dangerous environmental pollutants due to their toxicity and strong tendency to concentrate in environment and in food chains. Microorganisms affect the solubility, bioavailability, mobility of heavy metals in

soil. Bioremediation techniques (phytoremediation, rhizoremediation, biosorption by biomass and the use of biopolymers) are the most promising technologies for removing these compounds from contaminated soil and wastewater. This contribution reviews basic microbial processes in transforming toxic metal contaminants and promising new biotechnology approaches in remediation of contaminated soils.



NIEKOĽKO POZNÁMOK O ZÁKLADNÝCH PARAMETROCH, O URČOVANÍ SÚHRNNÉHO VZORCA A O SPAĽOVANÍ TUHÉHO KOMUNÁLNEHO ODPADU

PETER HORBAJ

*Katedra energetickej techniky, Strojnícka fakulta, Technická Univerzita Košice, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovenská republika.
Peter.Horbaj@tuke.sk*

Došlo 24.5.04, prepracované 17.1.05, prijaté 10.2.05.

Kľúčové slová: fyzikálne a chemické zloženie komunálneho odpadu, súhrnný chemický vzorec, statika spaľovania, energetický obsah

Obsah

1. Úvod
2. Dôležité vlastnosti tuhého komunálneho odpadu
 - 2.1. Fyzikálne zloženie tuhého komunálneho odpadu
 - 2.1.1. Jednotlivé zložky
 - 2.1.2. Veľkosť častíc
 - 2.1.3. Obsah vlhkosti
 - 2.1.4. Hustota
 - 2.2. Chemické zloženie tuhého komunálneho odpadu
 - 2.2.1. Energetický obsah
 - 2.2.2. Chemické zloženie
3. Spaľovanie tuhého komunálneho odpadu
4. Záver

1. Úvod

Odpadom je v zmysle zákona č.223/2001 Z.z. o odpadoch huteľná vec, ktorej sa jej majiteľ zbavuje, chce sa jej zbaviť alebo je v súlade s týmto zákonom alebo osobitnými predpismi povinný sa jej zbaviť.

Komunálny odpad je odpad z domácností vznikajúci na území obce pri činnosti fyzických osôb a odpad podobného charakteru vznikajúci pri činnosti právnických osôb alebo fyzických osôb oprávnených na podnikanie, ako aj odpad vznikajúci pri činnosti obce pri čistení verejných komunikácií a priestranstiev, ktoré sú v správe obce, ako aj pri údržbe verejnej zelene vrátane parkov a cintorínov, pričom podľa literatúry¹⁻⁴ je zastúpenie biodegradovateľného odpadu v tuhom komunálnom odpade cca 28 %.

Podľa Regionálneho informačného systému o odpadoch (RISO) bolo v r. 2001 v SR vyprodukovaných celkom 16,4 miliónov ton odpadov, z toho:

- 6,28 mil ton ostatných odpadov,

- 8,46 mil ton zvláštnych odpadov a v tejto skupine navyše: 1,66 mil ton nebezpečných odpadov.

Najrozšírenejším spôsobom zneškodňovania odpadov je stále ich skládkovanie 23,3 % (3,7 mil ton), pričom tuhý komunálny odpad (ďalej aj TKO) sa na skládkovaní podieľa 63,7 % (1,08 mil ton). Z celkového množstva sa využíva cca 54 % zvláštnych a nebezpečných odpadov. Najviac využívanými odpadmi sú odpady rastlinného (odpad z dreva 97 %) a živočíšneho (odpady z chovu zvierat 71 %) pôvodu. Na skládky sa ukladá najviac odpadov z celulózy, papiera a lepenky (cca 86 %). V SR je v prevádzke 156 skládok odpadov v zložení:

- 20 skládok na inertný odpad,
- 120 skládok na odpad, ktorý nie je nebezpečný,
- 16 skládok na nebezpečný odpad.

Spaľovaním sa zneškodňujú najviac odpady z koží, kožíek a usní (cca 52 %) a tuhý komunálny triedený odpad a to v 92 spaľovniach, z ktorých 2 sú s kapacitou nad 100 tis.ton ročne (Bratislava a Košice). Z celkového počtu 92 spaľovní len 24 spĺňa emisné limity SR a iba 9 spĺňa emisné limity a požiadavky EÚ (cit.^{4,16,17}). Nebezpečný odpad zo zdravotníckych zariadení sa spaľuje v 37 spaľovniach. Podľa RISO sa v roku 2001 zneškodnilo spaľovaním 550,8 kt (3,5 %) odpadu všetkých kategórií.

2. Dôležité vlastnosti tuhého komunálneho odpadu

Väčšinu spáliteľných TKO je možné považovať za menej hodnotné palivá a ich spaľovanie sa stretáva s problémami, plynúcimi z nehomogenity a značnej rôznorodosti termofyzikálnych a chemických vlastností týchto materiálov a predovšetkým z vysokého obsahu vlhkosti. Takéto palivo je charakterizované^{1,2}:

- obsahom horľaviny (predovšetkým spáliteľných látok, t.j. uhlíka, vodíka, síry),
- obsahom popola (množstvom minerálnych látok),
- obsahom vlhkosti.

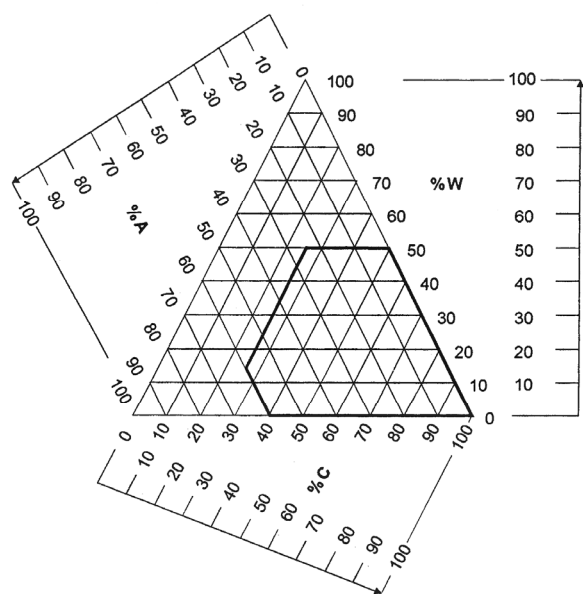
Hranicou spaľovania TKO bez privádzania prídavného paliva je minimálna výhrevnosť TKO cca 5000 kJ kg⁻¹, pričom tejto podmienke odpovedá nasledovné zloženie TKO:

- obsah popola – označenie A ≤ 60 %,
 - obsah vlhkosti – označenie W ≤ 50 %,
 - obsah horľaviny – označenie C ≥ 25 %.

Pričom platí: A + W + C = 100 %.

Tieto podmienky zloženia odpadov sú reprezentované Tannerovým (trojným) diagramom (obr. 1).

V pravom dolnom rohu trojuholníka je zakreslený päťuholník, ktorého plocha vymedzuje oblasť, v ktorej



Obr. 1. Tannerov spaľovací trojuholník odpadov

odpad horí bez prídavného paliva. K zostrojeniu Tannerového trojuholníka je nutné poznať jednotlivé hodnoty A [%], W [%], C [%], charakterizujúce zloženie TKO.

2.1. Fyzikálne zloženie tuhého komunálneho odpadu

Informácie a údaje o fyzikálnom zložení TKO zahŕňajú:

- identifikáciu jednotlivých zložiek,
- analýzu veľkosti zložiek,
- obsah vlhkosti,
- hustotu.

2.1.1. Jednotlivé zložky

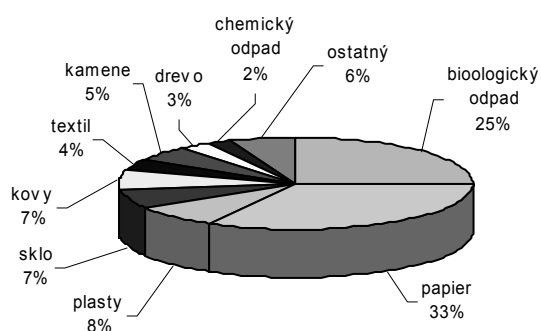
Zložky TKO, ktoré tvoria typický triedený mestský TKO a ich relatívne zastúpenie v tomto odpade, sú zrejme z tabuľky I (cit. 4-9). Jedná sa o údaje získané z literatúry, pričom je možné konštatovať, že tieto údaje sa nezhodujú s údajmi získanými v analýzach vybraných domácností (tab. II., obr. 2-4).

Dôvodom zmienených rozdielov je skutočnosť, že odpad v meste pozostáva z oveľa väčšej miery z papierových, kartónových a viacvrstvových plastových obalov, ďalej z pocínovaných konzerv a kovov, dreva a chemi-

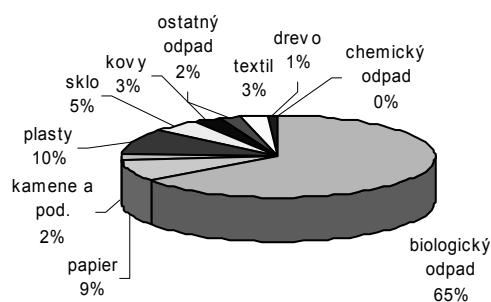
Tabuľka I

Priemerné zloženie, obsah vlhkosti a hustota zložiek TKO

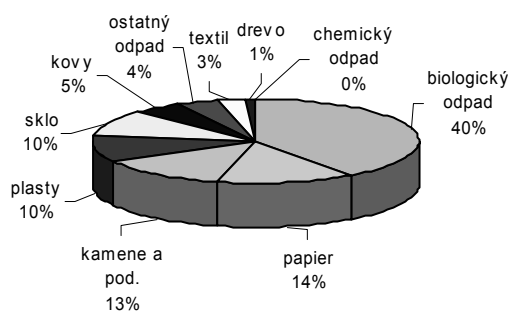
	Zložka [%]		Vlhkosť [%]		Hustota [kg m^{-3}]	
	rozsah	priem. hodnota	rozsah	priem. hodnota	rozsah	priem. hodnota
Kuchynský odpad	8–30	16	50–80	70	120–480	290
Papier	15–35	27	4–10	6	30–130	85
Kartón, lepenka	3–10	6	4–8	5	30–80	50
Plasty	6–15	8	1–4	2	30–130	65
Textílie	4–6	4	6–15	10	30–100	65
Kaučuk	0–2	1	1–4	2	90–200	130
Koža	0–2	1	8–12	10	90–260	160
Záhradný odpad	5–15	9	30–80	60	60–225	105
Drevo	1–6	3	15–40	20	120–320	240
Zmiešané látky	0–5	2	10–60	25	90–360	240
Sklo	5–10	7	1–4	2	160–480	195
Pocínované konzervy	2–8	4	2–4	3	45–160	90
Neželezné kovy	1–2	1	2–4	2	60–240	160
Železné kovy	6–10	6	2–6	3	120–1200	320
Špina, popol, tehly	2–9	5	6–12	8	320–960	480
TKO nezhutnený			15–40	20		
TKO zhutnený (buldozér)					90–180	130
Na skládke TKO (zhutnený bežne)					350–550	475
Na skládke TKO (zhutnený precízne)					600–750	600



Obr. 2. Typické priemerné zloženie TKO v meste s triedením



Obr. 4. Typické priemerné zloženie TKO na dedine s triedením



Obr. 3. Typické priemerné zloženie TKO na dedine bez triedenia

Za účelom získania zložiek TKO v obciach bol počas 3 mesiacov postupne analyzovaný TKO (cit.^{10,11}) v 87 domácnostiach, z toho:

- 65 analýz bolo vykonaných v obciach, v ktorých je zavedený systém separovaného zberu,
- 22 analýz bolo vykonaných v obciach, v ktorých nie je zavedený systém separovaného zberu.

Jednalo sa celkom o 9 obcí v regióne východného Slovenska s celkovým počtom obyvateľov 16 636 a celkovým počtom domácností 3954 v nich. Výsledky získané počas predmetnej analýzy sú dokumentované na obr. 2–5. Rozdiel v priemernom zložení triedeného TKO v meste a na dedine je zrejmy z tab. III a obr. 5.

Tabuľka II

Výsledky analýz TKO v 87 domácnostiach.

Zložky odpadu	Netriedený TKO [%]	Triedený zber TKO [%]	Priemer [%]
Biologický odpad	40,6	65,6	53,1
Papier	13,7	8,9	11,3
Plasty	9,6	10,4	10,0
Sklo	9,9	4,9	7,4
Kovy	5,1	3,1	4,1
Textil	2,7	3,4	3,1
Kamene	13,5	1,5	7,5
Drevo	0,6	0,6	0,6
Chemický odpad	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Ostatný odpad	4,3	1,6	3,0
Celkom	100	100	100

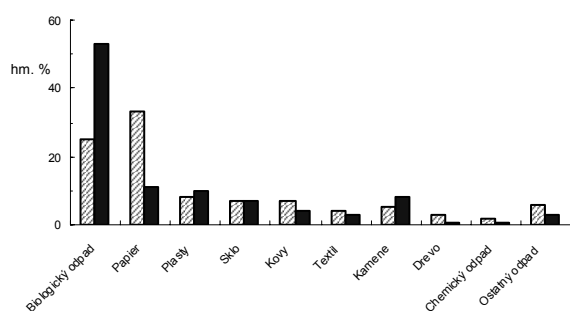
kého odpadu a naopak odpad na dedinách obsahuje minimálne množstvo spáliteľných látok ako je napr. drevo (spaluje sa tzv. všetko „čo horí“ i napriek zákazom) a v oveľa väčšej miere sú v tomto odpade zastúpené biologické odpady (chov domácich zvierat).

2.1.2. Veľkosť častíc

Veľkosť jednotlivých zložiek TKO je veľmi dôležitá hlavne pre možnosť jeho triedení, zvlášť pri využívaní mechanických prostriedkov ako sú bubnové triediče a magnetické separátory. Rozdelenie TKO podľa veľkosti častíc (podľa najväčšieho rozmeru a schopnosti prepadnúť cez sito je možné určiť z údajov prezentovaných na obr. 6 a 7 (cit.^{3-5,12}).

Tabuľka III
Rozdiel medzi priemerným zložením triedeného TKO
v meste a na dedine v hm. %

Zložky odpadu	Mesto	Dedina	Podiel mesto/ dedina [%]
Biologický odpad (kuchynský a záhradný)	25	53	47
Papier	33	11	300
Plasty	8	10	80
Sklo	7	7	100
Kovy (železné, neželezné)	7	4	175
Textil	4	3	133
Kamene (špina, popol, tehly,...)	5	8	63
Drevo	3	0,5	600
Chemický odpad	2	0,5	400
Ostatný odpad	6	3	200
Celkom	100	100	



Obr. 5. Porovnanie priemerného zloženia TKO v meste a na dedine

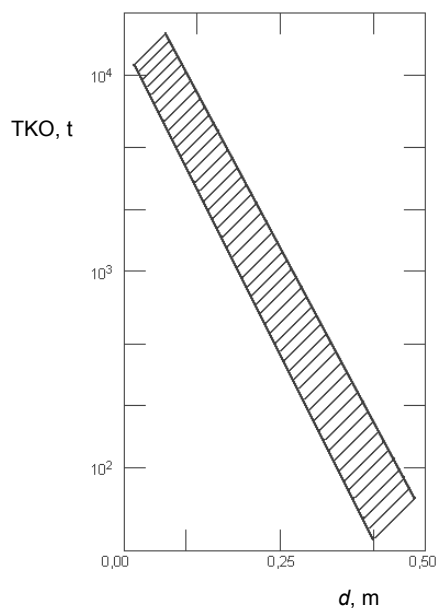
2.1.3 Obsah vlhkosti

Obsah vlhkosti TKO je bežne vyjadrený v hm. % vlhkého alebo suchého materiálu.

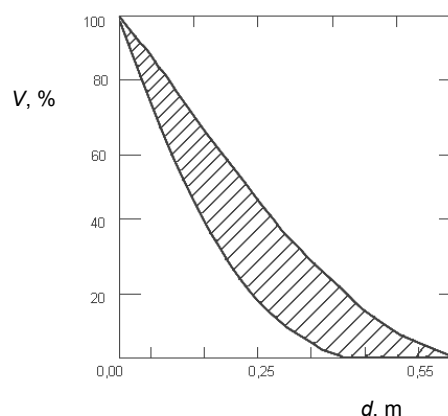
Sušenie TKO prebieha v peci pri 77 °C počas 24 h, avšak tieto podmienky sa môžu meniť podľa noriem platných v jednotlivých štátoch EÚ. Táto teplota a čas zabezpečuje dostatočnú dehydratáciu materiálu a limituje vyparovanie prchavých látok. Typické údaje obsahu vlhkosti pre TKO sú uvedené v tabuľke I.

2.1.4 Hustota

Typické hodnoty TKO, ktorý je možné nájsť v kontajneroch, sú uvedené v tab. I. Pretože hustota TKO sa prudko mení v závislosti na geografickom území, sezónne v roku, dĺžke skladovania TKO a pod., je potrebné často uvažovať s typickými resp. priemernými údajmi o zložení TKO.



Obr. 6. Typická veľkosť jednotlivých častíc TKO (cit.¹³);
 d – veľkosť otvorov sita



Obr. 7. Zastúpenie jednotlivých zložiek v 1 tоне TKO (cit.¹³);
 V – celkový objem

2.2. Chemické zloženie tuhého komunálneho odpadu

Informácie o chemickom zložení TKO sú dôležité z hľadiska možnosti jeho využitia ako alternatívneho zdroja energie. Ak má byť TKO využitý ako palivo, musia byť známe tieto hodnoty^{5,13,14,24}:

a) Technická analýza TKO, ktorá zahŕňa hlavne:

- vlhkosť (strata hmotnosti TKO pri ohreve na 105 °C po dobu 1 h),
- prchavé látky (strata hmotnosti TKO pri spaľovaní pri teplote 950 °C),
- obsah popola (zostatok po spaľovaní),

Tabuľka IV
Typické hodnoty chemického zloženia technickej analýzy TKO

Parameter	Rozsah	Typická hodnota
<i>Technická analýza</i>		
Vlhkosť, hm. %	15–40	20
Prchavé látky, hm. %	40–60	53
Pevný uhlík, hm. %	5–12	7
Nespáliteľné látky, hm. %	15–30	20
<i>Celková analýza</i>		
Uhlík, hm. %	40–60	47
Vodík, hm. %	4–8	6
Kyslík, hm. %	30–50	40
Dusík, hm. %	0,2–1,0	0,8
Síra, hm. %	0,05–0,3	0,2
Popol, hm. %	1–10	6
<i>Výhrevnosť</i>		
Organické zložky, MJ kg ⁻¹	12–16	14
Celková výhrevnosť, MJ kg ⁻¹	8–12	10,5

Tabuľka V
Typické údaje inertných zbytkov a obsahu energie komunálneho odpadu^{5,7}

Zložka TKO	Inertný zbytok po spaľovaní [%]		Energia odpadu [MJ kg ⁻¹]	
	rozsah	typická hodnota	rozsah	typická hodnota
Potravinárske odpady	2–8	5	3,50–7,00	4,65
Papier	4–8	6	11,60–18,60	16,75
Kartón, lepenka	3–6	5	13,95–37,20	16,30
Plasty	6–20	10	27,90–37,20	32,60
Textílie	2–4	2,5	15,10–18,60	17,45
Kaučuk	8–20	10	20,90–27,90	23,25
Koža	8–20	10	15,10–19,80	17,45
Záhradný odpad	2–6	4,5	2,03–18,60	6,50
Drevo	0,6–2	1,5	17,45–19,80	18,60
Zmiešané organické látky	2–8	6	11,00–23,00	18,00
Sklo	96–99 ^a	98	0,10–0,25	0,15
Pocínované konzervy	96–99 ^a	98	0,25–1,20	0,70
Neželezné kovy	90–99 ^a	96	–	–
Železné kovy	94–99 ^a	98	0,25–1,20	0,70
Špina, popol, tehly, atď.	60–80	70	2,30–116,5	7,00
Mestský pevný odpad	–	–	9,30–12,80	10,50

^a Ako odpad

- pevný uhlík (zbytkový).
- b) Teplota tavenia popola.
- c) Celková analýza TKO; percentuálny obsah C, H, O, N, S a popola.
- d) Výhrevnosť TKO (jeho energetický obsah).

Typické hodnoty chemického zloženia technickej analýzy TKO sú uvedené v tab. IV (cit.^{2,5,15}). Tu je potrebné poznamenať, že obvykle pre tuhé palivá platí:

$$\text{celková horľavina} = \text{prchavá horľavina} + \text{pevný uhlík}$$

Inými slovami pri dokonalom spálení TKO by nemal zostať žiadny uhlík. Toto sa v praxi len veľmi ťažko realizuje, keďže dosiahnuť dokonalé spálenie TKO je v reálnych podmienkach málo pravdepodobné.

2.2.1. Energetický obsah

Typické údaje o tepelnom obsahu a inertných zbytkoch pre TKO sú predstavené v tabuľke V. Energetické hodnoty môžu byť prepočítané na suchý stav pomocou rovnice (1):

$$E_{SS} = E_{od} \frac{100}{100 - W} \quad (1)$$

Korešpondujúca rovnica pre prepočet na suchý stav bez popola, bude mať tvar (2):

$$E_{SS}^* = E_{od} \frac{100}{100 - A - W} \quad (2)$$

E_{ss} – obsah energie v suchom stave [kJ kg^{-1}], E_{ss}^* – obsah energie v suchom stave bez obsahu popola [kJ kg^{-1}], E_{od} – obsah energie v odpade [kJ kg^{-1}], W – obsah vlhkosti [%], A – obsah popola [%].

Aplikácia údajov tabuľky V a rovníc (1) a (2) je ilustrovaná na príklade 1.

Príklad 1: Je potrebné určiť tepelný obsah komunálneho odpadu (tab. VI), ktorého obsah vlhkosti je $W = 21$ % a obsah popola je $A = 5$ %.

Riešenie:

1. Určenie tepelného obsahu zadaného odpadu (Tab. VI).

2. Prepočet celkovej energie na jednotkové množstvo:

$$\text{Obsah energie} = 1474 / 100 = 14,74 \text{ MJ kg}^{-1}$$

3. Prepočet tepelného obsahu suchého odpadu:

$$E_{ss} = 14,74 \cdot 100 / (100 - 21) = 18,66 \text{ MJ kg}^{-1}$$

Tabuľka VI

Určenie tepelného obsahu komunálneho odpadu

Odpad	Zložka [%]	Energetický obsah [MJ kg^{-1}]	Celková energia na 100 kg odpadu [MJ]
Potravinárske odpady	15	4,65	69,75
Papier	45	16,75	753,75
Kartóny	10	16,30	163,00
Plasty	10	32,60	326,00
Záhradný odpad	10	6,50	65,00
Drevo	5	18,60	93,00
Pocínované konzervy	5	0,70	3,50
<i>Spolu</i>	<i>100</i>	<i>96,1</i>	<i>1474,0</i>

Tabuľka VII

Typické údaje celkovej analýzy spáliteľných zložiek suchého TKO

Zložka TKO	Obsah [hm. %]					
	C	H	O	N	S	A
Potravinársky odpad	48,0	6,4	37,6	2,6	0,4	5,0
Papier	43,5	6,0	44,0	0,3	0,2	0,6
Kartón	44,0	5,9	44,6	0,3	0,2	5,0
Plasty	60,0	7,2	22,8	–	–	10,0
Textílie	55,0	6,6	31,2	4,6	0,15	2,5
Kaučuk	78,0	10,0	–	2,0	–	10,0
Koža	60,0	8,0	11,6	10,0	0,4	10,0
Záhradný odpad	47,8	6,0	38,0	3,4	0,3	5,0
Drevo	49,5	6,0	42,7	0,2	0,1	1,5
Zmiešané organické látky	48,5	6,5	37,5	2,2	0,3	5,0
Špina, popol, tehly atď.	26,3	3,0	2,0	0,5	0,2	68,0

4. Prepočet tepelného obsahu suchého odpadu bez popola:

$$E_{ss}^* = 14,74 \cdot 100 / (100 - 21 - 5) = 19,99 \text{ MJ kg}^{-1}$$

2.2.2. Chemické zloženie

Reprezentačné údaje z presnej analýzy typického suchého komunálneho odpadu sú uvedené v tabuľke VII. Ak nie sú dostupné tepelné obsahy zložiek odpadu, približné hodnoty je možné určiť pomocou rovnice (3), ktorá je známa ako modifikovaná Dulongova rovnica^{5,8,18,19}:

$$Q_{\text{odp}} = 337 \cdot C + 1428 (H - 0/8) + 9 \cdot S \quad (\text{kJ kg}^{-1}) \quad (3)$$

C, H, O, S sú obsahy uhlíka, vodíka, kyslíka a síry v percentách.

Využitie údajov tab. VII a rovnice (3) je ilustrované na príklade 2.

Príklad 2: Je potrebné určiť chemické zloženie vzorky komunálneho odpadu podľa údajov z príkladu 1.

Riešenie:

1. V nasledujúcej tabuľke VIII je výpočet chemického zloženia 100 kg vzorky komunálneho odpadu.

2. Príprava sumárnej tabuľky z horeuvedených údajov (100 kg TKO):

Chemická zložka	Hmotnosť [kg]
Vlhkosť	20,90 ^a
Uhlík	34,51
Vodík	4,58
Kyslík	30,0
Dusík	0,43
Síra	0,13
Popol	4,47

^a (95,0–74,1)

Tabuľka VIII
Výpočet chemického zloženia 100 kg vzorky TKO

Zložka TKO	Hmotnosť vzorky [kg]		Chemické zloženie [kg]					
	vlhkej	suchej	C	H	O	N	S	popol
Potravinárske odpady	15	4,5	2,16	0,29	1,69	0,12	0,02	0,23
Papier	45	42,3	18,40	2,54	18,61	0,13	0,08	2,54
Kartóny	10	9,5	4,18	0,56	4,24	0,03	0,02	0,48
Plasty	10	9,8	5,88	0,71	2,23	–	–	0,98
Záhradný odpad	10	4,0	1,91	0,24	1,52	0,14	0,01	0,18
Drevo	5	4,0	1,98	1,98	0,24	1,71	–	0,06
Celkom	95	74,1	34,51	4,58	30,0	0,43	0,13	4,47

3. Prepočet obsahu vlhkosti z bodu 2 na vodík a kyslík:

a) vodík = $2/18 \cdot 20,9 = 2,32$ kg

b) kyslík = $16/18 \cdot 20,9 = 18,58$ kg

4. Príprava sumárnej tabuľky rovnako ako v kroku 2 s využitím údajov kroku 3 (100 kg TKO):

Chemická zložka	Hmotnosť [kg]	Obsah [hm. %]
Uhlík	34,51	36,3
Vodík	6,90	7,3
Kyslík	48,58	51,1
Dusík	0,43	0,5
Síra	0,13	0,1
Popol	4,47	4,7
<i>Celkom</i>	<i>95,02</i>	<i>100,0</i>

5. Výpočet chemického zloženia TKO (100 kg).

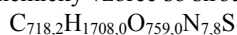
Chemická zložka	Hmotnosť [kg]	Koncentrácia
		[kg mol ⁻¹]
Uhlík	34,51	2,873
Vodík	6,90	6,832
Kyslík	48,58	3,036
Dusík	0,43	0,031
Síra	0,13	0,004

6. Určenie približného chemického vzorca s a bez síry:

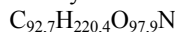
a) výpočet mólových pomerov

Chemická zložka	Mólové pomery	
	síra = 1	dusík = 1
Uhlík	718,2	92,7
Vodík	1 708,0	220,4
Kyslík	759,0	97,9
Dusík	7,8	1,0
Síra	1,0	0,1

b) chemický vzorec so sírou:



c) chemický vzorec bez síry:



7. Určenie tepelného obsahu odpadu s využitím rovnice (3) a údajov z kroku 4:

$$Q_{\text{odp}} = 337 (36,3) + 1 428 (7,3 - 51,1 / 8) + 95 (0,1) = 13546 \text{ kJ kg}^{-1}$$

3. Spaľovanie tuhého komunálneho odpadu

Na spaľovanie tuhého komunálneho odpadu sa najčastejšie používajú pece, ktoré sú rozdeľované podľa konštrukčných hľadísk na:

- Roštové pece, u ktorých je základom spaľovanie na roštoch:
 - pece s pevnými roštami (vhodné pre malé výkony), ktoré využívajú:
 - rovné rošty,
 - šikmé rošty,
 - pece s pohyblivými roštami (vhodné pre stredné a veľké výkony), ktoré využívajú:
 - natriasacie rošty,
 - pásové rošty,
 - posuvné rošty,
 - otočné rošty,
 - valcové rošty.
- Bubnové rotačné pece.
- Šachtové pece:
 - kuplovne,
 - šikmé pece,
 - vysoké pece.
- Etážové pece.
- Muflové pece.
- Fluidné pece.
- Komorové pece.
- Špeciálne pece.

Z hľadiska usporiadania toku odpadu resp. prúdenia spalín v týchto peciach je možné hovoriť o týchto princi-

piálnych možnostiach:

- o súprude, kedy sa odpad a spaliny pohybujú rovnakým smerom,
- o protiprúde, kedy sa odpad a spaliny pohybujú proti sebe,
- o krížový prúd, kedy spaliny prechádzajú krížom cez vrstvu odpadu.

V praxi sa na spaľovanie TKO najviac využívajú pece s pohyblivými roštami a špeciálne v Slovenskej republike sú to pece s valcovými roštami. Rošt tu býva spravidla tvorený 6 valcami, ktoré sú usporiadané stupňovite za sebou a vytvárajú tak dno spaľovacej komory so sklonom asi 30°. Valce majú priemer cca 1,5 m a dĺžku určenú požadovanou spaľovacou kapacitou pece a sú opatrené liatinovými roštnicami. Každý valec má spravidla svoj vlastný pohon s meniteľnou rýchlosťou otáčania (0,5 až 12 ot. min⁻¹.) a samostatný regulovaný prívod spaľovacieho vzduchu. Odpady sú zavážané na najvyššie položený valec a postupne sú presúvané na ďalšie valce, na ktorých postupne prebiehajú jednotlivé fázy spaľovacieho procesu. Odvod tuhých zvyškov je realizovaný z posledného valca, z ktorého tieto vypadávajú do odtroskovača a z neho sú odvádzané pásovým dopravníkom. Odvod spalín zo spaľovacej komory je u protiprúdových spaľovní nad prvým valcom, odkiaľ sú spaliny prevádzané do dohorievacieho priestoru, ktorý prechádza do výparníka parného kotla, za ktorým sú zaradené ďalšie výhrevné plochy kotla.

Spaľovanie TKO prebieha zložitým spôsobom, pričom je podmienené ich predchádzajúcim vysušením a ohrevom na zápalnú teplotu. K tomuto ohrevu dochádza jednak sálaním horúcich spalín a výmurovkou pece (kotla), jednak konvekciou spalín, resp. predohriateho vzduchu.

K vysušovaniu TKO dochádza pri teplotách od 50 do 150 °C. Pri vyšších teplotách potom v dôsledku zložitých rozkladných procesov dochádza k vzniku prchavých látok (produktov); tieto sú obecné horľavé a po ich vznietení dochádza k vzniku plameňa^{1,22,23}. Ostatný tuhý komunálny odpad je ďalej postupne odplyňovaný a po dosiahnutí zápalnej teploty je postupne spaľovaný.

Zápalná teplota predstavuje minimálnu teplotu, pri dosiahnutí ktorej dochádza k spontánnemu spaľovaniu TKO v dôsledku uvoľnenia dostatočného množstva tepla na pokrytie tepelných strát do okolia. K tomu, aby ďalšie spaľovanie prebiehalo požadovaným spôsobom za vzniku v podstate neškodných zložiek spalín, je nutné zaistiť určité základné podmienky, ku ktorým patrí^{1,20,21}:

- dostatočné množstvo spaľovacieho vzduchu, ktorý by mal byť privádzaný do spaľovacieho priestoru s prebytkom od 1,5 do 2,5 oproti stechiometricky vypočítanému množstvu,
- dostatočný vývin tepla, nevyhnutný k pokrytiu strát do okolia a k udržaniu minimálnej technologickej teploty v pracovnom priestore pece (kotla), pričom závisí hlavne na zložení TKO,
- zaistenie doby pobytu spalín v komore dodatočného spaľovania (dospaľovania) pri dostatočnej teplote

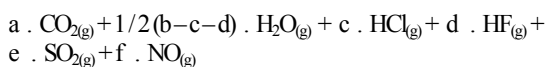
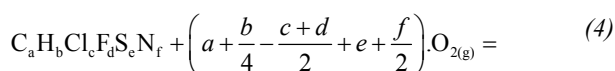
v rozsahu od 1000 do 1300 °C po dobu min. 2 s (dosiahne sa tým spálenie zložiek nebezpečných emisií, ktoré vznikajú pri spaľovaní TKO).

Vo väčšine spaľovní TKO sa vzduch privádza na 2 až 3 úrovniach, primárny vzduch privádzaný pod rošt môže byť i mierne pod-stechiometrický alebo mierne nad-stechiometrický. Po pridaní posledného vzduchu stačí teplota 850 °C a doba 2 s pre spaľovanie TKO (smernica EC 2000/76). Otázkou je kvalita merania teploty a rôzne vplyvy (napr. sálanie chladnejších stien). Horeuvedená doba zotrvania spalín v spaľovacej komore 2 s je v Európe diskutovaná, pričom závisí na kvalite miešania spalín a vzduchu. Bežne pri dobrom premiešavaní plynov v spaľovacej komore stačí doba pobytu okolo 1 s.

K tomu, aby bolo možné TKO spaľovať, rozkladať ho prostredníctvom pyrolýzy, resp. splyňovať ho, je potrebné poznať jeho fyzikálne a chemické zloženie.

Spaľovanie TKO je pomerne zložitý fyzikálno-chemický proces, ktorý prebieha pri teplotách od 850 až do 1200 °C pri prebytku vzduchu v rozmedzí od 1,5 až do 2,5.

Stechiometria (statika) dokonalého spaľovania akéhokoľvek TKO resp. kvapalného odpadu je založená na súhrnnej rovnici, vyjadrujúcej oxidáciu jednotlivých zložiek spaľovaného TKO^{1,8,15}:



Zloženie odpadu je uvažované bez kyslíka obsiahnutého v odpadoch. Hodnoty obsahov Cl, F, S a N v TKO sú veľmi premenlivé. V skutočnosti len časť palivového dusíka (z TKO) sa mení na NO. Väčšina palivového dusíka končí ako elementárny dusík v spalinách. Na druhej strane pri spaľovacích teplotách vyšších ako 1000 °C vzrastá koncentrácia NO vznikajúceho oxidáciou dusíka obsiahnutého vo vzduchu (termický NO).

Dá sa očakávať, že TKO obsahuje prvky ako Cl, F, S a N vo svojich horľavých zložkách, a teda že dochádza pri ich spaľovaní ku tvorbe HCl, HF, SO₂ + SO₃ a NO + NO₂. Ďalej je možné predpokladať, že pri nedostatočnom premiešavaní spalín so spaľovacím vzduchom a krátkej dobe zotrvania TKO resp. spalín v pracovnom priestore pece (kotla) a prípadne nízkych teplotách, môžu v prítomnosti halogénnych zlúčenín vznikajúť aj vysokotoxické produkty spaľovania ako sú fosgén, polychlórované dibenzodioxíny (PCDD) a dibenzofurany (PCDF) (cit.²⁵).

Keďže z kapitoly 2.2.2. vyplýva chemický vzorec TKO, avšak bez obsahu chlóru a fluóru a keďže z literatúry^{7,8,13,19,25} vyplýva, že obsah chlóru a fluóru sa v TKO pohybuje v širokom rozmedzí, je možné zaviesť tieto hodnoty do rovnice (4) a takto získať predpokladané hodnoty emisií zo spaľovania TKO o konkrétnom chemickom zložení.

4. Záver

V Slovenskej republike sú na hospodárenie s odpadmi kladené dlho-, stredno- a krátkodobé úlohy. Tieto úlohy zahŕňajú hlavne^{4,16,26}:

- zneškodňovanie nevhodne skládkovaných nebezpečných odpadov,
- budovanie systému kontajnerizácie a siete recyklačných stredísk nebezpečných odpadov,
- spracovanie min. 80 % biologických odpadov na organické hnojivá,
- zavedenie separovaného zberu a tým zníženie množstva komunálnych odpadov o 50 %,
- zníženie počtu evidovaných skládok asi o 50 %,
- zvýšenie využitia odpadov na hospodárske účely,
- zneškodnenie 50 % všetkých komunálnych odpadov na skládkach a ďalšie.

V ďalšom je potrebné podotknúť, že väčšina skládok odpadov a rovnako aj spaľovní TKO, či nemocničného odpadu, nespĺňa predpisy MŽP SR a ani EÚ a tak je možné konštatovať neuspokojivý stav. Skládkový plyn sa nevyužíva ani na jednej skládke v SR, čo je v rozpore so zákonom NR SR č. 223/2001 Z.z. z 15.5. 2001 o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov a s Vyhláškou NR SR č.283/2001 Z.z. z 11.6.2001 o vykonaní niektorých ustanovení zákona o odpadoch^{24,27}.

Táto práca vznikla za podpory grantovej agentúry VEGA a konkrétne grantov VEGA č.1/1105/04 a VEGA č.1/0408/03.

LITERATÚRA

1. Obroučka K.: *Termické zneškodňování odpadů*. Ediční středisko VŠB – TU Ostrava, Ostrava 1997.
2. Nesvadba J., Velek K.: *Tuhé odpady*. STNL Praha, Praha 1983.
3. <http://www.orbit-online.net>, stiahnuté 20.11.2004.
4. Klinda J.: *Správa o stave životného prostredia*. MŽP SR, Bratislava 2003.
5. Peavy H. S.: *Environmental Engineering*. McGraw – Hill, New York, 1985.
6. <http://www.tzb-info.sk>, stiahnuté 8.4.2004
7. Tchobanoglous G. H.: *Solid Waste:Engineering Principles and Management Issues*. McGraw – Hill, New York 1977.
8. Kačík F., Kačíková D.: *Fyzikálna chémia a fyzikálno-chemické analytické metódy*. Edičné stredisko TU Zvolen, Zvolen 1998.
9. <http://www.epa.gov/ebtpages/wastes.html>, stiahnuté 8.4.2004.
10. Podnikateľský zámer fy. Zalko, s.r.o. Košice, 2001.
11. Mikolaj D.: Acta Mech. Slov. 8, 329 (2004).
12. <http://www.biom.cz>, stiahnuté 15.2.2004.
13. Horbaj P., Kušník M.: *Experience of production of biogas and wood gas for use in cogeneration unit..In:.,Production and purification of fuels from waste and biomass Technical, Environmental and Social Considerations“*, EC Directorate, Institute for Energy, CLEANWEB, Košice, 11.–12.10.2004, 2004. <http://ie.jrc.cec.eu.int/prewin>
14. Horbaj P.: Chem. Listy 98, 137 (2004).
15. Buswell M. A.: Ind. Eng. Chem. 22, 1168 (1930).
16. Lodomerský J.: *Energetika a životné prostredie*. Edičné stredisko TU Zvolen, Zvolen 2000.
17. <http://www.mpsr.sk>, stiahnuté 8.4.2004.
18. Kizek J., Lazič L.: Metalurgija 38, 109 (1999).
19. Rhine J., Tucker R.: *Modelling of Gas-fired Furnaces and Boilers*. McGraw – Hill, New York 1990.
20. Horbaj P.: *Habilitačná práca*. Technická Univerzita, Košice 1996.
21. <http://www.economy.gov.sk>, stiahnuté 10.4.2004.
22. Horbaj P.: *Present state of preparation of biofuels from waste and biomass*. In: *Recovered fuels from waste and biomass: Methods of syngas/biofuels/ biogas production and cleaning: Fuel utilisation for energy production; EC Directorate, Institute for Energy, CLEANWEB, Bergen, 9.–10.12.2003, Holandsko, 2003*. <http://ie.jrc.cec.eu.int/prewin>.
23. Wagnerová E., Uriček D.: Acta Mech. Slov. 7, 337 (2003).
24. *2003/33/ES ROZHODNUTIE RADY z 19. decembra 2002, ktorým sa stanovujú kritéria a postupy pre prijímanie odpadu na skládky odpadu podľa článku 16 a prílohy II smernice 1999/31/ES*.
25. Molčan P., Klenovčanová A., Imriš I.: Acta Mech. Slov. 7, 319 (2003).
26. Marcinčin J.: *Metodika konštruovania automatizovaných zariadení*. Edičné stredisko TU Košice, Košice 1996.
27. *Smernica Rady 1999/31/ES z 26. apríla 1999 o skládkovaní odpadu*.

P. Horbaj (Department of Energy Technology, Faculty of Engineering, Technical University, Košice, Slovak Republic): **Some Notes on Basic Parameters, Determination of Empirical Formula and Incineration of Solid Municipal Waste**

The paper presents empirical formulae for calculation of the amount of methane obtained from landfills using Peavy's or Buswell's equations. Using the Peavy equation it should be noted that the decomposition rate in unmanaged landfills, as measured by gas production, reaches a peak value within the first two years and then slowly levels off, continuing, in many cases, for periods up to twenty-five years or more. The total volume of gases released during anaerobic decomposition can be estimated in a number of ways. If all organic constituents of waste (except for plastics, rubber and leather) are represented by a general formula $C_aH_bO_cN_d$, the total volume of gas can be estimated by using equations from the article, assuming complete conversion to carbon dioxide and methane. In the Slovak Republic 1.66 mil ton of municipal organic waste was produced in 2001, which, according to the calculations, can form ca. 6.8×10^8 m³ of methane.

HISTORIE A VÝZNAM CHIRÁLNÍCH ANALÝZ AMINOKYSELIN V BIOLOGICKÝCH MATRICÍCH A V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

HELENA ZAHRADNÍČKOVÁ^{a,c},
PETR HARTVICH^{a,b} a IVAN HOLOUBEK^c

^a Laboratoř analytické biochemie, Entomologický ústav AV ČR, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice, ^b Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 2043, 120 43 Praha, ^c Recetox, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kamenice 126/3, 625 00 Brno
helenaz@entu.cas.cz

Došlo 2.11.04, přepracováno 7.6.05, přijato 20.6.05.

Klíčová slova: D-aminokyseliny, enantiomery, homochiralita

Obsah

1. Úvod – význam chirálních analýz
2. Historie analýz aminokyselin
3. Význam chirálních analýz aminokyselin
 - 3.1. D-Aminokyseliny v nižších organismech, potravinách, vodě, půdě, sedimentech a vzduchu
 - 3.2. D-Aminokyseliny ve vyšších organismech
 - 3.3. D-Aminokyseliny ve vesmíru
4. Závěr

1. Úvod – význam chirálních analýz

Tento přehled se zabývá historií a významem chirálních analýz, zejména aminokyselin, v biologických materiálech, potravinách a životním prostředí včetně vesmíru od 30. let 20. století.

První, komu se podařilo oddělit dva enantiomery z racemické směsi, byl Louis Pasteur v roce 1848 (cit.¹). V biologických systémech je už nějakou dobu znám jev asymetrie. Různé druhy měkkýšů vytvářejí zrcadlově odlišné tvary schránek. Dokonce i lidské tělo s dvěma nohama, rukama, ušima a očima může být rozděleno na dvě části – na dva neztotožnitelné zrcadlové obrazy. Většina životních procesů, například enzymatické reakce a metabolické procesy, je vysoce enantioselektivních^{2,3}. Chiralita je neoddelitelnou vlastností základních stavebních jednotek života, aminokyselin, sacharidů a jejich oligomerů a polymerů³. Po objevu schopnosti slabých interakcí rozli-

šovat v párech enantiomerů⁴ byly otevřeny další možnosti studia kvantové fyziky a pozměněny klasické chemické představy. Díky slabým interakcím mají D- a L-aminokyseliny nepatrně odlišnou energii (v podstatě tedy nejsou dokonalé zrcadlové obrazy – pravým enantiomerem L-aminokyseliny je D-aminokyselina tvořená z antihmoty). Byl navržen způsob výpočtu tohoto rozdílu energie pro mnoho důležitých biomolekul. Tyto výpočty potvrdily, že L-aminokyseliny jsou stabilnější, než D-aminokyseliny, což může být příčinou homochiralit⁵.

Po zjištění tragických dopadů rozdílných účinků některých enantiomerů léčiv ((*R*)-thalidomid je sedativum, (*S*)-thalidomid je teratogen) se enormně rozšířil zájem o studium farmakodynamických a farmakokinetických vlastností enantiomerů biologicky významných látek (stereoisomery léků v biologických systémech se liší biodostupností, metabolismem, vylučováním aj.)³. Při léčbě chorob se zpravidla přednostně používají čisté enantiomery⁶, neboť při užití racemické směsi, v níž je pouze jeden enantiomer aktivní, dochází ke konzumaci poloviny nežádoucí hmoty.

Enantiomery se mohou od sebe lišit i organoleptickými vlastnostmi – chutí (L-fenylalanin chutná sladce, D-fenylalanin hořce), těkavé látky vůně ((*R*)-limonen má pomerančovou, (*S*)-limonen citrónovou vůni)⁷, ale i fyzikálními vlastnostmi – byla nalezena překvapivá odlišnost v rozpustnosti D- a L-tyrosinu a tím i různá rychlost krystalizace⁸.

Analýza chirálních látek má velký význam také v potravinářství, protože mnoho složek potravy je chirálních; některé jsou přítomny jako čisté enantiomery, jiné jsou přítomny ve specifickém enantiomerním poměru. Enantiomerní poměr některých látek, jako jsou např. aminokyseliny, může být ovlivněn působením tepla, extrémního pH apod. (tj. podmínek vhodných pro racemizaci aminokyselin), aktivitou mikroorganismů (např. fermentací) anebo stárnutím. Zvýšené množství D-aminokyselin v potravinách snižuje jejich biologickou hodnotu (organismus je nedokáže využít jako L-aminokyseliny), je vhodným parametrem k posouzení kvality potravin, protože může indikovat kvalitu technologického procesu, nežádoucí příměsi, dlouhé skladování apod.^{9,10}. Na základě analýz enantiomerů aminokyselin lze rozlišit i druhy kávy¹¹.

Specifické funkce D-aminokyselin se samozřejmě netýkají pouze D-enantiomerů dvaceti esenciálních aminokyselin, ale i všech ostatních D-enantiomerů aminokyselin vyskytujících se v živých organismech (dosud bylo izolováno několik set)¹². Nejlépe prozkoumány jsou zatím právě D-enantiomery esenciálních aminokyselin, ačkoliv ostatní D-aminokyseliny pravděpodobně budou neméně významné.

2. Historie analýz aminokyselin

Základní úloha proteinů (*protos*, řecky první) a jejich stavebních bloků aminokyselin v biologii vyvolala zájem o chemii aminokyselin a proteinů. Aminokyseliny jsou stanovovány v nejrůznějších materiálech – od meteoritů a lunárních vzorků, přes nejrůznější biologické tekutiny až k nově syntetizovaným peptidům a proteinům.

Dlouho panovala představa, že aminokyseliny se v živých organismech vyskytují jen ve svých L-formách. Živé systémy byly považovány za homochirální¹³, D-aminokyseliny byly považovány za v přírodě se nevyskytující. Avšak už v přehledu z roku 1969 (cit.¹⁴) John J. Corrigan shrnuje práce zabývající se výskytem D-aminokyselin v živých organismech (žraločí játra – D-ornithin, létací svaly hmyzu – D-glutamová kyselina, hmyzí krev – D-serin) už od 30. let 20. století! Tyto výsledky však byly dosaženy ještě před nástupem chromatografie a dalších moderních separačních technik, je tedy nutno zvažovat jejich zkresení vlivem racemizace.

První D-aminokyselinou nalezenou ve zvířecí tkáni za méně zpochybnitelných okolností byl D-alanin nalezený Auclairem a Pattonem v roce 1950 v hemolymfě hmyzu *Oncopeltus fasciatus* (dvourozměrná tenkovrstvá chromatografie kyseliny pyrohroznové získané z matrice působením oxidas D-aminokyselin)¹⁵. V 60. letech 19. století byly nalezeny D-aminokyseliny v peptidoglykanu buněčných stěn mnoha bakterií¹⁶. V krvi savců byla D-aminokyselina (D-alanin) nalezena poprvé v roce 1965 (cit.¹⁷) (obdobnou enzymatickou metodou jako v lit.¹⁵). V posledních šedesáti letech jsou aminokyseliny stanovovány hlavně chromatografickými metodami. Zabývali se jimi i nositelé Nobelovy ceny – J. P. Martin a R. L. M. Synge (1941, rozdělovací chromatografie *N*-acylaminokyselin). V roce 1952 popsali nositelé Nobelovy ceny A. T. James a A. J. P. Martin základy teorie plynové chromatografie, což vedlo v dalších desetiletích k ohromnému rozvoji této metody včetně aplikací v chirální analýze aminokyselin¹⁸. Intenzivní výzkum od konce 80. let dokládá řada přehledů zaměřených na chirální separace aminokyselin různými separačními technikami (GC, HPLC, TLC, kapilární elektroforéza, enzymatické metody)^{19–23}.

3. Význam chirálních analýz aminokyselin

D-Aminokyseliny se vyskytují ve všech třech hlavních větvích vývoje života (archea, bakterie, eukaryota). Existuje stále více důkazů, že D-aminokyseliny plní v živých organismech specifické role, které nedokáží pokrýt L-aminokyseliny²⁴.

3.1. D-Aminokyseliny v nižších organismech, potravinách, vodě, půdě, sedimentech a vzduchu

Častější výskyt D-aminokyselin v nižších organis-

Tabulka I
D-Aminokyseliny v potravinách

D-Amino-kyseliny	Typ	Matrice	Lit.
Různé	volné	želatinový hydrolyzát	29
		sojová omáčka, sýry, kysané zelí, kvasnice, med	30
		mléčné výrobky	31,32
		ocet, nepražená kávová zrna	32
		mateří kašička	33
		ovocné a zeleninové šťávy	29–31, 35, 36
		pivo, víno	29–32,37
D-Alanin	protein	sojové produkty	38
	volná	houba <i>Lentinus edodes</i> (Shiitake)	37

Tabulka II
Volné D-aminokyseliny v potravinách jako markery

Matrice	Význam	Lit.
Potraviný	mikrobiální kontaminace	33,35,36,39
Potraviný a potravinové doplňky	kvalita produktu	35,39,40
Mléko krav	mikrobiální kontaminace	31,32,41
Mléko krav	mastitida	42
Káva <i>Coffea arabica</i> , <i>C. robusta</i>	rozlišení druhů kávy	11

mech je dán evolučně menší specifitou jejich enzymů (multienzymatických systémů)²⁵. Významná část peptidů je syntetizována neribosomální cestou v cytoplazmě, zatímco u vyšších organismů jsou peptidy a bílkoviny převážně ribosomálního původu²⁶.

D-Aminokyseliny jsou součástí peptidoglykanu buněčných stěn mnoha bakterií (D-Asp, D-Ala, D-Glu)^{16,27} a mohou se z nich uvolňovat do okolí²⁸. Díky tomu, a také působením bakteriálních enzymů racemas (epimeras) způsobujících přeměnu L-aminokyselin na D-aminokyseliny, jsou volné D-aminokyseliny nalézány zejména ve fermentovaných potravinách^{11,29–38} (Tabulka I). Přítomnost D-aminokyselin může sloužit jako marker mikrobiálního znečištění^{35,36,39} nebo přídavku syntetických racemických aminokyselin do přírodních produktů^{35,40} (Tabulka II). D-Aminokyseliny bakteriálního původu jsou přítomny i v zažívacím traktu krav a v kravském mléce^{31,32,41}, kde jejich zvýšené množství může být způsobeno mastitidou (zánětem veme-⁴²ne).

D-Aminokyseliny mohou ovšem vznikat v potravinách v kyselém prostředí z L-aminokyselin působením glukosy, fruktosy nebo sacharosy⁴³, tedy nejen působením enzymů mikroorganismů.

D-Serin a D-asparagová kyselina byly nalezeny i v izolovaných mitochondriích krysích jater⁴⁴ (mitochondrie jsou evolučně bakteriálního původu).

Aminokyseliny se dostávají do přírodních vod z mnoha zdrojů⁴⁵ – z rostlinné a půdní organické hmoty, bakterií, sinic, řas a vodních rostlin, ze sedimentů (převážně jejich L-formy), nebo jako odpadní produkty některých technologií (umělá sladidla, potraviny, čisticí prostředky, syntetická hnojiva aj.). Vysoký poměr D/L u některých aminokyselin (lysin, kyselina asparagová a glutamová) může být důležitým ukazatelem antropogenního znečištění vod. V mořské vodě byl studován obsah aminokyselin rozpuštěných ve vodě a obsažených v nerozpuštěných částicích. U vzorků rozpuštěných aminokyselin bylo nalezeno nejvyšší relativní zastoupení D-forem u alaninu, kyseliny asparagové, serinu a glutaminu. V nerozpuštěných částicích měly nejvyšší relativní zastoupení D-asparagová kyselina, D-arginin, D-alanin a D-glutamová kyselina⁴⁶. Výskyt D-asparagové kyseliny, D-alaninu a D-glutamové kyseliny v mořské vodě je vysvětlitelný tím, že tyto aminokyseliny jsou hlavními složkami peptidoglykanu bakterií⁴⁶. Z vysokého podílu D- vůči L-aminokyselinám bylo zjištěno, že značná část rozpuštěného organického dusíku v mořích je bakteriálního původu⁴⁷ (Tabulka III).

Ze stupně převážně časově závislé racemizace L-aminokyselin proteinů (liší se pro jednotlivé aminokyseliny) uchovaných ve zvápenatělých fosiliích lze určit stáří vzorku^{46,48–51} (Tabulka III). Rychlost racemizace je závislá nejen na čase, ale i na teplotě, a proto je nutné mít informace o teplotní historii fosilií^{49,51}. Nejdůležitější diastereoizomerní pár pro stanovení stáří geologických vzorků je L-isoleucin/D-alloisoleucin⁴⁶. Datování znesnadňuje častá přítomnost D-aminokyselin vzniklých činností mikroorganismů⁵². Byl studován poměr volných D/L aminokyselin v různých hloubkách rašelinišť z hlediska racemizace, degradace rostlinami a mikroorganismy a fyzikálně-chemických podmínek rašeliniště²⁹.

Tabulka III
D-Aminokyseliny v životním prostředí

Typ	Matrice	Význam	Lit.
Volné	voda	antropogenní znečištění	45
Peptidoglykany	mořská voda	výskyt mikrobiálních biopolymerů	46,47
Volné	rašeliniště		28
Protein	prach ze vzduchu		53
	fosilie v sedimentech	datování	46,48–52

Velmi zajímavá práce⁵³ popisuje přítomnost D- i L-aminokyselin v proteinech mikroskopického prachu a aerosolu v ovzduší. Při provádění stopové analýzy aminokyselin mohou aminokyseliny přítomné v ovzduší laboratoře kontaminovat vzorky, přičemž kontaminace se zvyšuje s dobou expozice.

3.2. D-Aminokyseliny ve vyšších organismech

D-Aminokyseliny byly nalezeny v různých vyšších organismech vázané v peptidech a v proteinech i ve formě volných aminokyselin (Tabulka IV).

V 70. letech 20. století se objevily v literatuře domněnky, že poměr D/L-asparagové kyseliny v proteinech lze užít k odhadu věku déležijících teplokrevných živočichů (v archeologii, geochemii, soudním lékařství apod.). Obsah D-asparagové kyseliny v metabolicky stabilních proteinech (v zubní sklovině a dentinu) se zvyšuje během lidského života ročně o 0,1 % (cit.⁵⁴) jako výsledek *in situ* racemizace. V roce 1983 byla potvrzena kumulace D-asparagové kyseliny v bílé mozkové hmotě u lidí vlivem přibývajících věku⁵⁵. Racemizace L-aminokyselin proteinů oční čočky může být jednou z příčin vzniku šedého zákalu⁵⁶ (rozbití krystalické terciární struktury proteinů vede ke změnám fyziologických charakteristik očních čoček).

D-Aminokyseliny v peptidech byly nalezeny u obratlovců i bezobratlých. První peptid obsahující D-aminokyselinu nalezený u obratlovců je dermorfin izolovaný z kůže žáby (*Phyllomedusa sauvagei* z Latinské Ameriky, 1981)⁵⁷. Jde o opioidní peptid se sekvencí Tyr-D-Ala-Phe-Gly-Tyr-Pro-Ser-NH₂. Jeho analgetická aktivita je asi 1000x vyšší než u morfinu⁵⁸. Při náhradě L-Ala za D-Ala peptid tuto aktivitu ztrácí. Později byly izolovány ze stejné matrice další dva heptapeptidy obsahující D-Ala (deltorfin I a deltorfin II) s obdobnými účinky⁵⁹. U bezobratlých byly nalezeny dva peptidy v gangliích afrického hlemýžďe *Achatina fulica* – achatin (Gly-D-Phe-Ala-Asp)⁶⁰ ovlivňující funkci srdečního svalu a fullicin (Phe-D-Asn-Glu-Phe-Val-NH₂)⁶¹ stimulující kontrakce svalu odtahovače penisu. Další peptid složený z 48 aminokyselin obsahující v poloze 46 D-Ser, nalezený v jedu pavouka *Agelenopsis aperta* (ω-agatoxin)⁶², funguje jako blokátor kalciového kanálu. Peptid θ-defensin složený výlučně z D-aminokyselin má schopnost chránit lidské buňky před virem HIV-1 (cit.⁶³). Defensiny jsou malé peptidy s antimikrobiálními a antibakteriálními účinky. V tělech savců byly nalezeny tři subtypy – α, β, θ (cit.⁶³).

Volné D-aminokyseliny byly stanovovány ve vyšších rostlinách, informace jsou shrnuty v několika přehledných člancích^{64,65} a knize⁶⁶. Bylo potvrzeno, že D-aminokyseliny se vyskytují v nahosemenných rostlinách, stejně jako v hlavních čeledích krytosemenných jedno- i dvouděložných rostlin¹⁹. Volné D-aminokyseliny se v rostlinách vyskytují v množství 0,2–8 % relativně k odpovídajícím L-aminokyselinám (D-asparagová kyselina, D-asparagin, D-glutamová kyselina, D-glutamin, D-serin a D-alanin se

Tabulka IV
D-Aminokyseliny ve vyšších organismech

D-Aminokyseliny	Typ	Matrice	Důvod studia	Lit.
Asparagová kyselina	protein	lidské zuby, bílá mozková hmota	stárnutí	54,55
Lysin, glutamová kyselina	peptid	oční čočka potkanů	šedý zákal	56
Alanin		kůže žabky <i>Phyllomedusa sauvagei</i>	analgetická (opioidní) aktivita aktivita	57-59
Fenylalanin, asparagin	volná	hlemýžď <i>Achatina fulica</i>	neuropeptid	60,61
Serin		pavouk <i>Agelenopsis aperta</i>	blokátor kalciového kanálu	62
Asparagová kyselina	volná	savci	neurotransmitter, vývoj	67,68
<i>N</i> -Methyl-D-asparagová kyselina		škeble <i>Scapharca broughtonii</i> , <i>S. subcrenata</i>	neuroexcitans	69,70
Asparagová kyselina, <i>N</i> -methyl-D-asparagová kyselina	volná	sumka <i>Ciona intestinalis</i>	vliv na sekreci testosteronu a progesteronu	71
Asparagová kyselina, serin		lidský mozek	vývoj	73
Asparagová kyselina	volná	měkkýši, korýši, pláštěnci, ryby, obojživelníci, ptáci, hlodavci	vývoj	72,74,77
Asparagová kyselina		endokrinní žlázy potkanů	vliv na sekreci testosteronu, oxytocinu, prolaktinu, melatoninu	78-80,82
Asparagová kyselina, <i>N</i> -methyl-D-asparagová kyselina	volná	nervový systém a endokrinní žlázy potkanů	vliv na produkci hormonů	81
Asparagová kyselina		lidská cerebrospinální tekutina	degradace mozkových proteinů	99
Glutamová kyselina	volná	hmyz, korýši, ryby, ptáci	vývoj	74
Serin, alanin		hmyz	vývoj	14,24,84
Serin	volná	lidský přední mozek	neuromodulátor	83
Alanin		krev hmyzu	–	15
Alanin	volná	hlodavci	důsledek činnosti endogenní mikroflory, vývoj	17,94
Alanin		mořští korýši	osmotický regulátor	93
Alanin	volná	lidská moč	činnost intestinálních bakterií	95

vyskytují ve většině rostlin, D-prolin, D-valin, D-leucin a D-lysin jen v některých). D-Aminokyseliny v rostlinách vznikají působením racemas z L-aminokyselin, působením aminotransferas vedoucím k přesunu aminoskupin z různých D-aminokyselin na pyruvát nebo 2-ketoglutarát za vzniku D-alaninu a D-glutaminu, a dále enzymatickou *de novo* syntézou, kdy kromě volných D-aminokyselin vznikají i jejich konjugáty (D-Ala-Gly, D-Ala-D-Ala aj.). Existují i další možné cesty vzniku D-aminokyselin v rostlinách – uvolňování z konjugátů, neenzymatický vznik z L-aminokyselin a reaktivních karbonylových sloučenin, vznik z exogenních zdrojů (ze symbiotických bakterií nebo mykorrhizních hub)¹⁹.

Už v roce 1976 Davies a Johnston uvažovali, že volná D-asparagová kyselina může fungovat jako přirozený neurotransmitter u savců⁶⁷. Po překvapujícím nalezení zvýše-

ného množství volné D-asparagové kyseliny v mozku a dalších tkáních hlodavců a v lidské krvi u mladších jedinců⁶⁸ je stále častěji studován původ, metabolismus a úloha D-aminokyselin v tělech živých organismů. Ve tkáních škeblí *Scapharca broughtonii* a *S. subcrenata* byla nalezena kyselina *N*-methyl-D-asparagová⁶⁹, známá již dříve jako neuroexcitační látka⁷⁰. Kyseliny D-asparagová a *N*-methylassparagová, nalezené v nervovém komplexu a gonádách mořského živočicha sumky *Ciona intestinalis*, ovlivňují vylučování testosteronu a progesteronu⁷¹. Kyselina D-asparagová se zřejmě účastní morfologického a funkčního vývoje orgánů savců^{68,72-74}. Obsah kyseliny D-asparagové je vyšší v ranných stádiích plodů krys a kuřat (v mozku a sítnici), později se snižuje⁷². Kyselina D-asparagová a kyselina D-glutamová byly nalezeny v různých tkáních nižších obratlovců (ptáci, obojživelníci,

ryby)⁷⁴, kde se zřejmě podílejí na vývoji orgánů a hormonální regulaci v endokrinních žlázách podobně jako u savců. V kůře přední části lidského mozku bylo ve čtrnáctém týdnu těhotenství 60 % z celkového množství asparagové kyseliny v D-formě, ale její množství rychle klesalo na stopová množství po narození⁷³. Ovšem v mozkových šišinkách se obsah D-asparagové kyseliny po narození zvyšuje⁷⁵, její množství v mozku je vyšší v noci než ve dne (podobně jako u melatoninu⁷⁶) a snižuje se s věkem⁷⁷. Bylo zjištěno, že volná D-asparagová kyselina u savců ovlivňuje sekreci hormonů testosteronu⁷⁸, oxytocinu⁷⁹, prolaktinu⁸⁰, luteinizačního a růstového hormonu⁸¹ a melatoninu⁸². Protože se její obsah v různých tkáních, jako jsou varlata, sítnice, šišinka mozková a nadledvinky zvyšuje během morfologického a funkčního dozrávání, je zvažován vliv této aminokyseliny na ontogenezi a diferenciaci⁸³.

Volný D-serin byl nalezen ve hmyzu^{14,28,84}, vyskytuje se hlavně v předním mozku v průběhu celého života savců⁷³, funguje jako neuromodulátor a účastní se mnoha fyziologických a patofyziologických procesů, jako je učení, vnímání bolesti, schizofrenie, epilepsie⁸³. D-Serin je proto předmětem zájmu jako možný lék proti schizofrenii⁸⁵. Bylo prokázáno, že D-serin vzniká v mozcích krys přímo racemizací L-serinu⁸⁶.

D-Aminokyseliny tkání savců vznikají biosyntézou (D-serin⁸⁷, D-asparagová kyselina^{87–89}, D-alanin⁸⁷) nebo se do nich dostávají z potravy (D-alanin⁹⁰, D-prolin⁹¹, D-leucin⁹¹) a bakterií zažívacího traktu (D-alanin)⁹².

D-Alanin byl první aminokyselinou nalezenou ve zvířecí tkáni (hemolymfa hmyzu *Oncopeltus fasciatus*)¹⁵ a také první D-aminokyselinou nalezenou v krvi savců (1965) v důsledku činnosti endogenní mikroflory¹⁷. Volný D-alanin funguje jako osmotický regulátor u mořských bezobratlých korýšů⁹³. Byla sledována jeho distribuce v centrální nervové soustavě a dalších tkáních potkanů. Z 22 zkoumaných tkání byl pozorován nejvyšší obsah D-alaninu v přední hypofýze, druhý nejvyšší v pankreatu. Obsah D-alaninu v podvěsku mozkovém byl nejvyšší ve věku 6 týdnů, a pak se s věkem velmi rychle snižoval a jeho množství bylo signifikantně vyšší ve dne než v noci⁹⁴.

V posledních letech je intenzivně studována diagnostická hodnota D-aminokyselin. Změnami v zastoupení D-aminokyselin (volných i vázaných v proteinech) je možno diagnostikovat některé nemoci. V moči pacientů s onemocněním syndromu krátkého střeva bylo nalezeno zvýšené množství D-alaninu, zřejmě intestinálního původu⁹⁵. D-Lysin byl zjištěn u pacientů s myelomem (rakovinou krve) a podstupujících dialýzu⁹⁶. Množství D-alaninu volného i vázaného v proteinech a volného D-serinu v mozcích a cerebrospinální tekutině se liší u zdravých lidí a pacientů s Alzheimerovou chorobou^{97–99}. D-Aminokyseliny v cerebrospinální tekutině mohou vznikat degradací mozkových bílkovin⁹⁸. Další výzkum vztahu mezi obsahem D-aminokyselin a Alzheimerovou chorobou může vést k pokrokům při léčení této devastující choroby⁹⁷. Změny v obsahu D-aminokyselin v tkáních nastávají při onemocněních ledvin^{99–101}. Obsah D-aminokyselin v plaz-

mě starých lidí je signifikantně vyšší než u mladších lidí^{53,54,102} a pozitivně koreluje s markery ledvinových onemocnění, jako je např. kreatinin^{101,102}, a dalšími markery, jako např. mikroglobulin¹⁰².

Problematické D-aminokyselin v živých organismech je věnována řada přehledných článků. Analytickou chemií a biochemií D-aminokyselin v tkáních a tělních tekutinách savců se zabývá přehled¹⁰³, výskyt a význam D-aminokyselin ve vyšších organismech shrnuje práce¹⁰⁴. D-Aminokyseliny byly nalezeny ve všech hlavních rodech savců¹⁰⁵.

3.3. D-Aminokyseliny ve vesmíru

Stanovení chirálního zastoupení aminokyselin ve vzorcích z vesmíru je velmi důležité pro poznání vývoje života. Klíčovým problémem původu života je vznik homochiralit (tj. převahy jednoho ze dvou možných enantiomerů chirálních molekul) pozemských organismů. Byly navrženy dvě teorie – biotická (evoluce vybrala z původně racemických směsí organických látek stabilnější konfiguraci) a abiotická (asymetrie předcházela vzniku života).

Shrnutí mnoha prací snažících se podpořit biotickou teorii, spolu s výsledky geosimulačních experimentů (ze tří aminokyselin alaninu, asparagové kyseliny a glycinu vzniklo 34 di-, tri- a tetrapeptidů, z toho 70 % vykazovalo diastereoisomerní přebytek mezi 4,2–56,6 %), lze nalézt v práci¹⁰⁶. Prebiotickou chemií a zkoumáním možných cest k homochiralitě se zabývá řada vědeckých týmů, některé podporují teorii biotickou^{8,106–109}, jiné ji vyvracejí¹¹⁰.

Abiotická teorie uvažuje o vnesení chirálních látek na Zemi z kosmu (extraterestriální)¹¹¹. K podpoře této teorie pomohlo i zkoumání enantiomerních poměrů v meteoritických vzorcích^{112–104}. Byly nalezeny přebytky L-enantiomerů aminokyselin, které se v biosféře vyskytují jen velmi omezeně nebo vůbec ne. Protože zkoumaný meteorit (pojmenovaný Murchison) vznikl před 4,5 miliardami let, výsledky nasvědčují asymetrickému vlivu na chemický vývoj před vznikem života. Dosud v něm bylo identifikováno přes 70 aminokyselin, včetně osmi biogenních. Evropská kosmická agentura (ESA) plánuje pro podporu extraterestriální teorie vzniku homochiralit analýzy materiálu komet *in situ* – projekt COSAC (cometary sampling and composition). Byl popsán způsob, jakým bude sledováno chirální složení aminokyselin na kometě 46P/Wirtanen v roce 2012 (cit.^{115,116}), práce¹¹⁶ zároveň shrnuje, jak byla dosud využívána technika GC a GC/MS při výzkumu vesmíru. Pro měření přímo v jádru komet musely být vyvinuty a speciálně testovány kolony různého typu včetně kolon s chirálními stacionárními fázemi Chirasil-Dex a Chirasil-L-Val (enantiomery derivátů aminokyselin jsou separovány po jednostupňové derivatizaci dimethylformamid-dimethylacetalem) odolávající vibracím, kosmickému záření, vakuu a velkým rozdílům teplot¹¹⁷. Stejně tak jsou vyvíjeny vhodné analytické metody pro stanovení chirálních aminokyselin při výzkumu Marsu *in situ*.

V přehledu¹¹⁸ je diskutováno několik hypotéz týkajících se homochiralit a jejího spojení s procesy v sub-

atomárním měřítku ve vztahu k procesům pomáhajícím definovat strukturu vesmíru.

4. Závěr

Distribuce, množství a úloha D-aminokyselin v živých organismech i mimo ně je velmi zajímavá oblast zkoumání, velmi dynamicky se rozvíjející. Volné D-aminokyseliny jsou zřejmě jedním z faktorů řídících tvorbu a diferenciaci buněk nebo tkání. D-Aminokyseliny v tkáních a biologických tekutinách mohou být využity jako marker stárnutí organismů nebo mohou mít diagnostickou hodnotu. Stanovování chirálního zastoupení aminokyselin ve vzorcích z vesmíru může pomoci při odhalování původu života na Zemi.

Seznam zkratk

Kódy aminokyselin v peptidech a proteinech:

Asp	asparagová kyselina
Asn	asparagin
Glu	glutamová kyselina
Gly	glycin
Phe	phenylalanin
Pro	prolin
Ser	serin
Tyr	tyrosin
Val	valin

LITERATURA

- Pasteur L.: C. R. Acad. Sci. 26, 535 (1848).
- Kallenborn R., Hühnerfuss H., v knize: *Chiral Environmental Pollutants – Trace Analysis and Ecotoxicology*, kap. 1, str. 2. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 2001.
- Maier N. M., Franco P., Lindner W.: J. Chromatogr., A 906, 3 (2001).
- Lee T. D., Yang C. N.: Phys. Rev. 104, 254 (1956).
- MacDermott A. J.: Origins Life Evol. Biosphere 25, 191 (1995).
- Stinson S. C.: Chem. Eng. News 77, 101 (1999).
- Jonas J.: Chem. Listy 90, 410 (1996).
- Shinitzky M., Muselman F., Barda Y., Haimovitz R., Chen E., Dealer D. W.: Origins Life Evol. Biosphere 32, 285 (2002).
- Marchelli R., Dossena A., Palla G.: Trends Food Sci. Technol. 7, 113 (1996).
- Pawlowska M., Armstrong D. W.: Chirality 6, 270 (1994).
- Casal S., Alves A. R., Mendes E., Oliveira M. B. P., Ferreira M. A.: J. Agric. Food Chem. 51, 6495 (2003).
- Barrett G.C. (ed.), v knize: *Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids*, kap. 4, str. 55. Chapman and Hall, London 1985.
- Janoschek R. (ed.), v knize: *Chirality. From Weak Bosons to alfa-Helix*, kap. 2, str. 18. Springer-Verlag, Berlin 1991.
- Corrigan J. J.: Science 164, 142 (1969).
- Auclair J., Patton R.: Rev. Can. Biol. 9, 3 (1950).
- Perkins H.R.: Bacteriol. Rev. 27, 18 (1963).
- Hoepflich P. D.: J. Biol. Chem. 240, 1654 (1965).
- Zumwalt R. W., Kuo K. C. T., Gehrke C. W. (ed.), v knize: *Amino Acid Analysis by Gas Chromatography*, sv. I, předmluva. CRC Press, Boca Raton 1987.
- Imai K., Fukushima T., Santa T., Homma H., Hamase K., Sakai K., Kato M.: Biomed. Chromatogr. 10, 303 (1996).
- Imai K., Kato M., Huang Y., Ichihara H., Fukushima T., Santa T., Homma H.: Yakugaku Zasshi-J. Pharm. Soc. Jpn. 117, 637 (1997).
- Bojarski J.: Chem. Anal. (Warsaw) 42, 139 (1997).
- Ward T. J.: Anal. Chem. 72, 4521 (2000).
- Ward T. J.: Anal. Chem. 74, 2863 (2002).
- Brückner H., Westhauser T.: Amino Acids 24, 43 (2003).
- Marchelli R., Dossena A., Palla G.: Trends Food Sci. Technol. 7, 113 (1996).
- Kleikauf H., Döhren H.: Prog. Drug Res. 48, 27 (1997).
- Kleikauf H., Döhren H.: Biotechnology 7, 277 (1997).
- Brückner H., Becker D., Lüpke M.: Chirality 5, 385 (1993).
- Kunnas A. V., Jauhiainen T. P.: J. Chromatogr. 628, 269 (1993).
- Brückner H., Wittner R., Godel H.: Chromatographia 32, 383 (1991).
- Brückner H., Langer M., Lüpke M., Westhauser T., Godel H.: J. Chromatogr., A 697, 229 (1995).
- Jin D. R., Miyahara T., Oe T., Toyooka T.: Anal. Biochem. 269, 124 (1999).
- Casal S., Oliveira M. B., Ferreira M. A.: J. Chromatogr., A 866, 221 (2000).
- Boselli E., Caboni M. F., Sabatini A. G., Marazzan G. L., Lercker G.: Apidologie 34, 129 (2003).
- Watanabe A., Yamaguchi S., Urabe K., Asada Y.: J. Mol. Catal., B: Enzymatic 23, 379 (2003).
- Brückner H., Lüpke M.: Chromatographia 31, 123 (1991).
- Brückner H., Westhauser T.: Chromatographia 39, 419 (1994).
- Kato M., Fukushima T., Santa T., Homma H., Imai K.: Biomed. Chromatogr. 9, 193 (1995).
- Stenberg M., Marko-Varga G., Oste R.: Food Chem. 79, 507 (2002).
- del Mar Caja López M., Blanch G. P., Herraiz M.: Anal. Chem. 76, 736 (2004).
- Csapó J., Schmidt J., Csapó-Kiss Z., Hollo G., Hollo I., Wagner L., Cenkvari E., Varga-Visi E., Pohn G., Andrassy-Baka G.: Acta Aliment. 30, 37 (2001).
- Csapó J., Csapó-Kiss Z., Stefler J., Martin T. G.,

- Neméthy S.: *J. Dairy Sci.* 78, 2375 (1995).
43. Brückner H., Justus J., Kirschbaum J.: *Amino Acids* 21, 429 (2001).
 44. Nagata Y., Fukuda A., Sakai M., Teruhito I., Kawaguchi-Nagata K.: *J. Mol. Catal., B: Enzymatic* 12, 109 (2001).
 45. Abe I., Nakamura K., Toyonaga T., Kobara Y., Wassa T.: *Anal. Sci.* 9, 775 (1993).
 46. Fitznar H. P., Lobbes J. M., Kattner G.: *J. Chromatogr., A* 832, 123 (1999).
 47. McCarthy M. D., Hedges J. I., Benner R.: *Science* 281, 231 (1998).
 48. Meyer V.: *ACS Symp. Ser.* 471, 217 (1991).
 49. Abe I., Yanagi H., Nakahara T.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 20, 451 (1997).
 50. Pollock G. E., Cheng C. N., Cronin S. E.: *Anal. Chem.* 49, 2 (1977).
 51. Schwarcz H. P.: *Acc. Chem. Res.* 35, 637 (2002).
 52. Julg A., Lafont R., Perinet G.: *Q. Sci. Rev.* 6, 25 (1987).
 53. Armstrong D. W., Kullman J. P., Chen X. H., Rowe M.: *Chirality* 13, 153 (2001).
 54. Helfman P. M., Bada J. L.: *Nature* 262, 279 (1976).
 55. Man E. H., Sandhouse M. E., Burg J., Fisher G. H.: *Science* 220, 1407 (1983).
 56. Jung W. T., Rho S. H., Park W. C.: *Ophthalmic Res.* 28, 26 (1996).
 57. Montecucchi P. C., de Castiglione R., Piani S., Gozzini L., Erspamer V.: *Int. J. Pept. Protein Res.* 17275 (1981).
 58. Broccardo M., Erspamer V., Falconieri-Erspamer G., Improta G., Linari G., Melchiori P., Montecucchi P. C.: *Br. J. Pharmacol.* 73, 625 (1981).
 59. Mor A., Delfour A., Sagan S., Amiche M., Pradelles P., Rossier J., Nicolas P.: *FEBS Lett.* 255, 269 (1989).
 60. Kamatani Y., Minakata H., Kenny P. T., Iwashita T., Watanabe K., Funase K., Sun X. P., Yongsiri A., Kim K. H., Novales-Li P., Novales E. T., Kanapi C. G., Takeuchi H., Nomoto K.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 160, 1015 (1989).
 61. Ohta N., Kubota I., Takao T., Shimonishi Y., Yasuda-Kamatani Y., Minakata H., Nomoto K., Muneoka Y., Kobayashi M.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 178, 486 (1991).
 62. Kuwada M., Teramoto T., Kumagaye K. Y., Nakajima K., Watanabe T., Kawai T., Kawakami Y., Niidome T., Sawada K., Nishizawa Y., Katayama K.: *Mol. Pharmacol.* 46, 587 (1994).
 63. Owen S. M., Rudolph D., Wang W., Cole A. M., Herman M. A., Waring A. J., Lehrer R. I., Lal R. B.: *Pept. Res.* 63, 469 (2004).
 64. Gamburg K. Z., Rekoslavskaya N. I.: *Soviet Plant Physiol.* 38, 904 (1992).
 65. Friedman M.: *J. Agric. Food Chem.* 47 3457 (1999).
 66. Davies J. S., v knize: *Chemistry and Biochemistry of Amino Acids, Peptides and Proteins* (Weinstein B., ed.), sv. 4., str. 1. Marcel Dekker, New York 1977.
 67. Davies L. P., Johnston G. A. R.: *J. Neurochem.* 26, 1007 (1976).
 68. Dunlop D. S., Neidle A., McHale D., Dunlop D. M., Lajtha A.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 141, 27 (1986).
 69. Sekine M., Fukuda H., Nimura N., Furuchi T., Homma H.: *Anal. Biochem.* 310, 144 (2002).
 70. Todoroki N., Shibata K., Yamada T., Kera Y., Yamada R. H.: *J. Chromatogr., B* 728, 41 (1999).
 71. D'Aniello A., Spinelli P., De Simone A., D'Aniello S., Branno M., Aniello F., Fisher G. H., Di Fiore M. M., Rastogi R. K.: *FEBS Lett.* 552, 193 (2003).
 72. Neidle A., Dunlop D. S.: *Life Sci.* 46, 1517 (1990).
 73. Hashimoto A., Kumashiro S., Nishikawa T., Oka T., Takahashi K., Mito T., Takashima S., Doi N., Mizutani Y., Yamazaki T., Kaneko T., Ootomo E.: *J. Neurochem.* 61, 348 (1993).
 74. Kera Y., Watanabe T., Shibata K., Nagasaki H., Yamada R.: *J. Mol. Catal., B: Enzymatic* 12, 121 (2001).
 75. Hashimoto A., Oka T., Nishikawa T.: *Eur. J. Neurosci.* 7, 1657 (1995).
 76. Reiter R. J.: *Braz. J. Med. Biol. Res.* 26, 1141 (1993).
 77. Imai K., Fukushima T., Hagiwara K., Santa T.: *Biomed. Chromatogr.* 9, 106 (1995).
 78. Nagata Y., Homma H., Lee J.-A., Imai K.: *FEBS Lett.* 444, 160 (1999).
 79. Wang H., Wolosker H., Pevsner J., Snyder S. H., Selkoe D. J.: *J. Endocrinol.* 167, 247 (2000).
 80. D'Aniello G., Tolino A., D'Aniello A., Errico F., Fisher G. H., Fiore M. M. D.: *Endocrinology* 141, 3862 (2000).
 81. D'Aniello A., Fiore M. M. D., Fisher G. H., Milone A., Seleni S., D'Aniello S., Perna A. S., Ingrosso D.: *FASEB J.* 14, 699 (2000).
 82. Ishio S., Yamada H., Hayashi M., Yatsushiro S., Noumi T., Yamaguchi A., Moriyama Y.: *Neurosci. Lett.* 249, 143 (1998).
 83. Hamase K., Morikawa A., Zaitu K.: *J. Chromatogr., B* 781, 73 (2002).
 84. Lim M. S. L., Gibbons W. A.: *Biochem. Soc. Trans.* 17, 740 (1989).
 85. Tsai G., Yang P., Chung L.-C., Lange N., Coyle J. T.: *Biol. Psychiatry* 44, 1081 (1998).
 86. Dunlop D. S., Neidle A.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 235, 26 (1997).
 87. Brückner H., Schieber A.: *Biomed. Chromatogr.* 15, 257 (2001).
 88. Wolosker H., D'Aniello A., Snyder S. H.: *Neuroscience* 100, 183 (2000).
 89. Lee J.-A., Long Z., Nimura N., Iwatsubo T., Imai K., Homma H.: *Arch. Biochem. Biophys.* 385, 242 (2001).
 90. Nagata Y., Konno R., Niwa A.: *Metabolism* 43, 1153 (1994).
 91. Hamase K., Inoue T., Morikawa A., Konno R., Zaitu K.: *Anal. Biochem.* 291, 253 (2001).

92. Konno R., Oowada T., Ozaki A., Iida T., Niwa A., Yasumura Y., Mizutani T.: *Am. J. Physiol.* 265, G699 (1993).
93. Okuma E., Abe H.: *Comp. Biochem. Physiol.* 109A, 191 (1994).
94. Morikawa A., Hamase K., Zaitso K.: *Anal. Biochem.* 312, 66 (2003).
95. Ketting D., Wadman S. K., Spaapen L. J. M., Vandermeer S. B., Duran M.: *Clin. Chim. Acta* 204, 79 (1991).
96. Fukushima T., Kato M., Santa T., Imai K.: *Biomed. Chromatogr.* 9, 10 (1995).
97. D'Aniello A., Vetere A., Fisher G. H., Cusano G., Chavez M., Petrucelli L.: *Brain Res.* 592, 44 (1992).
98. Fisher G. H., Petrucelli L., Gardner C., Emory C., Frey W. H., Amaducci L., Sorbi S., Sorrentino G., Borghi M., D'Aniello A.: *Mol. Chem. Neuropathol.* 23, 115 (1994).
99. Fisher G., Lorenzo N., Abe H., Fujita E., Frey W. H., Emory C., Fiore M. M. D., D'Aniello A.: *Amino Acids* 15, 263 (1998).
100. Brückner H., Hausch M.: *J. Chromatogr., B: Biomed. Appl.* 614, 7 (1993).
101. Hashimoto K., Fukushima T., Shimizu E., Okada SI., Komatsu N., Okamura N., Koike K., Koizumi H., Kumakiri C., Imai K., Iyo M.: *Prog. Neuro-Psychopharmacol. Biol. Psychiatry* 28, 385 (2004).
102. Nagata Y., Akino T., Ohno K., Kataoka Y., Ueda T., Sakurai T., Shiroshita K., Yasuda T.: *Clin. Sci.* 73, 105 (1987).
103. Imai K., Fukushima T., Santa T., Homma H., Hamase K., Sakai K., Kato M.: *Biomed. Chromatogr.* 10, 303 (1996).
104. Fujii N.: *Origins Life Evol. Biosphere* 32, 103 (2002).
105. Brückner H., Schieber A.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 23, 576 (2000).
106. Golberg S. I., Crosby J. M., Iusem N. D., Younes U. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 109, 823 (1987).
107. Keszthelyi L.: *Origins Life Evol. Biosphere* 31, 249 (2001).
108. Viedma C.: *Origins Life Evol. Biosphere* 31, 501 (2001).
109. Hitz T. H., Luisi P. L.: *Origins Life Evol. Biosphere* 34, 575 (2004).
110. Bonner W. A., Greenberg J. M., Rubenstein E.: *Origins Life Evol. Biosphere* 29, 215 (1995).
111. Bonner W. A.: *Origins Life Evol. Biosphere* 25, 175 (1995).
112. Cronin J. R., Pizzarello S.: *Science* 275, 951 (1997).
113. Bonner W. W., Greenberg J. M., Rubenstein E.: *Origins Life Evol. Biosphere* 29, 215 (1999).
114. Vandenabeele-Trambouze O., Gefard M., Bodet D., Desois M., Dobrijevic M., Grenier-Loustalot M. F., Commeyras A.: *Chirality* 14, 519 (2002).
115. Thiemann W. H. P., Meierhenrich U. J.: *Origins Life Evol. Biosphere* 31, 199 (2001).
116. Sternberg R., Szopa C.: *Anal. Chem.* 17, 481A (2002).
117. Szopa C., Meierhenrich U. J., Coscia D., Janin L., Goesmann F., Sternberg R., Brun J.-F., Israel G., Cabane M., Roll R., Raulin F., Thiemann W., Vidal-Madjar C., Rosenbauer H.: *J. Chromatogr., A* 982, 303 (2002).
118. Borchers A. T., Davis P. A., Gershwin M. E.: *Exp. Biol. Med.* 229, 21 (2004).

H. Zahradníčková^{a,c}, P. Hartvich^{a,b}, and I. Holoubek^c (^a *Laboratory of Analytical Biochemistry, Institute of Entomology, Academy of Sciences of the Czech Republic, 370 05 České Budějovice*, ^b *Department of Organic and Nuclear Chemistry, Faculty of Science, Charles University, 128 43 Prague 2, Czech Republic*, ^c *Recetox, Faculty of Science, Masaryk University, 625 00 Brno, Czech Republic*): **History and Significance of Chiral Analysis of Amino Acids in Biological Matrices and Environment**

The review deals with the history and significance of chiral analysis of amino acids in physiological matrices, food and environment including the outer space since the 1930's. The review discusses the importance of D-amino acids for formation and differentiation of cells or tissues, for biological and geological dating and the origin of life on Earth and diagnostic value of D-amino acids in food control and clinical biochemistry.

STRUKTURA A VLASTNOSTI PŘÍRODNÍCH HUMINOVÝCH LÁTEK TYPU OXIHUMOLITU

LENKA VESELÁ^a, MARTIN KUBAL^b,
JOSEF KOZLER^c a PETRA INNEMANOVÁ^a

^aDivize sanačních a ekologických projektů, Středisko Praha, DEKONTA, a.s., Volutová 2523, 158 00 Praha 5, ^bÚstav chemie ochrany prostředí, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^cVýzkumný ústav anorganické chemie, Revoluční 84, 400 01 Ústí nad Labem
vesela@dekonta.cz, innemanova@dekonta.cz,
martin.kubal@vscht.cz, josef.kozler@vuanch.cz

Došlo 2.7.04, přepracováno 13.1.05, přijato 2.3.05.

Klíčová slova: huminové látky, huminové kyseliny, oxihumulit, interakce, kontaminant

Obsah

1. Úvod
2. Struktura a vlastnosti huminových látek
3. Charakteristika oxihumulitů a jejich ložiska v České republice
4. Předpokládané interakce huminových látek s kontaminanty přítomnými v životním prostředí
5. Závěr

1. Úvod

Huminové látky jsou přírodní organické sloučeniny vzniklé chemickým a biologickým rozkladem organické hmoty (zbytků rostlin, živočichů apod.) a syntetickou činností mikroorganismů. Přirozeně se vyskytují zejména v sedimentech, zeminách, rašelině, hnědém uhlí, lignitu a některých dalších materiálech¹⁻⁷. Obsah huminových látek v přírodních matricích kolísá od stopových množství (písky, jíly), přes jednotky procent (běžné zeminy) až k desítkám procent (hnědé uhlí, lignit). Mimořádně vysoký obsah – 80 % a více – potom vykazuje např. rašelina. Uvádí se, že ve svrchní vrstvě souše (asi 1,23.10¹² m²) je celkově obsaženo 1,143–1,314 Tt uhlíku ve formě huminových látek⁸. Pod jedním čtverečním metrem souše lze tedy v průměru nalézt 9,29–10,69 kg této formy uhlíku. Toto množství je nesporně značné nejenom např. pro zemědělské využití, ale nabízí také značný potenciál z hlediska uskutečnění přirozených dekontaminačních procesů⁸.

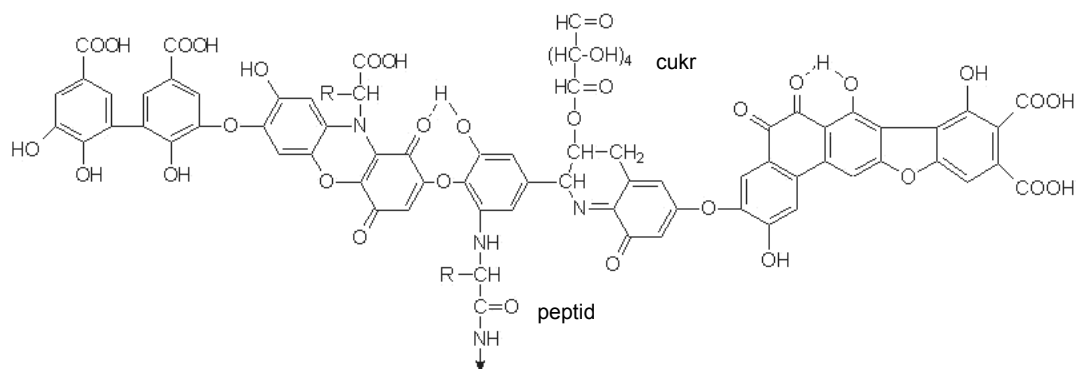
Huminové látky jsou již po řadu desetiletí předmětem

intenzivního vědeckého zájmu, který vychází zejména z jejich výhodně využitelných chemických a fyzikálních vlastností^{1-7,9-15}. V současnosti mají huminové látky poměrně rozsáhlé využití, které je možné rozdělit na následující oblasti: aplikace v zemědělství, průmyslové použití, využití v oblasti ochrany životního prostředí, farmakologické použití a využití jako palivo¹⁶. V zemědělství jsou tyto látky využívány zejména jako hnojivo v podobě humátů, příkladem průmyslového a farmakologického použití materiálů s obsahem huminových látek může být izolace huminových kyselin z hnědého uhlí, lignitu nebo rašeliny. Do současnosti byla napsána celá řada postupů použitelných pro izolaci huminových kyselin a jejich oddělení od fulvokyselin (včetně patentování specifických metodik izolace)¹⁷⁻²⁷. Využití huminových látek v oblasti ochrany životního prostředí je rovněž cílem poměrně intenzivního vědeckého výzkumu, zejména potom v posledních dvou desetiletích²⁸⁻³⁴. Atraktivita huminových látek v této oblasti použití je zejména dána skutečností, že se jedná o látky přirozeného původu s dostatečnými zásobami v přírodních matricích¹⁻⁸ a s potenciálně vhodnými vlastnostmi^{1,10-13,35,36}.

2. Struktura a vlastnosti huminových látek

Molekulová hmotnost huminových látek se pohybuje přibližně v rozmezí od 2000 do 200 000. Huminové látky jsou strukturně velmi složité a doposud ne zcela přesně popsání, přestože jsou předmětem studia více než 100 let^{6,7,9}. Znalost strukturního složení huminových látek je však nezbytná pro pochopení jejich možných fyzikálně-chemických interakcí s látkami přítomnými v životním prostředí^{28-35,38-46}. Za hlavní složky huminových látek jsou obvykle považovány huminové kyseliny, fulvokyseliny a humin.

Huminové kyseliny představují takovou frakci huminových látek, která není rozpustná v kyselých a neutrálních vodných roztocích, ale je v těchto roztocích rozpustná při vyšších hodnotách pH. Huminové kyseliny tedy mohou být získány alkalickým loužením vhodné matrice a následným okyselením výluhu. Pravděpodobně první návrhy struktury huminových kyselin byly předloženy téměř současně Stevensonem¹⁰ v roce 1972 a Harworthem¹¹ v roce 1973. V analogii s tehdy vznikající hypotetickou strukturní formulí hnědého uhlí se předpokládalo, že huminové látky obsahují primárně v základní strukturní síti zabudované polyaromatické uhlovodíky. Tato strukturní představa je dnes však už v zásadě opuštěná. V následujících dvaceti letech došlo pak k řadě zásadních objevů ve struktuře huminových kyselin, a to zejména díky pokrokům dosaženým v oblasti instrumentální analýzy. Tyto objevy postupně objasnily, že ve struktuře huminových kyselin jsou

Obr. 1. Hypotetický strukturní vzorec huminové kyseliny¹

zabudovány aromatické a hydroaromatické di-, tri- a tetra-kyseliny^{1,12,13,35,36}

Příklad možné struktury huminových kyselin je uveden na Obr. 1.

Huminové kyseliny jsou obecně považovány za komplexní aromatické makromolekuly, kde spojení mezi aromatickými skupinami zajišťují aminokyseliny, aminocukry, peptidy a alifatické sloučeniny. Hypotetická struktura huminové kyseliny uvedená na Obr. 1 obsahuje volné a vázané fenolické skupiny -OH, chinonové struktury, dusíkové a kyslíkové atomy ve funkci můstků a karboxylové skupiny umístěné na aromatických kruzích. Obsah hydroxylových skupin v karboxylových a fenolických jednotkách se pohybuje v rozmezí od 3 až do 10 meq g⁻¹ a je závislý na původu suroviny a použitém způsobu zpracování huminových látek²⁶. Huminové kyseliny tedy vykazují polyaniontový charakter a mohou vázat ionty různými mechanismy (jak chemickými, tak fyzikálními)^{13,30,35,36,47,48}. Uvedení strukturních vzorců huminových kyselin provázela řada výhrad, což ovšem při složitosti těchto látek bylo v zásadě očekávatelné^{15,49}.

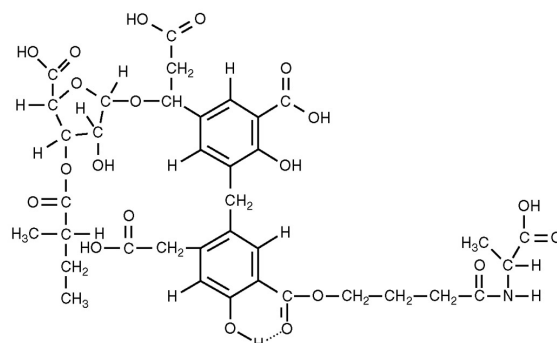
V publikovaných strukturních vzorcích huminových kyselin (kde strukturu na Obr. 1 lze chápat jako jednu z možných variant) často nebývají uváděny některé další, pro chemickou reaktivitu huminových kyselin velmi důležité strukturní formace. Jsou to např. chinoidní oxidačně-redukční struktury vykazující schopnost tvorby semichinoidních seskupení. Oxidačně-redukční aktivita huminových kyselin je známa téměř čtyři desetiletí⁵⁰, kde např. huminové kyseliny připravené z rašeliny byly hydrogenovány a pak titrovány ke stanovení oxidačně-redukčního potenciálu⁵¹, který byl nalezen mezi 0,32 a 0,36 V. Pro huminové kyseliny byl také opakovaně zjištěn pozitivní EPR signál svědčící o existenci nepárového elektronu odpovídajícího zřejmě semichinoidnímu uhlíkatému radikálu^{25,52}. Zajímavé je v této souvislosti např. pozorování přímé redukční schopnosti huminových kyselin⁵³ při redukci rtuťnatých iontů na kovovou rtuť. Podobná redukční aktivita humino-

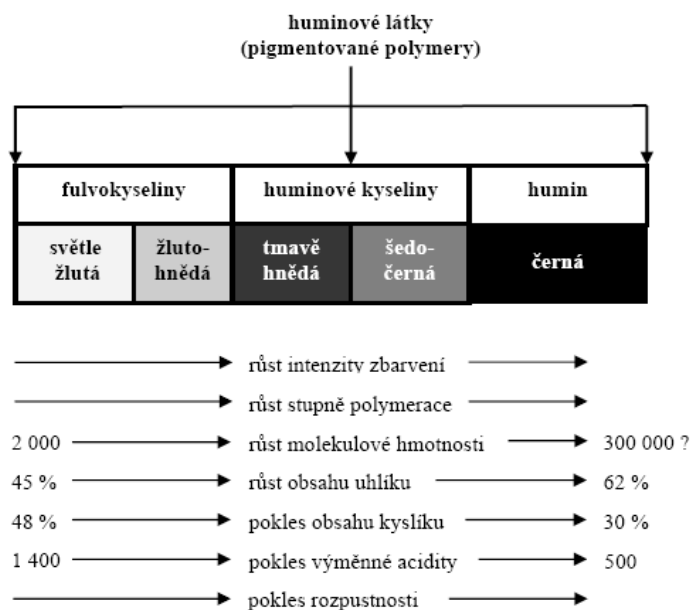
vých kyselin byla pozorována při redukci Cr⁶⁺ a Au³⁺ a některých organických barviv.

Přítomnost chinoidních struktur, přesněji řečeno přímo 2-methylnaftochinonu, byla prokázána již téměř před třemi desetiletími⁵⁴. Koncentrace chinonů v regenerované huminové kyselině získané vysokoteplnou a vysokotlakou oxidací bituminosního uhlí může být až o dva řády vyšší¹⁹. Tato konstatování jsou velmi významná, protože právě chinoidní struktury jsou dosti důležité při přímém chemickém vytváření kovalentních vazeb humusu s cizorodými látkami bez asistence enzymatické katalýzy.

Fulvokyseliny představují takovou frakci huminových látek, která je rozpustná ve vodě v zásadě v celém rozmezí pH a která zůstává v roztoku po odstranění huminových kyselin okyselením (obr. 2). Zabarvení fulvokyselin se pohybuje v rozmezí od světle žlutého do žlutohnědého. Humin představuje takovou frakci huminových látek, která se ve vodě nerozpouští ani při kyselé ani při alkalické hodnotě pH. Humin potom vykazuje černou barvu¹.

Existuje teorie, že tmavě zbarvení huminových látek je vázáno na přítomnost složek s vysokou molekulovou hmotností. Podle této teorie mohou být rozdíly mezi humi-

Obr. 2. Hypotetický strukturní vzorec fulvokyseliny⁵⁵

Obr. 3. Vlastnosti humínových látek¹

novými kyselinami a fulvokyselinami vysvětleny rozdílem v molekulové hmotnosti, počtu funkčních skupin (karboxylových, fenolických) a míře polymerace. S nárůstem molekulové hmotnosti tedy dochází ke změně obsahu uhlíku a kyslíku, kyselosti a míře polymerace, jak je ukázáno na Obr. 3. Nízkomolekulární fulvokyseliny vykazují vyšší obsah kyslíku, ale nižší obsah uhlíku nežli vysokomolekulární humínové kyseliny. Fulvokyseliny obsahují větší počet funkčních skupin kyselého charakteru, zvláště skupin $-COOH$. Celková kyselost fulvokyselin ($900-1\,400\text{ meq}\cdot 100\text{ g}^{-1}$) je podstatně vyšší nežli kyselost humínových kyselin¹ (Obr. 3).

3. Charakteristika oxihumolitů z ložisek v České republice

Oxidovaná mladá hnědá uhlí tzv. oxihumolity mohou obsahovat až 90 hm. % biochemicky vysoce aktivních humínových látek. V České republice jsou jedny z nejkvalitnějších oxihumolitů na světě³⁴, např. oxihumolity z některých lokalit v severních Čechách obsahují více než 80 % humínových kyselin a zároveň mají malý obsah bitumenu ($< 0,1\%$) a anorganických sloučenin²⁶.

Systematické mapování dostupných ložisek oxihumolitů v ČR provádí VÚAnCh Ústí nad Labem. Např. v letech 2000 až 2001 provedl porovnání vlastností oxihumolitů z ložisek na Teplicku (důl Václav u Duchova), na Mostecku (lom Vršany) a na Sokolovsku (lomy Družba, Marie, Jiří a Silvestr). Za nejkvalitnější oxihumolity z výše uvedených lokalit jsou považovány produkty z Duchova, tzv.

Bílinské oxihumolity^{26,56-59}. Tyto oxihumolity mají nízký obsah popela (4,2–17 % v sušině), vysoký obsah humínových látek (85–95 %) a rovněž poměrně vysoký obsah funkčních skupin. Pro srovnání lze uvést, že oxihumolity z oblasti Mostecka obsahují 50–60 % popela v sušině a 30–40 % loužitelných humínových látek HS_L (cit.²⁶), zatímco obsah funkčních skupin se pohybuje na úrovni bílinských oxihumolitů. Složení oxihumolitů ze Sokolova není jednotné a závisí na těžené lokalitě; nejkvalitnější je oxihumolit z bývalého lomu Silvestr. Toto ložisko však již bylo uzavřeno. Z hlediska obsahu humínových látek jsou poměrně stabilní i oxihumolity z lomů Jiří a Marie. Oxihumolity z lomu Marie mají vysoký obsah popela (51,8 % v sušině), kterému odpovídá i vyšší obsah Al a Si, obsah funkčních skupin není příliš vysoký. Oxihumolit z lomu Jiří má poměrně vysoký obsah humínových látek (47,6 % v sušině) i celkových funkčních skupin. Naopak oxihumolity z lomu Družba se vyznačují poměrně nízkým obsahem popela, ale také velmi nízkým obsahem loužitelných humínových látek a i jejich ostatní vlastnosti je zařazují spíše k uhlí⁶⁰.

Oxihumolity ze Sokolova a Mostu mají v porovnání s bílinskými menší podíl aromatických složek a více složek alifatických, čemuž odpovídá i větší obsah vodíku. Elementární analýza ukázala, že vzorky oxihumolitů ze Sokolova a Mostu se také od bílinských liší nižším obsahem uhlíku a vyšším obsahem kyslíku⁶⁰. Obsah volných radikálů, který má podle poznatků z literatury vztah k biologické aktivitě, je nejvyšší (v řádu 10^{18} na 1 g HS) u vzorků, které jsou svými vlastnostmi blízké uhlí (sokolovské oxihumolity z lomu Družba), v ostatních

Tabulka I
Základní vlastnosti huminových kyselin²⁶

Vzorek	H ₂ O [%]	Popel ^a [%]	FA ^b [%]	Funkční skupiny ^b [meq g ⁻¹]		<i>M_w</i>	<i>M_n</i>	E4/E6
				celková kyselost	–COOH			
HA I	5,99	4,13	2,03	8,42	3,64	19 300	10 200	7,28
HA II	7,50	18,93	5,13	9,18	3,59	19 900	12 700	7,74
HA III	4,36	4,46	13,69	7,46	2,87	33 700	16 600	5,87
HA IVa	4,26	78,14	9,96	13,76	4,54	22 600	6 200	3,31
HA IVb	6,39	29,94	5,09	11,07	5,26	16 400	7 000	3,96
HA Va	9,67	9,12	2,80	8,73	3,40	18 500	10 000	6,43
HA Vb	9,60	0,73	3,99	9,61	4,99	14 100	9 200	13,30
HA Vc	6,45	6,07	27,61	6,07	3,71	14 000	10 100	14,10
HA Vd	11,06	11,45	1,84	7,40	3,25	18 700	7 800	5,71
Fluka	5,63	18,07	5,84	7,46	1,01	20 000	9 800	5,72

^a Bez vody, ^b bez vody a popela, FA – fulvokyseliny, HA – huminové kyseliny, HA I – lokalita důl Václav u Bíliny, HA II – lokalita Vršany, HA III – lokalita Hora Sv. Šebestiána, HA IV – lokalita Chotěšov (a,b – vzorky připraveny různým postupem), HA V – lokalita důl Václav u Bíliny (a,b,c,d – vzorky připraveny různým postupem), Fluka – komerčně dostupné huminové kyseliny od fy Fluka, *M_w* – hmotnostně střední molekulová hmotnost, *M_n* – číselně střední molekulová hmotnost, E4/E6 – poměr optických absorbancí při 465 a 665 nm

vzorcích se počet radikálů v 1 g organické hmoty pohybuje v řádu 10¹⁶ až 10¹⁷ (cit. ⁶⁰).

V současné době jsou oxihumolity zpracovány především na humát sodný a humát draselný; v omezené míře pak i např. na huminové kyseliny a humáty dalších kovů. Díky nízké ceně oxihumolitů (vznikají jako odpad při těžbě uhlí) a jejich iontově výměnných vlastnostech je uvažováno o jejich dalším možném použití, zejména v úloze sorbentů při čištění odpadních vod, odstraňování těžkých kovů apod. ^{26,33,34}. Pro toto uplatnění hovoří zejména fakt, že huminové kyseliny extrahované z oxihumolitů mají podobné nebo lepší iontově výměnné vlastnosti než huminové kyseliny extrahované z rašeliny a hnědého uhlí ²⁶. Detaily jsou uvedeny v tabulce I (HA I a HA II jsou vzorky huminových kyselin izolovaných z oxihumolitu).

Iontově výměnné vlastnosti oxihumolitů lze dále ještě zlepšovat např. oxidací vzdušným kyslíkem (za tepla), promytím minerálními kyselinami (při kterém dojde k odblokování funkčních skupin obsazených převážně ionty Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Fe²⁺) a sulfonací (zvýšení výměnné kapacity a snížení rozsahu výměny k nižším pH) ^{26,33,34,61}. Také předčištění oxihumolitu kyselinou má za následek zvýšení selektivity sorpce některých kovových iontů ⁵⁷. Pro využití oxihumolitů pro detoxikaci kontaminantů hovoří také skutečnost, že tyto látky jsou schopny hydrofobních interakcí s různými hydrofobními a amfipatickými látkami, jejímž vlivem kontaminující látka ztrácí část své účinnosti ^{39–43,46,62}. Tímto způsobem lze např. výrazně zlepšovat podmínky pro mikrobiální degradaci těchto látek, a tím využití iontově výměnných vlastností huminových látek v bioremediačních technologiích ⁴⁸.

4. Předpokládané interakce huminových látek s kontaminanty přítomnými v životním prostředí

Z hlediska využitelnosti huminových látek, respektive oxihumolitu, v oblasti ochrany životního prostředí, např. v sanačních technologiích, je důležitá znalost možných vazebných interakcí těchto látek s kontaminujícími látkami přítomnými v prostředí. Přibližnou představu o možných vazebných interakcích lze odvodit především z doposud známých informací o struktuře a některých dalších vlastnostech huminových látek ^{1,12,13,35–41}.

Na základě dostupných informací tedy můžeme předpokládat několik typů vazebných interakcí mezi huminovými látkami a cizorodými látkami přítomnými v zemině ³¹.

Iontová vazba. Tento typ vazby vychází z působení elektrostatických sil mezi fixními náboji přítomných funkčních skupin a ionty vyskytujícími se v roztoku. Uvažujeme-li iontovou vazbu, potom lze ve zjednodušeném pohledu na huminové látky pohlížet jako na ionexy, kterým lze v některých případech přisuzovat vlastnosti srovnatelné se syntetickými ionexy ³². Vznik elektrostatické vazby lze u huminových látek předpokládat např. v případě alkalických kovů a amoniaku.

Koordinační vazba. Z hlediska imobilizace toxických kovů představuje nejdůležitější typ vazebné interakce koordinační vazba mezi makromolekulární maticí huminových látek a ionty kovů schopných tento typ vazby vytvářet. Potenciál ke vzniku koordinačních vazeb je zde dán zejména značným zastoupením karboxylových, fenolic-

kých a dalších funkčních skupin ve struktuře huminových látek. Předpovědět průběh komplexotvorných reakcí pro konkrétní typ huminových látek, resp. oxihumulitu, bude ovšem s ohledem na složitost makromolekulární struktury velmi obtížné. Vytváření koordinačních vazeb je tedy zejména důležité při odstraňování toxických kovů nacházejících se např. v podzemních nebo odpadních vodách. Na vzniku koordinačních vazeb se v huminových látkách nejvíce podílejí karboxylové a fenolické funkční skupiny, kde zastoupení těchto dvou funkčních skupin je kromě jiného ovlivněno hodnotou pH a tím i mírou disociace těchto funkčních skupin^{44,45}. Ve slabě kyselé oblasti se na vzniku koordinačních vazeb podílejí hlavně karboxylové skupiny a k nim se při vzrůstu pH nad 7 a po disociaci protonu z fenolického hydroxyly přidávají významně i tyto funkční skupiny. Stabilita vznikajících komplexů se vzrůstem pH obecně stoupá a to zejména u těch iontů (např. Cu^{2+}), které tvoří silné karboxylát-fenolické komplexy.

Kovalentní vazba. Interakce vedoucí ke vzniku kovalentních vazeb zde mohou být rozděleny na dvě skupiny – reakce probíhající bez využití aktivity enzymů a reakce s využitím biokatalýzy. Poznotek, že v makromolekulární struktuře huminových látek může docházet k trvalé fixaci kontaminantů kovalentní vazbou, je poměrně starý. Interakce kovalentního typu byla prokázána na přelomu 70. a 80. let minulého století^{28,29,63–65} a jejím příkladem zde může být kovalentní vazba anthracenu na huminových kyselinách izolovaných ze zeminy znečištěné směsí polyaromatických uhlovodíků. V metabolicky aktivním systému bylo zjištěno přibližně 40 % zabudování anthracenu (nesoucího isotop ^{14}C) do kovalentní formy ve struktuře huminových kyselin⁴³. Z hlediska sanace zemin kontaminovaných právě polyaromatickými uhlovodíky je potom možnost kovalentní vazby na huminové látky zvláště zajímavá, protože se zde jedná o stabilní vazbu na polymerní strukturu, o které je prokázáno⁶⁶, že je nemutagení a v její přítomnosti dokonce i některé mutagení látky snižují svou mutagenitu^{67,68}. Možnost vzniku kovalentní vazby mezi makromolekulární strukturou oxihumulitu a kontaminantem je z praktického hlediska předpokladem k imobilizaci kontaminantu. V této souvislosti je potom důležité, zdali proces vedoucí ke vzniku kovalentní vazby můžeme považovat za reversibilní nebo ireversibilní. V prvním případě by bylo možné uvažovat o regeneraci oxihumulitu, v případě ireversibilních reakcí je potom např. možné polutant ze sítě oxihumulitu odstranit způsobem biologickým.

Vodíkové můstky. I přes skutečnost, že přesná struktura huminových látek zůstává stále nedořešena, lze na základě prokázané přítomnosti některých funkčních skupin⁴² (amidová, laktamová, nitrilová) předpokládat možnost vzniku vodíkových můstků. Tyto vazby se i přes svůj nízký energetický obsah mohou význačně podílet na vazebných schopnostech mezi huminovými látkami a kontaminanty. Zastoupení vodíkových můstků na vazebných interakcích bylo objektivně prokázáno např. pro iminoskupiny v molekulách herbicidů^{68,69}.

Hydrofobní interakce. Tento typ vazby vzniká při

kontaktní nepolárních skupin (např. alkylových) nesených molekulami, které se nacházejí ve vodném roztoku, kde tyto interakce mohou např. vycházet z působení van der Waalsových sil nebo přesunu π elektronů. Hydrofobní interakce jsou nejčastější předpokládanou vaznou interakcí huminových látek s hydrofobními a alifatickými kontaminanty. Touto interakcí je např. vysvětlována skutečnost, že insekticid parathion ztrácí za přítomnosti huminových látek část své toxicity⁶². Vysvětluje se jí i imobilizace atrazinu a hydroxyatrazinu⁶⁹. Hydrofobní interakce jsou dále např. předpokládány v případě významné skupiny s-triazinových herbicidních látek^{30,31,67}.

5. Závěr

Huminové látky a oxihumolity se díky svým výhodným vlastnostem obecně jeví jako potenciálně vhodné pro detoxikaci kontaminujících látek přítomných v životním prostředí. Struktura přírodních huminových látek je vhodná pro sorpční, iontově výměnné a biodegradaci procesy. Přesto, že huminové látky jsou předmětem zájmu výzkumu déle než sto let, mnoho důležitých informací o těchto látkách není stále známo a problematika jejich chemické struktury není do současnosti zcela objasněna. Dokonalá znalost těchto látek je však nezbytně nutná pro širší uplatnění těchto látek v technologiích v oblasti životního prostředí.

Autoři děkují MPO ČR za finanční podporu (granty VaV ev. č. FD-K/086 a FD-K2/42).

Seznam zkratk

HS	huminové látky
HA	huminové kyseliny
FA	fulvokyseliny
HS _L	loužitelné huminové látky (opakované alkalické loužení při 70–80 °C)

LITERATURA

1. Stevenson F. J.: *Humus Chemistry*. Wiley, New York 1982.
2. Senesi M., Miano T. M. (ed.): *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*. Elsevier, Amsterdam 1994.
3. Frimmel F. H., Christman R. F. (ed.): *Humic Substances and their Role in the Environment*. Wiley, New York 1988.
4. Schnitzer M., Khan S. U. (ed.): *Soil Organic Matter*. Elsevier, New York 1978.
5. Allison F. E.: *Soil Organic Matter and its Role in Crop Production*. Elsevier, Amsterdam 1973.
6. Waksman S. A.: *Humus*. Williams and Wilkins, Baltimore 1936.

7. Waksman S. A., Iyer K. R. N.: *Soil Sci.* 34, 43 (1932).
8. Prentice K., Fung I. Y.: *Nature* 346, 48 (1990).
9. Otto J. (ed.): *Ottáv naučný slovník*, sv. 11, 2. vyd. PASEKA a ARGO, Praha, (1996–2003).
10. Stevenson F. J.: *Biosci.* 22, 643 (1972).
11. Harworth R. D.: *Soil Sci.* 111, 71 (1973).
12. BrHayes M. H. B., McCarthy R., Malcolm R. L., Swift R. S. (ed.). *Humic Substances II. Search of Structure*. Wiley, New York 1989.
13. Schulten H. R., Plage B., Schnitzer M.: *Naturwissenschaften* 78, 311 (1991).
14. Adler E.: *Wood Sci. Technol.* 11, 169 (1977).
15. Saiz-Jimenez C.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 71. Elsevier, Amsterdam 1994.
16. MacCarthy P., Rice J. A.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 1209. Elsevier, Amsterdam 1994.
17. Thurman E. M., Malcolm R. L.: *Sci. Technol.* 15, 463 (1981).
18. Thurman E. M., Wershaw R. L., Malcolm R. L.: *Organic Geochem.* 4, 27 (1982).
19. Parker W. O., Rausa R., Montanari L., Gesso C.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 1347. Elsevier, Amsterdam 1994.
20. Rausa R., Girardi E., Coleman V.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 1225. Elsevier, Amsterdam 1994.
21. Šebestová E., Machovič V., Pavlíková H.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 1359. Elsevier, Amsterdam 1994.
22. Kozler J., Novák J.: CZ Patent č. 285951 (1999).
23. Kozler L., Novák J., Pospíšil F., Drozdák K., Zadák Z.: CZ Patent č. 285919 (1999).
24. Pokorná L., Gajdošová D., Mikeška S., Havel J.: *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* 259 (*Humic Substances*), 299 (2000).
25. Pokorná L., Gajdošová D., Havel J.: *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* 247 (*Understanding Humic Substances*), 107 (2000).
26. Novák J., Kozler J., Janoš P., Čežíková J., Tokarová V., Madronová L.: *React. Funct. Pol.* 47, 101 (2001).
27. Abbt-Braun G., Frimmel F. H., Lipp P.: *Wasser Abwasser Forsch.* 24, 285 (1991).
28. Bollag J. M., Liu Shu-Yen, Minard R. D.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44(1), 52 (1980).
29. Bollag J. M., Loll M. J.: *Experientia* 39(11), 1221 (1983).
30. Senesi N.: *Total Sci. Environ.* 123–124, 63–68 (1992).
31. Piccolo A.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 961. Elsevier, Amsterdam 1994.
32. Gerse J., Kremó R., Csikor J., Pinter L.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 1297. Elsevier, Amsterdam 1994.
33. Čežíková J., Kozler J., Madronová L., Novák J., Janoš P.: *React. Funct. Pol.* 47, 111 (2001).
34. Madronová L., Kozler J., Čežíková J., Novák J., Janoš P.: *React. Funct. Pol.* 47, 119 (2001).
35. Schulten H. R.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 43. Elsevier, Amsterdam 1994.
36. Schnitzer M.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 58. Elsevier, Amsterdam 1994.
37. Ballard T. M.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35, 147 (1971).
38. Khan S. U., Schnitzer M.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 745 (1972).
39. Chiou C. T., Peters L. J., Freed V. H.: *Science* 206, 831 (1979).
40. Chiou C. T., Peters L. J., Freed V. H.: *Science* 213, 684 (1981).
41. Kyle B. G.: *Science* 198, 1683 (1981).
42. Steelink C.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 405. Elsevier, Amsterdam 1994.
43. Kästner M., Lotter S., Heerenklage J., Breuer-Jammali M., Stegmann R., Mahro B.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43, 1128 (1995).
44. Lee J. J., Chang S. M., Choi J.: *Hangue Toyang Piryo Hakholdi* 28, 114 (1995).
45. Fukushima M., Tanaka S., Nakamura H., Ito S.: *Talanta* 43, 383 (1996).
46. D'Orazio V., Loffredo E., Brunetti G., Senesi, N.: *Chemosphere* 39, 183 (1999).
47. Wershaw R. L.: *J. Contam. Hydrol.* 1, 29 (1986).
48. Kingery W. L., Simpson A. J., Hayes M. B. H., Locke M. A., Hicks R. P.: *Soil Sci.* 165, 483 (2000).
49. DeLeeuw J. W., Hatcher P. G.: *Naturwissenschaften* 79, 330 (1992).
50. Visser R. A.: *Nature* 204, 581 (1964).
51. Szilagyi M.: *Soil Sci.* 115, 434 (1973).
52. Steelink C., Tolin C., v knize: *Soil Biochemistry* (McLarren A. D., Peterson G. H., eds.), str. 147. Marcel Dekker, New York 1967.
53. Alberts J. J., Schindler J. E., Miller R. W., Nutter D. E.: *Sci.* 184, 895 (1974).
54. Mathur S. P.: *Soil Sci.* 111, 38 (1972).
55. Shin H. S., Moon H.: *Soil Sci.* 161(4), 250 (1996).

56. Kozler J.: Výzkumná zpráva č. VZ-S-1112. VÚAnCh, Ústí nad Labem 1994.
57. Kozler J.: Výzkumná zpráva č. VZ-S-1135. VÚAnCh, Ústí nad Labem 1996.
58. Kozler J.: Výzkumná zpráva č. VZ-S-1158. VÚAnCh, Ústí nad Labem 1997.
59. Kozler J.: Výzkumná zpráva č. VZ-S-1188. VÚAnCh, Ústí nad Labem 1997.
60. Horová D.: Výzkumná zpráva č. VZ-S-1349. VÚAnCh, Ústí nad Labem 2002.
61. Machovič V., Mizera J., Sýkorová I., Borecká L.: Acta Montana IRSM, ACS, Series B No. 10(117), 15 (2000).
62. Katan J., Fuhreman T. W., Lichtenstein E. P.: Sci. 193, 891 (1976).
63. Bollag J. M., Liu S. Y., Minard R. D.: Appl. Environ. Microbiol. 38, 90 (1979).
64. Bollag J. M., Liu S. Y., Minard R. D.: Soil Sci. Soc. Am. J. 44, 52 (1980).
65. Bollag J. M., Minard R. D., Liu S. Y.: Environ. Sci. Technol. 17, 72 (1983).
66. Gircher T., Badaev S. A., Pospíšil F., Velemínský J.: Mutat. Research 22, 937 (1990).
67. Sato T., Ose Y., Nagase H.: Mutat. Research 162, 173 (1986).
68. DeSimone C., Piccolo A., DeMarco A.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 1114. Elsevier, Amsterdam 1994.
69. Senesi N., D'Orazio V., Miano T. M.: Geoderma 66, 273 (1995).

L. Veselá^a, M. Kubal^b, J. Kozler^c, and P. Inne-manová^a (^a*Division of Remedial and Environmental Projects, Dekonta Co., Prague*, ^b*Department of Environmental Chemistry, Faculty of Environmental Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*, ^c*Research Institute of Inorganic Chemistry, Ústí nad Labem*): **Structure and Properties of Natural Humic Substances of the Oxyhumolite Type**

Humic substances are naturally occurring organic compounds formed by decomposition of organic matter and by synthetic activities of microorganisms. Humic acids, fulvic acids and humin are major components of humic substances. Oxyhumolite (oxidised young lignite) is a natural, inert and non-toxic material, which can contain up to 90 % of biochemically active humic substances. One of the top-quality oxyhumolites is in the Czech Republic. Some of the North-Bohemian oxyhumolites contain more than 80 % of humic acids with low contents of bitumen (< 0.1 %) and inorganics. Due to their structure and suitable properties, these substances appear to be applicable in detoxication of contaminants present in the environment. Natural humic substances are suitable for sorption, ion exchange and biodegradation processes.

Sekretariát České společnosti chemické a České společnosti průmyslové chemie má novou e-mailovou adresu, a to:

chem.spol@csvts.cz

Po určité době bude platit i původní adresa.

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

STANOVENÍ PLATINY V PŮDÁCH HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIÍ S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM

OTO MESTEK^a, AGNES FONVERNE^b
a JAN POLÁK^a

^aVysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^bEcole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand, 24, avenue des Landais, BP 187, 63174 Aubière Cedex, France
Oto.Mestek@vscht.cz

Došlo 1.4.04, přepracováno 16.11.04, přijato 5.1.05.

Klíčová slova: půdy, platina, hmotnostní spektrometrie, izotopové zředování

Úvod

Platinové kovy jsou jako ušlechtilé kovy pro výrobu šperků člověkem využívány již od starověku. V dnešní době nacházejí uplatnění díky svým fyzikálním a chemickým vlastnostem v průmyslu, elektrotechnice, automobilové dopravě, farmacii a dalších oborech. Nejrozšířenější použití platinových kovů však dnes patrně představuje aplikace v třicestných katalyzátorech řazených za spalovací motory automobilů, kde podporují oxidaci nespálených uhlovodíků, oxidu uhelnatého a redukují oxidy dusíku na molekulární dusík. Velkou předností platinových kovů je dobrá odolnost vůči vysokým teplotám v oxidační atmosféře, ale sloučeniny síry a olova se váží na jejich aktivní povrch a zabraňují tak katalýze. V automobilovém průmyslu se třicestné katalyzátory používají od r. 1985 a díky nim se omezilo použití aditiv na bázi tetraethylolova. Struktura katalyzátoru se skládá z šestiúhelníkových komůrek nebo voštin s nosičem oxidem hlinitým, který je pokryt tenkou vrstvou slitiny. Obvyklý obsah kovů v katalyzátoru je 0,08 hm. % Pt, 0,04 hm. % Pd, 0,005 hm. % Rh (cit.¹). Obsah kovů závisí nejen na katalytických vlastnostech jednotlivých kovů, ale výrazně také kopíruje světové ceny drahých kovů. Souhrnná hmotnost platinových kovů v jednom katalyzátoru se pohybuje mezi 1,4–5,8 g. Z katalyzátoru se platinové kovy mohou uvolňovat vlivem abraze tuhými částicemi z výfukových plynů, vystavováním vysokým teplotám a chladnutí a také

vlivem kyselého a oxidačního prostředí. Velikost emitovaných částic platiny, palladia nebo jejich oxidů se pohybuje v řádu nm, což spolu s přítomností vody, nejrůznějších solí, kyselin vzniklých z kyselých oxidů (NO_x, SO₂) a huminových kyselin vede ke zvýšené reaktivitě jinak chemicky odolných kovů a tvorbě solí² rozpustných ve vodě. Uvolněné částice jsou unášeny vzduchem a následně jsou deponovány v prachu v blízkosti silnic, v menší míře se mohou vlivem větru dostávat do větší vzdálenosti. Díky své rozpustnosti se některé sloučeniny platinových kovů mohou dostávat do potravního řetězce a tedy také do lidského organismu.

Vlivem emise platinových kovů z třicestných katalyzátorů je pozorován vzrůst jejich koncentrací v částicích prachu, solích a půdách v okolí dopravně vytížených tras. Jejich další distribuce závisí na rozpustnosti sloučenin či mikročástic kovů, přírodních podmínkách a přítomných organismech, do jejichž metabolismu mohou vstupovat^{2,3}. Emise platinových kovů vlivem autodopravy je celosvětově rozšířená, během jednoho roku činí asi (Pt a Pd dohromady) 260 kg (cit.⁴). Míra emise se liší podle stáří katalyzátoru, používaného paliva i stylu jízdy a stavu komunikace. Experimentálně zjištěné hodnoty emise Pt a Pd se pohybují mezi 9–124 ng km⁻¹ jízdy^{5,6}. Množství platinových kovů v půdách kontaminovaných emisí z katalyzátorů je sice velice malé, avšak vyšší nežli přirozené a dá se předpokládat, že tyto kovy dále vstupují do metabolismu živých organismů. Proto je důležité jejich distribuci v přírodě a změny, které zde mohou vyvolávat, sledovat (viz např. práce^{7–11}). Pro jejich stanovení se musí používat citlivé metody, dnes je to nejčastěji atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací, nukleární aktivační analýza, optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Protože se jedná o analýzu vzorků s povrchovou kontaminací, postačuje většinou jednoduchý kyselinový rozklad, zejména lučavkou královskou. Ze všech výše uvedených měřicích technik se právě ICP-MS v poslední době rozvinula v dominantní metodu pro prvkovou analýzu a je využívána i pro stanovení platinových kovů^{7,12–18}. Její největší výhodou jsou velice nízké meze detekce, běžně o dva až tři řády nižší nežli u emisní spektroskopie, a široký dynamický rozsah, který přesahuje šest řádů koncentrací. V některých případech však může být stanovení stopových množství kovů ztíženo existencí závažných interferencí. Cílem předložené studie je vyšetření základních nespektrálních a spektrálních interferencí při stanovení platiny, navržení možností jejich eliminace a ověření metody externí kalibrace srovnáním s primární metodou měření – izotopovým zředováním.

Experimentální část

Přístroje

Pro měření byl používán ICP-MS spektrometr Elan 6000 (Perkin Elmer, Norwalk, USA) vybavený Meinhardovým zmlžovačem, cyklonovou mlžnou komorou a peristaltickým čerpadlem Gilson 212. Měření probíhalo za podmínek shrnutých v tabulce I.

Tabulka I

Parametry měření metodou ICP-MS

Parametr	Externí kalibrace	Izotopové zředování
Plazmový plyn	argon (4.6)	
Příkon do plazmatu	1 100 W	
průtok Ar zmlžovačem	1 l min ⁻¹	
Měřicí mód	odečet na vrcholu píku	skanování profilu píku (12 bodů)
Trvání odečtu signálu (dwell time)	50 ms	10 ms
Počet skenů na opakování (scan/replicate)	10	50
Počet opakování		20
Celkový integrační čas pro každý izotop		10 s
Průtok vzorku		0,8 ml min ⁻¹
Měřené izotopy	¹⁹⁵ Pt, ¹⁸⁰ Hf, ¹⁹³ Ir, ¹⁰³ Rh, ¹¹⁵ In, ²⁰⁹ Bi, ¹⁹⁷ Au	¹⁹⁴ Pt, ¹⁹⁵ Pt, ¹⁹⁶ Pt, ¹⁹⁸ Pt, ²⁰² Hg, ¹⁷⁹ Hf, ¹⁸² W

Chemikálie

Rozklad vzorku byl prováděn kyselinou dusičnou a chlorovodíkovou, obě čistoty p.a. (Merck, Darmstadt, SRN). Pro přípravu kalibračních roztoků, roztoků porovnávacích prvků a roztoků interferujících prvků byly použity základní roztoky Pt, Au, Ir, Rh, In, Bi, Hf, W a Hg o koncentraci 1000 mg l⁻¹ a Ca o koncentraci 10 000 mg l⁻¹ (vše Merck, Darmstadt, SRN). Preparáty izotopově obohacené platiny ¹⁹⁶Pt (¹⁹⁰Pt < 0,01 %, ¹⁹²Pt < 0,01 %, ¹⁹⁴Pt 0,63 %, ¹⁹⁵Pt 1,57 %, ¹⁹⁶Pt 97,51 %, ¹⁹⁸Pt 0,29 %) a ¹⁹⁸Pt (¹⁹⁰Pt < 0,05 %, ¹⁹²Pt < 0,05 %, ¹⁹⁴Pt 0,83 %, ¹⁹⁵Pt 1,23 %, ¹⁹⁶Pt 2,23 %, ¹⁹⁸Pt 95,71 %) byly získány v Oak Ridge National Laboratory (Oak Ridge, USA). Základní roztoky obsahující přibližně 100,0 ± 0,2 μg g⁻¹ Pt byly připraveny rozpuštěním 10 mg jednotlivých preparátů (váženo v laboratoři Českého metrologického institutu, Praha) v lučavce královské. Postupným gravimetrickým ředěním byly připraveny pracovní roztoky obsahující 504,9 ± 1,2 ng g⁻¹ Pt v izotopově obohaceném roztoku ¹⁹⁶Pt a 522,2 ± 1,2 ng g⁻¹ Pt v izotopově obohaceném roztoku ¹⁹⁸Pt. Pro přípravu všech roztoků byla použita demineralizovaná voda (Milli-Q sys-

tem, Millipore, Bedford, USA).

Vzorek a postup analýzy

Vzorek půdy byl odebrán v okolí dálnice D1 v blízkosti Brna. Odběr vzorku a jeho úpravu na laboratorní vzorek (sítování, sušení a mletí) zajistilo Centrum doopravního výzkumu Brno. Před rozkladem byla navážka 1 g vzorku nejprve vyžehána. Odstraní se tak veškerý organický materiál, zejména otěry pneumatik automobilů. Pro analýzu metodou externí kalibrace byl vzorek rozkládán varem s 20 ml lučavky královské po dobu 1 hod a poté byl odpařen do vlhkého zbytku, okyselen 2 ml konc. HCl, převeden do 50 ml odměrné baňky a doplněn vodou po značku. Před měřením se do 10 ml odměrné baňky odpipe-tovalo 5 ml vzorku, 200 μl zásobního roztoku Ir o koncentraci 5 mg l⁻¹ (výběr vhodného porovnávacího prvku je diskutován dále) a baňka byla doplněna po značku 5 % (v/v) HCl. Základní kalibrační roztok o koncentraci 1 mg l⁻¹ Pt byl připraven odpipetováním 100 μl základního roztoku Pt do 100 ml odměrné baňky a doplněním po značku 5 % (v/v) HCl. Pracovní kalibrační roztoky o koncentraci 0 a 20 μg l⁻¹ Pt byly připraveny odpipetováním 0 nebo 1 ml základního kalibračního roztoku a po 1 ml zásobního roztoku Ir do 50 ml odměrné baňky a doplněním 5 % (v/v) HCl. Nalezená koncentrace platiny byla korigovaná na spektrální interference:

$$\rho(\text{Pt})_{\text{kor}} = \rho(\text{Pt}) - R(\text{HfO}) \cdot I_r(\text{Hf}) \quad (1)$$

$\rho(\text{Pt})$ [μg l⁻¹] je hodnota koncentrace vypočtené programem spektrometru a zahrnuje součet vlastní koncentrace platiny a falešně pozitivního signálu způsobeného částicí HfO. $I_r(\text{Hf})$ je relativní signál hafnia měřený na linii ¹⁷⁹Hf. Hodnota $R(\text{HfO})$ [μg l⁻¹] představuje výtěžnost tvorby rušícího oxidového iontu. Tato hodnota byla stanovována vždy těsně před měřením vlastních vzorků analýzou roztoku, který obsahoval pouze Hf, a byla ověřována i během měření:

$$R(\text{HfO}) = \rho_{\text{fp}}(\text{Pt}) / I_r(\text{Hf}) \quad (2)$$

Hodnota $\rho_{\text{fp}}(\text{Pt})$ v tomto vztahu představuje falešně pozitivní signál platiny [μg l⁻¹] způsobený vznikem polyatomového iontu.

Při analýze metodou izotopového zředování bylo ke vzorku těsně před rozkladem přidáno 250 mg pracovního roztoku izotopově obohacené platiny ¹⁹⁶Pt nebo ¹⁹⁸Pt, vlastní rozklad pak probíhal podle výše popsaného postupu. Příprava roztoku před analýzou spočívala v pouhém naředění 5 % (v/v) HCl v poměru 1 : 1. Vyhodnocení bylo provedeno na základě těchto izotopových poměrů: (¹⁹⁴Pt + ¹⁹⁵Pt)/¹⁹⁶Pt a ¹⁹⁵Pt/¹⁹⁸Pt podle vztahu:

$$w_V = \frac{w_S \cdot m_S \cdot A_{1S} - P \cdot f_{\text{hd}} \cdot w_S \cdot m_S \cdot A_{2S}}{P \cdot f_{\text{hd}} \cdot m_S \cdot A_{2V} - m \cdot A_{1V}} \cdot \frac{M_V}{M_S} \quad (3)$$

w [ng g⁻¹] má význam hmotnostního zlomku, m [g] je hmotnost, M [g mol⁻¹] jsou molární hmotnosti platiny a A jsou zastoupení izotopů. Indexy mají tento význam: V se

týká vzorku, S se týká izotopově obohaceného roztoku, 1 se týká izotopu (skupiny izotopů) uvedeného v čitateli sledovaného izotopového poměru a 2 se týká izotopu ve jmenovateli. f_{hd} je korekční faktor na hmotnostní diskriminaci, tento faktor byl získán měřením roztoku obsahující $20 \mu\text{g l}^{-1}$ Pt o přírodním zastoupení izotopů a vydělením teoretické hodnoty sledovaného izotopového poměru hodnotou experimentální. Hodnota tohoto faktoru byla stanovována vždy před měřením každé série vzorků a během měření byla několikrát kontrolována. Veličina P je sledovaný izotopový poměr a byla vypočtena jako podíl intenzit příslušných izotopů platiny korigovaných na falešně pozitivní signál způsobený vznikem částic HfO či WO, případně přítomností Hg. Korekce byla provedena podle vztahu:

$$I(^n\text{Pt})_{\text{kor}} = I(^n\text{Pt}) - R \cdot I(^m\text{M}) \quad (4)$$

$I(^n\text{Pt})$ je hodnota naměřeného signálu zahrnujícího součet vlastního signálu a falešně pozitivního signálu, $I(^m\text{M})$ je signál interferujícího prvku měřený na linii nuklidu ^mM . Hodnota R (bezrozměrná) je v případě interferencí HfO a WO výtěžnost tvorby rušícího oxidového iontu, v případě interferencí Hg představuje tato hodnota experimentálně zjištěný izotopový poměr $^{198}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$. Hodnota R byla stanovována vždy těsně před měřením vlastních vzorků analýzou roztoku, který obsahoval pouze interferující prvky, a byla ověřována i během měření.

Výsledky a diskuse

Optimalizace podmínek měření

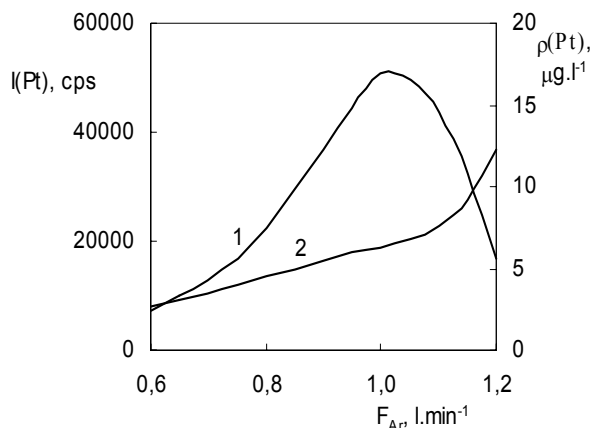
Optimalizaci podmínek měření je nutno zaměřit nejenom na získání dosažení citlivosti měření, ale i na potlačení tvorby hlavních interferujících částic, jejichž signál nelze hmotnostním spektrometrem o běžném rozlišení odlišit od signálu analytu. Tyto částice jsou při stanovení platiny oxidy hafnia. Jak vyplývá z tabulky II, rušením jsou postiženy všechny izotopy vhodné pro měření. Nejvýhodnější poměr zastoupení platiny a rušící částice je u izotopu ^{195}Pt , který byl vybrán i pro další měření.

Optimalizovanými parametry byly průtok argonu zmlžovačem a příkon plazmatu. Během testů byla zaznamenávána intenzita signálu ^{195}Pt pro roztok obsahující

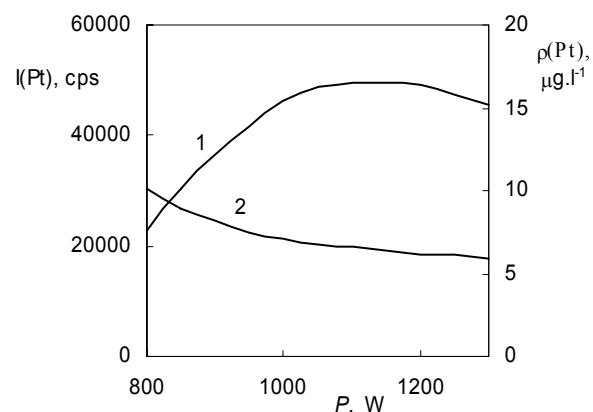
Tabulka II

Přehled izotopů Pt a hlavních interferujících částic

Izotop platiny (zastoupení %)	Rušící částice (zastoupení %)
^{190}Pt (0,01)	
^{192}Pt (0,8)	
^{194}Pt (32,9)	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$ (27,0)
^{195}Pt (33,8)	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$ (13,7)
^{196}Pt (25,3)	$^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}$ (35,2) ^{196}Hg (0,15)
^{198}Pt (7,2)	^{198}Hg (10,0) $^{182}\text{W}^{16}\text{O}$ (26,3)



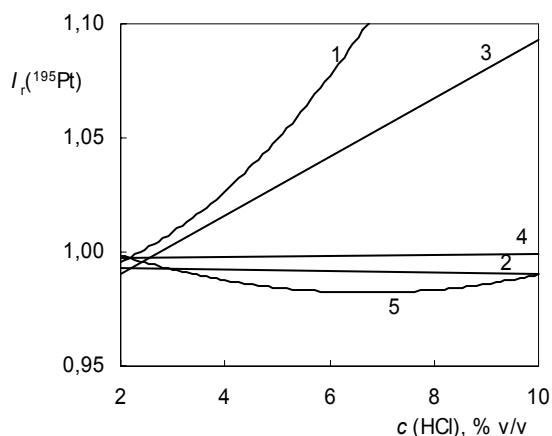
Obr. 1. Vliv průtoku argonu (F_{Ar}) zmlžovačem na ICP-MS signál platiny $I(\text{Pt})$ na linii izotopu ^{195}Pt (1) a falešně pozitivní signál $\rho(\text{Pt})$ způsobený částicemi $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$ (2)



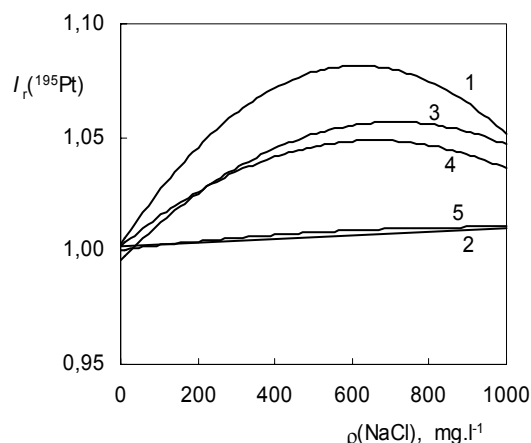
Obr. 2. Vliv příkonu do plazmatu (P) zmlžovačem na ICP-MS signál platiny $I(\text{Pt})$ na linii izotopu ^{195}Pt (1) a falešně pozitivní signál $\rho(\text{Pt})$ způsobený částicemi $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$ (2)

$10 \mu\text{g l}^{-1}$ Pt a falešně pozitivní signál způsobený tvorbou částic $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$ pro roztok obsahující $100 \mu\text{g l}^{-1}$ Hf. Výsledky jsou zobrazeny v obr. 1 a 2. Je patrné, že zejména průtok argonu zmlžovačem má protichůdný vliv na citlivost stanovení a tvorbu interferujících částic. Jako kompromis byl zvolen průtok argonu $1,0 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ a příkon do plazmatu 1100 W. Při tomto nastavení se dosáhlo dobré citlivosti stanovení při poměrně nízké tvorbě oxidů.

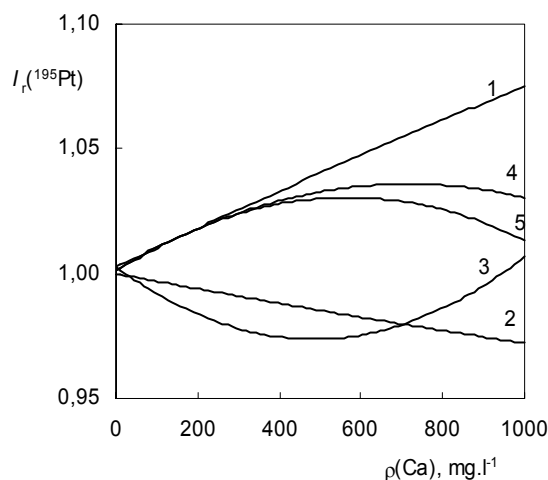
Stupeň atomizace a ionizace stanovovaného prvku v plazmatu hmotnostního spektrometru je ovlivněn přítomností snadno ionizovatelných prvků, množstvím kyselin a dalších látek v analyzovaném roztoku, které mohou atomizační a ionizační rovnováhy ovlivnit. Protože není možné a ani účelné vždy zajistit stejné složení roztoku vzorku



Obr. 3. Schopnost různých porovnávacích prvků korigovat vliv kyselosti roztoku; 1 – Rh, 2 – Ir, 3 – In, 4 – Bi, 5 – Au



Obr. 5. Schopnost různých porovnávacích prvků korigovat vliv koncentrace NaCl; 1 – Rh, 2 – Ir, 3 – In, 4 – Bi, 5 – Au



Obr. 4. Schopnost různých porovnávacích prvků korigovat vliv koncentrace vápníku; 1 – Rh, 2 – Ir, 3 – In, 4 – Bi, 5 – Au

a kalibračních vzorků, eliminují se tyto tzv. nespektrální interference metodou porovnávacího prvku. Testovanými porovnávacími prvky byly Rh, Ir, In, Bi a Au a byla vyšetřována jejich schopnost korigovat vliv různé koncentrace kyseliny (přídavek 2–10 ml konc. HCl do 100 ml roztoku), koncentrace vápníku (0–1000 mg l⁻¹) a koncentrace chloridu sodného (0–500 mg l⁻¹). Jde o sloučeniny, které se ve zvýšeném množství dají předpokládat i u reálných vzorků. Koncentrace všech porovnávacích prvků byly ve všech

případech 50 μg l⁻¹, koncentrace Pt byla ve všech případech 5 μg l⁻¹). Jak dokumentují obr. 3–5, nejlépe tuto funkci splnil nuklid ¹⁹³Ir. Veličina vynášená v obrázcích je relativní intenzita signálu ¹⁹⁵Pt, tedy vlastní intenzita ¹⁹⁵Pt vydělená intenzitou signálu příslušného porovnávacího prvku. Aby byly křivky příslušející jednotlivým porovnávacím prvkům lépe srovnatelné, jsou jednotlivé naměřené relativní intenzity normovány vydělením hodnotou prvního bodu grafu. Použití iridia jako porovnávacího prvku je umožněno úrovní jeho obsahu v katalyzátorech i v půdách, která je zanedbatelná oproti jeho přídavku do vzorku. Při analýze geologických vzorků se zvýšeným obsahem platinových kovů je však vždy nutno jeho vliv dobře prostudovat.

Výpočet nejistot – externí kalibrace

Základem pro odhad nejistoty výsledku může být hodnota opakovatelnosti výsledků, je však nutné hodnotu opakovatelnosti sloučit s těmi složkami nejistoty, které jí nejsou pokryty. K tomu může sloužit tato formální rovnice měření:

$$w_{\text{Pt}} = \left(\rho(\text{Pt}) \cdot f_{\text{kal1}} \cdot f_{\text{nespekt}} + \Delta_{\text{kal2}} - R(\text{HfO}) \cdot I_r(\text{Hf}) \right) \cdot \frac{V_{\text{vz}} \cdot f_{\text{zřed}}}{m_{\text{vz}}} \quad (5)$$

Přehled jednotlivých zdrojů nejistot je uveden v tabulce III. Opakovatelnost měření byla vypočtena z nezávislých analýz šesti vzorků. Takto určená směrodat-

$$u(w_{\text{Pt}}) = \frac{V_{\text{vz}} \cdot f_{\text{zřed}}}{m_{\text{vz}}} \cdot \sqrt{\rho^2(\text{Pt}) \cdot (s_r^2(w_{\text{Pt}}) + u^2(f_{\text{kal1}}) + u^2(f_{\text{nespekt}})) + u^2(\Delta_{\text{kal2}}) + (R(\text{HfO}) \cdot I_r(\text{Hf}))^2 \cdot (u_r^2(R(\text{HfO})) + u^2(I_r(\text{Hf}))) / I_r^2(\text{Hf})} \quad (6)$$

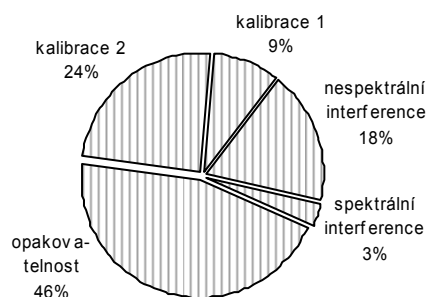
Tabulka III
Zdroje nejistot při stanovení platiny externí kalibrací

Zdroj nejistoty	Symbol	Hodnota	Standardní nejistota
Nalezená koncentrace Pt	$\rho(\text{Pt})$	6 mg l ⁻¹	obsažena v opakovatelnosti
Objem vzorku	V_{vz}	50 ml	obsažena v opakovatelnosti
Hmotnost vzorku	m_{vz}	1 g	obsažena v opakovatelnosti
Zředovací faktor	$f_{\text{zřed}}$	2	obsažena v opakovatelnosti
Korekční faktor na nejistotu základního kalibračního roztoku Pt	f_{kal1}	1	0,006 výpočet z dat o nejistotě základního roztoku Pt a nejistoty ředění; podrobnosti v práci ²¹
Korekční faktor na nespektrální interference	f_{nespekt}	1	0,01 odhad pomocí obr. 3–5
Korekční faktor na odečet koncentrace z kalibrační závislosti	D_{kal2}	0 mg l ⁻¹	0,08 mg l ⁻¹ odhad ze směrodatné odchylky s_e a směrnice b kalibrační závislosti – s_e/b (viz práce ²⁰)
Výtěžnost tvorby oxidu hafnia	$R(\text{HfO})$	0,99 mg l ⁻¹	0,14 mg l ⁻¹ výpočet z opakovaných měření
Relativní signál hafnia	$I_r(\text{Hf})$	0,0760	0,0004 výpočet z opakovaných měření

ná odchylka opakovatelnosti, která má hodnotu $s_1(w_{\text{Pt}}) = 59 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$, zahrnuje kromě opakovatelnosti i heterogenitu vzorků. Odhad opakovatelnosti samotného měření byl proveden tak, že roztoky vzniklé rozložením několika navážek vzorku byly spojeny a z tohoto spojeného roztoku bylo k analýze připraveno šest vzorků. Směrodatná odchylka opakovatelnosti měření měla v tomto případě hodnotu $s_2(w_{\text{Pt}}) = 15 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$.

Kombinovanou nejistotu hmotnostního zlomku platiny je možné následně odhadnout z rovnice (6). Index r u některých proměnných má význam relativní hodnoty. Standardní nejistota výsledku analýzy ideálního homogenního vzorku (dosazeno $s_r(w_{\text{Pt}}) = s_2(w_{\text{Pt}}) / w_{\text{Pt}} \cong 0,025$) má hodnotu $u(w_{\text{Pt}}) = 18 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$. Příspěvky jednotlivých složek nejistot jsou porovnány v obr. 6. U reálného nehomogenního vzorku (dosazeno $s_r(w_{\text{Pt}}) = s_1(w_{\text{Pt}}) / w_{\text{Pt}} \cong 0,098$) však nejistota dosahuje hodnoty $u(w_{\text{Pt}}) = 60 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$. Je zřejmé, že hlavní složkou skutečné nejistoty je nehomogenita ana-

lyzovaného materiálu. Za povšimnutí stojí také vysoká hodnota nejistoty výtěžnosti tvorby oxidu hafnia, která má za výsledek, že korekce na spektrální interference má relativní hodnotu nejistoty přibližně 15 %. V případě vzorků půd však naštěstí hodnota falešně pozitivního signálu způsobeného přítomností hafnia představuje méně než $10 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$, konečná nejistota tedy odpovídá asi $1 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$ (viz obr. 6). U geologických vzorků však situace může být výrazně horší. Tak např. při analýze certifikovaného referenčního materiálu TDB-1 (CANMET, Kanada) tvořeného diabasem obsahující $5,8 \pm 1,1 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$, způsobil falešně pozitivní signál zdánlivé zvýšení obsahu Pt o 250 %! V tomto případě je metoda vyhodnocení dat podle rovnic 1 a 2 na samé hranici použitelnosti, o čemž svědčí nalezený výsledek $9 \pm 5 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$ (navážka 5 g, rozklad výše uvedeným způsobem).



Obr. 6. Porovnání velikosti složek nejistot výsledku získaného externí kalibrací – ideálně homogenizovaný vzorek

Výpočet nejistot – izotopové zředování
V průběhu testů různých způsobů stanovení Pt byly porovnány dvě různá uspořádání izotopového zředování, při kterých byly měřeny dva různé izotopové poměry $^{195}\text{Pt}/^{196}\text{Pt}$ a $^{195}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$. Přídavek izotopu ^{198}Pt vede sice k vyšší citlivosti měření, ale jeho vyhodnocení je spojeno s dalšími spektrálními interferencemi způsobenými tvorbou částic $^{182}\text{W}^{16}\text{O}$ a izobarickým překryvem s izotopem ^{198}Hg . Zatímco množství wolframu uvolněného z půdních vzorků je malé, rtuť byla v nezanedbatelných koncentracích přítomna v použité kyselině chlorovodíkové. Odhad nejistoty výsledků byl proveden již dříve popsány počítačovými simulacemi¹⁹. Vstupní data pro tyto simulace jsou uvedeny v tabulce IV. Nejistoty izotopových poměrů P byly odhadnuty ze zjištěných opakovatelností všech naměřených signálů a výtěžností tvorby rušících

Tabulka IV
Zdroje nejistoty analýzy metodou izotopového zředování

Zdroj nejistoty	Měření poměru (¹⁹⁴ Pt + ¹⁹⁵ Pt)/ ¹⁹⁶ Pt	Měření poměru (¹⁹⁴ Pt + ¹⁹⁵ Pt)/ ¹⁹⁶ Pt	Měření poměru ¹⁹⁵ Pt/ ¹⁹⁸ Pt	Měření poměru ¹⁹⁵ Pt/ ¹⁹⁸ Pt
	hodnota parametru	standardní nejistota	hodnota parametru	standardní nejistota
A_{1ISO}	0,022	0,0001 ^a	0,0123	0,0001 ^a
A_{2ISO}	0,9751	0,0002 ^a	0,9571	0,0003 ^a
A_{1N}	0,66799	0,00082 ^b	0,33832	0,00058 ^b
A_{2N}	0,25242	0,00024 ^b	0,07163	0,00032 ^b
m_s	1 g	0,0005 g	1 g	0,0005 g
m_{ISO}	250 mg	0,2 mg	250 mg	0,2 mg
w_{ISO}	504,9 ng g ⁻¹	0,6 ng g ⁻¹	522,2 ng g ⁻¹	0,6 ng g ⁻¹
M_{ISO}	195,942 g mol ⁻¹	zanedbatelné	197,853 g mol ⁻¹	zanedbatelné
M_N	195,078 g mol ⁻¹	zanedbatelné	195,078 g mol ⁻¹	zanedbatelné
P	1,410	0,024	1,166	0,030

^a Data uváděná výrobcem; ^b viz práce^{22, 23}

částic, v úvahu byly vzaty i korekce na hmotnostní diskriminaci spektrometru a korelace mezi signály jednotlivých izotopů platiny, které při aplikovaném pseudosimultánním způsobu měření mohou dosáhnout významné výše a ovlivnit tak hodnotu nejistoty. Izotopový poměr ¹⁹⁵Pt/¹⁹⁸Pt byl vypočten podle vztahu:

$$P_{195/198} = \frac{I_{kor}({}^{195}\text{Pt})}{I_{kor}({}^{198}\text{Pt})} = \frac{I({}^{195}\text{Pt}) - R(\text{HfO}) \cdot I({}^{179}\text{Hf})}{I({}^{198}\text{Pt}) - R(\text{Hg}) \cdot I({}^{202}\text{Hg}) - R(\text{WO}) \cdot I({}^{182}\text{W})} \cdot f_{\text{HD}} \quad (7)$$

kde kromě veličin popsaných v odstavci *Vzorek a postup analýzy* f_{HD} představuje korekční faktor na hmotnostní diskriminaci. Podobně izotopový poměr ¹⁹⁵Pt/¹⁹⁶Pt byl vypočten podle vztahu:

$$P_{(194+195)/196} = \frac{I_{kor}({}^{194}\text{Pt} + {}^{195}\text{Pt})}{I_{kor}({}^{196}\text{Pt})} = \frac{I({}^{194}\text{Pt} + {}^{195}\text{Pt}) - R(\text{HfO})_{194+195} \cdot I({}^{179}\text{Hf})}{I({}^{196}\text{Pt}) - R(\text{HfO})_{196} \cdot I({}^{179}\text{Hf})} \cdot f_{\text{HD}} \quad (8)$$

První odhady nejistot poměrů P byly vypočteny kombinací standardních nejistot podle běžných pravidel pro kombinování nejistot²⁰; pro zjednodušení jsou výpočetní vztahy uvedeny pouze pro izotopový poměr (¹⁹⁴Pt + ¹⁹⁵Pt)/¹⁹⁶Pt, pro izotopový poměr ¹⁹⁵Pt/¹⁹⁸Pt se postupuje analogicky. Pro výpočet kombinované nejistoty je vhodné zavést substituci:

$$P_{(194+195)/196} = \frac{A}{B} \cdot f_{\text{HD}} \quad (9)$$

Nejistoty substituentů se vypočtou ze vztahů:

$$u(A)^2 = u^2(I({}^{194}\text{Pt} + {}^{195}\text{Pt}) + (R(\text{HfO})_{194+195} \cdot I({}^{179}\text{Hf}))^2) \cdot \left[\left(\frac{u(R(\text{HfO})_{194+195})}{R(\text{HfO})_{194+195}} \right)^2 + \left(\frac{u(I({}^{179}\text{Hf}))}{I({}^{179}\text{Hf})} \right)^2 \right] \quad (10)$$

$$u(B)^2 = u^2(I({}^{196}\text{Pt})) + (R(\text{HfO})_{196} \cdot I({}^{179}\text{Hf}))^2 \cdot \left[\left(\frac{u(R(\text{HfO})_{196})}{R(\text{HfO})_{196}} \right)^2 + \left(\frac{u(I({}^{179}\text{Hf}))}{I({}^{179}\text{Hf})} \right)^2 \right] \quad (11)$$

a celková kombinovaná nejistota ze vztahu:

$$u(P_{(194+195)/196}) = P_{(194+195)/196} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(A)}{A} \right)^2 + \left(\frac{u(B)}{B} \right)^2 + \left(\frac{u(f_{\text{HD}})}{f_{\text{HD}}} \right)^2} \quad (12)$$

Korigované hodnoty nejistot zahrnující korelace mezi signály jednotlivých izotopů platiny byly vypočteny podle vztahu:

$$u(P_{m/n})_{kor} = \sqrt{u^2(P_{m/n}) + 2 \cdot \frac{\partial P_{m/n}}{\partial I({}^m\text{Pt})} \cdot \frac{\partial P_{m/n}}{\partial I({}^n\text{Pt})} \cdot c(I({}^m\text{Pt}), I({}^n\text{Pt}))} \quad (13)$$

Tabulka V

Postup výpočtu nejistoty naměřeného izotopového poměru ($^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt}$)/ ^{196}Pt

Zdroj nejistoty	Symbol	Hodnota	Standardní nejistota
Součet intenzit signálu izotopů ^{194}Pt a ^{195}Pt	$I(^{194}\text{Pt}+^{195}\text{Pt})$	6 800 cps	190 cps
Sumární výtěžnost tvorby oxidů $^{194}(\text{HfO})$ a $^{195}(\text{HfO})$	$R(\text{HfO})_{194+195}$	0,0388	0,0013
Intenzita signálu ^{179}Hf	$I(^{179}\text{Hf})$	2 543 cps	32 cps
	A	6 704	190
Intenzita signálu ^{196}Pt	$I(^{196}\text{Pt})$	4 740 cps	146 cps
Výtěžnost tvorby oxidů $^{196}(\text{HfO})$	$R(\text{HfO})_{196}$	0,0307	0,0009
	B	4 662	146
Korekce na hmotnostní diskriminaci	f_{HD}	0,981	0,002
Izotopový poměr	$P_{(194+195)/196}$	1,4105	0,0597
Kovariace mezi signály platiny	$c(I(^{194}\text{Pt}+^{195}\text{Pt}), I(^{196}\text{Pt}))$	22 132	
Derivace izotopového poměru	$\partial P_{(194+195)/196} / \partial I(^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt})$	0,000 216	
Derivace izotopového poměru	$\partial P_{(194+195)/196} / \partial I(^{196}\text{Pt})$	-0,000 314	
Izotopový poměr – korigovaná nejistota	$P_{(194+195)/196}$		0,0238

Veličina c představuje kovariaci mezi dvěma signály a příslušné derivace byly vypočteny numericky. Postup výpočtu nejistoty měřeného izotopového poměru je ilustrován v tabulce V. Konečné hodnoty kombinovaných nejistot hmotnostního zlomku platiny byly odhadnuty jako $u(w_{\text{Pt}}) = 9 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$ pro analýzu využívající izotopový poměr ($^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt}$)/ ^{196}Pt a $u(w_{\text{Pt}}) = 20 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$ pro analýzu využívající izotopový poměr $^{195}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$. Je patrné, že přestože nejistoty obou izotopových poměrů jsou podobné, u citlivějšího stanovení bylo dosaženo podstatně nižší nejistoty konečného výsledku.

Porovnání jednotlivých metod

Každou z výše popsanych metod (externí kalibrace a dvě varianty izotopového zředování) bylo analyzováno vždy šest samostatných navážek vzorku půdy. Výsledky analýz spolu s hodnotami směrodatných odchylek opakovatelnosti jsou uvedeny v tabulce VI. Pro všechny dvojice bylo provedeno porovnání Studentovým t -testem ($\alpha = 0,05$), které potvrdilo vzájemnou shodu všech metod. Znamená to, že výsledky získané metodou zahrnující externí kalibraci, tedy standardní a běžnou kvantifikační techniku, byly potvrzeny primární metodou měření – izo-

topovým zředováním. Nalezené rozdíly jsou vysvětlitelné přirozenou variabilitou vzorků, která je způsobena především jejich nehomogenitou. Oba způsoby kvantifikace také poskytly obdobné hodnoty nejistot.

Tato práce vznikla za podpory výzkumného záměru MŠMT ČR MSM 6046137307.

LITERATURA

- Petrucci F., Bocca B., Alimonti A., Caroli S.: J. Anal. At. Spectrom. 15, 525 (2000).
- Schäfer J., Puchelt H.: J. Geochem. Explor. 64, 307 (1998).
- Moldovan M., Rauch S., Gómez M., Palacios M. A., Morrison G. M.: Water. Res. 35, 4175 (2001).
- Helmers E., Kuemmerer K.: Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 6, 29 (1999).
- Schäfer J., Eckhardt J., Berner Z. A., Stüben D.: Environ. Sci. Technol. 33, 3166 (1999).
- Morton O., Puchelt H., Hernández E., Lounejeva E.: J. Geochem. Explor. 72, 223 (2001).
- Kylander E. M., Rauch S., Kortison G. M., Andam K.: J. Environ. Monit. 5, 91 (2003).
- Sutherland R. A.: Arch. Environ. Contam. Toxicol. 44, 430 (2003).
- Morton O., Puchelt H., Hernández E., Lounejeva E.: J. Geochem. Explor., 72, 223 (2001).
- Ely J. C., Neal C. R., Kulpa C. F., Schneegurt M. A., Seidler J. A., Jain J. C.: Environ. Sci. Technol. 35, 3816 (2001).
- Schäfer J., Eckhardt J. D., Berner Z. A., Stüben D.: Environ. Sci. Technol. 33, 3166 (1999).
- Trešl I., Mestek O., Suchánek M.: Collect. Czech.

Tabulka VI

Porovnání výsledků různých metod

Metoda	Externí kalibrace	ID ($^{195}\text{Pt}+^{194}\text{Pt}$)/ ^{196}Pt	ID $^{195}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$
\bar{w}_{Pt} , ng g^{-1}	576	621	630
s , ng g^{-1}	59	49	78

- Chem. Commun. 65, 1875 (2000).
13. Gómez M. B., Gómez M. M., Palacios M. A.: J. Anal. At. Spectrom. 18, 80 (2000).
 14. Hann S., Koellensperger G., Kanistar K., Stingeder G.: J. Anal. At. Spectrom. 16, 1057 (2001).
 15. García R., Gómez M., Palacios A., Bettmer J., Camara C.: J. Anal. At. Spectrom. 16, 481 (2001).
 16. Pearson D. G., Woodland S. J.: Chem. Geol. 165, 87 (2000).
 17. Džingova R., Heidenreich H., Kovacheva P., Markert B.: Anal. Chim. Acta 489, 245 (2003).
 18. Gómez M. B., Gómez M. M., Palacios M. A.: Anal. Chim. Acta 404, 285 (1999).
 19. Mestek O., Suchánek M., Koplík R., Fingerová H., Čurdová E.: Fresenius' J. Anal. Chem. 364, 203 (1999).
 20. Stanovení nejistoty analytického měření, Kvalimetrie II. Eurachem ČR, Praha 2001.
 21. Mestek O.: Nejistoty měření metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, Sborník kurzu „Nejistoty a návaznost výsledků spektroskopických metod“. Str. 83–96, Spektroskopická společnost J. M. Marci, Praha 2001.
 22. Rosman K. J. R., Taylor P. D. P.: Pure Appl. Chem. 70, 217 (1998).
 23. Coplen T. B.: Pure Appl. Chem. 73, 667 (2001).

O. Mestek^a, A. Fonverne^b, and J. Polák^a (^a*Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic*, ^b*Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand, 24, avenue des Landais, BP 187, 63174 Aubière Cedex, France*): **Determination of Platinum in Soil Samples by Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry**

The Pt content in soil samples taken near a highway was determined using the ICP-MS method. After sample decomposition with aqua regia, the platinum concentration was quantified using either the external calibration method or isotope dilution method ($(^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt})/^{196}\text{Pt}$) and $^{195}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$ ratios were measured). Spectral interferences caused by hafnium and tungsten oxide particles were eliminated by off-line mathematical correction. The choice of proper internal standard for external calibration is discussed; iridium seems to be the best one. The isotope dilution method utilizing measurement of the $(^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt})/^{196}\text{Pt}$ ratio exhibited the smallest value of combined uncertainty (9 ng g⁻¹ on the 600 ng g⁻¹ level). The uncertainties of other methods were approximately twice higher. Major part of uncertainty of the external calibration method was caused by repeatability, a minor part consisted in calibration and spectral and nonspectral interferences. Student's *t* test proved the conformity of results for all methods under investigation. The off-line mathematical correction of spectral interferences is applicable only to samples with low hafnium levels causing false positive signal of tens of percent of the original Pt content. Evaluation of geological samples with elevated hafnium contents giving false positive signal of hundreds of percent of the original Pt content is questionable.

PLUTÓNÍUM A AMERÍCIUM VO VYBRANÝCH BIOLOGICKÝCH VZORKÁCH ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

LENKA JANTOŠOVÁ^a a ĽUBOMÍR MÁTEL^b

^a Katedra farmaceutickej analýzy a nukleárnej farmácie, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, ^b Katedra jadrovej chémie a rádioekológie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina CH-1, 842 15 Bratislava
lenka.jantosova@post.sk

Došlo 22.4.04, prepracované 17.1.05, prijaté 15.2.05.

Kľúčové slová: machorasty, lišajníky, rádionuklid, vzorka, kontaminácia

Úvod

Monitorovanie životného prostredia je dnes už bežnou metódou nielen pre určenie úrovne kontaminácie ekosystémov škodlivými látkami, ale aj pre zistenie pohybu týchto škodlivín. Podstata metódy spočíva v schopnosti niektorých zložiek ekosystému hromadiť škodlivé látky, medzi inými aj rádionuklidy.

Na zistenie úrovne znečistenia prírodnej vzorky rádionuklidmi je potrebné vykonať sled metodických krokov, ktoré schematicky predstavujú: odber vzorky, spracovanie vzorky, odstránenie matrice vzorky, koncentrácia a izolácia jednotlivých rádionuklidov, spracovanie do formy vhodnej na meranie, meranie vzorky a určenie aktivity izotopov rádionuklidov.

Významnú úlohu pri stanovovaní nízkych hodnôt aktivít prírodných a umelých rádionuklidov emitujúcich žiarenie α a β v matriaciach environmentálnych vzoriek hrá separačná chémia¹. Všeobecne medzi najvhodnejšie separačné a s nimi súvisiace metódy, uplatňujúce sa pri separácii ekotoxických rádionuklidov zo vzoriek životného prostredia, patria metódy rádiochemickej analýzy.

Cieľom tejto práce bolo posúdiť vhodnosť zvolených metód separácie a stanovenia memných aktivít izotopov plutónia a amerícia vo vybraných biologických vzorkách životného prostredia, ďalej namerané výsledky porovnať s výsledkami iných vedeckých prác a zistiť, či sú analyzované vzorky schopné hromadiť plutónium a amerícium a zo získaných poznatkov vyvodit' záver o možnosti ďalšieho sledovania týchto vzoriek ako biomonitorov rádioaktívnej kontaminácie prostredia.

Experimentálna časť

Postup

Biologické vzorky boli vysušené do konštantnej hmotnosti a zhomogenizované. Vo vybraných vzorkách sa zmeralo γ -žiarenie. Následne bol biologický materiál spolpený do konštantnej hmotnosti. Popol sa digeroval zmesou 8 M kyseliny dusičnej a koncentrovaného peroxidu vodíka v laboratórnom autokláve. Po zcentrifugovaní výluhu matrice vzorky sa k supernatantu pridal stopovací rádionuklid plutónia a dusitanom sodným sa upravil oxidačný stupeň plutónia (z Pu^{3+} na Pu^{4+}).

Po kvapalinovej extrakcii s 30% Aliquatom-336 sa do vodnej fázy s odseparovanými rádionuklidmi amerícia, stroncia a yttria pridal stopovací rádionuklid amerícia. Samotné amerícium získané spoluzrážaním s hydroxidom železitým a následnou kvapalinovou extrakciou s 0,3 M trioktylfosfínoxidom v toluéne bolo ďalej spoluzrážané s fluoridom neodymu.

Tórium a urán sa z organickej fázy, ktorá obsahovala aj plutónium, odstránili vytrepaním s 8 M kyselinou dusičnou a s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou do vodnej fázy. Po premiešaní vodného roztoku 0,025 M kyseliny šťaveľovej v 1 M kyseline chlorovodíkovej s organickou fázou, sa plutónium vyextrahovalo do vodnej fázy, z ktorej sa následne spolu-vyžrážalo s fluoridom neodymi-
tým.

α -Žiarenie emitované izotopmi amerícia a plutónia v preparátoch vzoriek, upravených na meranie, bolo merané na nízkopozad'ovom α -spektrometri; γ -žiarenie emitované izotopmi draslíka a cézia vo vzorkách bolo merané na koaxiálnom detektore γ -žiarenia².

Přístroje, chemikálie a biologický materiál

Nízkopozad'ový α -Spektrometer (Ortec, 600 mm² povrchovo-bariérový kremíkový detektor), koaxiálny detektor γ -žiarenia (HPGe Ortec).

Stopovací rádionuklid amerícia – ²⁴³Am s objemovou aktivitou 2,8 Bq cm⁻³, stopovací rádionuklid plutónia – ²³⁶Pu s objemovou aktivitou 0,0513 Bq cm⁻³. Boli použité chemikálie čistoty p. a.

Spracovávaný materiál pochádzal z piatich rôznych lokalít na Slovensku. Analyzovaných bolo celkovo šesťnásť biologických vzoriek, a to machov, lišajníkov, paprade a lesných plodov.

Výsledky a diskusia

Analyzovali sme biologický materiál taxonomicky zaradený podľa determináčnych kľúčov³⁻⁵ do dvoch podríš ríše rastliny – nižšie a vyššie rastliny. Šesťnásť environmentálnych vzoriek bolo zbieraných v čase od augusta do novembra 2000 v piatich lokalitách územia Slovenska: Muránska planina (Červená skala), Vtáčnik (Malé Uherce), Cerov vrch, okolie Pukanca a Bratislavy (Slávičie

Tabuľka I
Zaradenie analyzovaných vzoriek z ríše rastliny (Vegetabilia) do nižších taxonomických kategórií

Podriša	Oddelenie	Trieda	Podtrieda	Rad	Čeľaď	Rod	Druh		
Nižšie rastliny (Thallobionta)	lišajníky (Lichenes)	vreckolišajníky (Ascolichenes)	–	–	–	pakonámik (<i>Pseudevernia</i>)	pakonámik otrubový (<i>Pseudevernia furfuracea</i> (L.) Zopf.)		
	machorasty (Bryophyta)	machy (Muscopsida)	machy prútmikové (Bryidae)	–	–	diskovka (<i>Hypogymnia</i>) dvojhrot (<i>Dicranum</i>)	diskovka bublinatá (<i>Hypogymnia physodes</i> (L.) Nyl.) dvojhrot vlnkatý (<i>Dicranum polysetum</i> Sw.) dvojhrot chvostovitý (<i>Dicranum scoparium</i> Hedw.)		
Vyššie rastliny (Cormobionta)	sladičorasty (Polypodiophyta)	paprade, sladice (Polypodiopsida)	tenkovýtrusnicové paprade (Polypodiidae)	pečeňovky (Hepaticopsida)	pečeňovky paprade (Polypodiopsida)	pečeňovky trsovotvaré (Jungermanniales)	–	–	
								sladičotvaré (Polypodiales)	paprad' samčia (<i>Dryopteris filix – mas</i> (L.) Schott.)
								lipnicotvaré (Poales)	lipnica (<i>Poa</i> sp.)
	krytosemenné rastliny (Angiospermophyta)	jednoklično-listové (Liliopsida)	Rosidae	Hamamelidae	hluchavkotvaré (Lamiales)	lipnicotvaré (Poales)	hluchavkovité (Lamiaceae)	–	
								ružotvaré (Rosales)	ružica (<i>Rosa</i>)
								ružotvaré (Rosales)	ružica (<i>Rosa</i>) ružička (<i>Rosa canina</i> L.)
	krytosemenné rastliny (Angiospermophyta)	dvojklično-listové (Magnoliopsida)	Rosidae	Hamamelidae	hluchavkotvaré (Lamiales)	lipnicotvaré (Poales)	hluchavkovité (Lamiaceae)	medovka lekárska (<i>Melissa officinalis</i> L.)	
								ružotvaré (Rosales)	ružica (<i>Rosa</i>) ostružina (<i>Rubus</i>)
								ružotvaré (Rosales)	ružička (<i>Rosa canina</i> L.) ostružina (<i>Rubus</i>)
							dub zimný (<i>Quercus petraea</i> (Mattusch.) Liebl.)		

údolie). Medzi analyzované vzorky patrili hlavne machorasty, skúmané však boli aj lišajníky, paprade, lesné plody, trávy a liečivé byliny (tabuľka I).

Zistilo sa, že krátko po objavení sa rádioaktívneho spadu na určitom území sú machorasty a lišajníky vysoko kontaminované a ich kontaminácia úzko súvisí aj s úrovňou znečistenia pôdy rádionuklidmi⁶⁻⁸. Výsledky získané v omývaných a neomývaných vzorkách dokazujú, že vo všeobecnosti čistenie vzoriek vodou môže byť používané na elimináciu látok prilnutých na povrchu. Napriek tomu však väčšina prvkov, ktoré sú predmetom záujmu pre zistenie úrovne kontaminácie environmentálnych vzoriek, ostáva zo vzorky neodstránená⁹. Je zaujímavé, že lišajníky môžu byť kontaminované nielen spadom v dôsledku nehody spojenej s únikom rádioaktívnych látok do okolia, ale aj rádionuklidmi prítomnými v pôde. Zároveň môžu spolu s machorastami poskytovať údaje o kontaminácii aj niekoľko rokov po jadrovej havárii, nakoľko majú relatívne dlhú dobu života. Samozrejme, musia sa brať do úvahy aj ostatné okolnosti^{6,7}.

Hodnoty aktivít meraných vzoriek boli stanovené na základe α -spektier rádionuklidov plutónia a amerícia (tabuľka II). Jednotlivé píky v príslušných spektrách plutónia boli dobre rozlíšiteľné, izotopy plutónia sa dali jednoznačne určiť na základe prislúchajúcich energií α -častíc. V niektorých vzorkách vyšších rastlín sa na polysulfónovom filtri po prefiltrovaní roztoku s ameríciom zachytávala okrem mikrozrazeniny fluoridu neodymitého aj zrazenina, ktorá pri stanovení spôsobovala nedostatočné rozlíšenie píkov jednotlivých izotopov amerícia a zavádzajúco zvyšovala rádiochemické výťažky. Preparáty týchto vzoriek boli upravené a opätovne sa z nich separovalo amerícium. Hodnoty rádiochemických výťažkov sa pre plutónium pohybovali v rozsahu 14,13 % až 99,04 %, pre amerícium boli v intervale od 9,45 % do 100 %. Nízke hodnoty výťažkov mohli byť zapríčinené stratami pri opakovanej separácii amerícia. Domnievame sa, že pri separácii amerícia zo vzoriek vyšších rastlín zachytávanie zrazeniny na filtri spôsobujú teoreticky niektoré kovy alkalických zemín. Bolo by vhodné určiť príčiny tohto zachytávania zrazeniny a odstrániť ich. Použité metódy separácie amerícia by sa mohli skombinovať s ďalšími, napr. s iónovýmennou chromatografiou.

Stanovené hodnoty merných aktivít amerícia a plutónia variovali v závislosti od druhu vzorky. Merné aktivity ²³⁸Pu, ^{239,240}Pu a ²⁴¹Am mali hodnoty v lišajníkoch rovné 0,09 Bq kg⁻¹_{suš}; 2,17 Bq kg⁻¹_{suš} a 0,04 Bq kg⁻¹_{suš} a všetky sa nachádzali v intervaloch hodnôt, ktoré namerali čínski a talianski vedci¹⁰ v lišajníkoch v Taliansku.

V siedmich vzorkách machorastov z lokality Červená skala a v jednom machoraste z lokality Slávičie údolie sa merné aktivity izotopov jednotlivých rádionuklidov pohybovali v rozmedzí (0,02–0,41) Bq kg⁻¹_{suš} pre ²⁴¹Am, od 0,06 do 3,46 Bq kg⁻¹_{suš} pre ^{239,240}Pu a napokon pre ²³⁸Pu od 0,01 do 0,35 Bq kg⁻¹_{suš}. Porovnaním týchto hodnôt s hodnotami, ktoré zistil Jia a jeho spol.^{10,11} sa zistilo, že merné aktivity ²⁴¹Am v machorastoch z oboch lokalít sú desať až

stokrát menšie a merné aktivity ²³⁸Pu variujú v širšom intervale ako uvádza Jia. Merné aktivity ^{239,240}Pu sa nachádzajú v rozpätí hodnôt porovnateľnom s intervalom hodnôt, ktoré namerl Jia.

Celkovo merné aktivity izotopov plutónia v machorastoch a lišajníkoch boli v dobrej zhode s výsledkami poľských vedcov Mietelskeho, Gacu a Olecha¹², nakoľko aktivita ^{239,240}Pu nameraná v ich vzorkách kolísala od (0,07 ± 0,02) do (2,95 ± 0,16) Bq kg⁻¹ a aktivita ²³⁸Pu mala hodnoty v rozpätí od menej ako 0,02 do (0,64 ± 0,04) Bq kg⁻¹. Hodnoty ²⁴¹Am neprevýšili hodnotu 1 Bq kg⁻¹, len v jednej vzorke namerali hodnotu 3,38 ± 0,11 Bq kg⁻¹. Aktivity ²⁴¹Am v našich vzorkách neboli vyššie ako 0,41 Bq kg⁻¹. Pozorované pomery aktivít potvrdzujú rozdiely v schopnostiach machorastov a lišajníkov hromadiť určité rádionuklidy.

Mietelski, LaRosa a Ghods¹³ udávajú hodnoty merných aktivít ^{239,240}Pu v listoch paprade ako nedetegovateľné, merná aktivita ^{239,240}Pu vo vzorke paprade (*Dryopteris filix-mas*) z lokality Pukanec však mala hodnotu 0,38 ± 0,06 Bq kg⁻¹_{suš}.

Na základe nameraných výsledkov môžeme povedať, že z analyzovaných vzoriek z lokality Červená skala hromadiť izotopy plutónia sú schopné hlavne machorasty a lišajníky. Z vyšších rastlín vykazovala najvyššie merné aktivity plutónia skúmaná lipnica (*Poa sp.*). Machorasty akumulovali aj väčšie množstvo amerícia než ostatné analyzované vzorky, iba hodnoty merných aktivít ²⁴¹Am vo vzorkách machorastov z Červenej skaly a paprade z Pukanca boli rádovo zhodné.

Hodnoty merných aktivít cézia a draslíka boli zisťované najmä v lesných plodoch (*Rosa canina*, *Rubus caesius*, *Quercus petraea*) a papradiach (*Dryopteris filix-mas*). V lesných plodoch sa hodnoty merných aktivít ¹³⁷Cs pohybovali približne od 6 do 36 Bq kg⁻¹_{suš}, čo sú stonásobne nižšie hodnoty v porovnaní s hodnotami v lesných plodoch získanými Fielitzom¹⁴ a Nikolovou¹⁵. Hodnoty merných aktivít ⁴⁰K boli v intervale približne od 400 do 600 Bq kg⁻¹_{suš}. V papradi z lokality Pukanec bola nameraná celkovo najvyššia hodnota mernej aktivity ⁴⁰K: 2201,26 Bq kg⁻¹_{suš}. Merná aktivita cézia mala hodnotu rádovo v desiatkach. Nezvyčajný bol pomer hodnôt merných aktivít ⁴⁰K a ¹³⁷Cs v papradi z lokality Červená skala. Draslík mal hodnotu mernej aktivity 203,78 Bq kg⁻¹_{suš}, kým cézium malo hodnotu 390,27 Bq kg⁻¹_{suš}. Zvýšený obsah cézia mohol byť spôsobený dvoma faktormi: polohou lokality a druhom vzorky. Rádioaktívny spad, ktorý obsahuje aj ¹³⁷Cs, sa po nehode černoobylského reaktora šíril hlavne cez územie severovýchodného Slovenska. Rádionuklidy cézia sa dostali do pôdy, odkiaľ mohli koreňovou sústavou rastliny migrovať do jej ostatných častí. Vo všetkých ostatných vzorkách bol obsah cézia nižší ako obsah draslíka.

Strebl¹⁶ z Rakúska a Fielitz¹⁴ z Nemecka uvádzajú merné aktivity ¹³⁷Cs vo vzorkách papradi vyššie o jeden až tri rády, ako sme zistili v našich vzorkách. Vo vzorkách machorastov, liečivých bylín a tráv namerali merné aktivity cézia vyššie o jeden rád.

Tabuľka II
Merné aktivity izotopov plutónia a amerícia v analyzovaných vzorkách

Vzorka	Lokalita	a_m [Bq kg ⁻¹ suš] ^a			⁴⁰ K	¹³⁷ Cs
		²⁴¹ Am	²³⁸ Pu	^{239, 240} Pu		
Dvojhrot vlnkatý (<i>Dicranum polysetum</i> Sw.)	Červená skala	0,02 ± 0,01	0,30 ± 0,10	3,46 ± 0,33	–	–
Dvojhrot chvostovitý (<i>Dicranum scoparium</i> Hedw.)	Červená skala	0,35 ± 0,10	0,35 ± 0,09	2,43 ± 0,24	–	–
Jurajka priesvitná (<i>Tetraphis pellucida</i> Hedw.)	Červená skala	0,21 ± 0,07	0,04 ± 0,01	0,51 ± 0,05	–	–
Merík vlnkatý (<i>Plagiomnium undulatum</i> (Hedw.) Koponeu)	Cerov vrch	0,04 ± 0,02	0,16 ± 0,08	0,74 ± 0,17	–	–
<i>Dicranella heteromalla</i> (Hedw.) Schimp.	Červená skala	0,07 ± 0,02	0,01 ± 0,01	0,08 ± 0,02	–	–
Rakyt cyprusovitý (<i>Hypnum cupressiforme</i> Hedw.)	Slávičie údolie	0,24 ± 0,05	0,02 ± 0,01	0,06 ± 0,02	1657,70	109,46
Rakyt cyprusovitý (<i>Hypnum cupressiforme</i> agg.)	Červená skala	0,18 ± 0,04	0,19 ± 0,06	0,47 ± 0,10	–	–
Pečeňovky trsovotkvaré (Jungermanniales)	Červená skala	0,41 ± 0,16	0,06 ± 0,03	0,75 ± 0,11	–	–
Pakonárnik otrubový (<i>Pseudevernia furfuracea</i> (L.) Zopf.), diskovka bublinatá (<i>Hypogymnia physodes</i> (L.) Nyl.)	Červená skala	0,04 ± 0,02	0,09 ± 0,06	2,17 ± 0,27	–	–
Papraď samčia (<i>Dryopteris filix – mas</i> (L.) Schott.)	Pukanec	0,29 ± 0,13	0,06 ± 0,02	0,38 ± 0,06	2201,26	68,69
Papraď samčia (<i>Dryopteris filix – mas</i> (L.) Schott.)	Červená skala	–	–	–	203,78	390,27
Lipnica (<i>Poa</i> sp.)	Červená skala	–	0,06 ± 0,02	0,52 ± 0,07	1081,69	154,22
Medovka lekárska (<i>Melissa officinalis</i> L.)	Malé Uherce	0,06 ± 0,03	0,06 ± 0,02	0,37 ± 0,04	1214,29	25,00
Ruža šípová – plody (<i>Rosa canina</i> L.)	Slávičie údolie	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	626,42	6,11
Ostružina ožinová – plody (<i>Rubus caesius</i> L.)	Slávičie údolie	–	–	–	626,15	35,93
Dub zimný – plody (<i>Quercus petraea</i> (Mattusch.) Liebl.)	Slávičie údolie	–	–	–	436,57	5,73

^a a_m [Bq kg⁻¹ suš] – merná aktivita

Z nameraných hodnôt merných aktivít jednotlivých rádionuklidov a z ich porovnania s výsledkami prác rôznych autorov uvedenými v literatúre vyplýva, že hlavne machorasty a lišajníky sú schopné hromadiť izotopy plutónia a amerícia. Hodnoty merných aktivít plutónia a amerícia u týchto vzoriek boli v porovnaní s literárnymi údajmi približne rovnaké. Analyzované lesné plody nepreukázali schopnosť akumulovať určované rádionuklidy, vo vzorkách paprade sa zistil vyšší obsah cézia a draslíka než v ostatných skúmaných vzorkách.

LITERATÚRA

1. Testa C., Desideri D., Guerra M.: *The importance of the separation chemistry for the determination of radionuclides in the environmental samples*. Abstracts of the 7th international conference Separation of Ionic Solutes, Piešťany (Slovakia). Omega Info, Bratislava. 7, 140 (1997).
2. Mátel Ľ.: *Metodiky činností, ktoré sú predmetom akreditácie*. Prírodovedecká fakulta UK v Bratislave, LAR-

- CHA - 0100 M, Příloha č.7. (2000).
3. Vilček F.: *Prehľad biológie 2*. Slovenské pedagogické nakladateľstvo, Bratislava 1997.
 4. Záhorovská E.: *Systém a evolúcia nižších rastlín*. Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava 1998.
 5. Krejča J.: *Z našej prírody*. Príroda, Bratislava 1978.
 6. Hofmann W., Gastberger M., Tuerk, R.: *Lichens of the alps as biomonitors for radioactive fallout 1995*. INIS (International Nuclear Information System) 30-022048.
 7. Jeran Z., Jacimovic R.: *The Use of Biomonitors to Monitor Atmospheric Deposition of ^{210}Pb* . *Proceedings of the 4th Symposium of the Croatian Radiation Protection Association*, str. 189. Zagreb 1998.
 8. Musilek L., Cechak T., Losinska J., Wolterbeek H. Th.: *Biomonitoring air pollution in the Czech Republic by means of tree bark. Proceedings of an international workshop on biomonitoring of atmospheric pollution (with emphasis on trace elements), Lisbon 21–24 September 1997*. Str. 189. International Atomic Energy Agency (IAEA) TECDOC-1152, Vienna 2000.
 9. Sasaiki M., Coccaro D. M. B., Vasconcellos M. B. A., Marcelli M. P.: *Determination of trace elements in lichen samples by neutron activation analysis. 1st Research co-ordination meeting on validation and application of plants as biomonitors of trace element atmospheric pollution*, str. 34. Vienna 1999.
 10. Jia G., Desideri D., Testa C.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 222, 3 (1997).
 11. Jia G., Desideri D., Testa C.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 220, 15 (1997).
 12. Mietelski J. W., Gaca P., Olech M. A.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 245, 527 (2000).
 13. Mietelski J. W., LaRosa J., Ghods A.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 170, 243 (1993).
 14. Fielitz U.: *Examination of ecosystems affected by the Chernobyl reactor accident and assessment of resulting radiation exposure of the population 1999*. INIS (International Nuclear Information System) 31-033775.
 15. Nikolova I.: *Reduction of Cs-137 levels in plants and fungi after potassium fertilisation in a Swedish forest 1998*. INIS (International Nuclear Information System) 30-047688.
 16. Strebl F.: *Modelling of radiocaesium – transfer (soil-plant-roe deer) in forest ecosystems 1995*. INIS (International Nuclear Information System) 30-009670.

L. Jantošová^a and E. Máteľ^b (^a Department of Pharmaceutical Analysis and Nuclear Pharmacy, Faculty of Pharmacy, Komenský University, ^b Department of Nuclear Chemistry and Radioecology, Faculty of Science, Komenský University, Bratislava): **Plutonium and Americium in Selected Biological Samples of Environment**

A large amount of radionuclides was distributed in environs of Chernobyl and in global fallout (nuclear weapon tests, man-made sources). Suitable biomonitors are used to estimate the outdoor levels of radiocontamination. Bioindicators such as mosses, lichens, plants and wild berries were analysed. Radionuclides of Pu and Am were separated by liquid extraction with Aliquat-336 and tri-n-octylphosphine oxide and measured using a silicon-surface barrier detector ORTEC. Specific activities of ^{241}Am , ^{238}Pu , ^{239}Pu , and ^{240}Pu in natural samples ranged between 0.01 ± 0.01 and 3.46 ± 0.33 Bq kg⁻¹ in dry matter. The γ -activity was measured with an HPGe ORTEC γ -detector. The specific activities of ^{40}K in the analysed samples varied from 203.78 to 2201.26 Bq kg⁻¹ in dry matter. The values of ^{137}Cs ranged from 5.73 to 390.27 Bq kg⁻¹ in dry matter. The results and methods are discussed.

STANOVENIE BIOPRÍSTUPNÝCH FORIEM OLOVA A KADMIA V PÔDACH METÓDOU DIFERENČNE PULZOVEJ ANODICKEJ STRIPPING VOLTAMPÉROMETRIE

MARIANNA KUDRAVÁ^a a DARINA RÚRIKOVÁ^b

^aVýskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, Gagari-
nova 10, 827 13 Bratislava, ^bKatedra analytickej chémie
PriFUK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, SR

Došlo 5.9.03, prepracované 8.11.04, prijaté 14.2.05.

Kľúčové slová: bioprístupnosť, pôda, olovo, kadmium, DPASV

Úvod

Ludskými aktivitami nastala výrazná redistribúcia prvkov v biosfére, najmä ich kvantitatívne zastúpenie v pôde, vo vode a vzduchu. Z hľadiska posúdenia toxicity je potrebné poznať nie celkový obsah analytu v pôdach, ale obsah foriem biologicky prístupných, t.j. takých, ktoré sa môžu dostať do potravinového reťazca. Bioprístupné formy sú formy viazané na organickú hmotu a vymeniteľné formy. Na uvoľnenie jednotlivých foriem z pôd bol využitý veľký počet extrahovadiel, ktoré sa aplikovali v jednostupňových resp. sekvenčných extrakciách. Prehľad extrahovadiel aplikovaných na pôdy je uvedený v publikáciách^{1,2}. Na stanovenie bioprístupných foriem Európska komisia „Community bureau of reference“ (BCR) navrhla jednostupňové extrakčné postupy: extrakciu s 0,43 mol l⁻¹ CH₃COOH pre vymeniteľné formy kovov a extrakciu s 0,05 mol l⁻¹ EDTA (pH 7) pre organicky viazané formy kovov¹. Tieto extrakčné činidlá boli využité aj v predloženej práci na stanovenie bioprístupných foriem Pb a Cd vo vybraných pôdach z rôznych oblastí Slovenska.

Nízky obsah Pb a Cd v pôdnych extraktoch vyžaduje vysokú citlivosť analytických metód použitých na ich stanovenie. Najčastejšie využívanými metódami na stanovenie týchto kovov sú spektrálne metódy³⁻⁷. Z elektrochemických metód sú to metódy elektrochemickej rozpúšťacej analýzy⁸⁻¹⁰, ktoré predstavujú ekonomicky podstatne menej náročnú alternatívu k stanoveniu kovov na rovnakej koncentračnej úrovni. V predloženej práci sme na stanovenie bioprístupných foriem Pb a Cd v pôdach využili diferenčne pulzovú anodickú stripping voltampérometriu (DPASV), ktorá je dostatočne citlivá pre priame stanovenie veľmi nízkych obsahov ťažkých kovov v environmentálnych vzorkách.

Cieľ tejto práce bol:

- aplikovať jednostupňové extrakčné postupy navrhované BCR na rôzne typy pôd za účelom stanovenia bioprístupných foriem Pb a Cd,
- navrhnúť rýchly, jednoduchý a spoľahlivý predúpravny postup na ich stanovenie metódou DPASV.

Experimentálna časť

Přístroje a zariadenie

Na voltampérometrické merania sme využili Polarografický analyzátor PA 4 s X-Y zapisovačom 4103 a statickou ortuťovou kvapkovou elektródou SMDE 1 v móde HMDE (Laboratorní přístroje, Praha). Referenčnou elektródou bola Ag/AgCl elektróda (1 mol l⁻¹ KCl) a pomocnou Pt elektróda. Parametre merania: veľkosť kvapky 160 ms, doba depozície 120–360 s, potenciál depozície –0,6 V pre Pb a –0,8 V pre Cd, amplitúda pulzu –25 mV a –50 mV, citlivosť 5–25 nA cm⁻¹, rýchlosť polarizácie 10 mV s⁻¹, časová konštanta pamäti 100 ms. Rozpúšťací krok sa sledoval fast scan diferenčne pulzovou technikou.

Merania pH sme uskutočnili na pH metri MS 11 (Laboratorní přístroje, Praha) s kombinovanou elektródou sklená–chloridostrieborná OP 0808P (Radelkis, Budapešť).

Chemikálie a roztoky

Kyseliny HCl a CH₃COOH boli čistoty p.p. (Lachema) a ostatné chemikálie boli čistoty p.a. (Merck, Lachema) a neboli ďalej čistené. Fulvokyseliny boli izolované z rašeliny extrakčným činidlom 0,01 mol l⁻¹ Na₄P₂O₇, pH 7. Voda bola deionizovaná a ďalej čistená v Labconco Water Pro PS systéme.

Zásobným roztokom Pb(II) a Cd(II) boli certifikované referenčné materiály s obsahom 1,000 g l⁻¹ (SMÚ, Bratislava). Štandardné roztoky Pb(II) a Cd(II) nižších koncentrácií (0,1–2 mg l⁻¹) sa pripravovali pred každou analýzou zriedením zásobných roztokov.

Na uvoľnenie bioprístupných foriem Pb a Cd ako extrahovadlá sme využili 0,43 mol l⁻¹ CH₃COOH a 0,05 mol l⁻¹ EDTA (amónna soľ), pH 7, doporučené Európskou komisiou „Community bureau of reference“ (cit.¹).

Vzorky

Analýzovali sa vzorky pôd rôznych charakteristík a certifikované referenčné materiály pôd S–VM č. 12–1–07, S–MS č. 12–1–08, a S–SP č. 12–1–09 (Ústav radioekológie a využitia jadrovej techniky, Košice). Vzorky pôd boli homogenizované, vysušené pri laboratórnej teplote a preosiate cez sito s priemerom ok 0,2 mm. Takto pripravené vzorky boli použité na stanovenie bioprístupných foriem sledovaných prvkov.

Charakteristiky pôd sú uvedené v tabuľke I.

Tabuľka I
Analyzované pôdy a niektoré ich charakteristiky

Pôda	Pôdny typ	pH/H ₂ O	Hĺbka odberu [cm]	Obsah Pb [μg g ⁻¹]	Obsah Cd [μg g ⁻¹]
N-1-TT/1	typická karbonátová černoziem	5,93	10–20	24,58 ^a	0,343 ^a
N-1-TT/2	typická karbonátová černoziem	7,24	30–40	20,90 ^a	0,254 ^a
N-1-TT/3	typická karbonátová černoziem	8,11	70–80	15,86 ^a	0,217 ^a
N-2-LM	kambizem pseudoglejová	6,10	50–60	13,25	
N-3-GA	čiernica černoziemná		5–15		
N-5-ZV	pseudoglej typický	6,54	10–20	34,34 ^a	0,278 ^a
S-VM	kambizem typická nasýtená	7,02	0–5	19,60	0,214
S-MS	hnedozem typická	6,25	0–5	18,90	0,198
S-SP	rendzina	7,65	0–5	41,33	0,285

^a Stanovené metódou AAS (cit.⁶)

Pracovné postupy

Extrakcia roztokom CH₃COOH

Do polyetylénovej fľaše sa odvážilo $2 \pm 0,02$ g pôdnej vzorky. Po pridaní 80 ml $0,43 \text{ mol l}^{-1}$ CH₃COOH sa vzorka trepała 16 h na mechanickej trepačke pri teplote 20 ± 2 °C. Extrakt sa prefiltroval cez filtračný papier Whatman 542 do polyetylénovej fľaše a uchovával sa v chladničke do stanovenia.

Extrakcia roztokom EDTA

Na extrakciu sa navázilo do polyetylénovej nádoby $2 \pm 0,02$ g pôdnej vzorky, ktorá sa extrahovala 1 h s 20 ml $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ EDTA, pH 7 na mechanickej trepačke pri teplote 20 ± 2 °C. Po prefiltrovaní cez filtračný papier Whatman 542 do polyetylénovej fľaše sa extrakt uchovával v chladničke do stanovenia.

Voltampérometrické stanovenie Pb(II) a Cd(II)

Na stanovenie Pb(II) a Cd(II) v pôdnom výluhu $0,43 \text{ mol l}^{-1}$ CH₃COOH sa do polarografickej nádoby odpipetovalo 2–6 ml pôdneho výluhu, ktorý sa pred meraním zriedil na objem 10 ml. Po odvzdušnení vzorky sa Pb(II) akumulovalo pri potenciáli $-0,6$ V a Cd(II) pri $-0,8$ V. Rozpúšťacie píky Pb a Cd boli zaregistrované na základe oxidácie nahromadeného kovu v rozsahu potenciálov $-0,6$ až $-0,15$ V pre Pb a $-0,8$ až $-0,35$ V pre Cd. Na ich stanovenie sa použila metóda štandardných prídavkov realizovaná tromi prídavkami ($25\text{--}50 \mu\text{l}$) 1 resp. 2 mg l^{-1} Pb(II) a 0,2 resp. 0,5 mg l^{-1} Cd(II).

V pôdnom výluhu $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ EDTA sa Pb(II) a Cd(II) stanovovali priamo po vhodnom zriedení a úprave pH HCl podľa nasledujúceho postupu: Do polarografickej nádoby sa z pôdneho výluhu, ktorý sa pred stanovením 5násobne zriedil, odpipetovalo 0,2–0,5 ml na stanovenie Pb(II) a 2–3 ml na stanovenie Cd. Po pridaní 1 mol l^{-1} HCl v takom množstve, aby roztok po zriedení na objem 10 ml nadobu-

dol pH 1, sa uskutočnilo voltampérometrické stanovenie za podmienok predtým uvedených.

Výsledky a diskusia

Ťažké kovy, medzi ktoré patrí aj Pb a Cd, majú veľký ekologický význam, daný ich toxicitou, akumulatívnym chovaním a biologickou neodegradovateľnosťou. Pb a Cd sa nachádzajú v pôde v rôznych formách, ktoré majú vplyv na ich pohyblivosť a tým aj prístupnosť pre rastliny. Z hľadiska posúdenia potenciálneho ohrozenia je dôležité poznať práve obsah biopristupných foriem. Na ich uvoľnenie boli použité jednostupňové extrakcie s $0,43 \text{ mol l}^{-1}$ CH₃COOH a $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ EDTA (pH 7). Obsahy Pb a Cd v extraktach boli stanovené metódou DPASV a vyhodnotené technikou štandardných prídavkov. Analyzovali sa pôdy rôzneho typu z rôznych oblastí Slovenska. Dosiahnuté experimentálne výsledky boli vyhodnotené z 2–4 paralelných extrakcií. Výsledky boli korigované slepým pokusom, ktorý predstavuje obsah Pb a Cd vo vyluhovadle.

Stanovenie vymeniteľných foriem

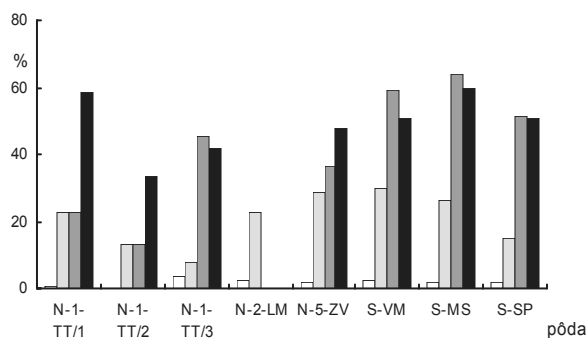
Metóda DPASV umožňuje stanoviť Pb(II) a Cd(II) priamo v extrakte $0,43 \text{ mol l}^{-1}$ CH₃COOH po vhodnom zriedení, nie je nutná žiadna predúprava vzorky. Pb(II) a Cd(II) poskytujú v tomto prostredí dobre definované signály. Vzhľadom na veľké rozdiely v zastúpení Pb a Cd v pôdnych vzorkách museli byť voltampérometrické merania Pb(II) a Cd(II) uskutočnené za rozdielnych experimentálnych podmienok.

Prítomnosť niektorých makrozložiek pôdnej matrice môže nepriaznivo ovplyvniť elektrochemický signál Pb(II) a Cd(II). Potenciálnym interferentom pri stanovení Pb(II) je Fe(III). Vplyv Fe(III) na signál Pb(II) bol študovaný v intervale koncentrácií $0,01\text{--}1,7 \text{ mg l}^{-1}$. Zvýšenie signálu

Pb(II) bolo pozorované pri $c(\text{Fe}) \geq 0,3 \text{ mg l}^{-1}$. Na elimináciu interferencií Fe(III) môže byť využitá buď redukcia Fe(III) \rightarrow Fe(II) s kyselinou askorbovou alebo maskovanie Fe(III) do stabilných komplexov s F^- . Pretože vo výluhoch analyzovaných pôd bola $c(\text{Fe}) < 0,2 \text{ mg l}^{-1}$, jeho interferenciu môžeme zanedbať¹¹. Pík Cd(II) nebol ovplyvnený prítomnosťou Fe(III) v celom študovanom koncentračnom intervale (0,1–1,12 mg l^{-1}).

Pôdy obsahujú humínové látky, ktoré sa v rôznej miere rozpúšťajú v extrahovadlách. Prítomnosť týchto látok v dôsledku adsorpcie na povrch HMDE a tvorby stabilných komplexov s kovovými iónmi môže výrazne meniť voltampérometrický signál stanovovanej zložky. Do výluhu $0,43 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ sa z humínových látok dostávajú fulvokyseliny, ktoré sú rozpustné v kyslom prostredí. Ich vplyv na rozpúšťací pík Pb(II) a Cd(II) bol sledovaný pridávaním roztoku fulvokyselín ($0,5 \text{ g l}^{-1}$) do mernej nádoby s konštantnou koncentráciou Pb(II) ($10,3 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$) a Cd(II) ($1,1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$). Vzrastajúca koncentrácia fulvokyselín znižuje pík Pb(II) a spôsobuje zošikmenie základnej línie. Pri koncentrácii fulvokyselín 10 mg l^{-1} signál Pb(II) sa znížil o 25 %. Ani pri najvyššej koncentrácii fulvokyselín nebol pozorovaný posun E_p k negatívnejším hodnotám signalizujúci tvorbu komplexov. Možnosť stanovenia Pb(II) metódou štandardných prídavkov za prítomnosti fulvokyselín bola testovaná zostrojením kalibračných kriviek pri koncentrácii fulvokyselín $0\text{--}20 \text{ mg l}^{-1}$. Závislosti $I_p = f(c(\text{Pb}))$ boli lineárne v testovanom rozsahu $0\text{--}35 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ (korelačné koeficienty $0,9974\text{--}0,9993$), ale so stúpajúcou koncentráciou fulvokyselín smernica klesla z hodnoty $2,32 \text{ nA l } \mu\text{g}^{-1}$ bez prítomnosti fulvokyselín na $1,57 \text{ nA l } \mu\text{g}^{-1}$ pri $c(\text{FK}) = 20 \text{ mg l}^{-1}$. Z kalibračných závislostí vyplýva, že Pb(II) môže byť stanovené touto metódou priamo v extraktoch $0,43 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$, hoci s nižšou citivosťou. V prostredí CH_3COOH fulvokyseliny prakticky neovplyvňovali signál Cd(II). Smernice kalibračných kriviek v koncentračnom rozsahu $0\text{--}10 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ Cd(II) pri koncentráciách fulvokyselín $0\text{--}15 \text{ mg l}^{-1}$ sa pohybovali v intervale $5,82\text{--}5,98 \text{ nA l } \mu\text{g}^{-1}$.

Možnosť priameho stanovenia Pb(II) a Cd(II) v extraktoch CH_3COOH bola overená analýzou modelových vzoriek s rôznym obsahom interferentov. Dosažené výsledky analýz modelových vzoriek sú v dobrej zhode s očakávanými hodnotami. Presnosť stanovení charakterizujú relatívne štandardné odchýlky priemeru, ktoré sa pohybujú v intervale $0,6\text{--}7,2 \%$. Vymeniteľné formy Pb a Cd boli stanovené v rôznych typoch pôd z rôznych oblastí Slovenska a dosažené výsledky sú zhrnuté v tabuľke II. Obsah vymeniteľných foriem Pb sa pohyboval od $0,05$ do $0,71 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. Z dosažených výsledkov bolo vypočítané % zastúpenie vymeniteľných foriem Pb, ktoré tvorilo $0,2\text{--}3,3 \%$ z celkového obsahu Pb prítomného v pôde. Najvyšší podiel vymeniteľných foriem Pb bol zistený v pôde N-1-TT/3 s vysokým obsahom uhlíčanov. Obsah vymeniteľných foriem Cd sa pohyboval od $0,03$ do $0,15 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ a tvoril $13,0\text{--}63,6 \%$ z celkového obsahu Cd. Na rozdiel od Pb patrí Cd medzi veľmi pohyblivé prvky a dobre prístupné pre rastliny. Presnosť stanovenia Pb a Cd charakterizujú relatívne štandardné odchýlky, ktoré sa pohybujú v intervale $1,0\text{--}6,9 \%$. Percentuálne zastúpenie vymeniteľných foriem Pb a Cd



Obr. 1. Percentuálny podiel biopristupných foriem Pb a Cd v pôdach, □ vymeniteľné Pb, □ organicky viazané Pb, ■ vymeniteľné Cd, ■ organicky viazané Cd

Tabuľka II
Výsledky vymeniteľných foriem Pb a Cd v pôdach

Vzorka	Obsah Pb [$\mu\text{g g}^{-1}$]	s_x [%]	Obsah Cd [$\mu\text{g g}^{-1}$]	s_x [%]
N-1-TT/1	$0,174 \pm 0,011$	2,4	$0,077 \pm 0,011$	6,2
N-1-TT/2	$0,050 \pm 0,009$	1,0	$0,033 \pm 0,004$	5,6
N-1-TT/3	$0,527 \pm 0,022$	2,0	$0,100 \pm 0,005$	2,5
N-2-LM	$0,346 \pm 0,039$	5,1	$0,053 \pm 0,009$	6,9
N-3-GA	$0,200 \pm 0,017$	4,0	$0,061 \pm 0,005$	3,7
N-5-ZV	$0,706 \pm 0,045$	2,9	$0,102 \pm 0,008$	3,3
S-VM	$0,496 \pm 0,053$	4,5	$0,127 \pm 0,008$	3,0
S-MS	$0,291 \pm 0,025$	3,4	$0,126 \pm 0,009$	2,9
S-SP	$0,712 \pm 0,083$	4,4	$0,146 \pm 0,009$	2,7

Tabuľka III

Porovnanie výsledkov vymeniteľných foriem Pb a Cd stanovených rôznymi metódami (v $\mu\text{g g}^{-1}$)

Vzorka	Obsah Pb			Obsah Cd	
	DPASV	PGRCH	AAS	DPASV	AAS
S-VM	0,496 ± 0,053	0,579 ± 0,005	0,563 ± 0,013	0,127 ± 0,008	0,125 ± 0,002
S-MS	0,291 ± 0,025	0,309 ± 0,003	0,311 ± 0,003	0,126 ± 0,009	0,103 ± 0,012
S-SP	0,712 ± 0,083	0,676 ± 0,003	0,677 ± 0,015	0,146 ± 0,009	0,133 ± 0,002

v analyzovaných vzorkách sú graficky znázornené na obr. 1.

Vhodnosť aplikovanej metódy pri priamom stanovení Pb(II) a Cd(II) v extraktoch CH_3COOH bola overená porovnaním experimentálnych výsledkov referenčných materiálov pôd s výsledkami dosiahnutými ďalšími inštrumentálnymi technikami: atómovou absorpčnou spektrometriou (AAS) a prietokovou galvanostatickou rozpúšťacou chronopotenciometriou (PGRCH). Získala sa dobrá zhoda medzi rôznymi metódami pri stanovení Pb a Cd na tak nízkej koncentračnej úrovni (tabuľka III).

Stanovenie organicky viazaných foriem

Pôsobením EDTA sa z pôd uvoľnia formy viazané na organickú hmotu. V prostredí EDTA Pb(II) a Cd(II) nedávajú ASV signály, pretože sú viazané v stabilných komplexoch. Hodnota podmienenej konštanty stability β' závisí od pH prostredia. Výrazným znížením pH môžeme dosiahnuť, že Pb(II) a Cd(II) budú vo forme voľných iónov a poskytnú dobre definované signály ASV. Prostredie o pH 1 sa ukázalo ako vhodné pre ich kvantifikáciu. Pretože pri úprave pH na hodnotu 1 sa vylučuje málo rozpustná EDTA, analyzované vzorky museli byť pred analýzou zriedené minimálne 15 krát.

Pôsobením $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ EDTA (pH 7) sa do pôdneho výluhu dostali fulvokyseliny a časť humínových kyselín. Svedčilo o tom aj sfarbenie roztokov, ktoré sa menilo od žltého sfarbenia po tmavohnedé. Na zabezpečenie

optimálnych podmienok pre stanovenia sme sledovali vplyv fulvokyselín na ASV signál Pb(II) a Cd(II). Kalibračné krivky Pb(II) za prítomnosti rôznych koncentrácií fulvokyselín ($c(\text{FK}) = 0\text{--}20 \text{ mg l}^{-1}$) boli lineárne v sledovanom koncentračnom rozsahu $0\text{--}35 \mu\text{g l}^{-1}$ (korelačné koeficienty $0,9990\text{--}0,9996$). Smernica klesla z $3,03 \text{ nA l } \mu\text{g}^{-1}$ na $2,68 \text{ nA l } \mu\text{g}^{-1}$ až pri $c(\text{FK}) = 15 \text{ mg l}^{-1}$. Signál Cd(II) na rozdiel od Pb(II) bol výrazne ovplyvnený prítomnosťou fulvokyselín. Koncentrácia fulvokyselín 5 mg l^{-1} spôsobila 50% zníženie signálu. Ďalšie zvýšenie koncentrácie fulvokyselín spôsobilo len pozvoľný pokles. Závislosti $I_p = f(c(\text{Cd}))$ boli lineárne v testovanom rozsahu $0\text{--}10 \mu\text{g l}^{-1}$ (korelačné koeficienty $0,9987\text{--}0,9992$) so smernicami $4,90; 4,27; 3,25; 2,51; 2,49 \text{ nA l } \mu\text{g}^{-1}$ pri $c(\text{FK})$: $0; 1; 2,5; 5$ a 10 mg l^{-1} . Z tejto závislosti vyplýva možnosť stanovenia Cd(II) za prítomnosti fulvokyselín metódou štandardných prídavkov.

Optimálne podmienky pre stanovenie organicky viazaných foriem Pb a Cd boli overené analýzou modelových vzoriek. Fe(III) pri pH 1 je na rozdiel od Pb(II) viazané v komplexoch (tvorí stabilnejšie komplexy) a nemalo by interferovať pri stanovení Pb(II), čo potvrdzujú aj výsledky analýz. Za rovnakých podmienok boli uskutočnené stanovenia Pb(II) a Cd(II) v EDTA výluhoch analyzovaných pôd. Obsahy organicky viazaných foriem Pb a Cd sa pohybovali v rozsahu $1,3\text{--}10 \mu\text{g g}^{-1}$ pre Pb a $0,07\text{--}0,20 \mu\text{g g}^{-1}$ pre Cd (tabuľka IV). Presnosť výsledkov charakterizujú relatívne štandardné odchýlky priemeru, ktoré sa pohybujú v intervale $1,6\text{--}7,9 \%$. Z dosiahnutých výsledkov vyplýva,

Tabuľka IV

Výsledky stanovenia organicky viazaných foriem Pb a Cd v pôdach

Vzorka	Obsah Pb	s_x	Obsah Cd	s_x
	$[\mu\text{g g}^{-1}]$		$[\mu\text{g g}^{-1}]$	
N-1-TT/1	5,58 ± 0,35	2,9	0,201 ± 0,015	3,6
N-1-TT/2	2,71 ± 0,27	4,3	0,085 ± 0,014	6,4
N-1-TT/3	1,25 ± 0,15	5,4	0,091 ± 0,013	7,9
N-2-LM	2,98 ± 0,17	2,5	0,072 ± 0,007	4,5
N-3-GA	5,03 ± 0,27	2,3	0,103 ± 0,012	4,7
N-5-ZV	9,94 ± 0,88	4,1	0,132 ± 0,011	3,7
S-VM	5,86 ± 0,52	4,0	0,109 ± 0,014	5,9
S-MS	4,99 ± 0,21	1,9	0,118 ± 0,010	3,9
S-SP	6,14 ± 0,59	4,2	0,145 ± 0,006	1,6

Tabuľka V

Porovnanie výsledkov organicky viazaných foriem Pb a Cd stanovených metódou DPASV a AAS (v $\mu\text{g g}^{-1}$)

Vzorka	Obsah Pb		Obsah Cd	
	DPASV	AAS	DPASV	AAS
S-VM	5,86 \pm 0,52	6,04 \pm 0,22	0,109 \pm 0,014	0,123 \pm 0,006
S-MS	4,99 \pm 0,21	5,52 \pm 0,13	0,118 \pm 0,010	0,109 \pm 0,002
S-SP	6,14 \pm 0,59	6,08 \pm 0,21	0,145 \pm 0,006	0,128 \pm 0,002

že EDTA extrakcie uvoľnili z pôd 7,9–29,9 % z celkového Pb a 33,5–59,6 % z celkového Cd. Grafické znázornenie percentuálneho zastúpenia organicky viazaných foriem Pb a Cd je na histogramoch (obr. 1). Výsledky organicky viazaných foriem Pb a Cd v referenčných materiáloch pôd stanovené metódou DPASV boli porovnané s výsledkami získanými v laboratóriu spektrálnych metód nezávislou metódou AAS (cit.¹²) a sú prezentované v tabuľke V.

Pretože pri stanovení Pb(II) sa extrakt riedi 100 až 250 krát a signál Pb(II) je ovplyvnený fulvokyselinami až pri ich vyšších koncentráciách, organicky viazané formy Pb môžu byť spoľahlivo stanovené priamo v extrakte za uvedených experimentálnych podmienok. Pri stanovení Cd (II), ktorého koncentrácia je výrazne nižšia, nedá sa vylúčiť ovplyvnenie stanovenia humínovými látkami najmä pri analýze pôd bohatých na organický uhlík. Aplikované 15 až 25 násobné riedenie pôdneho výluhu nemusí stačiť na elimináciu vplyvu humínových látok. Preto pri stanovení organicky viazaného Cd v pôdach bohatých na humínové látky by bolo vhodné porovnať dosiahnuté výsledky s výsledkami po deštrukcii organických látok UV žiarením alebo zahrievaním s minerálnymi kyselinami.

Záver

V predloženej práci boli stanovené bioprístupné formy Pb a Cd v pôdach z rôznych oblastí Slovenska. Uvedené formy kovov boli z pôd uvoľnené extrakciami s 0,43 mol l^{-1} CH_3COOH a 0,05 mol l^{-1} EDTA (pH 7), ktoré doporučila Európska komisia BCR. Obsah kovov v extraktoch bol stanovený metódou DPASV a vyhodnotený technikou štandardných prídavkov. Metóda umožňuje stanoviť oba kovy priamo v extraktoch s minimálnou predúpravou. Vplyv humínových látok sa znížil zriedením vzorky a Pb(II) a Cd(II) sa uvoľnilo z komplexov v extraktoch EDTA úpravou pH na 1. Analytický postup bol testovaný analýzou modelových vzoriek a porovnaním výsledkov DPASV s výsledkami dosiahnutými ďalšími inštrumentálnymi technikami – AAS a PGRCH. Kadmium patrí medzi veľmi pohyblivé prvky. Bolo zistené relatívne vysoké zastúpenie vymeniteľnej (13,0–63,6 %) a organicky viazanej formy (33,5–59,6 %). Naopak veľmi nízky podiel vymeniteľnej formy bol stanovený u Pb, pohyboval sa v rozsahu 0,2–3,3 %. Výraznejší podiel Pb bol naviazaný na organickú hmotu (7,9–29,9 %).

LITERATÚRA

1. Ure A. M., Davidson C. M., Thomas R. P.: *Quality Assurance for Environmental Analysis*, (Quevauviller, Marier, Griepink, ed.), díl 20, str. 505. Elsevier Science, 1995.
2. Beckett P. H. T.: *Adv. Soil Sci.* 9, 143 (1989).
3. Das A. K., Chakraborty R.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 357, 1 (1997).
4. Mermut A. R., Jain J. C., Song L., Kerrich R., Kozak L., Jana S.: *J. Environ. Qual.* 25, 845 (1996).
5. Chen S. F., Jiang S. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 1113 (1998).
6. Barteková J., Žemberyová M.: *Contemporary State and Trends of Decomposition Methods in Analytical Chemistry, Slovak-Austrian Symposium, Košice 1997*, str. 63. Košice 1997.
7. Koplík R., Curdová E., Mestek O.: *Chem. Listy* 91, 38 (1997).
8. Kozáková E., Kandrác J.: *Rostl. Výroba* 44, 331 (1998).
9. Bund A., Dittmann J., Lordkipanidze D., Schwitzgebel G.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 356, 27 (1996).
10. Dam M. E. R., Schroder K. H.: *Electroanalysis* 8, 1040 (1996).
11. Žemberyová M., Andová K., Bajčan D.: *Contemporary State, Development and Applications of Spectroscopic Methods, 4th European Furnace Symposium and XIth Slovak Spectroscopic Conference Košice–High Tatras–Slovakia 2000*, str.137. Košice 2000.
12. Žemberyová M., Šišoláková M.: *Euroanalysis XI, Lisbon, Portugal 2000, Book of Abstracts*.

M. Kudravá and D. Rúriková (^a Research Institute for Soil Science and Soil Protection, Bratislava ^b Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic): **Determination of Bioavailable Species of Lead and Cadmium in Soils by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry**

The mobility, transformation and potential bioavailability of elements and their entry into the food chain depends on their chemical forms. Single-step extraction procedures are used prevalently for assessing bioavailable species in soils. Two single-step extraction procedures

validated by EC Bureau of Reference, extraction with 0.05M acetic acid and 0.05M EDTA have been used for selected soil samples. Extractable Pb and Cd were determined by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) with hanging mercury drop electrode. This method allows direct determination of both metals in extracts. Interference of humic substances can be decreased by dilution of extracts. Pb(II) and Cd(II) were released from complexes in EDTA extracts by adjustment of pH to 1 with 1M HCl. The precision and accuracy of pretreatment procedure and DPASV technique were evaluated by

analyzing synthetic soil extracts spiked with known amounts of Pb(II) and Cd(II). The developed procedure is simple and reliable for determination of very low contents of Pb and Cd in soil extracts as evidenced by low values of relative standard deviation (1.0–7.9 %). Exchangeable forms make 0.2–3.3 % of total Pb and 13.0–63.6 % of total Cd. EDTA extraction released from soils 7.9–29.9 % of total Pb and 33.5–59.6 % of total Cd. Our results obtained by DPASV show reasonable agreement with those of AAS and flow galvanostatic stripping chronopotentiometry.

CHEMICKÝ PRŮMYSL

PŘENOS VÝSLEDKŮ Z LABORATOŘE DO PROVOZNÍHO MĚŘÍTKA PŘI VÝVOJI REAKTORU PRO ALKYLACI ANILINU ETHANOLEM

LIBOR DLUHOŠ a MARTIN PAVELEK

Oddělení vývoje technologií aminů, BC MCHZ, s.r.o.,
Chemická 1, 709 03 Ostrava
ldluhos@bc-mchz.cz , mpavelek@bc-mchz.cz

Došlo 21.4.05, přijato 30.6.05.

Klíčová slova: alkylace anilinu, aminy, Cu katalyzátor, přenos dat, smáčení povrchu, stěnový efekt, zkrápěný reaktor

Úvod

Významnou částí výrobního portfolia podniku BC MCHZ, s.r.o., je výroba aminů. Podnik je znám především jako výrobce anilinu a cyklohexylaminu. Jeho další sekci je výroba speciálních aminů, se kterými podnik BC MCHZ vstoupil na trh v roce 1993. Od roku 2001 je vývoj, výroba a prodej speciálních aminů soustředěn do „Výrobní obchodní jednotky aminy“. Všechny technologie speciálních aminů byly vyvinuty vlastní výzkumně vývojovou základnou, některé ve spolupráci s Ústavem organické technologie VŠCHT Praha.

Výroby speciálních aminů jsou založeny na katalytických reakcích v kapalně fázi realizovaných buď v šaržích v autoklávech nebo kontinuálně ve zkrápěných reaktorech. U diskontinuálního procesu je návrh průmyslového reaktoru na základě výsledků získaných v laboratorním reaktoru relativně jednoduchý. V případě zkrápěného kontinuálního reaktoru je návrh provozního reaktoru na základě laboratorních měření mnohem složitější a mnohem nejistější. Je to proto, že se režim malého laboratorního reaktoru může významně lišit od režimu velkého reaktoru provozního. Vrstva katalyzátoru v laboratorním reaktoru je mnohem kratší, než vrstva katalyzátoru v reaktoru provozním, proto při stejném zatížení katalyzátoru, což je poměr průtoku vstupní reakční směsi k množství katalyzátoru, je hustota zkrápění vrstvy katalyzátoru mnohem nižší. Hustota zkrápění je charakterizována objemem kapalně směsi dávkované do reaktoru na jednotku průřezu reaktoru za jednotku času.

Protože u katalytických reakcí je rozhodující veličinou zatížení katalyzátoru, rozdíly v délce vrstvy katalyzátoru se projevují v zcela odlišných hydrodynamických podmínkách ve stékající vrstvě reakční směsi. Hydrodynamický tok lze charakterizovat veličinami označovanými jako stupeň smočení povrchu katalyzátoru, tloušťka stékajícího filmu a turbulence ve stékajícím filmu. Rozdíly v těchto veličinách ovlivňují přenosové jevy, např. přenos vodíku k povrchu zkrápěného katalyzátoru v hydrogenačních reaktorech. Praktickým důsledkem je pak skutečnost, že údaje o průběhu katalytických reakcích naměřené v laboratorním modelovém reaktoru nemohou být přímo použity pro návrh průmyslového reaktoru. Laboratorní výzkum poskytuje pouze základní údaje o schůdnosti dané reakční cesty. Podmínky pro nastavení reakčních parametrů jsou získávány v čtvrtprovozních reaktorech, které se svými vlastnostmi blíží provoznímu uspořádání. Čtvrtprovozní výzkum je však ekonomicky i časově velmi náročný.

Cílem této práce je hodnocení možnosti návrhu provozního zařízení přímo z laboratorních údajů využitím zkušeností s procesy, které byly již realizovány, při kterých probíhá jiná, ale příbuzná chemická reakce. Pro tyto procesy jsou k dispozici údaje o průběhu procesu v laboratorním, čtvrtprovozním i provozním reaktoru. Jednou z takových reakcí je hydrogenační alkylace anilinu ethanolem. Kdyby se podařilo využitím těchto údajů zvládnout postup návrhu provozního reaktoru na základě údajů naměřených v laboratorním reaktoru, usnadnilo by to vývoj nových procesů.

Tato extrapolace by byla využitelná u technologií založených na stejném principu. Např. na základě již známých výsledků získaných při hydrogenační alkylaci anilinu ethanolem v kapalně fázi na kovovém katalyzátoru by bylo možné vyvíjet analogické procesy, proces hydrogenační alkylace anilinu isopropylalkoholem a *n*-butanolem k výrobě *N*-isopropylanilinu, *N*-butylanilinu a dalších produktů.

Tato extrapolace by byla využitelná u technologií založených na stejném principu. Např. na základě již známých výsledků získaných při hydrogenační alkylaci anilinu ethanolem v kapalně fázi na kovovém katalyzátoru by bylo možné vyvíjet analogické procesy, proces hydrogenační alkylace anilinu isopropylalkoholem a *n*-butanolem k výrobě *N*-isopropylanilinu, *N*-butylanilinu a dalších produktů.

Popis procesu hydrogenační alkylace anilinu ethanolem v kapalně fázi

N-ethylanilin a *N,N*-diethylanilin se připravují v závodě BC MCHZ hydrogenační alkylací anilinu ethanolem ve zkrápěných adiabatických reaktorech na tabletovaném katalyzátoru, jehož aktivní složkou je měď. Mechanismus reakce je popsán v publikacích^{1,2}. Podle reakčních podmínek je možné vyrábět přednostně buď monoethylanilin nebo diethylanilin.

Mechanismus reakcí

Hlavní reakce

Za přítomnosti kovového katalyzátoru probíhá v prvním stupni dehydrogenace ethanolu na acetaldehyd, který reaguje s anilinem za vzniku *N*-ethylidenanilinu a molekuly vody. Hydrogenací *N*-ethylidenanilinu vzniká

první produkt *N*-monoethylanilin (MEA). *N,N*-diethylanilin (DEA) vzniká následnou reakcí *N*-monoethylanilinu s další molekulou ethanolu stejným mechanismem přes reakční meziproduct, kterým je *N*-ethyl-*N*-1-hydroxyethylanilin.

Vedlejší reakce

Hydrogenace aromatického jádra

Kromě žádané reakce probíhají na dehydrogenačně-hydrogenačním katalyzátoru vedlejší reakce. Hydrogenací anilinu vzniká cyklohexylimin, který se dále hydrogenuje na cyklohexylamin nebo, po hydrolyze, přechází na cyklohexanol (Col). Cyklohexylimin nebo cyklohexanon poskytují reakci s molekulou anilinu další významnou nečistotu reakční směsi *N*-fenylcyklohexylamin. Hydrogenací monoethylaminu vzniká v malé míře *N*-ethylcyklohexylamin^{2,3}.

Reakce s uvolněným amoniakem

Amoniak odštěpený z anilinu reaguje s ethanolom za zniku směsi ethylaminů. Převládajícím produktem je triethylamin.

Reakce acetaldehydu

Meziproduktem reakce je acetaldehyd. Disproporcionací dvou molekul acetaldehydu v redukčním prostředí vzniká ethylacetát, jeho následnou hydrolyzou pak kyselina octová, která má negativní účinky na životnost měděného katalyzátoru.

Na množství vznikajících vedlejších produktů má zásadní vliv teplota reakce. Od jisté kritické teploty množství vedlejších produktů progresivně roste (Tab. I).

Tabulka I

Vliv teploty na výsledky alkylace anilinu ethanolom na čerstvě zredukovaném katalyzátoru Cu/SiO₂ v laboratorním zkrápěném reaktoru (reaktor R01).

Podmínky procesu: měděný katalyzátor, tablety průměru 5 mm a výšky 3 mm, množství katalyzátoru 185 ml, délka vrstvy katalyzátoru 330 mm, zatížení katalyzátoru směsí ethanol-anilin 0,3 kg l⁻¹ h⁻¹, tlak 8,0 MPa, průtok vodíku 15 l h⁻¹

Reakční podmínky		Hmotnostní složení reakční směsi po odečtení nezreagovaného ethanolu [hm. %]								
teplota [°C]	molární poměr EtOH/Anilin	Anilin	MEA	DEA	EtAc	TEA	Col	FCHA	Zbytek	VP celkem
150	3	68,40	29,73	1,00	0,07	0,02	0,09	0,35	0,34	0,87
160	3	40,75	55,83	2,44	0,12	0,02	0,17	0,44	0,23	0,98
170	3	10,70	73,23	14,47	0,04	0,19	0,55	0,54	0,28	1,61
180	3	3,11	56,33	36,27	0,09	1,52	1,60	0,72	0,36	4,29
190	3	3,53	45,07	42,44	0,07	3,40	3,74	1,18	0,57	8,96
200	3	0,97	33,00	51,53	0,10	6,23	5,24	2,54	0,40	14,51
200	5	0,09	15,84	67,39	0,34	6,40	5,57	2,63	0,32	15,26
210	5	0,05	12,03	65,09	0,45	11,22	8,70	2,00	0,46	22,83
220	5	0,05	9,48	49,52	0,80	19,57	17,97	1,46	1,16	40,95
230	5	0,04	8,87	34,78	0,65	26,52	25,03	1,18	2,92	56,31
240	5	0,06	6,62	22,89	0,78	29,95	33,41	0,91	5,38	70,43

Experimentální část

Zkrápěné reaktory

K vývoji technologie a výrobě ethylanilinu a diethylanilinu se v závodu BC MCHZ používají 3 druhy průtočných reaktorů s pevným katalytickým ložem různé velikosti. Všechny tři jsou zkrápěnými reaktory se souprůdým průchodem vodíku. Základní rozměrové parametry uvedených reaktorů jsou porovnány v Tab. II.

Laboratorní reaktor R01 (cit.⁴)

Ohřev laboratorního reaktoru je zajištěn pomocí elektrických topných pásů (max. teplota až 500 °C), reaktor se blíží chováním izotermnímu reaktoru, protože ztráty tepla do okolí z malého reaktoru jsou velké. Je vybaven axiální sondou pro měření teploty v různých výškách katalytické vrstvy. Katalyzátor je uložen mezi vrstvami Raschigových kroužků, kde horní vrstva zajišťuje předeřev nastříkované směsi.

Čtvrťprovozní reaktor R1 (cit.⁵)

Je vyhříván vroucí vodou za tlaku 3,6 MPa (max. teplota 250 °C). I tento reaktor je vybaven axiální sondou pro měření teploty v katalytické vrstvě a stejně jako u R01 je i uložení katalyzátoru mezi Raschigovy kroužky.

Provozní reaktor R101 (cit.⁶)

Je vyhříván vroucí vodou. Z hlediska výměny tepla lze reaktor považovat za adiabatický. Katalyzátor je uložen do tří stejně vysokých sekcí, které jsou odděleny nosnými rošty.

Tabulka II

Charakteristiky průtočných reaktorů používaných při vývoji procesu výroby a při výrobě monoethylanilinu a diethylanilinu v závodu BC MCHZ v laboratoři, čtvrtprovozu a provozu

Veličina	Jednotka	Laboratorní reaktor R01	Čtvrtprovozní reaktor R1	Provozní reaktor R101
Vnitřní průměr reaktoru	mm	26	65	600
Celková délka reaktoru	mm	805	2800	5545
Celkový objem reaktoru	l	0,43	9,26	1570
Objem katalyzátoru v reaktoru	l	0,1–0,2	7,5	1136
Délka katalytické vrstvy	mm	180-350	2220	4020
Poměr průměru reaktoru k průměru částice katalyzátoru	bezrozměrný	6,4	15,9	983
Poměr délky katalytické vrstvy k průměru částice katalyzátoru	bezrozměrný	44–85,6	543	983

Katalyzátor

Měď na oxidu křemičitém v tabletované formě, průměr tablet 5 mm, výška tablet 3 mm. Specifický vnější povrch katalyzátoru je $950 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$.

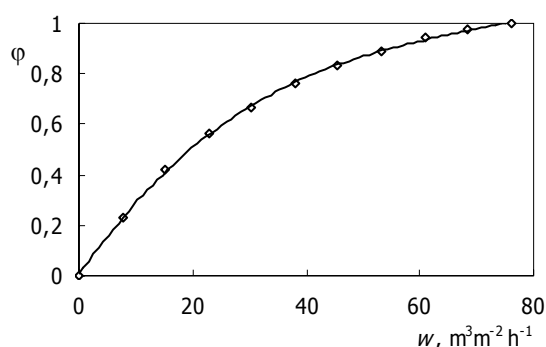
Podmínky reakce

Teplota $180 \text{ }^\circ\text{C}$, celkový tlak v reaktoru $8,0 \text{ MPa}$, molární poměr ethanol / anilin $3,0$, zatížení katalyzátoru směsí ethanol-anilin $m_F/V_{\text{kat}} = 0,3\text{--}1,5 \text{ kg l}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, to odpovídá zatížení $V_F/V_{\text{kat}} = 0,33\text{--}1,7 \text{ l l}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Výsledky a diskuse

Stěnový efekt

Jedním zjevů, který může být příčinou rozdílů v průběhu reakce v laboratorním a provozním reaktoru je tzv. stěnový tok. Tento termín označuje skutečnost, že ve zkrápěných reaktorech protéká velký podíl kapalné směsi



Obr. 1. Závislost účinnosti smáčení vrstvy měděného katalyzátoru ϕ , tablety průměru 5 mm a výšky 3 mm, na hustotě zkrápění dle vztahu, který navrhl Morris a Jackson⁸.

$$y = 2E-06x^3 - 0,0004x^2 + 0,0322x + 0,005$$

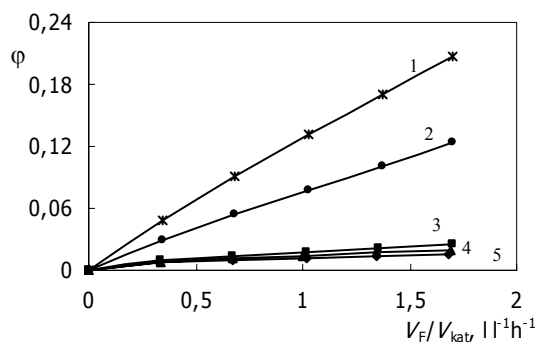
$$R^2 = 0,9996$$

w – objemová hustota zkrápění, $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$

podél stěny. Vliv stěnového toku je závislý především na poměru průměru zrna katalyzátoru k průměru trubky reaktoru. Poměr průměru zrna katalyzátoru ku průměru trubky reaktoru v používaných reaktorech naznačuje, že zejména v laboratorním reaktoru je vliv stěnového efektu velmi silný. Důsledkem je nerovnoměrné rozložení průtoku reakční směsi vrstvou katalyzátoru, kdy velký podíl směsi protéká podél stěny. To ovlivňuje využití katalyzátoru, ale může mít vliv i na selektivitu procesu.

Stupeň smáčení povrchu katalyzátoru

Tuto veličinu je možné interpretovat jako podíl povrchu zkrápěného katalyzátoru, který je aktivně zkrápěn protékající směsí. Stanovením účinného, tj. smočeného povrchu se zabývalo mnoho autorů⁷. Klíčovou veličinou ovlivňující stupeň smáčení je tzv. objemová hustota zkrápění (w), což je objem kapaliny dávkovaný za jednotku času na jednotku plochy průřezu vrstvy náplně. Výsledky opírající se o experimentální měření se značně liší, neboť stupeň smáčení povrchu náplně je závislý kromě hustoty



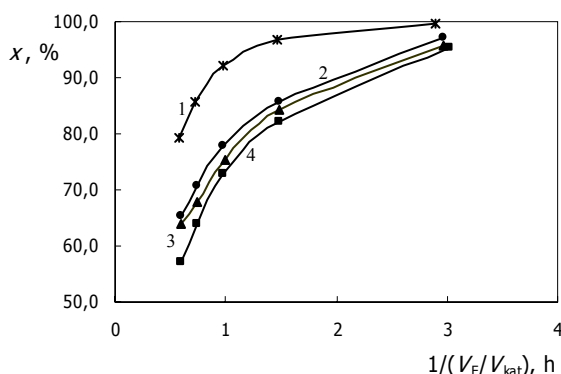
Obr. 2. Závislost účinnosti smáčení vrstvy měděného katalyzátoru ϕ , tablety průměru 5 mm a výšky 3 mm, na jeho zatížení V_F/V_{kat} pro laboratorní R01, čtvrtprovozní R1 a provozní R101 reaktor; zatížení z je uvedeno v litrech směsi vstupující za hodinu na liter katalytické vrstvy; délka vrstvy: 1 – R101 – 4020 mm, 2 – R1 – 2220 mm, 3 – R01 – 350 mm, 4 – R01 – 260 mm, 5 – R01 – 180 mm

zkrápění na celé řadě dalších faktorů, např. na velikosti a tvaru částic náplně, viskozitě a povrchovém napětí kapaliny atd. Jeden z modelů, který vychází z určení lineární hustoty zkrápění, vypracovali Morris a Jackson⁸. Model byl využit pro výpočet stupně smáčení náplně katalyzátoru pro tablety měděného katalyzátoru o průměru 5 mm a výšce 3 mm jako funkce objemové hustoty zkrápění. Výsledek je uveden na obr. 1.

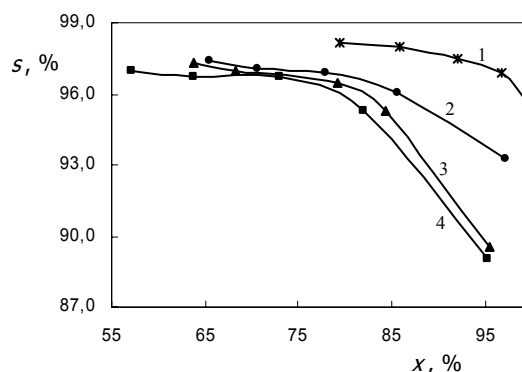
Model byl dále využit k porovnání stupně smáčení povrchu katalyzátoru jako funkce zatížení katalyzátoru v různých typech reaktorů. Výsledek je uveden na obr. 2, z něhož plyne, že hydrodynamické podmínky se v různých velkých reaktorech významně liší. Rozdíly ve stupni smáčení katalyzátoru mohou tedy být další příčinou rozdílů v průběhu reakce v laboratorním, čtvrtprovozním a provozním reaktoru. Se zmenšujícím se měřítkem reaktoru (zkracující se vrstvou katalyzátoru) klesá účinnost smáčení povrchu, přičemž s rostoucím zatížením se rozdíly zvětšují. V jednotlivých reaktorech lze očekávat rozdílné využití povrchu katalyzátoru, které se může projevit i v rozdílné selektivitě procesu.

Vliv velikosti reaktoru na konverzi a selektivitu alkylace anilinu ethanollem

Z porovnáním výsledků ethylace anilinu ethanollem v kapalně fázi v laboratorním reaktoru R01 při třech různých délkách katalytické vrstvy s výsledky získanými v čtvrtprovozním reaktoru R1 plyne, že se výsledky liší, tj., že se uplatní vliv makrokinetických faktorů souvisejících s velikostí a rozměry reaktoru a katalytické vrstvy. Složení všech vzorků reakčních směsí bylo po analýze plynovou chromatografií upraveno odečtením ethanolu. Výsledky jsou uvedeny na obr. 3. Je zřejmé, že s rostoucí délkou katalytické vrstvy je dosahováno vyšších konverzí anilinu. Znatelný je především rozdíl mezi laboratorními a

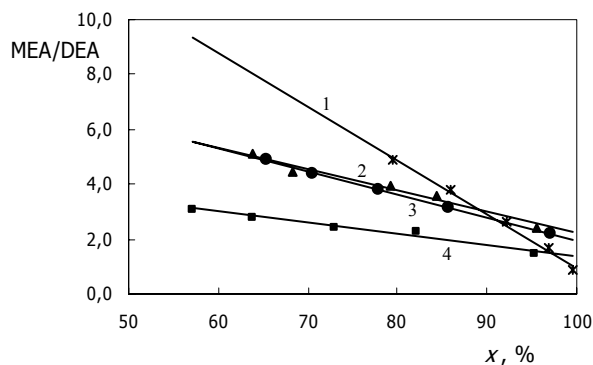


Obr. 3. Závislost konverze anilinu x na převrácené hodnotě zatížení katalyzátoru při jeho alkykaci ethanollem – porovnání výsledků laboratorního a poloprovozního výzkumu, 1 – R1-2220 mm, 2 – R01-180 mm, 3 – R01-260 mm, 4 – R01-350 mm



Obr. 4. Porovnání závislosti selektivity alkylace anilinu ethanollem s na konverzi anilinu x v laboratorním R01 a poloprovozním reaktoru R1 při různé délce vrstvy katalyzátoru, 1 – R1 – 2220 mm, 2 – R01 – 350 mm, 3 – R01 – 260 mm, 4 – R01 – 180 mm

čtvrtprovozními výsledky. U reaktorů s delší vrstvou katalyzátoru dochází k nižší tvorbě vedlejších látek (zejména triethylaminu, cyklohexanolu a *N*-fenylycyklohexylaminu), příklad je uveden na obr. 4. Zajímavé je sledování poměru tvorby následného produktu alkylační reakce diethylanilinu (DEA) k tvorbě monoethylanilinu (MEA). Závislost poměru MEA/DEA na konverzi anilinu je uvedena na obr. 5. Je možné konstatovat, že tvorba diethylanilinu je preferována odchylkami režimu proudění od pístového toku. Vliv má patrně i vnější difuze látek k povrchu katalyzátoru. Při nízkých průtocích, kdy je přenos látek pomalý, je patrně na vnějším povrchu tablety katalyzátoru zvýšena koncentrace monomethylaminu a snížena koncentrace anilinu.



Obr. 5. Závislost poměru výtěžku monoethylanilinu (MEA) k výtěžku diethylanilinu (DEA) na stupni přeměny anilinu x zjištěná při různé délce vrstvy katalyzátoru v laboratorním a poloprovozním reaktoru, 1 – R1-2220 mm, 2 – R01-260 mm, 3 – R01-350 mm, 4 – R01-180 mm

Tabulka III

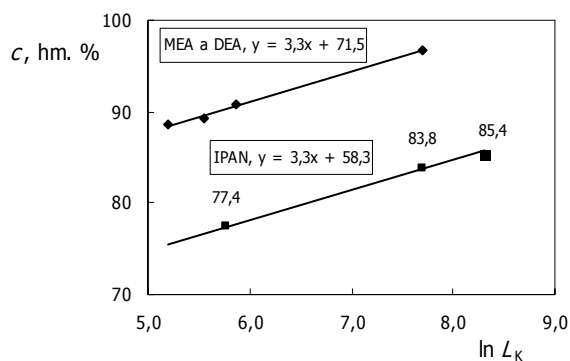
Porovnání výsledků ethylace anilinu v provozním reaktoru R101 s výsledky získanými v menších reaktorech R1 a R01

Parametr	Provozní R101	Čtvrtprovozní R1	Laboratorní R01 s různou délkou vrstvy katalyzátoru [mm]		
			180	260	350
Konverze anilinu, %	98,03	99,47	95,13	95,36	97,06
Koncentrace cyklohexanolu, hm. %	1,24	1,68	3,48	3,70	2,47
Poměr MEA/DEA	1,07	0,91	1,44	2,40	2,20

Porovnání výsledků laboratorních a čtvrtprovozních s výsledky provozními

Při porovnání je nutné brát v úvahu skutečnost, že nastavené reakční podmínky se v provozním reaktoru R101 mohou od podmínek v pokusných reaktorech lišit. Zdrojem rozdílů je skutečnost, že nastříkovaný ethanol do provozního reaktoru R101 nemá vždy konstantní složení, proměnnými jsou koncentrace vody a triethylaminu, které závisí na funkci dvou kontinuálních kolon, jimiž je nezreagovaný ethanol vrácen zpět do reakčního uzlu. V tabulce III jsou porovnány výsledky ethylace anilinu ethanolom v provozním reaktoru R101 s výsledky získanými v menších reaktorech R1 a R01 při zatížení katalyzátoru $0,30 \text{ l}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Složení reakčních směsí bylo upraveno odečtením ethanolu, triethylaminu a ethylacetátu.

Je zřejmé, že provozní data jsou prakticky totožná se čtvrtprovozními. Nižší konverze anilinu je způsobena vyššími obsahy vody a triethylaminu v ethanolu nastříkovaném do provozního reaktoru R101. O dobré shodě vypovídá i poměr tvorby monoethylanilinu (MEA) a diethylanilinu (DEA). Koncentrace cyklohexanolu je měřítkem selektivity reakce, kdy u reaktorů s vyšší hustotou zkrápení je jeho koncentrace nižší.



Obr. 6. Porovnání závislosti výtěžku isopropylanilinu c na délce vrstvy katalyzátoru L_k s analogickou závislostí spojeného výtěžku monoethylanilinu a diethylanilinu dosažených v různých typech reaktoru

Závěr

V laboratořích BC MCHZ je ročně studováno 5–10 příprav nových aminů. Vzhledem k neideálnímu chování laboratorního reaktoru R01 je přenos získaných dat do provozních podmínek značně komplikovaný a u perspektivních výrobků se neobejde bez čtvrtprovozních pokusů. Jednou z možností, jak navrhnout přesnější technologické podmínky a očekávané spotřební normy surovin a energií nového výrobku přímo z laboratorních experimentů, je využití poznatků z modelové reakce, např. alkylace anilinu ethanolom, pro niž jsou již k dispozici informace o vztahu mezi laboratorními, čtvrtprovozními a provozními výsledky.

Alternativním výrobkem pro adiabatický reaktor R101 je např. *N*-isopropylanilin (IPAN), připravovaný reakcí isopropylalkoholu s anilinem. Výtěžek IPAN v laboratorním reaktoru dosahoval za optimálních podmínek 77,4 hm.% (po odečtení nezreagovaného isopropylalkoholu). Pro odhad výtěžku IPAN v provozním reaktoru bylo použito srovnání s procesem hydrogenační alkylace anilinu ethanolom. Postup je ilustrován na obr. 6, kde je vynesena závislost sumy výtěžků monoethylanilinu (MEA) a diethylanilinu (DEA) na logaritmické hodnotě délky katalytické vrstvy. K závislosti je pak přidán údaj výtěžku IPAN v laboratorním reaktoru, jehož extrapolací s využitím směrnice vyhodnocené z údajů o přípravě a výrobě monoethylanilinu a diethylanilinu je možné získat odhad výtěžku IPAN ve větším reaktoru. Podle této extrapolace je možné očekávat, že ve čtvrtprovozním reaktoru výtěžek isopropylanilinu bude 83,8 hm.%. Tato hodnota je v dobrém souladu se skutečně naměřenými daty v provozním reaktoru, kde se při kampaňovité výrobě pohybují koncentrace IPAN v průměru 85,4 hm.%.

Používané zkratky

Col	cyklohexanol
DEA	diethylanilin
EtAc	ethylacetát
FCHA	fenylcyklohexylamin
IPAN	isopropylanilin
MEA	monoethylanilin
MP	mólmární poměr ethanol/anilin
TEA	triethylamin
R01	laboratorní reaktor

R1	čtvrtprovozní reaktor
R101	provozní reaktor
VP	vedlejší produkty
w	objemová hustota zkrápení, $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$
V_F/V_{kat}	objemové zatížení katalyzátoru, $\text{l l}_{\text{kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$
m_F/V_{kat}	hmotnostní zatížení katalyzátoru, $\text{kg l}_{\text{kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$
φ	účinnost smáčení vrstvy katalyzátoru
x	konverze reakce, %
s	selektivita reakce, %
L_k	délka vrstvy katalyzátoru, mm
c	výtěžky produktů (MEA, DEA, IPAN) v reakční směsi

- Dluhoš L.: *Technologický reglement pro výrobu N-ethylanilinu a N,N-diethylanilinu*, BC MCHZ, Ostrava 2002.
- Hobler T.: *Absorpce*. SNTL, Praha 1967.
- Morris G. A., Jackson J.: *Absorption Towers*. Londýn 1953.

L. Dluhoš and M. Pavelek (*Amine Technology Development, BorsodChem Moravian Chemical Works, Ostrava*): **Transfer of Laboratory Results to Plant Scale in Development of Reactor for Alkylation of Aniline with Ethanol**

BorsodChem Moravian Chemical Works Co. manufactures specialty amines using liquid-phase reactions on heterogeneous catalysts in trickle-bed reactors. Laboratory reactors differ from production-scale reactors mainly in hydrodynamic conditions of the reaction mixture flow. The authors demonstrate the possibility of transferring laboratory-scale data to production-scale reactor making use of the existing technology based on the same principle as the newly developed technology.

LITERATURA

- Dlouhý J.: *Disertační práce*. VŠCHT, Praha 1987.
- Rozehnal J.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 1982.
- Pavelek M., Dluhoš L., Dybová S.: *Výzkumná zpráva č. 1022*. BC MCHZ, Ostrava 2005.
- Dluhoš L.: *Výzkumná zpráva č. 923*. MCHZ, Ostrava 1997.
- Rozehnal J., Pavlas P., Wolf J.: *Výzkumná zpráva č. 747*. MCHZ, Ostrava 1985.



Světový odborný veletrh Aluminium 2006

20.–22. 9. 2006
Essen – Německo

Veletrh je setkáním odborníků na hliník z celého světa, včetně České republiky a Slovenska, již od roku 1997, koná se každé 2 roky, mezi účastníky patří dodavatelé surovin, výrobci strojů pro zpracování hliníku, obchodníci, poskytovatelé služeb, znalci a další.

Tématika: široké spektrum od výchozích procesů a materiálů surovin přes proces zpracování polotovarů až po finální produkt a konečný výrobek. Jednotlivé segmenty jsou prezentovány tematicky v jednotlivých pavilonech.

Veletržní areál Essen:

Norbertstrasse, 45131 Essen, Hala 1-4 a 7

Oficiální zastoupení pro Českou republiku, Slovensko a Maďarsko:

Schwarz & Partner spol. s r. o.

Senovážné náměstí 23

110 00 Praha 1

Ing. Romana Svátková, m. 604 243 010

Lenka Kotllárová, tel.: 558 711 741

E-mail: veletrhy@terminy.cz, export@terminy.cz

Internet: www.terminy.cz

Společnost Schwarz a Partner spol. s r. o. zajišťuje veškerý servis pro návštěvníky a vystavovatele.

Využití metody „outsourcingu“ k zvyšování obchodní úspěšnosti chemických podniků

Úvod

Chemický průmysl v Evropě je vystaven ekonomickému tlaku na snižování nákladů výroby. Zdrojem tlaku je konkurence na světovém trhu. Pokud výrobci chemických látek nebudou schopni tomuto tlaku čelit, může se postupně, jak tomu je v textilním a elektronickém průmyslu, těžiště chemické výroby přesunovat do Asie. Při snižování nákladů je však současně nutné plnit rostoucí požadavky na ochranu životního prostředí, v některých lokalitách i plnit specifické místní požadavky ochrany životního prostředí, např. omezení dopravy, omezení hluku, zvýšení bezpečnosti procesů, atd.

Jednou z metod, která je využívána ke snižování výrobních nákladů, je metoda běžně označovaná anglickým termínem „outsourcing“, což je možné charakterizovat pojmem „využívání externích služeb“. Podstatou metody je ekonomická a environmentální analýza, jejímž výsledkem je doporučení, které meziprodukty či komponenty je výhodnější vyrábět ve vlastním závodě, a které je účelnější nakupovat, a které služby, které podnik potřebuje nebo musí poskytovat zákazníkům, je účelnější zajišťovat vlastními silami, a které je výhodnější zajistit využitím externích specializovaných firem. Pro organizace využívající outsourcingu je používána zkratka BPO odvozená z angličtiny (Business Process Outsourcing).

Výsledky průzkumu účinnosti metody

Použití metody outsourcingu (metody aplikace outsourcingu v obchodním podnikání) v chemickém průmyslu je stále ještě v plenkách, ale potenciál této metody již začíná být využíván. Většina odborníků věří, že aplikace této metody může snížit náklady výroby a pozvednout výkon a konkurenceschopnost výrobní společnosti. Účelnost aplikace této metody byla opakovaně prokázána při zvyšování efektivnosti výroby zvyšováním výkonu a zvyšováním konkurenceschopnosti výrobní společnosti, dále pak při vyhledávání příležitostí, jak se uplatnit na světovém trhu.

Podle výzkumu a analýzy použití metody byla metoda aplikována ve výrobních podnicích s celkovou výrobní kapacitou 71,3 mld USD v roce 2001, očekává se, že podíl vzroste na 113,9 mld USD v roce 2006. Porovnáme-li tuto hodnotu s celkovými náklady na služby ve světě 600 mld USD a je zřejmé, že prognóza „exploze“ využívání služeb není nadsazena. Spolu s tímto očekávaným vzrůstem musí však poskytovatelé služeb spolupracovat na vytvoření konzistentního a předvídatelného systému poskytování služeb, který umožňuje zvýšit obchodní výkon výrobních společností při zajištění jistoty podnikání.

Aby byly zhodnoceny možnosti účinnosti a dalších perspektiv použití metody „outsourcingu“, byl proveden průzkum mezi hlavními vedoucími pracovníky ve světovém chemickém průmyslu. Výzkum byl veden Útvarem pro ekonomické informace a zahrnoval 30 zemí, osloveno bylo 74 zkušených pracovníků

s rozhodovací pravomocí. Více než 70 % výkonných dotázaných pracovníků reprezentovalo společnosti s ročními tržbami 1 mld USD nebo více, 30 % dotázaných reprezentovalo společnosti s ročními tržbami 8 mld USD nebo více. Za současných podmínek nepřekvapuje, že více než 2/3 respondentů průzkumu tvrdí, že cílem aplikace metody „outsourcingu“ byla především úspora finančních prostředků, a to tím, že se podnik soustředí na svoje klíčové procesy. Cílem aplikace metody je snížení nákladů stabilizací říditelných nákladů a snížením citlivosti nákladů k vlivu kolísavých parametrů světového trhu, jako jsou vrtkavé a nekontrolovatelné ceny surovin a výchozích produktů, rychle se měnící odběratelské ceny a nejistá struktura odběratelů. Vysoká flexibilita, zajištěná smluvně zajištěnými dodávkami surovin na straně jedné a nepřetržitým zlepšováním vlastních výrobních procesů, osvobozuje výrobní společnosti od vlivu těchto nejistot a umožňuje, aby výrobní společnost mohla využít svých specializovaných schopností a možností, svých hlavních procesů a dosáhla vyššího výkonu při nižších nákladech.

Při úvahách o zavedení dané metody do praxe většina manažerů požaduje perspektivu snížení nákladů o více než 20 %, při porovnání úspor nákladů a výstupních přínosů. V Evropě mají respondenti vyšší nároky. 16 % respondentů očekává úspory nákladů o 40 % a více. Evroptí manažeri také považují za důležitější snížení objemu základních prostředků, než jejich protějšky jinde ve světě. V Severní Americe má relativně vyšší důležitost zlepšení kvality služeb a využití talentů a vyšší využití moderní technologie, než v Evropě nebo Tichomořské Asii, naproti tomu asijsí manažeri přikládají větší váhu zrychlování obchodních procesů a vývoji nových produktů.

Společnosti aplikující metodu „outsourcingu“ pro hodnocení úspory nákladů a zlepšení produktivity výrobní společnosti používají širokou paletu normovaných a zákaznický přizpůsobených měřítek pro posouzení úspěchu zavedení této metody. Jsou to např. průzkum spokojenosti zákazníka, dohody o úrovni služeb, poměrné odchylky, doby obrátky a porovnání cílových charakteristik (benchmarking) s výkonem konkurence. Při hodnocení jsou sledovány některé parametry: počet zaměstnanců, úroveň schopnosti poskytovat specializované služby, rozvoj obchodní činnosti a smluvních příležitostí a úroveň pracovní spokojenosti vlastních zaměstnanců.

Manažeri chemické společnosti si uvědomují, že outsourcing jim dává možnost využít nejlepší talenty, že zvyšuje kvalitu služeb, redukuje objem základních prostředků a usnadňuje přístup k novým procesům a technologiím, které by nemohli využít, aniž by sami investovali. Pro chemické výrobní společnosti představuje metoda ohromný potenciál ke zvýšení jejich výkonových úrovní využitím klíčových obchodních a podnikatelských procesů. Zkušenosti specialistů firem aplikujících tuto metodu se zkušeností v oboru a hlubokými průmyslovými znalostmi zaručují měřitelné a významné výstupy, které zlepšují obchodní výkon a snižují náklady.

Nicméně, mnohé chemické společnosti přistupují k aplikaci metody opatrně a se zřejmou nedůvěrou, at' se jedná o aplikaci na výrobní proces, výzkum a vývoj, inženýrství a činnosti související se službou zákazníkovi, které přímo ovlivňují image společnosti a pověst „značky“ na trhu. Na druhé straně, podle průzkumu, tyto procesy ovlivňují klíčovou část výrobních nákladů. Očekávání respondentů průzkumu ohledně zisků, které mohou být dosaženy aplikací metody outsourcingu, nejsou nerealistické. Pokud se týče samotných úspor, zkušenosti ukazují, že úspory přes 50 % jsou možné a byly také dosaženy. Úspory jsou dosahovány rozmanitými cestami: přibližně 15 % plyne z konsolidace procesů a systémů, 33 % z transformace, 35 % z vývoje procesu směrem ke globálnímu zdroji a 17 % z trvalého zlepšování organizace výroby.

Úspory nákladů zdaleka nejsou ovšem jedinými přínosy. Výstupní zisky, které plynou ze zlepšování efektivity procesu, mohou být také podstatné. Například lepší vedení těchto položek:

- vedení účtu dlužníků, které snižuje denní nezaplacené pohledávky z prodeje,
- vedení účtu splatných pohledávek, které zlepšuje využití provozního kapitálu,
- zásobování, kdy důsledkem je lepší plnění podmínek smluv,
- využití lidských zdrojů, jehož důsledkem je lepší využití pracovních sil
- vyšší úroveň logistiky, jejímž důsledkem je zlepšení služby zákazníkovi, což může vést ke zvýšení objemu prodeje.

Souhrnně tyto závěry potvrzují skutečnost, že použití metody „outsourcingu“ v chemickém průmyslu je, relativně vzato, v plenkách. Schopnost aplikace této metody působit jako „katalyzátor“ pro zavedení širších organizačních změn, nebyla respondenty rozpoznána. Ani jeden respondent z oboru chemického průmyslu neoznačil tento přínos jako podstatný, ačkoli byl jako podstatný označován v jiných odvětvích průmyslu.

Řízení aplikace metody outsourcingu (BPO)

Aplikace metody je ztížena složitostí struktury chemického průmyslu, pro který je charakteristická různorodá báze klientů, široké spektrum výrobků a složitá struktura trhu se složitými obchodními vztahy. Jistou komplikací je i aplikace kontinuálních procesů a využívání vysokého počtu procesů založených na různých principech. Nicméně to je přesně situace, která chemickým společnostem poskytuje možnost využít potenciál metody outsourcingu (BPO) ke zvýšení obchodního výkonu společnosti.

Struktura obchodní činnosti chemických výroben je složitá a nemusí odpovídat struktuře výrobních a podpůrných procesů. Využitím outsourcingu je možné tyto struktury zjednodušit a zvýšit obchodní výkon společnosti úsporou finančních prostředků a jejich využitím např. formou reinvestic k zajištění vysoce hodnotných specializovaných služeb, a to při snížených provozních nákladech. To umožňuje výrobní společnosti, aby se soustředila na

efektivní provozování svých klíčových procesů. Že aplikace metody outsourcingu může vést ke snížení nákladů a soustředění na hlavní činnosti společnosti prokázaly i výsledky průzkumu. K zavádění metody tedy vede rostoucí a trvalý tlak na snižování nákladů, kterému chemický průmysl čelí, spolu se zlepšenou úrovní služeb a zvýšenou úrovní kvalifikace, kterou nabízejí firmy aplikující metodu (BPO). Tyto důvody vedly k závěru vyjádřenému více než 85 % respondenty průzkumu – že se dá očekávat, že rozsah aplikace metody outsourcingu (BPO) v průběhu následujících 3 let dramaticky poroste. Pro chemické společnosti se otvírá možnost zvýšení úrovně jejich výkonu předáním některých obchodních a podnikatelských procesů externím firmám.

Zavádění metody outsourcingu je novým impulsem pro rozvoj chemického průmyslu. Je proto zajímavé, jak hodnotí chemický průmysl svůj potenciál. Průzkum odhalil, že využívání metody je v chemickém průmyslu stále ještě v plenkách ve srovnání s ostatními sektory průmyslu. 80 % respondentů uvedlo, že metoda je aplikována alespoň na jeden proces, kterým jsou zpravidla podpůrné procesy jako jsou služby a výcvik zaměstnanců. Chemické společnosti při využívání externích služeb zpravidla nepřevádějí zaměstnance, vykonávající tyto procesy, k poskytovateli služby. Překvapuje skutečnost, že přesto, že chemické výrobní společnosti jsou vystaveny náročnému obchodnímu klimatu, jen málo jich využívá výhod metody outsourcingu, přesto, že experti na zavádění metody předpokládají, že tato aplikace je spojena se snížením nákladů a uvolněním krátkodobého kapitálu.

Podle průzkumu, většina chemických společností, které využívají metody outsourcingu v jednom nebo dvou procesech, je se systémem spokojena. Mezi obory, v nichž je outsourcing využíván, patří především logistika, na kterou se pohlíží jako na úspěšnou většina respondentů: 65 % respondentů je spokojeno a 30 % je velmi spokojeno s novým uspořádáním logistiky. Zajímavé je, že oblastí, v níž je metoda aplikována jen zřídka, je řízení a využívání lidských zdrojů, přesto, že tato oblast je současně právě oblastí, s níž jsou společnosti, které v této oblasti metodu aplikují jsou nejvíce spokojené.

V aplikaci je možné zaznamenat zajímavé geografické rozdíly. V oblasti Severní Ameriky je všeobecně pokládána za úspěšnou oblast aplikace na tzv. „call centra“ (oddělení styku se zákazníky), zatímco Evropané jsou spokojeni s touto oblastí méně. Aplikace metody v oblasti výcviku zaměstnanců, financí a účetnictví, vědy a výzkumu (R&D) a v oblasti inženýringu má větší úspěch v Evropě, zatímco společnosti v Tichomořské Asii pokládají za úspěšnou oblast aplikace především oblast logistických procesů.

V diskusi manažeři chemických výrobních společností uvedli, že zájem o aplikaci metody outsourcingu významně roste, a to zejména v oblasti týkající se logistiky. Mnoho manažerů projevuje znepokojení nad tím, že za posledních 10 let se znatelně nezlepšily klíčové logistické ukazatele, jako je využití železničních vozů,

náklady na logistiku a úroveň zásob ve vztahu k tržbám. Hledají se proto cesty jak nejen zlepšit tyto ukazatele, ale také je pak na vyšší úrovni udržet. Manažeři docházejí také k názoru, že vedle nákladů na nákup suroviny a její zpracování, představuje oblast logistiky další největší položku nákladů, která se významně projevuje jako významná položka obchodní činnosti. Protože hlavním cílem logistiky je zajistit spolehlivost a bezpečnost výroby i skladování, toto zjištění není překvapující. Budování kapacit souvisejících s dopravou a skladováním vyžaduje obrovské investice, které jsou často trvale nedostatečně využívány. Tyto náklady je možné snížit využitím služeb externích organizací, organizací dodavatelů a odběratelů, které mají zkušenosti, jsou spolehlivé a jsou schopny dodat kvalitní suroviny za snížené náklady, zajistit odběr a distribuci produktu. Důsledkem může být snížení objemu investic a zvýšení výkonu obchodní činnosti a zlepšení obchodních výsledků procesu.

Přínosy aplikace metody

Outsourcing obchodně-podnikatelských a podpůrných procesů je v chemickém průmyslu uznávaný a přijímaný jako způsob využitelný ke zvýšení úrovně obchodního výkonu, snížení vlivu periodických výkyvů na trhu a urychlení růstu výroby. Nabízený přínos je zřejmý, je možné jej hodnotit jako střední až vysoký. Studie prokázala, že pro mnoho výrobních společností znamenala aplikace metody značný přínos.

Odmítáním metody outsourcingu v procesu podnikání se chemické společnosti „odřezávají“ od přínosu, jenž je s aplikací outsourcingu spojen. Využití systému outsourcingu umožňuje výrobní společnosti věnovat se plně hlavním výrobním procesům, a právě v nich dosáhnout vysoké dokonalosti a efektivity, jaké by nebylo možné dosáhnout, kdyby výrobní společnost pracovala izolovaně, při zajišťování všech ostatních činností. Aplikace metody BPO má potenciál působit jako katalyzátor pro základní organizační

změny. Outsourcing podnikatelského procesu jako systém umožňuje zvyšovat obchodní účinnost procesu, s využitím řetězce dodavatelských funkcí v oblasti dodávek surovin, v oblasti lidských zdrojů, financí a funkcí vzdělávání.

Zde je třeba upozornit na skutečnost, že aplikace outsourcingu představuje změnu, s kterou je spojeno i riziko. Zahrnuje změnu a spolu se změnou přichází i riziko. Pro omezení potenciálních rizik je podstatné předcházející plánování a příprava zavedení systému. Rovněž je důležité jasně definovat, co má být zahrnuto do systému outsourcingu a jaká jsou očekávání od zavedení a definovat ukazatele a jiné nástroje, jimiž bude hodnoceno, zda výsledky odpovídají očekávaným hodnotám. Závěrem je však možné konstatovat, že v mnoha výrobních chemických společnostech byla aplikace metody outsourcingu spojena s významným přínosem.

Závěr

Aplikace metody outsourcingu může přinést významné úspory investičních a provozních nákladů. Aplikace metody je projevem prohlubující se specializace firem a prohlubující se dělby práce na světovém trhu. Před managementem podniku však stojí obtížnou úlohu provést analýzu a vyhodnotit, které suroviny, meziprodukty či komponenty je výhodnější zajistit výrobou ve vlastním podniku, a které je účelnější nakupovat od externích firem. Rozhodnout, které služby podnik potřebuje nebo naopak poskytuje, je výhodnější zajistit vlastními silami, a které je výhodnější zajistit externími firmami. Příkladem může být zajištění specializovaných analytických stanovení. Jednou z metod řešení je vybudovat vlastní analytickou laboratoř s nákladnými přístroji a vysoce kvalifikovanou obsluhou, která pak nemusí být podnikem plně využita. Druhou možností je zadávat analýzy externí firmě, která, na straně druhé, může podle své kapacity zajišťovat servisní služby pro více firem.

Alexander Pálffy
generální ředitel BorsodChem MCHZ s.r.o.

DISKUSE

Anglicky nebo česky?*

Když jsem před lety obdivoval krásnou angličtinu mladého dánského kolegy (domníváje se, že jeden z jeho rodičů je rodilý Angličan), se skromným úsměvem mi řekl, že to souvisí s tím, že Dánové už před lety přijali novou definici gramotnosti. Podle této definice gramotný je ten Dán, který slovem a písmem ovládá dánštinu a angličtinu. Moudrost a užitečnost této definice je jistě velmi mnohým zřejmá. Stejně tak je zřejmé, že se netýká jen Dánů. Ti, kdož ji přijmou za svou, naleznou odpověď na otázku v nadpisu této poznámky. Ta odpověď zní: česky i anglicky.

Vše, co má nepochybný význam (pro svou aktuálnost a kvalitu) pro širokou (mezinárodní) odbornou komunitu, buď publikováno anglicky. A to nejen s ohledem na zájmy a potřeby těch, kteří češtinu neznají, ale stejnou měrou s ohledem na náš vlastní zájem: je přece iracionální publikovat dobrou práci v jazyku, kterému přes 95 % vážných potenciálních zájemců nerozumí. Samozřejmě to není specifikem chemie, totéž se týká celé oblasti přírodních věd. A ostatně tento požadavek dnes platí i pro valnou část humanitních disciplín, i když jazyk, umožňující dorozumění, nemusí být ve speciálních případech angličtina.

Je zřejmé, že ani v případě přijetí tohoto mínění velkou částí odborné veřejnosti, se v blízké době nic převratného nestane. Má to dva důvody, přičemž ten první má trvalou důležitost. Jde o udržování, pěstování a rozvíjení národního jazyka. Z toho plyne, že má a bude mít smysl publikovat články určitého zaměření v češtině. To se rozumí, že se to týká nejen článků zaměřených na výuku v národním jazyce. Ten druhý důvod souvisí s tím, že překvapivě málo občanů ČR ovládá dobře angličtinu. Většina je angličtinou nedotčena a mnozí ovládají angličtinu „částečně“ (přičemž ne jeden hlásící se do této kategorie patří spíše do kategorie předešlé). Fungující škola by v příštích letech měla udělat velké dílo. Počet učitelů angličtiny, učitelů hodných toho jména, však není dostatečný na to, aby takové dílo brzo vzniklo. Pro povzbuzení však buď řečeno, že úroveň mnoha mladých Čechů (majících za sebou pobyty ve světě), nejen v úzce odborném smyslu,

ale také z hlediska jazykového, stylistického a rétorického, je velice dobrá. Starejme se o to, aby tito mladší kolegové přispívali horlivěji do našeho časopisu.

Avšak už nyní bez odkládání by bylo dobré, kdyby vedení redakce Chemických Listů usilovalo o to, aby obecně užitečná sdělení např. o přístrojové technice, práce nabízející originální, syntetický pohled na určitou partii chemie, či třeba práce líčící poutavě zdejší příspěvky k chemii v minulosti (např. izolace a struktura adamantanu, stať o pionýrské době polarografie, studie přírodních látek, či chemie boranů) byly publikovány anglicky.

Užitek publikování v angličtině v našem časopise se nebude týkat jen toho, co už bylo řečeno či naznačeno. Ono vykáže pozitivní katalytický efekt třeba na jazykovou stránku seminářů a pracovního referování ve výzkumných týmech. Není přece možné, aby třeba v osmičlenné sestavě, jejíž dva členové nerozumí česky, se referovalo jinak než anglicky. (A radujme se z toho, že angličtina v posledním půlstoletí se stala ve vědách znamenitou nástupkyní středověké latiny). Není přece korektní, aby, rozhodnuli se např. nějaká společnost udělit uznání (diplom, medaili) třeba sedmi učencům, z nichž jen dva mluví česky, vést slavnostní ceremoniál v češtině. Nepochybně jsme se dali dobrým směrem: rok od roku přibývá v ČR laboratoří, v nichž je angličtina jazykem dobrého dorozumění.

Češtinu mám věru velice rád a ctím ji. Nemám však prázdné obavy z toho, že rostoucí znalost a užívání angličtiny (sloves i písmem) češtinu poškodí či dokonce ohrozí. Co ji ohrožuje denně, je nedbalost v mediích, dokonce i veřejnoprávních. Naše často šlendriánská denní mluva a dokonce to, že jsou i tací, kteří např. Řehoře Řeřichu citují jako Rehore Řerichu, přičemž pro Journal of American Chemical Society či Chemistry A European Journal je i nadále Řehořem Řeřichou. Bohužel jinak skvělá a nenahraditelná elektronická pošta má v tomto směru (nejen pokud jde o diakritická znaménka) nedobrý vliv. A co mě mrzí nejvíce, jsou-li profesionální češtináři k pokleskům úsměvně shovívaví, pokládajíce je za vývoj jazyka. Myslím, že často nejde o vývoj jazyka, spíše je to výraz nedbalosti a neúplného vzdělání.

Rudolf Zahradník

* Příspěvek do diskuse iniciované úvodníkem Jiřího Podešvy (Chem. Listy 99, 401 (2005)).

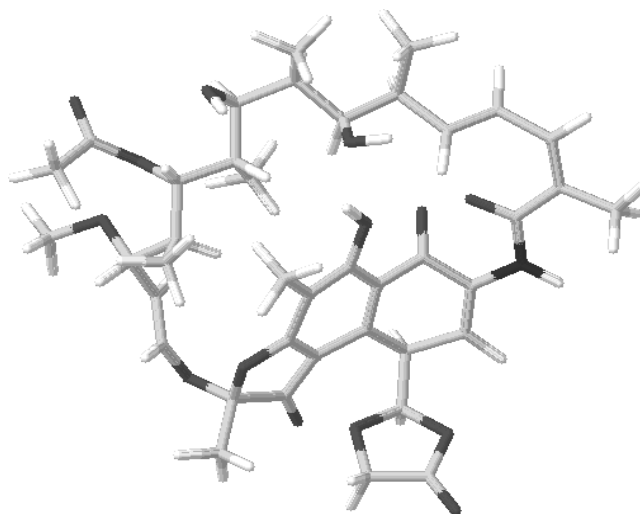


BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 36

Číslo 4



Ústřední komise
ÚKCHO
chemické olympiády

Český komitét
ČKCH
pro chemii

ČSCHI

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING



Obsah Chemické listy 2005, číslo 8 a 9

ČÍSLO 8/2005

ÚVODNÍK 569

REFERÁTY

Stacionární fáze v afinitní chromatografii 570

T. Vařilová

Stanovenie arzénu v biologickom materiáli 578

a vo vzorkách životného prostredia technikami
atómovej absorpčnej spektrometrie

I. Hagarová a M. Žemberyová

Alternativní výklad vlivu bazicity prostředí 585

v koncepci kyselin a zásad

P. Pavlát, J. Hlaváč a V. Bekárek

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Určení dostupnosti amidovaných pektinů 591

pro mikroorganismy tračníku

M. Marounek, A. Synytsya, J. Čopíková a K. Sirotek

Použití techniky difuzního gradientu v tenkém 594

filmu při charakterizaci půd

V. Řezáčová-Smetková, B. Dočekal a H. Dočekalová

Extrakčně-polarografické stanovení stopových 600

množství 2-methyl-4,6-dinitrofenolu

P. Jiřík, J. Fischer a J. Barek

VÝUKA CHEMIE

Mimoškolní odborná činnost studentů 605

Masarykovy střední školy chemické v Praze

J. Dudrová

Praktické úlohy z koloidní chemie 606

A. Panáček a L. Kvítek

NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE

Klasifikační systém lipidů 610

A. Kotyk

DISKUSE 615

ČÍSLO 9/2005

ÚVODNÍK 621

REFERÁTY

Strukturní bohatství a biologický význam 622

lignanů a jim příbuzných rostlinných
fenylpropanoidů

J. Harmatha

Transport látek cez membránu u Archaea: 633

membránové transportné proteíny

S. Šurín a P. Šmigáň

Gelové techniky pro měření *in situ* ve vodách, 640

půdách a v sedimentech

P. Diviš, H. Dočekalová a V. Smetková

Degradační produkty a nečistoty 647

paracetamolu z hlediska jejich detekce

L. Hanyšová, P. Kastner a J. Klimeš

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Úprava optosondy luminiscenčního spektro- 653

metra Perkin-Elmer LS 55 na meranie

fluorescenčných spektier kožných povrchov

M. Mokry, J. Kušník, P. Gál, K. Dubayová,

M. Synek a J. Sabo

Stanovení jodu v biologickém materiálu 657

metodou HPLC s elektrochemickým

detektorem

A. Hejtmánková, M. Vejdová a E. Trnková

POLYSACHARIDY 2005 661

MÍSTO ISOPROPYLU *sek*-PROPYL?

JOSEF PACÁK a HELENA KLÍMOVÁ

Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 3, 128 42 Praha
pacak@natur.cuni.cz

Klíčová slova: názvosloví alkylů, isopropyl, *sek*-propyl

Neustálá péče Komise pro názvosloví organické chemie, nyní Divize pro chemické názvosloví a reprezentaci struktur, při Mezinárodní unii pro čistou a aplikovanou chemii (IUPAC) je dokladem úsilí, aby organické názvosloví bylo co nelogičtější a současně i co nejpochoptelnější. A proto i mnohé národní názvoslovné komise při chemických společnostech hledají takové názvoslovné úpravy, aby se jejich názvosloví formálně i terminologicky mezinárodnímu co nejvíce přiblížilo. Důkazem toho u nás je publikace „Průvodce názvoslovím organických sloučenin podle IUPAC, Doporučení 1993“¹. Chemie podle IUPAC“ (cit.¹), vydaná v roce 2000 v nakladatelství Academia Praha jako překlad původního díla „A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry, Recommendations 1993“ (cit.²).

Pro názvy alkylů jsou charakteristické tyto rysy:

1. Název zahrnuje všechny atomy C v alkylu obsažené.

2. Isoalkyly jsou primární a rozvětvené pouze jednou methylovou skupinou na předposledním uhlíkovém atomu (číslováno od atomu C s volnou valencí). Nejjednodušším isoalkylem je isobutyl. Výjimku od uvedené definice tvoří isopropyl, který na rozdíl od všech ostatních isoalkylů je sekundární a není ani rozvětvený. Důvodem jeho zařazení mezi alkyly byla zřejmě skutečnost, že jeho zobrazení jako (CH₃)₂CH- může vyvolávat nesprávný dojem větvení řetězce.
3. Neoalkyly jsou rovněž primární a rozvětvené jediné dvěma methylovými skupinami na předposledním uhlíkovém atomu (číslováno od atomu C s volnou valencí). Nejjednodušším neoalkylem je neopentyl.
4. Sekundární alkyly jsou nerozvětvené, od pětiuhlíkových nejednoznačné.
5. Terciární alkyly jsou rozvětvené na uhlíkovém atomu s volnou valencí, od šestiuhlíkových nejednoznačné.

Při podrobnějším zamýšlení nad uvedenými skutečnostmi zjistíme, že název isopropyl nezapadá logicky do názvů ostatních alkylů a že by bylo vhodné navrhnout změnu jeho názvu na *sek*-propyl. Potom by názvy nejjednodušších alkylů vypadaly podle tabulky I.

Plně chápeme historické oprávnění užívat i nadále názvu isopropyl, nicméně se přimlouváme za zamýšlení nad touto názvoslovnou korekturou, případně i na mezinárodní úrovni.

Tabulka I

Názvy nejjednodušších alkylů

CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	CH ₃ CHCH ₃			
propyl	<i>sek</i> -propyl*			
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	CH ₃ CHCH ₂ CH ₃	CH ₃ C- CH ₃	CH ₃ CHCH ₂ - CH ₃	
butyl	<i>sek</i> -butyl	<i>terc</i> -butyl	isobutyl	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		CH ₃ CH ₂ C- CH ₃	CH ₃ CHCH ₂ CH ₂ - CH ₃	CH ₃ CCH ₂ - CH ₃
pentyl	<i>sek</i> -pentyl nejednoznačný	<i>terc</i> -pentyl	isopentyl	neopentyl
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -			CH ₃ CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ - CH ₃	CH ₃ CCH ₂ CH ₂ - CH ₃
hexyl	<i>sek</i> -hexyl nejednoznačný	<i>terc</i> -hexyl nejednoznačný	isohexyl	neohexyl

* dosud isopropyl

LITERATURA

1. *Průvodce názvoslovím organických sloučenin podle IUPAC. Doporučení 1993.* Z anglického originálu převedli J. Kahovec, F. Liška, O. Paleta. Academia Praha, 2000.

2. Panico R., Powell W. H., Richer Jean-Claude: *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry, Recommendations 1993.* Blackwell Science Ltd., Oxford 1993.

RENESSANCE BALÓNKOVÉ TECHNIKY

VÁCLAV HORÁK^a a JARMILA VINŠOVÁ^b

^aGeorgetown University, Washington DC 20057-1227, USA, ^bFarmaceutická fakulta UK, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové
vinsova@faf.cuni.cz, vhorak@comcast.net

V padesátých letech minulého století byla vyvinuta v Ústavu organické chemie a biochemie ČSAV balónková technika. “Balónkem” se rozumí skleněná nádobka opatřená dvěma stonky a vyrobená v laboratoři zručným nebo méně zručným organickým chemikem. Principy balónkové techniky jsou popsány v několika knižních publikacích zabývajících se laboratorní technikou a mikrotechnikou^{1–3}. Zhotovování balónků a používání této techniky však vyžadovalo zvládnutí minimálně několika základních sklářských operací. V mnohých organických laboratořích bylo proto rezervováno místo pro sklářský kahan. V současné době použití balónkové techniky naráží na zpřísněné bezpečnostní předpisy, omezující především použití plynového kahanu v prostředí hořlavých kapalin.

V naší laboratoři jsme již před lety řadu funkcí balónků úspěšně nahradili použitím plastových „transfer“ pipet, známých především v biochemických laboratořích jako plastové Pasteurovy pipety. Na trhu existuje velký výběr těchto pipet, které se liší velikostí a úpravou stonku. U všech typů se v podstatě jedná o balónek s jedním stonkem, u něhož elastický materiál balónku umožňuje jeho jednoduché naplnění a vyprázdnění, aniž by bylo třeba použít kahan. Cena pipety je přiměřená, takže umožňuje i jednorázové použití. Stonky plastových pipet mají různé tvary a bývají zhruba cejchované. Některé pipety mají kapilární stonky a tak umožňují přesnější manipulaci s kapalinami. Plast po zahřátí (např. horkovzdušnou pistolí) umožňuje jednoduché úpravy stonku vytažením, tvarováním, zatavením stiskem kleštěmi a snadné je i zkrácení a otevření zataveného stonku odříznutím. Podobně jako u skleněných balónků lze do předem vhodně rozšířeného

otevřeného konce vtěsnat chomáček vaty a takto upravenou pipetou použít k jednoduché filtraci.

Stejně jako sklo lze i polyolefiny považovat za značné míry za chemicky inertní materiál. Může však vzniknout obava z toho, že organická rozpouštědla, ač inertní vůči polymeru, mohou vyluhovat nízkomolekulární látky, pocházející například již z výroby plastu, které by mohly znečistit manipulované produkty. Provedli jsme jednoduchý test, ve kterém byly polyethylenové pipety naplněny vždy 2 ml rozpouštědla (ethanol, ethylacetát, toluen, dichlormethan) a po 1 hodině byly tyto vzorky rozpouštědlem analyzovány plynovou chromatografií (Hewlett Packard Ultra VGA 1280, kapilární kolona J & W Scientific, liquid phase DB-5, programová teplota od 100 do 240 °C, FID detektor). V žádném vzorku rozpouštědla nebylo znečištění výluhem prokázáno. Na základě zjištěných výsledků považujeme používání plastových transfer pipet bezpečné z hlediska kontaminace organických látek vystavených krátkodobému styku s polymerním materiálem.

Plastové pipety zjednodušují práci s malými objemy kapalin, proto tato technika se nabízí pro jejich zavedení do základních organických laboratoří. Jsou nástrojem pro čistší a kvantitativnější práci a jejich cena dovoluje jednorázové použití umožňující splnit pracovní-hygienické požadavky. Autoři laboratorních příruček by měli přihlídnout k výhodám použití plastových pipet při vyvíjení nových laboratorních úkolů.

Autoři děkují Dr. Chuping Luo and Mr. Jinqi Xu z Georgetown University za provedení chromatografické analýzy.

LITERATURA

1. Herout V., v knize: Keil B. (ed.) *Laboratorní technika organické chemie*, kapitola XXVII : Práce s malými kvanty, ČSAV, Praha 1963.
2. Horák V.: *Práce s malými kvanty v organické laboratoři*, str. 50, SNTL, Praha 1964.
3. Ma T. S., Horak V.: *Microscale Manipulations in Chemistry*, str. 86, John Wiley, New York 1976.

Ze života společnosti

Jak sjezdují chemici

Měl jsem příležitost zúčastnit se v rozmezí několika dní Sjezdu Asociací Českých a Slovenských chemických společností a sjezdu Německé chemické společnosti (GDCh).

Slovensko-český sjezd proběhl jako 57. setkání ve Vysokých Tatrách (4.–8. 9. 2005) na nejvyšší organizační a společenské úrovni. Začneme však úrovní vědeckou, která bývá často kritizována (a sjezd proto podceňován). Hlavní sjezdovou přednášku přednesl nositel Nobelovy ceny prof. Ahmed Zeewail (CalTech, USA), a to způsobem a s nadšením, které by mu mohl závidět každý kantor. Přednesl přednášku o (femtochemii) femtosekundové spektrometrii, ve které prostému lidu přiblížil možnosti nepravého zobrazení pohybu molekul při chemických reakcích ve čtyřrozměrném prostoru. Tato přednáška byla skutečně špičkou toho, co jsem viděl na sjezdech ACS, GDCh i sjezdech našich a podobně.

Celá řada pěkných přednášek od akademické chemie, přes politiku ve výuce až k průmyslu v Čechách a na Slovensku pak opět trochu zvýšila laťku sjezdovým programům. Je jasné, že se pořadatelé nevyhnou nikdy tomu, aby ve snaze poskytnout oprávněnou reflexi oborům a týmům z celé země nezazněly vedle sebe přednášky obtížně srovnatelné úrovně. Snaha organizačního výboru o zlepšení kvality přednášek byla vidět i v tom, že i ve slunný den (přestože se okolní hory hemžily postavičkami se sjezdovými batůžky) se na přednáškách nejen posluchač nebál samoty, ale byla slyšet i kvalifikovaná diskuse. Necelých 700 účastníků bylo jistě uspokojeno po všech stránkách.

Zajímavá byla i posterová sekce, ze které vzešlo několik oceněných příspěvků. Postery hodnotila komise ve složení prof. Garaj, Dr. Komadel, prof. Macáček, prof. Marchalín, prof. Pašek. Koordinováním práce komise byl pověřen M. Drábík. Do soutěže se přihlásilo celkem 139 posterů, z toho 108 v kategorii „studenti“ (PhD. a Mgr.) a 31 v kategorii „mladí vědeckí pracovníci do 35 let“. V kategorii „studenti“ získal 3. cenu poster 5Po36: DETECTION OF SUGAR SYRUPS ADDITION TO HONEY, Kristína Kukurová, Veronika Soukupová, Jolana Karovičová, Michal Voldřich, z FCHPT, STU Bratislava a FPBT VŠCHT Praha. Byly uděleny dvě 2. ceny, a to posteru 3Po37: TERMORESPONSIVNÍ POLYMERY JAKO PERSPEKTIVNÍ NOSIČE RADIONUKLIDŮ PRO LOKÁLNÍ RADIOTERAPII, autorů Jan Kučka, Martin Hrubý, Ján Kozempel, Ondřej Lebeda, Karel Ulbrich, Ústav jaderné fyziky, Řež u Prahy a Ústav makromolekulární chemie AV ČR Praha. Sdílená 2. cena byla udělena posteru 1Po70: POČÍTAČOVÁ REKONŠTRUKCIA KONFORMÁCIE CHROMOZÓMOV, autorů Eva Smreková, Ivan Valent, Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava. První cena byla udělena posteru 2Po07: PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ



Prof. Šimánek předává diplom čestné členky ČSCH doc. Dalmě Gyepesové

ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ Z MOLEKULÁRNÍHO PREKURZORU METODOU SOL-GEL, Petr Brázda, Daniel Nižňanský, Petr Drahota, Sněžana Bakardžieva, Václav Tyrpekl, Jana Vejpravová, z PřF UK Praha, ÚAnCH AV ČR Praha a MFF UK Praha.

V kategorii mladí vědeckí pracovníci 3. cena nebyla udělena. 2. cena byla udělena posteru 1Po19: MIKROFLUIDNÍ ANALYTICKÝ SYSTÉM PRO MONITOROVÁNÍ AMINOKYSELIN V BIOLOGICKÝCH TEKUTINÁCH: PŘÍPRAVA PŘEDLOHY PRO ODLÉVÁNÍ PLASTOVÝCH MIKROČIPŮ, autorů: Z. Hoherčáková, V. Jurka, P. Tůma, F. Opekar, z PřF UK Praha, MFF UK Praha a 3. LF UK Praha. První cena byla udělena posteru 3Po70: TOWARDS SCHIZOZYGINE: SYNTHESIS OF ADVANCED INTERMEDIATES, autorů Tomáš Pilarčík, Josef Hájíček z VÚFB Zentiva.

Odborný program proběhl v pouhých šesti sekcích a přinesl, zejména na překryvu odborných oblastí, řadu inspirativních pohledů a nových nápadů na spolupráce.

Kulturní program přinesl nejen kvalifikovanou ochutnávku místního hudebního, pěveckého a tanečního projevu, ale i degustaci místních piv a velmi pěkných vín ze Svätého Juru a Tíbavy (které byly, stejně jako jídlo, k dispozici i těm, kteří přišli pozdě či při vášnivě diskusi se daný večer opozdili). O kotlíkovém guláši ani nehovořím. Zejména tato část programu se neobešla bez generozní spolupráce společností jako Slovnaft, Zváz chemického a farmaceutického priemyslu SR, Borsodchem-MCHZ, Lambda Life, Fischer, Matador, Merck, Pragolab, Pilsberg, Vinné pivnice Svätý Jur, Synkolam Shimadzu, Zelené údolie a Zentiva.

Program sjezdu dále podpořili zástupci ACS (prof. Pavlath), Maďarské chemické společnosti (prof. Liptay), AV SR (doc. Chodák), primátor města Vysoké Tatry Ing. Mokoš, řada akademických funkcionářů českých a slovenských škol a ústavů Akademií. Přínosná byla i účast (i v odborném programu) poslankyně Národní rady SR doc. Brestenské.

Sborník sjezdu vyšel v novém časopise ChemZi, který se postavil do pozice duchovního následníka slovenských Chemických Zvestí a který v budoucnosti zahrne i Bulletin Slovenské chemické společnosti. Na sjezdu předal předseda ČSCH prof. Šimánek diplom čestné členky ČSCH doc. Dalně Gypesové a poděkoval za dlouholetou práci odcházející vedoucí sekretariátu ČSCH Ing. Markétě Bláhové.

Na sjezdu proběhla schůze vedení obou partnerských chemických společností a Asociací, která podpořila další konání společných sjezdů, ale i snahu po stálém zvyšování odborné úrovně a vzájemné výměny mladých účastníků sjezdů. Organizátoři příštího 58. sjezdu r. 2006 v Ústí nad Labem, Univerzita Jana Evangelisty Purkyně a Spolek pro chemickou a hutní, budou mít hodně práce, aby udrželi úroveň.

Sjezd GDCh se konal pod heslem „Chemie schafft neue Strukturen“ na Univerzitě Heinricha Heina v Düsseldorfu hlavním to měšť Severního Porýní a Vestfálska, 11.–14. září, za účasti necelých 1200 chemiků, pod taktovkou prof. Henninga Hopfa, presidenta GDCh a prof. Helmuta Rittera, proděkana Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf a předsedy GDCh-Ortsverbandes Düsseldorf. Plenární přednášku přednesl zjevně poněkud unavený prof. Harry Kroto a to, že mu nebylo příliš rozumět, nebylo ani tak na závadu, protože s touto přednáškou jezdí, podle mé vlastní zkušenosti, již několik let kolem zeměkoule a používá ji k propagaci své vlastní nadační činnosti, takže ji řada lidí již znala. Sjezd, jak náleží, podpořili zástupci ČSCH, Slovenské chemické společnosti, Rakouské chemické společnosti, ACS a mnoha podniků a škol.

Ve srovnání s minulým sjezdem v Mnichově, který byl hodnocen jako poněkud „chladný“, udělali organizátoři velký kus práce. „Zelená trička“, členy organizačního kolektivu, byla vidět všude. Dva velmi pěkné společenské večery přispěly k pracovnímu charakteru setkání i společensky. Rozsáhlá posterová sekce byla vystavena po celou dobu konference. Jako hlavní přednášející, kromě sira Harryho Krota, doplnili program přednáškami Felcht U.-H., Düsseldorf/D: Neue Strukturen in der chemischen Industrie – Herausforderung oder Bedrohung?, Ertl G., Berlin/D: Struktur-bildung an Festkörper-Oberflächen, Greenblatt M., Piscataway/USA: Novel Electronic Materials: Synthesis and Structure-Properties Relationships, Michel H., Frankfurt (Main)/D: Strukturen und Mechanismen der Membranproteinkomplexe der Atmungskette a panelové diskuse Chemikaliensicherheit in Deutschland und Europa (Moderátor: Greim H., Freising/D) a diskuse o schématu Bachelor/Master v podmínkách SRN a další.

Významnou složkou sjezdu byla výstava firem a jejich náborových koutků za účasti téměř 40 „vystavovatelů“. Finančně sjezdu významně pomohly společnosti Degussa AG, Düsseldorf, BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Procter & Gamble, Schwalbach/Ts. Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen.

Mezi zástupci ČSCH, GDCh, Slovenské a Rakouské chemické společnosti se na sjezdu mnoho diskutovalo o podpoře vzájemných kontaktů, návštěvách sjezdů a výmě-

ně mladých chemiků.

Na závěr malé srovnání, které vyznívá pro nás (Slováky a Čechy) pozitivně. Relativně vyšší počet účastníků, mnohem lepší hlavní řečník na tatranském sjezdu, srovnatelný odborný a společenský program obou mne vedou k závěru, že i na této parketě již kráčíme do Evropy jako partneři, se kterými je počítáno.

Pavel Drašar

Výsledky voleb do Hlavního výboru a předsednictva České společnosti chemické na období r. 2005–2009

Dne 22. září 2005 se sešel na svém ustavujícím zasedání hlavní výbor ČSCH (dále HV). Členové HV byli zvoleni ve volbách vyhlášených v únoru tohoto roku. Voleb se zúčastnilo celkem 618 (23 %) členů, kteří volili korespondenčním resp. elektronickým způsobem z 21 kandidátů 16 členů HV. Do výboru byli zvoleni v abecedním pořadí: doc. RNDr. Jiří Barek, CSc. (UK Praha), Ing. Karel Bláha, CSc. (MŽP ČR, Praha), prof. RNDr. Pavel Drašar, DSc. (VŠCHT Praha), doc. Ing. Martin Fusek, CSc. (SIGMA ALDRICH Praha), doc. Ing. Michal Holčapek, PhD (Univerzita Pardubice), prof. RNDr. Jaroslav Koča, DrSc. (Masarykova Univerzita, Brno), prof. Ing. Vladimír Křen, DrSc. (Mikrobiologický ústav AV ČR, Praha), prof. RNDr. Karel Lemr, PhD (Univerzita Palackého, Olomouc), prof. Ing. Jitka Moravcová, CSc. (VŠCHT Praha), Ing. Františka Pavlíková, CSc. (ECO-CHEM Praha), RNDr. Václav Slovák, PhD (Univerzita Ostrava), prof. Ing. Karel Štulík, DrSc. (UK Praha), doc. Ing. Jan Tříska, CSc. (Ústav ekologie krajiny AV ČR, České Budějovice), prof. RNDr. Jitka Ulrichová, CSc. (Univerzita Palackého, Olomouc) a doc. Ing. Karel Ventura, CSc. (Univerzita Pardubice), RNDr. Pavel Zachař, CSc. (VŠCHT Praha). Nevolenými členy HV se stali, na základě stanov ČSCH, vedoucí redaktor Chemických listů prof. RNDr. Bohumil Kratochvíl, DSc. (VŠCHT Praha) a odstupující předseda ČSCH prof. Dr. Vilím Šimánek, DrSc. (Univerzita Palackého, Olomouc). Náhradníky HV se stali: doc. Ing. Jana Čopíková, CSc. (VŠCHT Praha), doc. RNDr. Tomáš Elbert, CSc. (VŠCHT Praha) a doc. RNDr. Jarmila Vinšová, CSc. (Farmaceutická fakulta UK, Hradec Králové).

Hlavní výbor zvolil do funkce předsedkyně ČSCH Jitku Ulrichovou. Je první ženou od r. 1866 v této vrcholné funkci, kterou až dosud zastávali v organizacích sdružující chemiky v naší zemi pouze muži. Dalšími členy předsednictva byli zvoleni: P. Drašar (1. místopředseda, oblast zahraničních styků, statutární zástupce předsedkyně), J. Barek (hospodář), M. Fusek (oblast marketingu), J. Koča (práce s pobočkami a odbornými skupinami), F. Pavlíková (práce s kolektivními členy) a K. Ventura (práce s mladými chemiky). Minulý předseda V. Šimánek byl předsednictvem ustanoven do funkce 2. místopředsedy ČSCH. Za členy revizní komise byli zvoleni doc. Ing. Karel Kefurt, CSc. (VŠCHT Praha), Ing. Ivo Paseka, CSc.

(Ústav anorganické chemie AV ČR, Praha) a Ing. Petr Sedmera, CSc. (Mikrobiologický ústav AV ČR, Praha). Tajemnicí ČSCH je Dr. Helena Pokorná.

Volební komise děkuje všem členům, kteří se voleb účastnili jako navržení a všem, kteří volili.

Markéta Bláhová, Bohumil Kratochvíl, Vilím Šimánek

Prof. Ing. Jiří Drahoš, DrSc. zvolen prezidentem Evropské federace chemického inženýrství – významné ocenění českého chemického inženýrství

Českému chemickému inženýrství se dostalo významného mezinárodního ocenění. Na červencovém valném shromáždění Evropské federace chemického inženýrství (EFCE) v Glasgow byl prezidentem této instituce na léta 2006–2007 zvolen místopředseda Akademie věd ČR

a předseda České společnosti chemického inženýrství (ČSCH) prof. Ing. Jiří Drahoš, DrSc. Ve více než padesátileté historii EFCE (byla založena v r. 1953 a ČSCH je jejím členem od r. 1966, jako první ze zemí tehdejšího sovětského bloku) je prof. Drahoš vůbec prvním prezidentem ze zemí střední a východní Evropy. Ve funkci vystřídá prof. J.C. Charpentiera z Francie.

Dnešní EFCE je tvořena 40 národními federacemi z 28 zemí a reprezentuje přes 100 tisíc chemických inženýrů z celé Evropy. Svými 22 pracovními skupinami a 3 průřezovými sekcemi pokrývá všechny aktuální oblasti chemického inženýrství (podrobněji na www.efce.info). Prof. Drahoš byl dosud členem exekutivy EFCE a předsedou jedné z pracovních skupin. Jeho zvolení reflektuje aktivní pozici, kterou ČSCH v evropském měřítku zaujímá: její nejvýraznější akcí na mezinárodní scéně je bezpochyby organizace tradičního mezinárodního kongresu chemického a procesního inženýrství CHISA (v úzké spolupráci s ÚCHP AV ČR a VŠCHT Praha) – v r. 2006 se tento kongres bude konat v Praze již po sedmácté.

Jiří Hanika

Odborná setkání

ESOC14

Začátkem července 2005 proběhlo v Helsinkách 14. Evropské symposium v organické chemii pod taktovkou Kristiiny Wähälä. Během symposia bylo prezentováno 384 prací z toho 75 formou přednášky. V době symposia byly ve Finsku velmi dlouhé dny doprovázené velmi krátkou nocí, takže člověk měl i pozdě večer pocit, že je teprve odpoledne. Příjemné bylo zjištění, že Finové si opravdu vědců váží a starostka města Helsinek nás pozvala na přátelské setkání, kde si s každým podala ruku.

Jaké novinky z chemie byly prezentovány? Přednáška nejambicióznějšího muže Petera H. Seebergera (Švýcarsko) byla věnována automatizované syntéze sacharidů. Autor připomenul neexistenci vhodné syntetické metody pro oligosacharidy až do jeho příchodu, ačkoliv Merrifield úspěšně zvládl syntézu peptidů na pevné fázi v roce 1963 a Caruther syntézu oligonukleotidů v roce 1980. Tým autora využil polystyrenové nosiče a předem vyrobené stavební bloky monomerů. Ukázal, že syntéza větveného oligosacharidu, kterou Corey se svým týmem prováděl 1,5 roku, se dá zvládnout za jednu noc. Sice měl výtěžek pouhých 10 %, ale produkt mohl hned po separaci testovat. Zde zdůraznil rozdíl mezi chemií v průmyslu a ve vědě: „*In discovery chemistry speed is the key. In process chemistry purity and yield are the keys.*“ Dále ukázal aplikaci svého přístupu při vývoji a uvedení vakcíny proti malarickému toxinu do klinického testování.

V přednášce Arthema Melmana (Izrael) jsme byli seznámeni s využitím CT-komplexů při tvorbě gelů. Gely

lze využít v maticích pro LCD, při SPE a transportu léčiv a kosmetiky. Melman ukázal, že při tzv. ko-gelaci, kdy se použije jedna látka s elektronakceptorovými aromáty a hydrofóbním řetězcem a smíchá se v určitém poměru s aromatickou elektron-donorovou látkou, může vzniknout gel. Tento trik umožní, že lze používat jednu a tutéž látku k přípravě jejích směsí s komerčně dostupnými elektron-donorovými aromáty a získávat gely s různými vlastnostmi.

Mikael Bergdahl (USA) ukázal výhody provádění Wittigových reakcí stabilizovaných ylidů ve vodném prostředí. Nejen že, reakce probíhá rychleji, ve vyšším výtěžku a s velkým přebytkem E-isomeru, ale i používá nejlevnější ekologické rozpouštědlo, vodu.

Krásnou aplikaci Mona Lisy moderní vědy, tj B-DNA, předvedl Gerard Roelfes (Nizozemsko) při asymetrické katalýze Diels-Alderových reakcí. Připojením 9-aminoakridinu na ligandy koordinující iont Cu^{2+} získal komplex, jehož katalytická selektivita je závislá na délce raménka mezi akridinem a ligandem. Tedy pomocí vhodného raménka jde změnit poměr e.e. ve prospěch druhého enantiomeru.

Victor Snieckus (Kanada) předvedl širokou škálu aplikací metalace do sousední polohy na aromatických systémech s pomocí různých DMG (direct ortho methylation group). Jako jedna z nevhodnějších se ukazuje karbamátová skupina, která s vhodným alkylem (tBu) může sloužit jako pomocná skupina a po provedené metalaci se dá odstranit. Podobnou úlohu měla i skupina fosforamidová. Metalace obvykle používal při syntéze derivátů boronových kyselin. Kromě krásné chemie autor přednášku

okořenil i několika vtipnými postřehy. Jeden vybraný uvádím: slovo Amm znamená v estonštině tchyně, kdežto ve finštině špatně vychovaná stará žena.

Synteticky zajímavý synton k acylovému radikálu prezentoval Troels Skrydstrup (Dánsko). Ukázal, že thioestery odvozené od chráněných aminokyselin a p-sulfanylpyridinu, reagují v přítomnosti Sml_2 za vzniku stabilizovaného acylového radikálu. Tento radikál lze snadno adovat na násobné vazby a získat ketony odvozené od aminokyselin.

Chemii na hraně magie předvedl Markku Räsänen (Finsko). Jednalo se o přípravu vysoce energetických sloučenin vzácných plynů připravovaných v chlazených maticích. V těchto sloučeninách obecného vzorce HVpY ($\text{Vp} = \text{Ar}, \text{Xe}$) může být Y acetylid, nebo jiný anion a (HVp) tvoří kation, kde velká část náboje je lokalizována na atomu vzácného plynu.

Gregory C. Fu (USA) předvedl, že éra DMAP už je překonána. Jeho nový „acylační“ katalyzátor na bázi derivátů ferrocenu, dokáže změnou barvy indikovat konec reakce a zároveň indukovat vznik chiralidy.

Luisa De Cola (Německo) předvedla, že spojením dvou komplexů přechodných kovů do jedné molekuly je schopna vyrobit systém emitující bílé světlo (modrá a červená v jednom roztoku). Dále nanokanály uzavřené azobarvivem, jejichž stav otevřený-uzavřený jde přepínat pomocí světla. Nevýhodou tohoto systému je, že azo *cis-trans* isomerie může být ovlivněna zpět termálně.

Závěrem nezbyvá než dodat, že konference měla velmi široký záběr, a zde prezentovaný výběr je jen malý zlomek ze zajímavých příspěvků.

Jaroslav Šebestík

34. konference Syntéza a analýza léčiv, Brno 12.–14. září 2005

Tradičně společná akce České farmaceutické společnosti a Slovenské farmaceutické společnosti (sekcí syntetických léčiv, farmaceutické kontroly a bioanalytiky, farmaceutické chemie a farmaceutické analýzy) přijala hostitelské Farmaceutické fakulty Veterinární a farmaceutické Univerzity v Brně za předsednictví prof. RNDr. Luděka Beneše, DrSc. Nosným tématem byly nové směry ve výzkumu léčiv a toto téma také naplnila většina přednášek, zejména vyžádaných. Tak jako každoročně byla i letos udělena vyznamenání a čestná členství: Weberovu cenu obdrželi za celoživotní vědeckou činnost prof. RNDr. Luděk Beneš, DrSc. (pokroky v chemii syntetických léčiv) a prof. RNDr. Václav Suchý, DrSc. (za práce v oblasti chemie přírodních látek); čestné členství České farmaceutické společnosti bylo uděleno prof. RNDr. Janu Šubertovi, CSc.

Přednášky a plakátová sdělení věnované chemickým léčivům syntetického i přírodního původu a vztahům mezi jejich strukturou a aktivitou početně mírně převažovaly nad sděleními z oblasti farmaceutické analýzy. Přední místo bylo věnováno oxidačnímu stresu jako významnému patofyziologickému faktoru vývoje řady civilizačních chorob; byly

diskutovány perspektivy a vývoj v oblasti přírodních analogů a syntetických léčiv (S. Štolc). Jednou ze stále více se rozšiřujících současných civilizačních chorob, v jejíž patogenезi hraje oxidační stres významnou roli, je demence Alzheimerova typu, které byla věnována dosti velká pozornost, a to jak z hlediska současného vývoje cholinergik (V. Opletalová), tak z hlediska potenciálně významných přírodních látek zasahujících na různých úrovních terapie této nozologické jednotky (L. Opletal). Ve farmaceutickém i nefarmaceutickém terénu stále probíhají diskuse na téma farmaceutika (tj. klasická nízkomolekulární léčiva, označovaná také jako *small molecules*) a biofarmaceutika (tj. léčiva charakteru proteinů, monoklonálních protilátek, oligopeptidů apod., označovaná také jako *biological drugs*) a jejich využití v současné terapii. V přednášce věnované této problematice (L. Beneš) byla mj. zdůrazněna nutnost zavést informace o biofarmaceuticích vhodným způsobem do výuky farmakochemie. Velmi pěkný příspěvek se týkal slapových interakcí v nových souvislostech (J. Vondrášek). Dokumentoval význam nekovalentních interakcí pro vazbu léčiva na receptor a možnosti počítačového modelování při studiu těchto interakcí. Skvěle se uplatnilo sdělení o perspektivách neuronových sítí (J. Havel); přednáška vzbudila velké diskuse, především v kuloárech. Ačkoliv jsou tyto sítě už ve farmaceutickém výzkumu využívány v oblasti syntetické, analytické i izolační, nemalá část odborníků je ještě rezervovaná, ale přiznává, že bude nutné tento přístup změnit, protože použití neuronových sítí bude v nejbližších letech už běžnou záležitostí. Hojnou diskusi vyvolaly přednášky v bloku věnovaném chemoterapeutikům tuberkulózy (K. Waisser; J. Vinšová) a mykóz (M. Doležal) a také přednáška objasňující základní principy fotodynamické terapie (P. Zimčík). Pozornost byla věnována také novým metodám modelování osudu léčiv v organismu (L. Dedík, M. Ďurišová) s enumerací analytických metod poslední doby, které se reálně uplatňují především v bioanalytice. Kromě uvedených přednášek obecnějšího zaměření zazněla řada sdělení seznamujících s výsledky jednotlivých studií.

Posterová sekce zahrnovala 102 plakátových sdělení, které podávaly přehled o záměrech farmaceutického výzkumu v České a Slovenské republice v oblastech chemických léčiv a farmaceutické analýzy a o problémech, které jsou s těmito dvěma oblastmi farmaceutické chemie spojeny. Je velmi potěšující, že to byly v převážné míře výsledky práce studentů, anebo absolventů doktorského studia; nemalá část těchto výsledků vycházela ze spolupráce těchto studentů se západoevropskými farmaceutickými pracovišti.

Konference měla příjemnou klidnou atmosféru, byla nejenom opětovným osobním setkáním pracovníků farmaceutického výzkumu, kteří se dlouhá léta znají, ale i místem pro uzavření dalších spoluprací a vyjasnění různých profesních postojů. 35. konference Syntéza a analýza léčiv se bude konat v září 2006 ve Velkých Karlovicích a bude věnována životnímu jubileu a práci prof. RNDr. Karla Waissera, DrSc. Nezbyvá než si přát, aby byla stejným obohacením pro účastníky, jako byla konference letošní.

Lubomír Opletal

10. Mezioborová česko-slovenská toxikologická konference

Ve dnech 14. až 16. září 2005 se uskutečnilo na Teoretických ústavech Lékařské fakulty Univerzity Palackého jubilejní 10. setkání odborníků zaměřené na různé aspekty experimentální a klinické farmakologie a toxikologie včetně klinických a soudních aplikací. Konferenci, která byla věnována nedožitým 90. narozeninám prof. Františka Šantavého, organizovala Toxikologická sekce České společnosti pro experimentální a klinickou farmakologii a toxikologii ČLS JEP ve spolupráci s Toxikologickou sekcí Slovenské farmakologické společnosti SLS, Českou společností soudního lékařství a soudní toxikologie ČLS JEP, Lékařskou fakultou Univerzity Palackého a Českou společností chemickou. Čestnými hosty konference byli paní

Helena Šantavá a Jaroslav Jezdinský, profesor farmakologie na LF UP. Prof. Jezdinskému bylo předáno čestné členství České lékařské komory JEP. Vedle českých a slovenských účastníků byly jako přednášející pozvány vědeckým výborem prof. Maria-José Gómez-Lechón (Valencie) a Dr. Ada Kolman (Stockholm) doprovázená svým manželem prof. Františkem Janouchem. Konferenci předsedal prof. Pavel Anzenbacher, přednosta Ústavu farmakologie LF UP.

Konference byla zahájena „Šantavého přednáškou České společnosti chemické“, kterou přednesla Jitka Ulrichová z Ústavu lékařské chemie a biochemie LF UP na téma „Toxikologie kvartérních benzo[c]fenanthridinových alkaloidů“. Jitka Ulrichová je profesorkou biochemie na Univerzitě Palackého. Je autorkou nebo spoluautorkou několika desítek vědeckých prací zaměřených na studium



Prof. Lumír O. Hanuš přebírá Hanušovu medaili udělenou za vědecký přínos k chemii a biologické aktivitě kanabinoidních látek z rukou předsedy ČSCH Vilima Šimánka



Ing. Theodor Petřík při převzetí Čestného členství České společnosti chemické



Prof. Jaroslav Jezdinský přebírá Čestné členství České lékařské společnosti JEP od předsedy Toxikologické sekce České společnosti pro experimentální a klinickou farmakologii a toxikologii ČLS JEP prof. Jaroslava Květiny



Profesorka Jitka Ulrichová při přednesu „Šantavého přednášky ČSCH“

biologické aktivity přírodních látek na modelech živočišných buněk a experimentálních zvířatech. Přínos jejího týmu je zejména v objasnění biologické aktivity benzo[c]fenanthridinových alkaloidů na molekulární úrovni, ve vysvětlení mechanismu jejich účinku na subcelulární cíle a studie metabolických přeměn. Výsledky uváděné v přednášce ukázaly, že pokračování ve výzkumu přírodních látek na pracovišti založeném profesorem Šantavým v roce 1952 byl krok správným směrem. Celkem bylo na konferenci předneseno šest plenárních přednášek, 42 ústních sdělení, a dále prezentováno 42 plakátových sdělení. Konference se ukázala jako velmi zajímavá, neboť probíhala v plném pracovním nasazení a 118 účastníků ze Slovenska a České republiky, kteří reprezentovali toxikologii v celé šíři, experimentální farmakologii, biochemii, soudní toxikologii a analytické metody, svou vzájemnou osobní interakcí vytvářelo tvůrčí vědecké klima. Konference byla podpořena účastí 28 firem, z nichž řada měla své stánky v místě konání konference. Hlavním sponzorem konference byla akciová společnost WALMARK. Středeční přátelské večerní setkání, krásné podzimní počasí a starostlivost pracovníků a doktorandů z ústavů farmakologie a lékařské chemie a biochemie vytvořily příjemný společenský rámec setkání. Abstrakta všech příspěvků v jazyce anglickém byla publikována v Supplementu 1, Vol. 149 časopisu BIOMEDICAL PAPERS (<http://biomed.papers.upol.cz>) vydávaném Lékařskou fakultou UP. Toto periodikum, orientované hlavně na přehledné články a souborné referáty z biomedicínských věd, abstrahované ve světových databázích, se stalo hodnotnou mediální prezentací konference. Příští, v pořadí 11. setkání se bude konat na Slovensku v Trenčianských Teplicích.

V rámci slavnostního zahájení konference udělila Česká společnost chemická dvě ocenění. Hanušova medaile byla předána prof. Lumíru O. Hanušovi z Farmaceutické fakulty Hebrejské Univerzity v Jeruzalémě. Prof. Hanuš (1947) patří k světově známým odborníkům v oboru chemie a biologické aktivity obsahových látek *Cannabis sativa*. Promoval na Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého, svou profesní kariéru zahájil na Lékařské fakultě téže univerzity, kandidátskou disertační práci obhájil v roce 1984 na Univerzitě Palackého na téma „Plynová chromatografie obsahových složek marihuany“. Jeho doktorát věd byl obhájěn a docentské habilitační řízení proběhlo na Farmaceutické fakultě Univerzity Karlovy v Hradci Králové a tématem obou spisů byly endogenní ligandy kanabinoidních receptorů – anandamidy. Prof. Hanuš je žákem profesorů Z. Krejčího (Olomouc), F. Šantavého (Olomouc) a R. Mechoulama (Jeruzalém). Hanušova medaile je oceněním jeho vynikající vědecké dráhy.

Druhé ocenění – čestné členství České společnosti chemické – bylo uděleno Ing. Theodoru Petříkovi, CSc. za jeho dlouholetou spolupráci a podporu ČSCH prostřednictvím obchodního zastupitelství kanceláře SHIMADZU GmbH v Praze. Díky jeho iniciativě patří tato firma k významným kolektivním členům ČSCH a již více než desítku let podporuje publikační aktivity Společnosti. Z iniciativy Ing. Petříka začala firma SHIMADZU ve spo-

lupráci s ČSCH pořádat od roku 1999 soutěž o nejlepší práci z instrumentálně analytických metod – „Cena firmy SHIMADZU“. Každoročně se této soutěže účastní řada mladých analytických chemiků.

Vilím Šimánek

8. ročník Grand Prix Chimique 2005

Dějištěm 8. ročníku soutěže středoškolských studentů s chemickým zaměřením Grand Prix Chimique byla ve dnech 21.–26. srpna 2005 Praha. Organizací soutěže byla pověřena Fakulta chemické technologie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. Organizací soutěže zajišťovali Ing. Jiří Brožek, Ing. Monika Šachová a doc. Olga Smrčková.

Zahajovací ceremoniál proběhl v posluchárně VŠCHT v pondělí 22. srpna. Soutěžící přivítal prof. Jan Roda, děkan Fakulty chemické technologie a popřál všem mnoho úspěchů v soutěži a příjemný pobyt v Praze. Soutěž slavnostně zahájil prof. Alfred Mathis, president Grand Prix Chimique. Po krátkém představení VŠCHT dostali prostor k prezentaci vlastní školy účastníci soutěže. Do Prahy přijelo deset soutěžních týmů: ze Slovenska, Slovinska, Chorvatska, Srbska a Černé Hory, Maďarska, České republiky, Německa, Francie, Dánska a Norska, tj. 27 soutěžících, 10 mentorů a 12 pozorovatelů a doprovodných osob. Po slavnostním zahájení následovaly exkurze na vybraná pracoviště VŠCHT – mineralogické sbírky, pivo- var a laboratoř zpracování polymerních materiálů.

Odpoledne pak byli účastníci soutěže slavnostně přijati na Staroměstské radnici panem Janem Štofem, radním hl. m. Prahy, který převzal záštitu nad soutěží. K účastníkům promluvil také náměstek ministryně školství pan PaedDr. Jaroslav Müllner a rektor VŠCHT Praha prof. Vlastimil Růžička. Přijetí bylo spojeno s prohlídkou historických prostor radnice.



Foto medailistů a děkana FCHT prof. Rody a presidenta GPCH prof. Mathise

V podvečer proběhlo ustavení mezinárodní poroty (komise) a byla představena praktická úloha z organické chemie – syntéza trifenylmethanolu, kterou připravil doc. Jaroslav Kvíčala (Ústav organické chemie). Po jejím odsouhlasení následoval překlad úlohy do národních jazyků v počítačové učebně.

První soutěžní den se studenti věnovali organické syntéze v laboratoři Ústavu organické chemie. Práce trvala sedm hodin. Díky použitému jednotnému experimentálnímu vybavení se projeví rozdíly v chemickém důvtipu jednotlivých soutěžících. To se ukázalo na kvalitě a množství výsledného produktu a na celkovém bodovém hodnocení úlohy.

Mentori si vůbec neoddechli, po ukončení úlohy z organické syntézy je čekalo představení úloh z analytické a instrumentální analýzy (Simulace stanovení obsahu azidu olovnatého v odpadních vodách), které připravili Ing. Libor Mastný (Ústav anorganické chemie) a Ing. Miloslav Lhotka (Ústav anorganické technologie) a následně překlad úloh. I tento překlad se protáhl do časných ranních hodin.

Druhý soutěžní den byl pro studenty stejně náročný, každá z dílčích úloh trvala tři hodiny. Opět se ukázaly rozdíly v praktických dovednostech soutěžících, což ovlivnilo přesnost stanovení koncentrací v modelových vzorcích.

Ve čtvrtek ráno při zasedání poroty měli mentori možnost nahlédnout do hodnocení svých studentů. Vedoucí úloh ochotně zodpověděli dotazy mentorů. Na základě celkového bodového hodnocení byly odsouhlaseny počty jednotlivých medailí. Zatímco účastníci soutěže odjeli na celodenní výlet - exkurzi do skláren v Nižboru a prohlídku královského hradu Karlštejn, organizátoři připravovali vše potřebné pro slavnostní ukončení soutěže.

V podvečer po návratu z výletu proběhlo poslední zasedání mezinárodní poroty. Mentori se vyjádřili k průběhu a organizaci soutěže. Bylo konstatováno, že organizace byla na vysoké úrovni a dodržoval se časový plán. K pohodě soutěžících, mentorů a doprovodných osob též přispěla blízkost místa ubytování a konání soutěže.

Slavnostní vyhlášení se uskutečnilo v prostorách Masarykovy koleje 25. srpna od 19. hodin. Medaile předali děkan Fakulty chemické technologie prof. Jan Roda a prezident Grand Prix Chimique prof. Alfred Mathis z Francie. Bronzovou medailí získali Joelle Otto z Francie a Fredrik

Blikfeldt z Norska, stříbrná medaile byla udělena Kathrin Meisberger z Německa a János Pápmi z Maďarska. Nejcenější zlatou medaili si vybojovali Jozef Markus ze Slovenska a Vlastimil Hrobař z České republiky. Všichni účastníci byly obdarovány věcnými dary. Na závěr slavnostní části večera vystoupil zástupce chorvatské delegace, který pozval zástupce soutěžících států na 9. ročník Grand Prix Chimique 2007 do Záhřebu. Potom se rozproutila volná zábava, kdy si soutěžící i organizátoři sdělovali své dojmy a zážitky a pomalu se loučili, protože pátek 26. srpna byl dnem odjezdu.

Organizátoři soutěže děkují za finanční podporu MŠMT a VŠCHT Praha, což usnadnilo zdárný průběh celé akce.

Vzhledem k velkému úspěchu České republiky v soutěži, bychom se také rádi zmínili o výběru českých soutěžících. Nejlépe se k tomu může vyjádřit Ing. Josef Janků, který byl mentorem české delegace, do které se kvalifikovali studenti Vlastimil Hrobař, Jan Partyka a Zdeněk Bureš.

Každoročně se žáci 3. a 4. ročníků chemických průmyslovek a škol s chemickým zaměřením zúčastňují Chemické olympiády kategorie E. Počet žáků, kteří se každým rokem proboují do celostátního kola se výrazně nemění, vždy jsou mezi nimi nadšenci, kteří chemií žijí a věnují jejímu studiu většinu volného času.

A jak se lze zúčastnit soutěže Grand Prix Chimique? Prvním předpokladem je být nejhůře šestým v celostátním kole Chemické olympiády, neboť právě prvních šest je pozváno do výběrového soustředění k účasti na GPCH. Druhým předpokladem je umístit se do třetího místa ve výběrovém soustředění, které se konalo na Střední průmyslové škole chemické v Brně v termínu 26.-28. dubna 2005. Soustředění bylo zaměřeno na zvládnutí praktických úloh z organické a analytické chemie a v podstatě simulovalo podmínky, které jsou obvyklé při mezinárodních soutěžích. Přestože jsou žáci zvyklí na řešení praktických úloh a duševní vypětí s tím spojené, vždy se na konci těší na oddych. Nelze se jim divit, vždyť soustředění je náročné a jde o mnoho! Pro průmyslováky je to v současné době jediná příležitost, při níž si mohou porovnat své dovednosti s ostatními na mezinárodním poli.

Jiří Brožek, Monika Šachová, Josef Janků

Recenze

R. O. A. Mayo
Schwefel-Mayer und das Prinzip vom Optimum und Pessimum
Books on Demand GmbH, Norderstedt 2004.

R.O.A. Mayo je pseudonym profesora Rolanda Mayera (podobně jako Schwefel-Mayer). Patří k významným chemikům. Mnoho jeho prací z chemie organických sloučenin

vstoupilo do vysokoškolských učebnic. Podobně jako prof. Zahradník a prof. Wichterle napsal memoáry svého života. Jeho jméno je mezi českými chemiky dobře známé. Spolu s prof. Horákem byl zakladatelem tradice Symposium on the Chemistry of Organic Compounds a zakladatel školy sirných organických sloučenin. První symposium se konalo v roce 1964 v Liblicích. Je nositelem medaile Univerzity Karlovy a jubilejní medaile Univerzity Karlovy. Vychoval

více jak 100 doktorandů a 17 z jeho žáků se stalo profesory nebo docenty na vysokých školách. V NDR měl postavení disidenta (vrátil stranickou legitimaci).

Ve svých memoárech dává do souvislosti svůj život s událostmi probíhajícími v Německu. Brzy ztratil otce. Matka musela velice šetřit, aby mu mohla zaplatit školné na vysokou školu. Její obětí byla však zbytečná, brzy po nástupu na vysokou školu byl v rámci tehdejší totální mobilizace povolán do armády. Byl raněn a musel být operován pod širým nebem (nebyl čas na převoz do nemocnice). Z 32 jeho školních kamarádů 20 ve válce padlo. Rozebírá i další vývoj ve východním Německu. Vstoupil do tehdejší strany SED (strana s komunistickou tradicí ve východním Německu). Chemii studoval v Lipsku, kde se v roce 1955 habilitoval jako docent organické chemie. Profesorem se nejdříve stal na lesnické fakultě v Drážďanech, později na Ústavu organické chemie Technické University Dresden. V době jeho pobytu na lesnické fakultě podnikl cestu do Číny. Pro nesouhlas s vývojem politické situace v Německu odevzdal stranickou legitimaci na ústřední výbor.

Princip optimum a pesimum líčí, co mohl dělat v rámci, pro něho nelehké, situace. Měl již dobré jméno v zahraničí, takže nebylo možné jej zlikvidovat. Bylo ho možné jen ve vědeckém rozletu omezovat. V roce 1968 byl pozván do USA, což mu bylo nakonec přes mnoho potíží umožněno a po návratu dále pracoval na Technické Univerzitě Dresden. Několik dalších skutečností pro svoji skromnost do memoárů nedal. Jeho pracovní izolaci mu pomohl překonat chemický koncern v Bitterfeldu, který mu platil dva pracovníky jeho skupiny. Dalším pracovníkem dosazeným univerzitou byl důstojník Stasi. Po sjednocení Německa mu akademický senát nabídl funkci rektora Technické Univerzity v Drážďanech, což však prof. Mayer odmítl. K jeho 75. životnímu jubileu mu přijel do Drážďan blahopřát i tehdejší předseda Akademie věd ČR, profesor Zahradník. Prof. Mayo dnes žije

jako emeritní profesor Technické Univerzity v Drážďanech. Jeho plodný vědecký život je plně v souladu s názvem jeho memoárů.

Karel Waisser

Kolektiv autorů, konzultantů a sestavitelů

Technický slovník naučný T–Ž

Vydavatel Encyklopedický dům, Praha 2005.
609 stran.

I v době internetových portálů a elektronických databází je vydávání tištěných naučných slovníků stále žádané. Svědčí o tom např. nedávno vydaný a recenzovaný Velký lékařský slovník¹ a právě dokončený Technický slovník naučný, jehož poslední, 8. díl, obsahuje zpracovaná hesla pod písmeny T–Ž. Projekt byl zahájen v roce 2001 vydáním 1. svazku (A–Č) a celá řada je dílem rozsáhlého kolektivu 200 autorů, konzultantů a sestavitelů. Na finančně náročném krytí projektu se kromě vydavatele podílely i některé významné instituce – ČVUT Praha, VŠB-Technická univerzita Ostrava, VUT Brno, Česká matice technická, ČSVTS a GA ČR.

Výsledkem je impozantní dílo, zahrnující 45 000 zpracovaných hesel. I když specialisté ve slovníku jistě nenaleznou všechna hesla ze svých oborů a s výkladem některých by jistě polemizovali, objektivně je třeba konstatovat, že se jedná o dílo konzistentní, moderní a pokrývající naprostou většinu současných technických oborů. I když během pěti let, kdy dílo vznikalo, se rychlým vývojem vytvořily nové a nezpracované pojmy, je předložený Technický slovník naučný dobrým průvodcem hesel techniky počátku 3. tisíciletí. Chemie je zde zastoupena velmi četně a poučení nalezne jak technik, tak i laik.

Bohumil Kratochvíl

LITERATURA

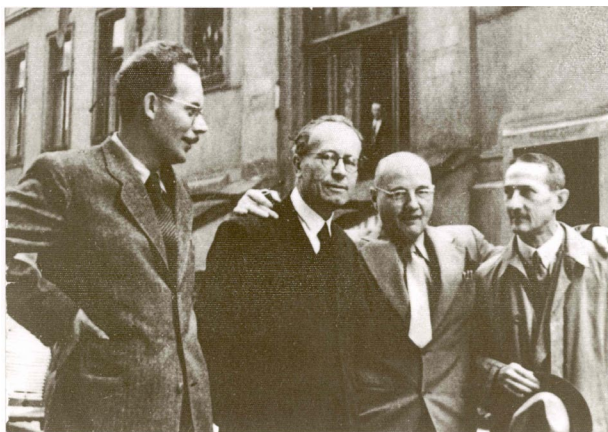
1. Stárka L.: Chem. Listy 99, 564 (2005).

Střípky a klípky o světových chemících

Jedna malá fotografie – ohlédnutí za osmdesátí lety katedry analytické chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze

Údělem pamětníků je vzpomínat a předávat vzpomínky a někdy i zkušenosti dalším budoucím pamětníkům. Čas je milosrdný a dovoluje zapomenout na to, co nebylo příjemné a dovede uchovat ve vzpomínkách to, co bylo krásné. Ale k věci.

Z osmdesátí let existence katedry, dříve ústavu, analytické chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze znám prvních dvacet jen z vyprávění, a to o profesoru Švédovi, prvním vedoucím ústavu, jehož doménou byla analýza plynů, o doc. Ottovi Pročkem a doc. Radimu Uzlovi, údajně nejnadanějším analytikovi předvá-



Na fotografii zleva: doc. R. Příbyl, prof. O. Tomiček, prof. I. M. Kolthoff, prof. J. Heyrovský

lečné éry, který zemřel velmi mlád na infekční chorobu.

S nynější katedrou jsem se poprvé setkal v posledních květnových dnech roku 1945. Místnosti byly téměř zdemolovány, jak narychlo opouštěli prostory němečtí pracovníci, kteří obsadili budovu chemických stavů po dobu války. Zmizely vzácné chemikálie a velké množství drahocenné rtuti. Tak tehdy začal můj šedesátiletý svazek s touto katedrou. Byli jsme mladí nadšenci a pracovali bez prázdnin a dovolené. Cvičení všech posluchačů chemie a také farmacie, která se až do roku 1953 studovala jediné v Praze, běžela na dvě směny, a to od 8 do 21 hodin. Ale bylo to krásné a zbyl vždy čas i na legraci.

Ale jako pamětník se z celého toho vzpomínání nejvíce potěším, když se podívám na malou fotografii čtyř pánů před chemickým ústavem. Oni se totiž zasloužili nejvíce o analytickou chemii minulého století, a to nejen u nás.

Druhý zleva je profesor Oldřich Tomíček, který byl nejdvořilejším a nejlaskavějším učitelem a šéfem. Nejsilnější výraz, který použil pro označení jedné zkoušené studentky, byl „nechytrá“. Byl skvělý stylizátor a jeho učebnice byly výborné svou přehlednou koncepcí. Občas byly zpestřeny jeho oblíbeným výrazem „arcit“. Zabýval se zejména indikátory, potenciometrií a po válce reakcemi v nevodném prostředí. Za zásluhy o rozvoj analytické chemie u nás byl právem zvolen členem-korespondentem ČSAV. Často obcházel své doktorandy a byl jsem rád, když mne pochválil slovy „jen tak dál“.

Současně jsem při nástupu poznal doc. Rudolfa Příbyla (na obrázku první zleva). Stálý rebel, neúnavný experimentátor, vtipný společník, výborný vedoucí disertačních prací. Ve své době byl bezesporu nejznámějším analytikem své generace. Jím rozšířená chelatometrie je podnes užívanou metodou v analytických laboratořích. Na kterémkoliv sympoziu byl vždy středem pozornosti nikoliv jen díky své vysoké postavě. Večery s ním jsou nezapomenutelné! Často také vzpomínám na naši společnou okružní

cestu ve Skotsku po stopách obludy z Loch Ness.

Ten holohlavý pán na obrázku je legenda analytické chemie profesor I. M. Kolthoff. Narodil se v Německu, emigroval do Holandska a poté zakotvil v Minneapolis v USA. Byl autorem více než tisíce publikací a řady analytických monografií. Jím vypracované metody byly neobvykle spolehlivé. Řídil se vždy heslem „theory guides, experiment decides“. Vynikal v elektroanalytických metodách. Jeho Volumetric Analysis je dosud nepřekonaným dílem, čerpal jsem z ní inspiraci pro trvalý zájem o redoxní reakce. Byl bezprostřední – při jedné návštěvě jsme jej našli opalujícího se na trávníku před budovou, krátce před přednáškou.

„Last, but not least“ profesor Jaroslav Heyrovský, neopakovatelný gentleman vědy i ducha, se smyslem pro anglický humor. Byli jsme hrdí na to, že Nobelova cena mu byla udělena za objev polarografie jakožto analytické metody. Pěstovala se na katedře hojnou měrou, a to podle Heyrovského oblíbeného sloganu „work, finish, publish“. Měl jsem ji rovněž rád – dokonce (údajně) bylo první sdělení o polarografii publikováno den po mém narození. Rigorózní zkouška u profesora Heyrovského nebyla zkouškou, ale rozhovorem s partnerem, který se chtěl od druhého něco zajímavého dozvědět. Nezapomenu rovněž na to, že byl naším promotorem.

Dívám se znovu na fotografii. Ale je už třeba skončit vzpomínání. Profesor Tomíček vždy nabádal, aby písemná i ústní forma důležitých sdělení byla kompaktní rozsahem, ale obsáhla obsahem „non multa, sed multum“ dodával jako ctitel latiny.

Takže – přeji osmdesátileté analytické dámě, aby i v pokročilém mládí byla stále svěží a přitažlivá. „Jen tak dále.“

Jaroslav Zýka

Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta,
Univerzita Karlova v Praze

Technické zajímavosti a služby

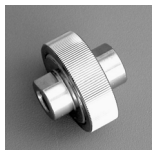
Česká společnost chemická zavádí znovu možnost požádat výrobní firmu o informační materiály k uvedeným technickým novinkám a zprávám. Stačí jen odeslat e-mail na adresu csch@csch.cz a uvést tato čísla (např #050411), anebo poslat korespondenční lístek s podobným obsahem. Je nutno nezapomenout na uvedení vaší poštovní adresy, neboť materiály, jakmile budou k dispozici, budou zaslány poštou.



UPCHURCH® Vysokotlaký semi-preparativní filtr
SCIENTIFIC filtr



Upchurch Scientific® nabízí v nejnovější akci vysokotlaký liniový (inline) filtr pro semi-preparativní a preparativní chromatografické a podobné aplikace. Tento filtr může významně prodloužit životnost drahého přístroje, ale i zlepšit analytické výsledky. Filtr je osazen koncovkami na připojení standardních šroubových spojů



velikosti 5/16–24 a může být tudíž připojen k trubičkám o rozměrech 1/8" nebo 3/16" vnějšího průměru s použitím tzv. Upchurch Scientific Flangeless či Super Flangeless™ fitinků. Filtr je konstruován na použití do tlaku 3,000 psi, neboli 20 MPa. Je osazen fritou z nerezové oceli o porozitě 10 μm, jež však může být vyměněna za fritu s 2 μm či 20 μm póry. Více informací na <http://www.upchurch.com/#050401>



Středotlaké kapalinové ventily

Nové středotlaké ventily firmy Upchurch Scientific® jsou konstruovány s biokompatibilními povrchy keramika-keramika tak, aby vyhovely požadavkům na co

nejdelší životnost, nejmenší opotřebení a z toho plynoucí minimální tvorbu částic ve smáčených cestách ventilu. Manuální i elektricky řízené ventily jsou vyráběny např. i s vnější nástřikovou smyčkou jako klasické nástřikové ventily, ale i např. šesticečné ventily přepínací. Ventily jsou vybaveny spojkami rozměru 1/4–28 typu Flangeless Fittings pro připojení klasických kapilár o vnějším průměru 1/16". Průchozí vrtání ventilů má světlost 0.040" a jejich konstrukce je dovoluje používat do tlaku 500 psi (3 MPa, 34 bar). Více informací na <http://www.upchurch.com/#050402>



Rozvody inertních plynů

Rozvody inertních plynů, např. použitím peekové trubice o vnějším průměru 1/8" či 1/16" se spojkami rozměru 1/4–28 typu Flangeless Fittings je usnadněno řadou nových aspektů. Nová konstrukce liniových ventilů dvoj a trojcestných, moderní mikro-rozdělovače proudů (splitter) s těčky, kříží a rozvodu do šesti vedení uspoří jak vzácný plyn, tak omezí možnost kontaminace vzorku. Pro vyšší požadavky na těsnost může být

použito spojek tzv. VacuTight, které jsou dimenzovány na přetlak do 30–70 barů a na podtlak 8 kPa (80 mbar). Trubice 1/8" či 1/16" se prodávají v metráži, takže lze vytvářet libovolné konstrukce s použitím jediného zdroje inertního plynu. Trubice, které se vyrábí z peeku, peeksilu, ultemu, tefzelu, halaru, teflonu vyhoví téměř jakémukoliv použití, je nutno řezat speciálním nástrojem. Důležité pro práci je, že katalog nabízí i spojky, které přímo připojí např. 1/8" teflonovou hadičku na konus injekční jehly Luer a podobně. Všechny komponenty lze snadno nalézt na straně <http://www.upchurch.com/Products/browse.asp>, případně v katalogu, který je na URL <http://www.upchurch.com/Products/prodBrochures.asp>. #050403



All about Fittings

Knížka napsaná Johnem W. Battsem IV, kterou vydala firma Upchurch je k dispozici komukoliv, kdo chce proniknout do tajů rozdílů mezi americkými a metrickými závity, do termínů jako mrtvý objem, „flangeless“ spojka, poznat příslušenství chromatografie ale i seznámit se s charakteristikami použitých materiálů. O knížku můžete požádat na adrese csch@csch.cz s uvedením čísla #050404



MicroTees, MicroCrosses

Upchurch Scientific přidal ke svému sortimentu téček a křížů MicroTees a MicroCrosses také verze pro trubice 1/16" OD. Vedle již existujících verzí spojovacích elementů pro kapilární trubice přinášejí tyto nové typy malý mrtvý objem a stabilní chemicky odolnou konstrukci používající PEEK™. Obě nové komponenty, jak MicroTee, tak MicroCross mají světlost průchodu 0.006" (150 μm) a vnitřní objemy 58nL a 81nL. #050405

Nano Flow Sensor



Upchurch Scientific, ve spolupráci s firmou Honeywell, uvádí na trh i neinvazivní Nano Flow Sensor, který ukazuje na displeji průtokovou rychlost v nanolitrech až mikrolitrech za minutu. Za použití tzv. technologie MEMS, založené na termální anemometrii, je tento instrument schopen přímo měřit průtok hmoty kapalin v odděleném průtokovém kanále. Naměřené hodnoty jsou zobrazeny na LCD panelu (u verze pro tzv. koncové spotřebitele). Nový přístroj se vyznačuje vysokou citlivostí, ultrarychlými měřicími časy, vysokou přesností a velmi malým posunem měřené hodnoty. Vše je umístěno v miniaturním pouzdře. #050406

Bulletin představuje



ACD/Labs spouští verzi 9.0

Kanadská společnost Advanced Chemistry Development, Inc., (známá pod označením ACD/Labs) je výrobcem chemického software, který zcela integruje chemické struktury s informacemi ze všech oblastí analytické chemie a vytváří systém Chem-Analytics®. ACD/Labs vyrábí inovační softwarové balíčky, které pomáhají výzkumníkům a specialistům v celém světě se spektroskopickými validacemi struktur, řešením struktur nových sloučenin, chromatografickými separacemi, medicínskou chemií, formulacemi nových léčivých substancí, systematickou nomenklaturou podle IUPAC i CAS, s patentováním chemických výsledků a jejich publikováním. Celkově vzato, ACD/Labs poskytuje řešení pro analytické informační systémy, které dramaticky urychlují výzkum např. v oblastech chemických a farmaceutických věd. Firma, založená roku 1993, sídlí v Torontu v Kanadě

a zaměstnává přes 100 specialistů, kteří slouží vědě a pokroku ve výzkumu.

Společnost oznámila vydání verze 9.0 pro celou řadu svých softwarových produktů. Tím se završuje úspěšná jedenáctiletá historie firmy. Software ve verzi 9 přináší lepší integraci mezi různými moduly pro analytické, chemické, nomenklaturní a fyzikálně-chemické výpočty, předpovědi a zpracování experimentálních dat tak, aby je bylo možno sdílet v kontrolovaném prostředí na úrovni celých firem a institucí.

Jako součást závazku ke spotřebiteli firma poskytuje produkty s vysokou kvalitou a užitnou hodnotou takovým způsobem, že produkty jsou uváděny na dosažitelnou úroveň vývoje mnohem častěji než rok po roce, aby uživatel mohl jejich výsledky využít v denní praxi ve výzkumu, vývoji i výuce.

Publikováním vlastností verze 9.0 budou okamžitě

zřejmě mnohá zlepšení a zdokonalení. Software je nyní plně kompatibilní s protokolem InChI, který umožňuje elektronický převod reprezentace chemické sloučeniny na jednoznačný alfanumerický řetězec znaků, který je využit pro elektronickou komunikaci. Zásadních úprav se dočkal programový balíček pro NMR v oblasti verifikace, přiřazování signálů a analýzy multipletů. Nový balíček ACD/Structure Design Suite je vyroben tak, aby poskytl chemikům pomoc při rychlé identifikaci strukturních modifikací a designu sloučenin s lepšími molekulárními a fyzikálními vlastnostmi. Markantní zlepšení zaznamenal modul k předpovědi rozpustnosti ACD/Solubility DB, u něhož byl zlepšen předpovědní algoritmus, podstatně zlepšena přesnost předpovědi a zdokonalena možnost zpětnovazebného učení z experimentálních dat, která pomohou příštím výpočtům k větší dokonalosti. Známy nomenklaturní modul ACD/Name nyní hovoří německy a francouzsky.

Jak prohlásil o verzi 9 Antony Williams, viceprezident a vedoucí vědeckého vývoje ACD/Labs: „... Tým pracující na produktech ACD/Labs se skládají z vědců, kteří mají potěšení z toho, mohou-li kolegům v praxi a jejich IT týmům poskytovat to nejlepší řešení pro jejich potřeby. Verze od verze poskytuje firma uživatelům na celém světě dokonalejší a dokonalejší nástroje, stále překonávající myšlenou hranici dosažitelné dokonalosti výkonu, algoritmů a užitné hodnoty. Tato nejnovější verze demonstruje vazbu firmy na vědecký pokrok, vazbu na naslouchání uživatelů, ale i vazbu na poskytování řešení, které pokaždé posunou hranici toho, co uživatelé očekávají od vědeckého software.“

Pro další informace navštivte URL <http://www.acdlabs.com/products/new.html>.

pad

EndNote 9/Win od Thomson ResearchSoft



vyšel letos u Thomson ResearchSoft, v novelizované verzi a je u nás k dostání za nezměněnou cenu 13 950 Kč v plné verzi a za 11 850 Kč ve verzi pro vzdělávací instituce (obě ceny bez DPH).

Bibliografický software zasahuje do života stále většího počtu uživatelů tak, jak roste konektivita zdrojů a možnosti uživatelů připojit se k nim. Pobočka společnosti Thomson Corporation, která se zabývá bibliografickým softwarem Thomson ResearchSoft (www.researchsoft.com), dříve ISI, z městečka povědomého jména Carlsbad v Kalifornii, oznámila, že dává na trh verzi 9 populárního produktu EndNote[®], který „zdedila“ po společnosti Niles a kompletně zmodernizovala tak, že nečiní problémy ani Čechům, pod lokalizovanými Windows. Program EndNote, používaný miliony vědců, knihovníků a studentů na celém světě, je znám svými možnostmi „on line“ prohledávání databází a rejstříků světových knihoven, které jsou kompatibilní s formátem

Z39.50, od Číny až po Kongresovou knihovnu USA (viz např. <http://www.webclarity.info/registry/ListAll>). Dále je proslulý možností ukládat a organizovat odkazy, reference, obrázky, a vytvářet jejich seznamy či seznamy odkazů na údaje získané přes internet. EndNote 9 zlepšuje dále možnosti připojení ke světovým zdrojům dat, nabízí zlepšenou výkonnost a snadnost obsluhy ale i sdílení uživatelských knihoven.



David L. Kochalko, prezident společnosti Thomson ResearchSoft, řekl při uvedení nové verze na trh: „EndNote

9 poskytuje uživateli významná zlepšení a vytváří mezinárodní standard pro platformu výzkumu. S novým programovým jádrem, zlepšenou výkonností a plnou podporou Unicode, jsme představili solidní produkt pro světovou komunitu vědců a knihovníků.“

Pro českého uživatele je významná rozšířená podpora Unicode, která u předchozích verzí „zdeděných“ od fy Niles nebyla technicky možná. Při zlepšené konektivitě je uživatel EndNote 9 schopen importovat, exportovat, citovat reference a vytvářet bibliografické přehledy pro svá díla v libovolném jazyce. Uživatel je schopen díky citované konektivitě připojit se (pokud mu to ovšem dovolí jeho IT správce) ke zdrojům dat na celém světě s rozšířenou syntaxí záznamů a kódováním textu. EndNote 9 obsahuje dále 20 nových formátů MARC, které podporují knihovny neanglických jazyků na celém světě.

Kvalita nové verze programu se zdokonalenou provozní funkcí a sdílením knihoven optimalizuje výkon EndNote 9 v rámci řízení, vyhledávání, importování a exportu velkých referenčních knihoven. EndNote 9 umožňuje snadnou přenositelnost uživatelských referenčních polí a typů informací pro snadnou spolupráci s kolegy, umožňuje zadávání vlastních polí (např. pro citaci grantu apod.). Tyto nové vlastnosti spolu s dalšími zlepšeními činí z EndNote bibliografický nástroj pro celé spektrum mezinárodních uživatelů, od studentů až po profesionální vědce a badatele. K dispozici je plná verze 9, ale i upgrade pro platformu Windows 2000 a XP; EndNote 9 pro Mac OS X se připravuje.

Českého akademického uživatele jistě potěší bezešvé propojení s Thomson ISI Web of Knowledge (Web of Science), ScienceDirect a MedLine, ve kterém si pouze uživatel „zakliká“ citace, které potřebuje a ony se mu na jeho pokyn naprosto bezproblémově přenesou do jeho privátní databáze pod EndNote (ale i RefMan či ProCite). Přenos citací z databáze SciFinder již není tak prostinký, ale je možný. EndNote dokonce může vstoupit mezi nástroje MS Word a být tak ovládán z prostředí tohoto textového editoru. Člověka napadne, že pokud u nás vytváříme vlastní databáze typu RIV, děláme práci, která je nejen duplicitní a tím zbytečná, ale jejíž platforma je na hony vzdálena světovým bibliografickým standardům. Ono je to ale často tak, že „my si to u nás uděláme lépe“ a posuneme tím kolo dějin o nezvratitelný kus zpět.

Pavel Drašar

Akce v ČR a v zahraničí

rubriku kompiluje Lukáš Drašar, drasar1@centrum.cz

Rubrika nabyla takového rozsahu, že ji není možno publikovat v klasické tištěné podobě. Je k dispozici na webu na URL <http://www.konference.wz.cz/> a <http://www.csch.cz/akce9909.htm>. Pokud má některý čtenář potíže s vyhledá-

váním na webu, může se o pomoc obrátit na sekretariát ČSCH. Tato rubrika nabyla již tak významného rozsahu, že ji po dohodě přebírají i některé zahraniční chemické společnosti.

Noví členové ČSCH

Noví členové společnosti září 2005

Bajerová Dana, Bc., PŘF UP Olomouc
Bílková Zuzana, Doc. RNDr., Ph.D., Univerzita Pardubice
Brázda Petr, studující PŘF UK Praha
Bureš David, studující 3. LF UK Praha
Bureš Zdeněk, studující SPŠCH
Dibusz Kryštof, studující VŠCHT Praha
Doležal Rafael, Mgr., FarmF UK Hradec Králové
Douša Michal, Mgr., Ph.D., Ecochem, a.s. Praha
Forstová Iva, studující VŠCHT Praha
Frišonsová Kateřina, studující PŘF UK Praha
Freiss Karel, Ing., Ph.D., VŠCHT Praha
Hanuš Lumír Ondřej, Doc. RNDr., DrSc., Hebrejská Univerzita Jeruzalém, Izrael
Imramovský Aleš, Ing., FarmF UK Hradec Králové
Jandová Kateřina, studující PŘF UP Olomouc
Jirát Jiří, Ing., Ph.D., VŠCHT Praha
Karafiát David, Ing., Glaverbel CZECH a.s. Dubí
Kareš Radovan, Mgr., Recetox, Kamenice
Korecká Lucie, RNDr., Univerzita Pardubice
Kryštof Vladimír, RNDr., Ph.D., PŘF UP Olomouc
Křesinová Zdena, Bc., PŘF UK Praha
Kurečka Aleš, Mgr., PŘF UP Olomouc
Langauf Aleš, Ing., PŘF UP Olomouc
Lukešová Lenka, Mgr., Ph.D., ÚFCH JH AV ČR Praha
Macháčková Zorka, Mgr., PŘF UK Praha
Mandelová Zuzana, Mgr., PŘF UK Praha
Martincová Jana, studující Univerzita Pardubice
Maršálek Roman, Mgr., Ph.D., Ostravská univerzita Ostrava

Míčková Kateřina, Mgr., VŠCHT Praha
Mořkovská Petra, Ing., Univerzita Pardubice
Mravec Filip, Ing., VUT Brno
Musílek Kamil, Mgr., FarmF Hradec Králové
Obadalová Iva, Ing., Zentiva VÚFB a.s. Praha
Padělková Zdeňka, Ing., Univerzita Pardubice
Příbylová Lenka, Ing., VŠCHT Praha
Sitko Pavel, Ing., Honeywell – Mova Aerospale Hlubočky
Slavík Roman, Ing., Univerzita Tomáše Bati Zlín
Skála Pavel, Ing., FarmF UK Hradec Králové
Slavíková Markéta, Ing., Zentiva VÚFB a.s. Praha
Spíchal Zdeněk, Bc., PŘF Masarykova univerzita Brno
Srb Pavel, studující VŠCHT Praha
Starkbaumová Lucie, Ing., VŠCHT Praha
Strnadová Hana, Mgr., PŘF UP Olomouc
Šenauerová Sylva, Ing., Univerzita Pardubice
Šmídová Lucie, studující VŠCHT Praha
Šourek Vítězslav, Univerzita Pardubice
Štěpánková Hana, Ing., Zentiva VÚFB a.s. Praha
Štursa Jan, Ing., VŠCHT Praha
Švadlák Daniel, Ing., Univerzita Pardubice
Švec Petr, studující Univerzita Pardubice
Švejdová Dana, Ing., SPŠ PT Praha
Trejbal Jiří, Ing., VŠCHT Praha
Velišek Petr, Ing., Zentiva VÚFB a.s. Praha
Vojtěchovská Jana, Mgr., PŘF UP Olomouc
Zbořil Radek, RNDr., Ph.D., PŘF UP Olomouc

Osobní zprávy


**Ing. Miroslav Janík, CSc.
osmdesátiletý**

30. listopadu oslaví své 80. narozeniny zakladatel, vedoucí a dlouholetý pracovník Výzkumného ústavu pro koksochemii Urxových závodů (dnes a.s. DEZA) ve Valašském Meziříčí.

Rodák z Petřkovic na Novojičínku studoval po absolvování valašskomeziříčského gymnázia Vysoké učení technické v Brně v letech 1945 až 1949. Do tehdejších Urxových závodů v Ostravě-Zábřehu nastoupil na podzim 1951 a působil zpočátku v nejrůznějších technicko-hospodářských funkcích. Počátkem r. 1959 byl pověřen založením Výzkumného ústavu pro koksochemii a jmenován jeho prvním vedoucím. Politická situace let 1968 až 1970 vedla k odvolání jubilanta z funkce vedoucího ústavu a k jeho přearování do kategorie vědeckého pracovníka. V této funkci pracoval až do odchodu do důchodu v r. 1989.

Ing. Janík, CSc. se odborně zaměřil zejména na čtyři oblasti dehtochemie: výzkum a optimalizace technologie výroby sazí, oblast fenolů, zpracování a využití černouhelné smoly a studium vzniku dehtu. Jako vedoucí výzkumného ústavu se Ing. Janík, CSc. podílel na výstavbě a vybavení laboratoří nově zřízeného pracoviště v Ostravě a na vybudování poloprovozních zařízení sloužících k výzkumu výroby sazí. V souvislosti s výstavbou nového závodu ve Valašském Meziříčí se podílel na projekci, vybavení a zprovoznění nové budovy výzkumného ústavu, na koncepčním řešení technologických postupů v nově budovaném závodě i na jejich optimalizaci.

Výsledky svých prací publikoval Ing. Janík, CSc. v řadě tuzemských i zahraničních odborných časopisů, zpracoval je do řady patentových přihlášek, vysokoškolských skript a řady dalších publikací. Odborná a vědecká erudice jubilanta je uznávána u nás i v zahraničí, k čemuž přispěly nejen publikované práce, ale i aktivní účast na řadě národních i mezinárodních odborných setkáních. Svě rozsáhlé teoretické znalosti využíval Ing. Janík, CSc. nejen při řešení závazných úkolů a problémů technologického i teoretického zaměření, ale i při externím působení na vysokých školách. Jako uznávaný a vyhledávaný expert v dehtochemickém oboru působil dlouhá léta na Katedře koksárenství a plynárenství VŠCHT v Praze i na Katedře koksárenství Vysoké školy báňské v Ostravě. Na obou vysokoškolských pracovištích působil jako přednášející, vedoucí, konzultant a oponent diplomových, disertačních i habilitačních prací. Jak jeho spolupracovníci v podniku, tak studenti a vysokoškolští pedagogové oceňovali především jeho citlivý lidský přístup, zásadovost, čestnost, kolegiální a pracovitost.

Po odchodu do důchodu spolupracoval dále s vysokými školami jako odborný konzultant a oponent.

Věnoval se historickým tématům v rámci historické skupiny České společnosti průmyslové chemie, vedl autorský kolektiv, který zpracoval soubornou práci „Historie Urxových závodů ve Valašském Meziříčí“ a spolupracoval s Valašským muzeem v Rožnově pod Radhoštěm na problematice ochrany dřevěných památek. V současné době se věnuje především fotografii, zejména zátiší květin, sledování vývoje výtvarného umění a stále větší měrou i dobré hudbě, ať již symfonické, komorní, operní nebo dechové.

Přejeme nestorovi českých dehtochemiků pevné zdraví, pohodu a dostatek času na jeho koníčky.

Jan Vymětal, Daniel Košťál

In memoriam: Jaroslav Koutecký


Dne 10. srpna 2005 zemřel v Berlíně po delší nemoci prof. RNDr. Jaroslav Koutecký, Dr.Sc., Dr. hc. mult., emeritní profesor na Freie Universität Berlin. Smrt ukončila život člověka, pro jehož dílo se u nás hledá těžko období jak co do rozsahu, tak významu.

Jaroslav Koutecký se narodil 14. října 1922 v Kroměříži, středoškolské vzdělání získal v Zábřehu a Telči. Za války pracoval ve výzkumném ústavu Baťových závodů ve Zlíně, po znovuotevření vysokých škol dokončil studium v r. 1948 na katedře teoretické fyziky Přírodovědecké fakulty UK, titulu RNDr. se však dočkal až v r. 1951. Strastiplné životní období na přechodu čtyřicátých a padesátých let následovala vědecky nesmírně plodná etapa věnovaná výzkumu v několika oblastech. Spolupráce s prof. R. Brdičkou, prvním ředitelem Ústavu fyzikální chemie ČSAV, na problematice polarografických kinetických proudů přinesla žádané výsledky kolem r. 1953, které položily základ pro vypracování obecné teorie polarografických proudů. Současně se vědecký zájem J. Kouteckého obrací ke kvantové teorii povrchových jevů. Jeho originální myšlenka kombinace metody rezolventy a analytických funkcí mu umožnila získat přesná řešení pro jednoduché modely, jež se ukázaly být velmi důležité pro rozvoj teorie povrchových stavů a chemisorpce. V polovině padesátých let se J. Koutecký rovněž začíná zabývat kvantovou teorií molekul a spolu s R. Zahradníkem se stávají zakladateli školy československé kvantové chemie. Prof. R. Brdička, přestože sám elektrochemik, měl pro kvantovou chemii pozoruhodné pochopení a vytvořil ve svém ústavu prostředí, které bylo chráněno od nepříznivých zásahů nadřízených úřadů.

J. Koutecký pracoval v ÚFCH od r. 1953 do r. 1970, nejprve jako vědecký pracovník a od r. 1960 ve funkci vedoucího oddělení kvantové chemie. V r. 1962 se stal členem korespondentem ČSAV, v r. 1967 profesorem

fyzikální chemie na Přírodovědecké fakultě UK. V r. 1970 odešel do emigrace. Po třech letech strávených na Belfer Graduate School of Yeshiva University v New Yorku byl jmenován profesorem na Freie Universität Berlin, kde byl přijat s mimořádnou laskavostí a úctou, a kde působil až do svého skonu. Na této univerzitě založil spolu se svou ženou prof. V. Bonačič-Kouteckou mezinárodní výzkumnou skupinu zaměřenou na kvantovou chemii a chemii povrchů, při čemž zvláště výrazného mezinárodní ohlasu dosáhly jejich studie klastrových systémů. Kromě na uvedených institucích působil J. Koutecký jako hostující profesor na řadě univerzit Evropy a Severní Ameriky.

Za obsáhlou vědeckou činností J. Kouteckého se skrývala také dramata hluboce osobní. To první jej postihlo ještě ve věku studentských let, kdy za pokus o opuštění republiky byl na konci čtyřicátých let odsouzen k dvouletému pobytu v táboru nucených prací. To ještě vážnější bylo poznamenáno jeho těžkým úrazem při autohavarii v r. 1967, kdy zahynuli oba jeho spolujezdci. V dané situaci, s trvalými následky úrazu nadále mu ztěžujícími život a práci, se projevil jako muž naprosto nepodlomený nedůvěrou v sebe, nebál se emigrovat a přijmout konkurenční boj s vědeckou elitou. Přízeň osudu mu byla nakloněna, neboť se brzy seznámil s Vlastou Bonačič, pozdější chotí, která mu byla v dalších letech oporou jak v soukromém, tak i vědeckém životě.

Zájem J. Kouteckého o vědu byl hluboký a trvalý, podložený širokým rozhledem, ale také systematickou, usilovnou a precizní prací, již byl pro své spolupracovníky trvalým příkladem a těžko dosažitelným vzorem. Jeho cit pro kolegiální lze charakterizovat následující drobností. Kvantově chemické výpočty na počítačích se u nás začaly rozvíjet v šedesátých letech, a protože ústavy Akademie v té době žádné vlastní počítače neměly, prováděly se na smluvním základě pomocí počítačů některých státních institucí, většinou v celonočních pracovních směnách. Vzhledem ke stavu tehdejší počítačové techniky byl několikahodinový výpočet před jeho dokončením často přerušován systémovou chybou uvádějící celonoční námahu vničeč. J. Koutecký proto často chodil povzbuzovat v práci své mladší kolegy v nočních hodinách, ať se počítač nacházel v kterékoliv lokalitě Prahy.

Beze sporu, Kouteckého práce ve jmenovaných oblastech výzkumu na rozmezí fyziky a chemie jsou objevné povahy a často zásadního metodického a interpretačního

významu. Razil zásadu těsného sepětí teorie a experimentu, v každém zkoumaném problému hledal podstatu věci a snažil se najít řešení, které by se nejvíce blížilo skutečnosti. Dosáhl rovněž významných úspěchů při praktickém využití metod aplikované matematiky a teoretické fyziky ve fyzikální chemii, chemické fyzice a chemii obecně.

J. Koutecký vychoval desítky teoretiků jak v bývalém Československu, tak i v zahraničí. Ze všech ocenění, jichž se J. Kouteckému dostalo, jmenujme členství v Mezinárodní akademii kvantově molekulových věd (od r. 1969), čestné doktoráty Univerzit v Remeši (Francie) a Waterloo (Ontario, Kanada), členství v několika redakčních radách odborných časopisů, čestné členství v České učené společnosti a udělení několika medailí a vyznamenání: Zlaté medaile Karlovy univerzity, Univerzity Komenského a Slezské univerzity v Opavě. Dále obdržel od AV ČR Čestnou oborovou medaili J. Heyrovského za zásluhy v chemických vědách a medaili „De Scientia et Humanitate Optime Meritis“. Učená společnost ČR poctila J. Kouteckého medailí „Numisma Honoris Societatis Scientiarum Bohemicae“ a státní „Vyznamenání za zásluhy“ obdržel 28. října t.r., bohužel in memoriam.

Uznání patří J. Kouteckému i za jeho činnost ve prospěch československé a později české vědy – na počátku devadesátých let se podílel na zavedení grantového systému financování vědy a byl prvním předsedou Grantové agentury ČSAV, rovněž působil v některých komisích celoakademického významu a ministerstva školství. Je třeba vyzdvihnout, že i v těch nejsložitějších dobách, jakož i dobách relativně příznivých, si udržel odstup od politických autorit a vždy hájil obecné zájmy vědy. Nelze opomenout rovněž jeho popularizační a publicistickou činnost, jeho boj proti agresivním módním kritikům vědy a pavědeckým názorům, jakož i jeho aktivní účast v řadě diskusí o problémech a roli české vědy pěstované na vysokých školách i v jiných institucích.

Jaroslav Koutecký bude velmi chybět své rodině a přátelům, vědecké komunitě a svým bývalým mladším spolupracovníkům, z nichž všichni se postupně stávali jeho žáky. Jménem posledně jmenovaných mu ještě touto cestou chceme vyjádřit vděčnost za cenné rady obecného charakteru v politicky obtížných dobách a povzbuzování během naší vědecké práce, jakož i za podporu a přátelství, které nám celou dobu věnoval.

Jiří Čížek, Josef Paldus a Rudolf Polák

Výročí a jubilea

Jubilanti v 1. čtvrtletí 2006

85 let

Prof. Ing. Jan Hampl, CSc., (28.1.), dříve VŠCHT v Praze, nyní v důchodu Praha

80 let

Prof. RNDr. Petr Zuman, DrSc. (13.1.), Blacksburg USA
RNDr. Vladimír Jokl, CSc., (18.1.),

Doc. RNDr. PhMr. Jiří Volke, DrSc., (24.2.), dříve ÚFCH AV ČR Praha, nyní v důchodu Praha

Prof. Ing. Jiří Gasparič, DrSc., (24.3.), dříve Farmf Hradec Králové, nyní v důchodu Hradec Králové

Ing. Dr. Jan Trojánek, DrSc., (24.3.), dříve VÚFB Praha, nyní v důchodu Praha

Prof. RNDr. Robert Kalvoda, PhD., (28.3.), dříve ÚFCH AV ČR Praha, nyní v důchodu Praha

Prof. Ing. Jiří Zajíc, DrSc., (29.3.), dříve VŠCHT Praha, nyní v důchodu Praha

75 let

Ing. Vojtěch Vaniček, CSc., (4.1.), dříve VÚANCH Ústí nad Labem, nyní v důchodu Ústí nad Labem

Ing. Jan Kloubek, CSc., (2.2.), dříve TESSEK, Ltd. Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Josef Rusz, CSc., (2.2.), dříve VÚ masného průmyslu Brno, nyní v důchodu Brno

Doc. RNDr. František Kepák, DrSc., (11.2.), dříve UJEP Ústí nad Labem, nyní v důchodu Praha

Ing. Josef Šobr, CSc., (4.3.), dříve VŠCHT v Praze, nyní v důchodu Praha

Ing. Miloš Krejčí, DrSc., (19.3.), dříve VÚANCH AV ČR Brno, nyní v důchodu Brno

70 let

RNDr. Soňa Štrbáňová, CSc., (14.1.), dříve Centrum pro studium vysokého školství, nyní v důchodu Praha

RNDr. Vladimír Gut, CSc., (16.1.), dříve ÚOCHB AV ČR Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Jiří Hetflejš, DrSc., (10.2.), dříve ÚCHP AV ČR Praha, nyní v důchodu Praha

Prof. RNDr. Karel Waisser, DrSc., (14.2.), dříve Farmf Hradec Králové, nyní v důchodu Hradec Králové

RNDr. Petr Štern, CSc., (28.2.), dříve ústav pro hydrodynamiku AV ČR Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Jiří Mádlík, (4.3.), dříve SETUZA, a.s., Ústí nad Labem, nyní v důchodu Ústí nad Labem

PhDr. Miloslava Svobodová, PhD., (4.3.), dříve SNP Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Bohumil Naděje, (4.3.), dříve VÚVZ Uhřetěves, nyní v důchodu Praha

Ing. Pavel Vávra, CSc., (13.3.), Univerzita Pardubice

Ivan Kronbauer, (16.3.), dříve VÚANCH Ústí nad Labem, nyní v důchodu Ústí nad Labem

Ing. Jaroslava Dvořáková, CSc., (24.3.), nyní v důchodu Hvoždany

Doc. Ing. Karel Kefurt, CSc., (31.3.), dříve VŠCHT Praha, nyní v důchodu Praha

65 let

Ing. Jiří Fikar, CSc., (23.1.), VŠCHT Praha

RNDr. Lubomír Pospíšil, CSc., (26.1.), ÚFCH AV ČR Praha

Prof. Ing. Pavel Rauch, DrSc., (28.1.), VŠCHT Praha

Ing. Petr Vlček, CSc., (29.1.), ÚMCH AV ČR Praha

Prof. Ing. Antonín Klásek, DrSc., (12.2.), UTB ve Zlíně

Prof. Ing. Karel Štulík, DrSc., (13.2.), PřF Univerzity Karlovy Praha

Doc. Ing. Jan Vymětal, CSc., (13.2.), Univerzita Ostrava

Prof. Ing. Vratislav Ducháček, CSc., (16.2.), VŠCHT v Praze

Mgr. Marie Poppová, (18.2.), nyní v důchodu Praha

Ing. Václav Spěváček, (3.3.), dříve ČVUT FJFI Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Josef Hlavatý, CSc., (7.3.), VŠCHT Praha

RNDr. Petr Peták, CSc., (19.3.), dříve ÚVR, a.s. Mníšek pod Brdy, nyní v důchodu Praha

Ing. František Kiss, (29.3.), dříve VÚČCH Brno, nyní v důchodu Brno

60 let

Karel Procházka, (1.1.), Procter & Gamble Rakovník

Ing. Jaroslav Kratochvíl, CSc., (5.1.), ÚMCH AV ČR Praha

Doc. RNDr. Petr Voňka, CSc., (21.1.), dříve, nyní v důchodu

RNDr. Martin Flegel, CSc., (14.2.), Praha

RNDr. Josef Kratochvíla, (22.2.), dříve SEEK Nymburk, nyní v důchodu Nymburk

Ing. Jiří Kunčický, CSc., (23.2.), HP PELZER Choceň

Ing. Antonín Sikora, CSc., (27.2.), ÚMCH AV ČR Praha

Ing. Milan Drobek, (4.3.), CZ PROMECH s.r.o. Orlová Lutyně

Doc. Ing. Milan Nádvorník, CSc., (23.3.), Univerzita Pardubice

Blahopřejeme

Zemřelí členové Společnosti

František Průša, zemřel 24.5.2005 ve věku 83 let, Praha, dříve SVÚM Praha

Ing. Dr. Emilie Kamišová, zemřela 19.8.2005 ve věku 85 let, Jindřichův Hradec, dříve Spolchemie Ústí nad Labem

Čest jejich památce



Asociace českých chemických společností
a Asociácia slovenských chemických a farmaceutických spoločností
ve spolupráci se společností

Spolek pro chemickou a hutní výrobu a.s.

a

Univerzitou J. E. Purkyně v Ústí nad Labem
pořádají

58. Sjezd chemických společností

4.–8. září 2006, Ústí nad Labem



7th International Conference „Solid State Chemistry 2006“ (SSC 2006)

Location: Pardubice, Czech Republic

Venue: University Conference Centre, University of Pardubice

Date: 24 – 29 September 2006

<http://ssc.upce.cz>

e-mail: ssc@upce.cz

Organized by:

Research Centre of the University of Pardubice and the Institute of Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Czech Republic, Rež;

Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice;

Joint Laboratory of Solid State Chemistry of the University of Pardubice and the Institute of Macromolecular Chemistry of the Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague.

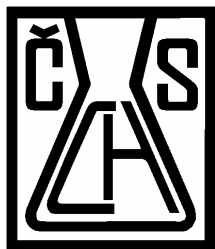
TOPICS FOR SSC 2006

The conference programme is designed to address and invite scientists from many fields of Solid State Chemistry and the focus will be this time on the following topics:

- inorganic solids, new compounds and new solids
- advanced inorganic glasses and ceramics, new functionalities in glasses, thin films and compounds
- phase changes, crystallization–amorphization, thermodynamics of solids
- chemistry and physics of photonic and optoelectronic materials including materials and processes of data storage
- photo-induced and non-linear effects in solids
- organometallic solids, polymorphism
- surface processes and intercalation, solid state ionics
- nanoparticles, chemistry and applications
- analysis, characterization and application of solids
- theoretical aspects, modeling of solids;

This conference will be also open to other relevant and perspective topics.





Česká společnost chemická
 Sekretariát a redakce Chemických listů
 Novotného lávka 5
 116 68 Praha 1
 tel./fax: 222 220 184, redakce tel. 222 221 778
 e-mail: chem.spol@csvts.cz
<http://www.csch.cz>

Proč se stát členem České společnosti chemické

Zapojení v České společnosti chemické, členu Asociace českých chemických společností, přináší individuálním chemikům kromě vlastního členství v největší a nejstarší profesní organizaci chemiků:

- celosvětově uznávanou příslušnost k jedné z nejstarších profesních organizací v chemii na světě,
- možnost zapojení se do práce a komunikace v jedné z místních či odborných poboček ČSCH,
- kontakty, informace, služby, možnosti, uplatnění...
- podstatné slevy u vložného na sjezdech a konferencích, jejichž oficiálním pořadatelem je ČSCH,
- možnost dostávat 4× ročně zdarma tzv. „bulletinové číslo“ Chemických listů,
- možnost objednání předplatného Chemických listů s významnými slevami,
- možnost objednání „osobního balíku předplatného“ Chemických listů a časopisů konsorcia EUChemSoc,
- členské informace o nových knihách, produktech a službách i o připravovaných odborných akcích na celém světě, informace o dění v evropských chemických strukturách
- možnost zažádání o evropskou nostrifikaci chemického vzdělání a odborné praxe spojenou s udělením titulu Eurchem, platného v celé EC,
- přístup ke službám a slevám poskytovaným členskými organizacemi EC3 a FECS pro členy národních organizací,
- možnost přidruženého členství v IUPAC,
- možnost získání a doporučení členské přihlášky do významných zahraničních chemických společností (RSC, ACS, GDCh, GÖCh, SFC aj.),
- možnost získání příležitostných slev obchodních firem spolupracujících s ČSCH,
- možnost uplatnit informace z vlastní pracovní činnosti (výsledky, novinky, inzerce, tisková oznámení aj.),
- možnost zveřejnění vlastního oznámení v rubrice Bulletinu Chemických listů „Práci hledají“,
- vedle individuálního členství je možné kolektivní členství firem,
- a řadu dalších služeb.

Jak se stát členem ČSCH

Členská přihláška je k dispozici na internetových stránkách ČSCH nebo na sekretariátu ČSCH. Členství je přístupné pro všechny zájemce o chemii a přijetí nového člena doporučí dva členové ČSCH (doporučení je možné nahradit odborných životopisem), členství nabývá platnosti po schválení hlavním výborem ČSCH.

Výši členských příspěvků a možné slevy schvaluje na návrh předsednictva hlavní výbor ČSCH.

OBSAH

ÚVODNÍK	673
REFERÁTY	
Alternativní metody testování toxicity chemických látek <i>in silico</i>	675
M. Tichý, Z. Roth, K. Bláha a A. P. Worth	
Bioremediácia toxických kovov kontaminujúcich vody a pôdy	682
K. Dercová, J. Makovníková, G. Barančíková a J. Žuffa	
Niekoľko poznámok o základných parametroch, o určovaní súhrnného vzorca a o spaľovaní tuhého komunálneho odpadu	694
Peter Horbaj	
Historie a význam chirálných analýz aminokyselín v biologických matricích a v životním prostredí	703
H. Zahradníčková, P. Hartvich a I. Holoubek	
Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu	711
L. Veselá, M. Kubal, J. Kozler a P. Innemanová	
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY	
Stanovení platiny v půdách hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem	718
O. Mestek, A. Fonverne a J. Polák	
Plutónium a amerícium vo vybraných biologických vzorkách životného prostredia	726
L. Jantošová a L. Mátel	
Stanovenie biopristupných foriem olova a kadmia v podach metódou diferenčnej pulzovej anodickej stripping voltampérometrie	731
M. Kudravá a D. Růriková	
CHEMICKÝ PRŮMYSL	
Přenos výsledků z laboratoře do provozního měřítka při vývoji reaktoru pro alkylaci anilinu ethanolem	737
L. Dluhoš a M. Pavelek	
Využití metody „outsourcingu“ k zvyšování obchodní úspěšnosti chemických podniků	743
A. Pálffy	
DISKUSE	746

CONTENTS

EDITORIAL	673
REVIEW ARTICLES	
Alternative <i>in silico</i> Methods for Toxicity Testing of Chemical Compounds	675
M. Tichý, Z. Roth, K. Bláha, and A. P. Worth	
Bioremediation of Soil and Wastewater Contaminated with Toxic Metals	682
K. Dercová, J. Makovníková, G. Barančíková, and J. Žuffa	
Niekoľko poznámok o základných parametroch, o určovaní súhrnného vzorca a o spaľovaní tuhého komunálneho odpadu	694
Peter Horbaj	
History and Significance of Chiral Analysis of Amino Acids in Biological Matrices and Environment	703
H. Zahradníčková, P. Hartvich, and I. Holoubek	
Structure and Properties of Natural Humic Substances of the Oxihumolite Type	711
L. Veselá, M. Kubal, J. Kozler, and P. Innemanová	
LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Determination of Platinum in Soil Samples by Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry	718
O. Mestek, A. Fonverne, and J. Polák	
Plutonium and Americium in Selected Biological Samples of Environment	726
L. Jantošová and L. Mátel	
Determination of Bioavailable Species of Lead and Cadmium in Soils by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry	731
M. Kudravá and D. Růriková	
CHEMICAL INDUSTRY	
Transfer of Laboratory Results to Plant Scale in Development of Reactor for Alkylation of Aniline with Ethanol	737
L. Dluhoš and M. Pavelek	
Outsourcing in Chemical Business Performance	743
A. Pálffy	
DISCUSSION	746

BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL SOCIETIES

Místo isopropylu <i>sek-propyl</i> ?	749	The proposal to substitute the term isopropyl by <i>sek-propyl</i>	749
Renesance balónkové techniky	750	Revival of bulb technique	750
Ze života chemických společností	751	From the Chemical Societies	751
Odborná setkání	753	Meetings and Conferences	753
Recenze	757	Book Reviews	757
Střípky a klípky o světových chemících	758	Biographical Sketches of World Chemists	758
Technické zajímavosti a služby	759	Technical Information, Tips and Services	759
Bulletin představuje	760	Bulletin presents	760
Akce v ČR a v zahraničí	762	Meetings Calendar	762
Noví členové ČSCH	762	New Members	762
Osobní zprávy	763	Personal News	763
Výročí a jubilea	765	Anniversaries and Jubilees	765

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 99 (2005), čís./no. 10 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 129, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 115 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT v Praze, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUCÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: M. Bláhová, I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), V. Větvicka (USA), L. Opletal (Hradec Králové) • KONZULTANT/CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Mišek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel/fax +420 222 220 184, e-mail: mblahova@csvts.cz, simanek@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://chemicke-listy.vscht.cz> • TISK: České Tiskárny, s.r.o., Ráby 14, 533 52 Staré Hradiště; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2004 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 147 Kč, roční plné předplatné 2005 (12 čísel) 1512 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 756 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 80 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 60 EUR (doručování via SCHS), 225 EUR (individuální doručování) • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2004 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Dáno do tisku 30.9.2005.