

Stalo se již tradicí, že říjnové číslo časopisu Chemické listy je za finanční podpory Ministerstva životního prostředí ČR věnováno vztahu chemie a životního prostředí a zejména možnostem chemie při tvorbě a ochraně životního prostředí.

REACH – nová strategie EU v oblasti chemických látek

REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) je nový, možno říci průlomový systém nakládání s chemickými látkami, jehož příprava probíhá v Evropské unii již tři roky a spěje do své závěrečné fáze přípravou Nařízení Evropské Rady a Evropského Parlamentu. Toto Nařízení nahradí dosud platné právní úpravy a bude mít významný dopad na všechny členské země, tedy i na ČR.

Příprava nové právní úpravy začala zveřejněním ideového návrhu Evropské Komise v tzv. Bílé knize v únoru 2001 a byla motivovaná alarmujícím faktem, že společnost má k dispozici dostatečné informace o nebezpečných vlastnostech necelých 10% látek (z celkového počtu ca 120 tisíc), které jsou na celém světě uváděny do oběhu. REACH sjednocuje přístup k „novým“ i „existujícím“ látkám, přičemž povinnost shromáždit potřebná data a zodpovědnost za jejich kvalitu je uložena průmyslovému sektoru, který látky produkuje a uvádí na trh (proces registrace). Po vyhodnocení získaných dat budou látky, které jsou z hlediska ochrany lidského zdraví a životního prostředí nejnebezpečnější – v první řadě karcinogeny, mutageny a látky toxické pro reprodukci a dále látky persistentní a bioakumulativní – budou používány pouze tak, aby existující rizika byla minimalizována (režim autorizace). Jejich používání bude postupně omezoováno a bude stimulováno hledání vhodných alternativ. Současně ovšem REACH má zajistit, aby průmysl členských zemí byl trvale konkurenceschopný ve světovém měřítku.

Příprava prvního návrhu Nařízení trvala téměř dva roky. Tento návrh byl podroben internetové diskusi od 7. května do 10. července 2003. V tomto období Komise shromáždila přes 6 tisíc připomínek a komentářů, jejichž vyhodnocení trvalo více než 3 měsíce. Názory jednotlivých složek společnosti se přitom výrazně lišily, stejně jako názory jednotlivých členských zemí. Stojí za zmínku, že diskuse se aktivně účastnily subjekty mimo EU, zejména soukromý sektor v USA, Japonsku a dalších zemí OECD.

Dne 29. října 2003 publikovala Evropská Komise druhý návrh Nařízení, ve které došlo k řadě změn, zejména:

- významné zjednodušení požadavků na výrobce a dovozce při posuzování chemické bezpečnosti a vypracování „bezpečnostní zprávy“ a z toho plynoucí snížení nákladů pro zpracovatele,
- polymery se nebudou registrovat ani posuzovat,
- registrace meziproduktů se zjednodušuje,
- zjednodušuje se registrace látek vyráběných v množstvích 1–10 tun/rok,
- posílení autorizace se specifickými požadavky a náhradními plány v případech se socio-ekonomickými dopady,
- redukce administrace REACH
- větší právní jistota pro výrobce (ochrana dat, výjimky pro výzkum a vývoj),

– zjednodušení registrace látek ve výrobcích.

Komise také zpracovala rozsáhlou studii ekonomických dopadů na průmyslový sektor. Výsledky této studie ukázaly, že reálné náklady na plnění povinností uložených ve druhém návrhu Nařízení se budou pohybovat v rozmezí 2,8–5,2 mld € (odhad nákladů podle 1. návrhu činil 12,6 mld €). V řadě členských zemí, včetně ČR, byly provedeny obdobné studie. Výsledky hodnocení ekonomických dopadů na chemický průmysl v ČR jsou publikovány na webové stránce ministerstva průmyslu a obchodu. V současné době jsou dokončovány dopadové studie v dalších členských zemích. Koncem října 2004 se vyhodnocením získaných údajů bude zabývat konference pořádaná předsedající zemí v Haagu.

V listopadu 2003 byla Komisi ustavena ad-hoc pracovní skupina, jejímž úkolem je dopracovat návrh Nařízení. ČR je zastoupena společnou delegací ministerstva životního prostředí a ministerstva průmyslu a kromě aktivní účasti na zasedáních skupiny vede řadu bilaterálních diskusí s delegací členských zemí. Pod nizozemským předsednictvím se do konce roku 2004 uskuteční šest schůzek této pracovní skupiny. Pracovní plán je jasně formulován – dokončit diskusi návrhu a připravit jej k předložení Evropskému parlamentu. Nizozemské předsednictvo však již na červencovém zasedání vyloučilo možnost předložení návrhu během svého funkčního období, tj. do konce roku. Toto rozhodnutí není nijak překvapivé, neboť po červnových volbách došlo jak v Komisi, tak v parlamentu k zásadním změnám.

Komise nicméně stanovila „referenční datum“ nabytí účinnosti Nařízení na květen 2006. Jakkoliv se tento termín jeví, mírně řečeno, jako příliš optimistický, jeho stanovení je členskými státy považováno za účelné. Především proto, že navrhované Nařízení, které nahradí dosavadních 40 směrnic a nařízení, nemá v návrhu žádné přechodné období a kompetentní orgány členských států se už nyní musí připravit na jeho implementaci.

Na národní úrovni se problematikou REACH zabývá mezirezortní komise chemické bezpečnosti, která vedle zástupců ministerstev sdružuje i zástupce průmyslového sektoru a nevládních organizací. V rámci konference „Průmyslová toxikologie a ekotoxikologie 2004“ konané v Koutech nad Desnou 17. – 21. 5. 2004 byl problematice REACH věnován celodenní diskusní blok, kterého se zúčastnila zástupkyně Komise. Ministerstvo průmyslu a obchodu připravuje monotematický seminář na listopad 2004. Doufám, že tato stručná informace vzbudí zájem u nejširší odborné veřejnosti.

Karel Bláha
odbor environmentálních rizik,
Ministerstvo životního prostředí, Praha

ENZYMY METABOLIZUJÍCÍ KONTAMINANTY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

MARIE STIBOROVÁ^a, JIŘÍ HUDEČEK^a, JAN PÁČA^a JR., VÁCLAV MARTÍNEK^a a JAN PÁČA^b

^aKatedra biochemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Albertov 2030, 128 40 Praha 2, ^bFakulta potravinářské a biochemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
stiborov@natur.cuni.cz, Jan.Paca@vscht.cz

Došlo 4.3.04, přijato 16.6.04.

Klíčová slova: polutanty, biodegradace, metabolismus, enzymy, oxygenasy, peroxidasy, oxidace, redukce

Obsah

1. Úvod
2. Enzymy biotransformující cizorodé látky oxidačními reakcemi
 - 2.1. Monoxygenasy
 - 2.1.1. Flavinové monoxygenasy
 - 2.1.2. Systémy cytochromů P450
 - 2.2. Dioxygenasy
 - 2.2.1. Dioxygenasy neštěpící aromatické kruhy
 - 2.2.2. Dioxygenasy štěpící aromatické kruhy
 - 2.3. Komponenty vícenásobných oxygenasových systémů transportující elektrony
 - 2.3.1. Složky systémů cytochromu P450 transportující elektrony
 - 2.3.2. Elektron-transportující systémy dalších oxygenas
 - 2.4. Peroxidasy
3. Enzymy biotransformující cizorodé látky redukčními reakcemi
 - 3.1. NAD(P)H:chinonoxidoreduktasa (DT-diaforasa)
 - 3.2. Xanthinoxidasa
 - 3.3. NADPH:cytochrom P450 oxidoreduktasa
4. Závěr

1. Úvod

S vývojem nových technologií se v životním prostředí začala hromadit značná množství sloučenin, cizorodých látek (xenobiotik), se kterými se organismy dříve neselektovaly. Jedná se o sloučeniny cíleně produkované a využívané v průmyslu nebo zemědělství. Na zdravotní stav lidské populace mají povětšinou negativní vliv. Největším problémem jsou chemické sloučeniny, které jsou pro organismy potenciálně toxické, a dále pak ty, které se v prostředí akumulují a pozměňují tak stav jednotlivých

složek celého ekosystému. V zemích Evropské unie a České republiky se v tomto ohledu objevuje značný problém s kontaminací prostředí např. fenolickými látkami, nitrosloučeninami, aromatickými aminy a průmyslovými barvivy. Zdroje kontaminace těmito sloučeninami jsou široké: např. odpadní vody z rafinerií ropy, z provozů tepelného zpracování uhlí, výroben svítíplynu, dehtů, fenolu, barviv, nitrovaných sloučenin, pesticidů, výbušnin, z provozů barvářského a textilního průmyslu, výplachové vody z periodického mytí těchto zařízení, skládky odpadu z výroby výše uvedených sloučenin, a dále tzv. „staré zátěže“, t.j. půdy dlouhodobě kontaminované uvedenými látkami na místech dnes již nepoužívaných technologických provozů¹.

Klasické fyzikálně-chemické technologie jsou pro odstraňování polutantů ze složek životního prostředí většinou ekonomicky velmi nákladné a pro životní prostředí nepříliš šetrné. Snahou je proto využívat výhodnější postupy jako je biologická dekontaminace prostředí pomocí organismů (bioremediace)². Osud a přímé odstranění polutantů z životního prostředí závisí především na jejich metabolismu (biotransformaci) zprostředkovaném enzymovými systémy organismů tvořících trofické řetězce³.

Za biotransformaci cizorodých látek jsou označovány procesy, které by měly vést k jejich snadnému vyloučení z organismu nebo potlačení jejich působení. Zvláštní případ biotransformace je typický pro mikroorganismy. Ty mohou za určitých podmínek toxickou látku nejen transformovat na netoxický produkt, ale mohou xenobiotikum navíc využívat jako substrát pro svůj růst a vývoj. V takovém případě je cizorodá látka po určité fázi biotransformace začleněna přímo do intermediárního metabolismu mikroorganismů.

Studium biotransformace (degradace) kontaminantů životního prostředí jako jsou aromatické uhlovodíky a jejich hydroxylované, chlorované a nitrované deriváty působením mikroorganismů se zaměřuje především na poznání jejich metabolických cest^{4,5}, energetickou účinnost takové metabolické konverze^{6,7}, indukci a represi oxidace xenobiotik⁸, modelování kinetiky degradačních procesů^{9–11}, sledování inhibičních účinků těchto kontaminantů na růst mikroorganismů^{12,13} i studium růstu buněk na takových látkách za extrémně nízkých růstových rychlostí^{14,15}.

Schopnost degradovat cizorodé sloučeniny mají prokaryotní i eukaryotní mikroorganismy. Z prokaryot byly studovány např. bakterie *Pseudomonas putida*¹⁶, psychrofilní kmen *Pseudomonas putida* Q5 (cit.¹⁷), *Commamonas testosteroni*¹⁸, *Alcaligenes* sp., *Mycobacterium vaccae*¹⁹, *Rhodococcus* sp. a *Paracoccus* sp.²⁰. Z eukaryotních organismů byly pak testovány např. *Candida tropicalis*²¹, *Trichosporon cutaneum*²², *Rhodotorula rubra*, *Cryptococcus* sp., *Fusarium flocciferum*, *Penicillium* sp.²³. Dodnes se však hledají nové kmeny, které by cizorodé látky degrado-

valy účinněji než kmeny dosud používané, a to buď samostatně nebo ve směsných populacích^{24,25}. Vysvětlení přesného mechanismu degradačních procesů, které je nezbytné pro jejich regulaci (řízení), však dosud chybí.

Předpokladem řízení (usměrňování) degradačních procesů cizorodých látek mikroorganismy, rovněž jako pro výběr nových mikrobiálních kmenů je poznání, které enzymové systémy jsou za metabolismus xenobiotik v jednotlivých fázích disimilace zodpovědné. Cílem příspěvku je informovat o nejefektivnějších enzymech přítomných jak v živočišných, tak i v mikrobiálních organismech, schopných účinně metabolizovat významné polutanty životního prostředí. Z nich je kladen největší důraz na enzymy metabolizující fenolické látky, nitrované sloučeniny, aromatické aminy a některá barviva v tzv. první fázi biotransformace³. Je tomu tak proto, že zatímco metabolity vznikající biotransformací uvedených polutantů jsou již poměrně dobře prozkoumány, informace o enzymech, které je tvoří, jsou dosud nedostatečné. Poznání enzymů metabolizujících polutanty je přitom limitující pro regulaci (modulaci) takových procesů v organismech i pro konstrukci efektivních bioreaktorů, které by tyto kontaminanty účinně odstraňovaly z prostředí. Biologická transformace uvedených sloučenin v první fázi jejich biotransformace probíhá buď oxidační nebo redukční cestou.

2. Enzymy biotransformující cizorodé látky oxidačními reakcemi

Nejpočetnější skupinou enzymů participujících na oxidaci xenobiotik jako jsou aromáty, fenoly, nitroaromáty, aromatické aminy a azobarviva jsou enzymy označované jako oxygenasy (nebo hydroxylasy), a to jak ze skupiny monooxygenas, tak i dioxygenas²⁶. Obě skupiny enzymů pro svoji aktivitu vyžadují molekulu kyslíku a přítomnost kofaktoru, který je schopný jej aktivovat. Jako kofaktory slouží např. přechodné kovy (nejčastěji nehemové i hemové Fe) nebo flaviny^{27–30}. V řadě organismů se jako další enzymy při oxidaci zmiňovaných látek uplatňují také peroxidasy³¹.

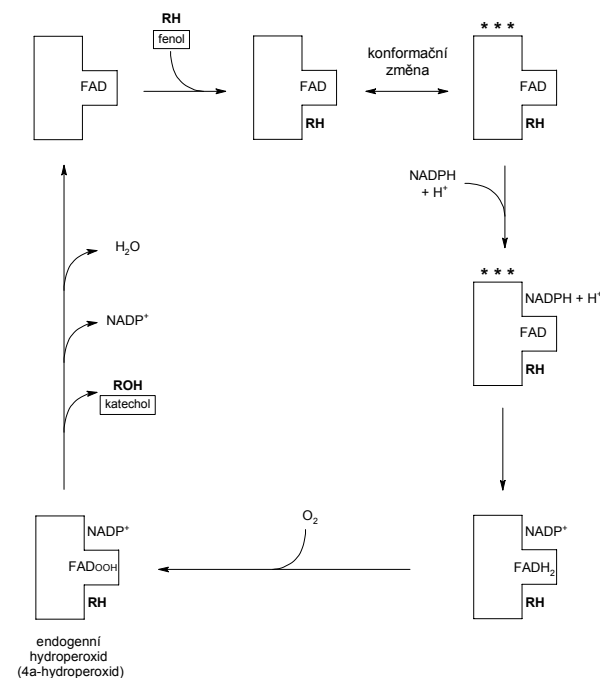
2.1. Monooxygenasy

Monooxygenasy lze klasifikovat do dvou základních skupin. První velkou skupinu monooxygenas tvoří monooxygenasy flavinové. Flavinové monooxygenasy katalyzují monohydroxylaci aromatického kruhu substrátů obsahují buď pouze jeden typ enzymového proteinu²⁸ nebo jsou vícesložkové^{32,33}. Druhou skupinou jsou oxygenasy (oxidasy) se smíšenou funkcí („mixed function oxidases“, MFO) obsahující cytochrom P450 (CYP) jako terminální oxidasu^{29,30,34}. Tyto enzymové systémy katalyzují inkorporaci jednoho atomu kyslíku do molekuly hydrofobního substrátu, přičemž druhý atom kyslíku je redukován na vodu. Monooxygenasy hydroxylují celou škálu polutantů životního prostředí, které jsou uváděny v předkládaném článku.

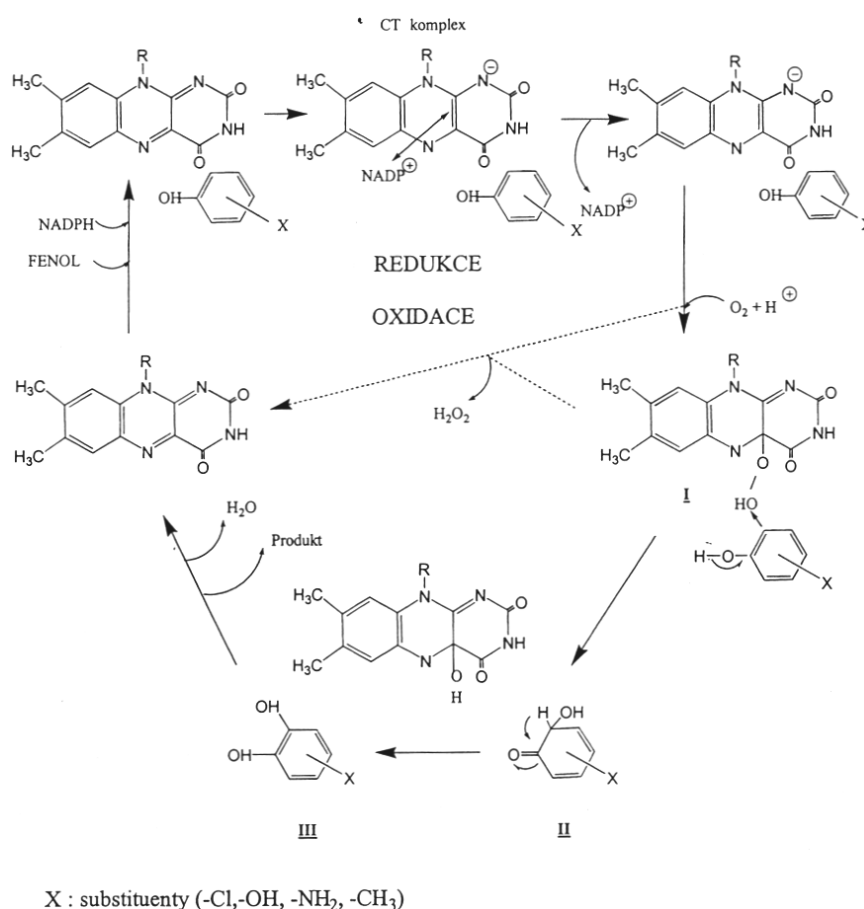
2.1.1. Flavinové monooxygenasy

Flavinové kofaktory jednosložkových monooxygenas mohou existovat v semichinoidních formách schopných reagovat s molekulou kyslíku. Vzniká reaktivní peroxidový intermediát, v němž je kyslík na FAD vázán kovalentní vazbou^{35,36}. Dalším koenzymem je NADPH (cit.^{35,36}).

Reakční cyklus těchto enzymů byl vysvětlen na příkladu flavinové monooxygenasy, *p*-hydroxybenzoát-hydroxylasy³⁷ a fenolhydroxylasy z kvasinky *Trichosporon cutaneum*³⁸. Reakční cyklus (obr. 1) je iniciován vazbou substrátu na proteinovou molekulu enzymu. Tvorbou komplexu enzym-substrát dochází ke konformační změně, která zvyšuje rychlost hydridového přenosu z NADPH na dusíkový atom N5 isoalloxazinového kruhu flavinu až o pět řádů. NADPH je oxidován a FAD redukován na FADH₂, přičemž je kyslík redukován jednoelektronovými reakcemi, nejdříve na superoxidový anionradikál, který dále tvoří 4a-hydroperoxyflavin (komplex I v obrázku 2). Produkt hydroxylace fenolických látek se dále podrobuje změnám za vzniku komplexů II a III, 4a-hydroxyflavinu (obr. 2). Monooxygenasy tohoto typu tedy aktivují biatomickou molekulu kyslíku vazbou na isoalloxazinový kruh flavinového koenzymu za tvorby uvedeného hydroperoxyflavinu^{35,36}. Jestliže je na enzym vázán substrát neobsahující na aromatickém kruhu své molekuly substituent, jenž je donorem elektronů (např. benzoát), k hydroxylaci takového substrátu nedochází. Flavinový peroxid se pak rozkládá na peroxid vodíku a FAD. Substrátem schopným hydroxylace je např. fenol, je-li tento vázán v aktivním centru enzymu, dochází k přeměně 4a-hydroperoxyflavinu na další,



Obr. 1. Reakční cyklus flavinových monooxygenas



Obr. 2. Struktura komplexů flavinů se substráty fenolhydroxylasy

reaktivní intermediát dosud neznámé struktury^{35,36}, jeden atom kyslíku je pak inkorporován do substrátu a druhý zůstává v této fázi reakce ještě vázán ve flavin-4a-hydroxid. Ten je nestabilní a spontánně konvertuje na FAD za uvolnění molekuly vody (cit.³⁹).

Skupina výše uvedených flavinových monooxygenas je tříděna podle velikosti podjednotek. 4-Hydroxybenzoát-hydroxylasa, 4-hydroxyfenylacetát-hydroxylasa a salicylát-hydroxylasa jsou enzymy, s molekulovou hmotností podjednotek okolo hodnoty 45 000 (cit.³⁹⁻⁴¹), molekulová hmotnost podjednotek jiných hydroxylas se pohybuje v rozmezí 60 000 až 80 000 (cit.⁴¹⁻⁴⁴). Většina flavoproteinových monooxygenas inkorporuje novou hydroxylovou skupinu do polohy *ortho*, i když jsou rovněž známy enzymy hydroxylující *para* polohu molekuly substrátu. Další z enzymů této skupiny, *p*-hydroxybenzoát-hydroxylasa z *Pseudomonas cepacia*, je monomer o molekulové hmotnosti 44 000, zatímco stejný enzym jiných mikroorganismů (*Micrococcus*) má molekulovou hmotnost 70 000 (cit.^{45,46}).

Molekuly flavinových monooxygenas, fenolhydroxylasy z kvasinek *Trichosporon cutaneum*^{38,47} a *Candida tropicalis*⁴⁸ a 2,4-dichlorofenolhydroxylasy z *Alcaligenes eutrophus*⁴⁹ (s molekulovou hmotností o 20 000 až 30 000

větší než u *p*-hydroxybenzoát-hydroxylasy) jsou evolučně blízké. Tato skupina monooxygenas se vykazuje 45% sekvenční homologií, zatímco homologie mezi skupinou fenolhydroxylas, dichlorofenolhydroxylasou a *p*-hydroxybenzoát-hydroxylasou je nižší (25 %). Konzervované sekvence jsou lokalizovány ve dvou oblastech. Jednou je N-terminální oblast, v níž je lokalizováno místo pro vazbu ADP části kofaktoru FAD, ev. NADPH (cit.³⁹). Druhá konzervovaná oblast těchto enzymů odpovídá části proteinového řetězce, který je v molekule *p*-hydroxybenzoát-hydroxylasy vymezen aminokyselinovými zbytky Met276 až Ser329 (cit.²⁸).

Jednosložkové monooxygenasy obsahující flavin (FAD) jsou přítomné rovněž v živočišných organismech. Zde jsou lokalizovány v membránách endopasmatického retikula (tzv. Zieglerův enzym). Molekulová hmotnost Zieglerova enzymu je 60 000. Vedle FAD je druhým kofaktorem NADPH. Enzym dále obsahuje ionty Zn²⁺ a Ca²⁺, které však nejsou esenciální pro katalytickou aktivitu^{49,50}. Živočišné flavinové monooxygenasy preferenčně hydroxylují terciární a sekundární aminy. V rostlinách obdobné enzymy (flavinové monooxygenasy) dosud identifikovány nebyly.

Druhý typ monooxygenas obsahuje více proteinových

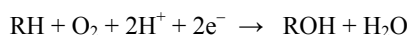
složek^{51,52}. Dvě multikomponentní monoxygenasy z *Pseudomonas sp.* CF600 a *Pseudomonas mendocina* KRI hrají klíčovou roli při katalýze prvních hydroxylačních kroků v degradaci fenolu a toluenu^{51,52}. Multikomponentní fenolhydroxylasa přeměňuje fenol na katechol a druhý enzym, toluen-4-monoxygenasa, katalyzuje zavedení jedné hydroxylové skupiny do *para* polohy aromatického kruhu toluenu. Uvedené reakce jsou podobné reakcím katalyzovaným flavinovými monoxygenasami jednosložkovými, ale struktura těchto vícenásobných monoxygenas je spíše podobná jinému enzymu, konkrétně methanomonooxygenase.

Genetické a biochemické analýzy potvrdily, že v reakcích *in vitro* je hydroxylace fenolů (ev. derivátů polycyklických aromatických sloučenin obsahujících jednu nebo více hydroxylových skupin) katalyzována enzymem složeným z pěti rozdílných polypeptidů, zatímco šest polypeptidových řetězců je zapotřebí pro růst buněk (obsahujících tento enzym) na fenolických substrátech⁵³. Pouze jeden z těchto polypeptidů byl izolován a charakterizován jako elektron transportující komponenta enzymu. Také obdobné studie s toluen 4-hydroxylasou signalizují, že podmínkou funkčnosti enzymu je přítomnost (kooperace) alespoň pěti až šesti podjednotek⁵⁴. Dva z peptidů toluen 4-hydroxylasy, které jsou kódovány geny *tmoA* a *tmoE*, fungují pravděpodobně jako terminální oxidasa, zatímco produkt genu *tmoC* je elektron transportující komponentou⁵⁴. Funkce dalších dvou polypeptidů nebyla dosud určena.

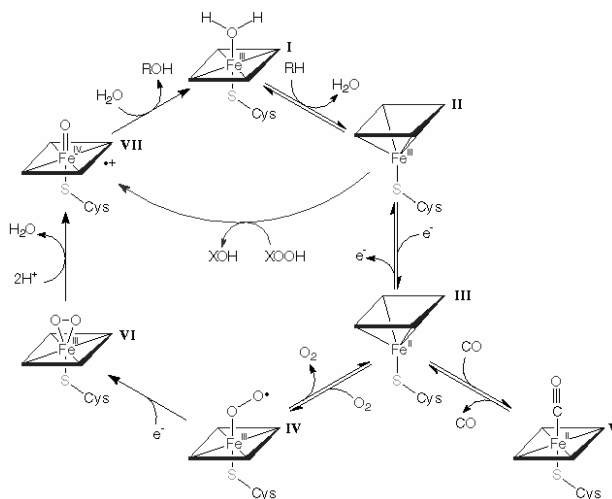
2.1.2. Systémy cytochromů P450

Enzymový systém monoxygenas obsahujících cytochromy P450 je rovněž systém vícenásobný^{29,30,34}. Sestává ze složky hydroxylasové a jedné nebo dvou komponent umožňujících transport elektronů. Častými enzymy uvedeného multisložkového systému jsou hemové enzymy, cytochromy P450 (CYP), a jejich reduktasy (např. NADPH:CYP reduktasa, NADH:cytochrom b₅ reduktasa, ferredoxin reduktasa). Systém cytochromu P450 je v eukaryotických buňkách vázán v membráně hladkého endoplazmatického retikula nebo mitochondrií, zatímco bakteriální cytochromy P450 jsou enzymy rozpustné. Cytochrom P450 je terminální oxidasou tohoto systému^{29,30,34}. NADPH:CYP reduktasa slouží jako dělič elektronového páru dodávající postupně elektrony cytochromu P450 (v tzv. první a druhé redukci cytochromu P450). Porfyrinový skelet (protoporfyrin IX) je v proteinové molekule enzymu vázán hydrofobními silami a zároveň prostřednictvím thiolátové síry sulfhydrylové skupiny cysteinu přítomné v aktivním centru enzymu (pátý ligand železa protoporfyrinu IX). Toto uspořádání umožňuje výjimečné chování uvedených hemoproteinů a odlišuje je od většiny ostatních hemoproteinů (odlišné spektrální a katalytické vlastnosti)^{55–57}. Šestá ligandem je atom kyslíku molekuly vody. Cytochrom P450 spolupůsobí buď s mikrosomálním NADPH:CYP reduktasou nebo dalšími enzymy lokalizovanými v mitochondriích.

Obecný průběh monoxygenasové reakce katalyzované cytochromem P450 lze vyjádřit sumární rovnicí (kde RH je substrát a ROH hydroxylovaný produkt reakce):



Reakční cyklus cytochromů P450 probíhá uspořádaným mechanismem a sestává alespoň z osmi kroků. Schematicky je znázorněn na obrázku 3. V klidovém stavu je hemové železo ve ferri formě (tj. s oxidačním číslem III) a je hexakoordinováno (tedy v nízkospinovém stavu). Šestá valence je obsazena kyslíkem vody nebo interním (aminokyselinovým) ligandem. Po vniknutí substrátu [RH] do aktivního místa dochází k vytlačení šestého ligandu železa, které zůstane pentakoordinované (vysokospinový stav) a zároveň dochází ke konformační změně v molekule enzymu. Tato změna se projeví i změnou spektrálních vlastností cytochromu P450 (posunem absorpčního pásu hemu). Vazbou substrátu je umožněna jednoelektronová redukce cytochromu P450 interakcí s NADPH:CYP reduktasou, čímž se hemové železo redukuje na Fe^{II} (ferro forma), přičemž stále zůstává pentakoordinováno (vysokospinový stav). Tato forma enzymu je pak schopna vázat molekulární kyslík nebo jiné ligandy. Navázáním molekulárního kyslíku se dále tvoří ternární ferri-superoxidový komplex, kde je železo opět hexakoordinované a v nízkospinové formě. Tento nepřilíš stabilní komplex je dále redukován NADPH:CYP reduktasou nebo NADH:cytochrom b₅ reduktasou, čímž dochází k aktivaci kyslíku na peroxidový anion. Pokud není druhý elektron doručen dostatečně rychle, komplex se rozpadá a uvolněný superoxidový anionradikál je pak superoxidodismutasou přeměněn na peroxid vodíku. Komplex cytochromu P450 s biatomickou molekulou kyslíku po druhé redukci je již zcela aktivovanou formou cytochromu P450, ve které dochází ke štěpení vazby O-O, přičemž jeden atom kyslíku je redukován, přijme dva protony a dojde k uvolnění vody. Zatímco druhý zůstane vázán na Fe hemu a vzniká tak



Obr. 3. Reakční cyklus cytochromu P450 (převzato z <http://metallo.scripps.edu/promise>)

ferrioxenový komplex. Ten je stabilizován mezomerním posunem elektronu z thiolátové síry na kyslík. Takto vzniklý reaktivní kyslíkový radikál je schopen vytrhnout vodíkový atom z molekuly vhodného substrátu za vzniku radikálu substrátu a hydroxylového radikálu vázaného na Fe hemu. Dochází k rekombinaci radikálů za vzniku nativní formy cytochromu P450 a hydroxyderivátu substrátu [ROH], jenž je z enzymu uvolněn^{29,30,34,58,59}.

V přítomnosti oxidačních činidel, jako jsou organické peroxidy, může z komplexu [III] (obr. 3) vznikat přímo stav [VII] (obr. 3). Cytochrom P450 aktivovaný tímto způsobem je rovněž schopen katalyzovat hydroxylaci substrátů^{29,30}. Tato reakce bývá označována jako peroxidasová aktivita cytochromu P450. Reakce s organickými hydroperoxidy probíhá, na rozdíl od reakce probíhající v přítomnosti NADPH a O₂, neuspořádaným mechanismem, takže vazba peroxidu není závislá na vazbě substrátu. Účinnost oxidace organických substrátů peroxidasovou aktivitou cytochromu P450 je obvykle nižší než reakce za přítomnosti NADPH a O₂, a to především z důvodů významné destrukce samotného enzymu. Bylo zjištěno, že inaktivace cytochromu P450 působením H₂O₂ nebo kumoylhydroperoxidu je způsobena degradací hemu na reaktivní fragmenty. Tyto fragmenty se mohou kovalentně vázat do aktivního centra enzymu, a tak jej ireversibilně inaktivovat⁶⁰.

Cytochromy P450 se vyskytují v různých formách (isoenzymech, isoformách), které jsou řazeny do genetických rodin a podrodin podle míry (stupně) homologie jejich primární struktury (pořadí aminokyselin) proteinových molekul. Rodiny cytochromů P450 jsou označovány prvním číslem za zkratkou P450. Následuje velké písmeno označující podrodinu^{61–63}.

Cytochromy P450 byly identifikovány v mnoha organismech od prokaryotických organismů po většinu organismů eukaryotických jako jsou např. kvasinky, houby, rostliny či hmyz^{64,65}. Většina těchto enzymů však byla nalezena v organismech živočišných. Molekulové hmotnosti jednotlivých cytochromů P450 se pohybují kolem hodnoty 50 000.

Substrátová specifita cytochromů P450 participujících na biotransformaci xenobiotik je většinou široká. Hydroxylují celou škálu organických sloučenin (např. polutantů, jako jsou polycyklické aromatické uhlovodíky, alifatické uhlovodíky, polycyklické aromatické nitrosloúčeniny, aromatické i alifatické aminy, fenoly, dále pak řadu léčiv i parafarmaceutik). Naopak však existují i CYP enzymy, které hydroxylují pouze malý počet substrátů. Takovými cytochromy P450 jsou enzymy metabolizující endogenní sloučeniny v eukaryotických buňkách (např. steroidní hormony^{29,30}).

Cytochromy P450 mikroorganismů často slouží jako prvotní enzymy přeměňující organické substráty na metabolity využitelné jako zdroj uhlíku a energie pro růst a vývoj těchto organismů. CYP101 označovaný také jako CYP_{cam} (z angl. „camphor“) je bakteriální enzym z *Pseudomonas putida* metabolizující kafr, na němž tyto organismy rostou^{51,66,67}. Zavedením hydroxylové skupiny

do skeletu kafru CYP101 se vlastně zahajuje jeho metabolismus. CYP101 hydroxyluje i další substráty včetně polycyklických aromatických uhlovodíků. U tohoto enzymu je známa nejen jeho primární struktura (je tvořen 414 aminokyselinovými zbytky), ale pomocí roentgenové strukturní krystalografie byla určena i jeho prostorová struktura^{66–68}. Podobně jako CYP101 zahajuje metabolismus dalších xenobiotických susbtrátů (alkanů, mastných kyselin) rodina cytochromů CYP52 exprimovaných v kvasinkách *Candida maltosa*⁶⁹. Cytochrom P450, který hydroxyluje fenol na catechol, byl detegován i v kvasince *Candida tropicalis*⁷⁰. Ačkoliv aminokyselinová sekvence cytochromů P450 se podle rodin enzymů často liší významně, prostorové uspořádání proteinových molekul je zřejmě velmi podobné (především v aktivním centru enzymu). N-terminální doména eukaryotických enzymů, která je zodpovědná za vazbu těchto proteinů v membránách^{71–73}, v cytochomech P450 prokaryotických organismů chybí. Oproti většině systémů cytochromu P450, kde jsou jednotlivé proteinové složky (CYP a reduktasy) separátní proteiny, které spolu interagují nekovalentními interakcemi, je v CYP102 (CYP_{BM-3}) z *Bacillus megaterium* komponenta transportující elektron přímou součástí jednoho proteinu (tzv. elektron transportující – reduktasová – doména enzymu). Enzym má odpovídající větší molekulovou hmotnost, konkrétně 118 000 (cit.²⁶).

Hydroxylace azobarviv a aromatických aminů cytochromy P450 je dobře prozkoumána především v živočišných organismech. Modelově byla studována aromatická aminoazobarviva (především karcinogenní dimethylaminoazobenzen a jeho deriváty) a jeden ze zástupců azobarviv, které neobsahují aminoskupinu ve své molekule (karcinogenní azobarvivo Sudan I, 1-fenylazo-2-hydroxynaftalen)^{74–77}. Živočišné cytochromy P450 podrodiny 1A jsou majoritními enzymy, kterými jsou azobarviva hydroxylována (jak na atomech uhlíku, tak i dusíku jejich molekul)^{77,78}. Hydroxyderiváty azobarviv jsou pak konjugovány na sloučeniny, které jsou snadno exkretovány z organismů. V případě aromatických aminoazobarviv nebo aromatických aminů však hydroxylační reakce nevedou pouze k jejich detoxikaci. V případě N-hydroxylace aminoskupin v jejich molekulách dochází k tvorbě nitreniového nebo karbeniového iontu, které jako silné elektrofilní modifikují biologicky důležité makromolekuly, což vede k iniciaci nádorových procesů. Tvorbu těchto derivátů dokonce potencuje i konjugace N-hydroxylovaných metabolitů s aktivním sulfátem; rozpadem sulfátových konjugátů se totiž nitreniové ionty tvoří ještě ochotněji^{34,73}. V případě azobarviv neobsahující aminoskupinu v molekule je aktivace zprostředkována buď oxidačním štěpením těchto azobarviv na benzendiazoniový ion nebo jednoelektronovými oxidacemi za vzniku radikálů^{74–77}. Specifické cytochromy P450 hydroxylující azobarviva v mikrobiálních buňkách dosud popsány nebyly.

Aromatické nitrosloúčeniny jsou hydroxylovány cytochromy P450 na hydroxy-deriváty, které tvoří buď konjugáty substitucí na hydroxyskupině nebo jsou dále přeměňovány dioxygenasami. Cytochromy P450 participu-

jící na takových reakcích jsou především živočišné CYP1A, 2B a CYP2E1 (cit.⁷⁹). Jiná cesta hydroxylace existuje u nitro-aromátů, které obsahují další funkční skupiny (např. alkylové substituenty). Ty jsou cytochromy P450 hydroxylačními reakcemi oxidačně dealkylovány. Těchto reakcí se účastní např. CYP2B a 2E1. Obecně platí, že hydroxylační reakce katalyzované cytochromy P450 vedou k detoxikaci nitro-aromátů⁷⁹.

2.2. Dioxygenasy

Oxygenasy, které inkorporují oba atomy kyslíku do molekuly substrátu (dioxygenasy), jsou dalšími enzymy disimilujícími xenobiotika. Jedna skupina dioxygenas produkuje metabolity s inkorporovanými dvěma atomy kyslíku v molekule substrátu, aniž přitom dojde k poškození základní struktury sloučeniny (např. zachovává aromatické kruhy u aromatických uhlovodíků)²⁶. Druhá skupina pak zavedením dvou atomů kyslíku do substrátu způsobí i rozštěpení aromatických kruhů metabolizované sloučeniny.

2.2.1. Dioxygenasy neštěpící aromatické kruhy

Bakteriální dioxygenasy první skupiny obsahují několik komponent: hydroxylasovou složku a komponentu(y) umožňující transport elektronů. Hydroxylasové složky dioxygenas jsou oligomery tvořené z jednoho nebo dvou typů podjednotek, α_n nebo $(\alpha\beta)_n$ a obsahují většinou [2Fe-2S] centra, ale i další ionty nehemového železa. Přitom oba typy kofaktorů jsou lokalizovány v podjednotce α (cit.⁸⁰⁻⁸²). Molekulová hmotnost podjednotek α a β je 50 000 a 20 000. Aminokyselinová sekvence dioxygenas kyseliny benzoové, benzenu, toluenu a naftalenu signalizuje stejný proteinový základ těchto dioxygenas⁸³. Konzervovanými aminokyselinami α podjednotky je pět histidinů, dva cysteiny a dva tyrosiny²⁶. Redoxní [2Fe-2S] centra těchto dioxygenas jsou pravděpodobně koordinována dvěma cysteinylovými a histidylovými zbytky a slouží jako akceptor elektronů z komponenty transportující elektrony. Kyslík je v proteinech těchto dioxygenas vázan na nehemové železo lokalizované v α podjednotce⁸². Předpokládá se, že některé z konzervovaných aminokyselinových zbytků histidinů a tyrosinů, které neparticipují na vazbě [2Fe-2S], koordinují ion tohoto nehemového železa.

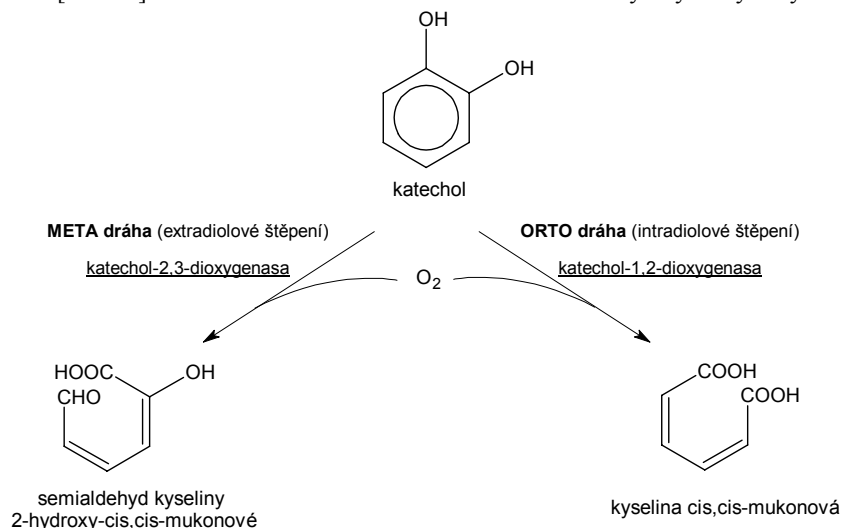
Podjednotky β různých dioxygenas vykazují mnohem menší sekvenční homologii a předpokládá se, že do katalytické aktivity dioxygenasových enzymů nejsou přímo začleněny. Genetické studie signalizují, že β podjednotky mo-

hou být důležité pro substrátovou specifitu daných enzymů⁸⁴. Zdá se, že katalytické centrum hydroxylasové komponenty enzymu může být lokalizováno mezi α a β podjednotkami, přičemž α podjednotka směřuje k uhlíku substrátu, který je oxidován a podjednotka β je důležitá pro rozpoznání struktury substrátu⁸³.

2.2.2. Dioxygenasy štěpící aromatické kruhy

Substráty dioxygenas štěpících aromatické kruhy jsou intermediáty vzniklé zavedením buď dvou hydroxylových skupin do aromatického kruhu nebo jedné do struktury fenolů. Tímto mechanismem je v mikroorganismech iniciována většina metabolických cest vedoucích k degradaci aromatických sloučenin. K rozštěpení kruhu aromatických dihydroxyderivátů, které jsou vůči sobě v *ortho* poloze, dochází buď v intra- nebo v extradiolové pozici. Obrázek 4 ukazuje jako příklad štěpení aromatického kruhu katecholu. V případě dioxygenas kyseliny gentisové a homogentisové, v nichž jsou hydroxylové skupiny vázány v *para* pozici, dochází ke štěpení kruhu mezi karboxylovým (nebo acetylovým) substituentem a proximální hydroxylovou skupinou²⁶.

První dioxygenasou štěpící aromatické kruhy, u níž byla určena primární struktura, je katechol 2,3-dioxygenasa kodovaná genem *xylE* na TOL katabolickém plasmidu *Pseudomonas putida* mt-2 (cit.⁸⁵). Enzym sestává ze čtyř identických podjednotek o molekulové hmotnosti 32 000 a obsahuje jeden katalyticky esenciální ion Fe^{2+} v každé podjednotce. Reakčním produktem je semialdehyd kyseliny 2-hydroxy-*cis,cis*-mukonové (nebo jeho substituovaný derivát)⁸⁶ (obr. 4). Reakce probíhá bi-uni uspořádaným mechanismem. Nejdříve dochází k vazbě katecholu, která je následována tvorbou ternárního komplexu vazbou molekuly kyslíku. Poté je štěpen aromatický kruh substrátu a tvoří se semialdehyd kyseliny 2-hydroxy-



Obr. 4. Reakce dioxygenas štěpících aromatických kruh katecholu

cis,cis-mukonové⁸⁷.

Substrátová specifita uvedené dioxygenasy je poměrně široká. Enzym oxiduje řadu alkyl- a chloro-derivátů katecholu. 4-Ethylkatechol je sebevražděným substrátem enzymu, jenž je jím inaktivován oxidací dvojmocného železa na železo trojmocné²⁶. Čtyři katechol 2,3-dioxygenasy z *Pseudomonas*, jedna dioxygenasa 1,2-dihydroxynaftalenu a tři dioxygenasy 2,3-dihydroxybifenylu jsou členy stejné genetické „superrodiny“ (cit.⁸⁸). Naproti tomu katechol 2,3-dioxygenasa z *Alcaligenes eutrophus* je z hlediska aminokyselinové sekvence značně odlišná a je zařazena do jiné proteinové rodiny⁸⁹.

Extradiolové štěpení bylo rovněž zjištěno u jiné sloučeniny, protokatechátu. Protokatechát 4,5-dioxygenasa, která takové štěpení katalyzuje, je tvořena dvěma podjednotkami α a β o molekulové hmotnosti 18 000 a 34 000 s kvarterní strukturou $(\alpha\beta)_2\text{Fe}^{2+}$ (cit.⁹⁰). Primární struktura podjednotek je odlišná od podjednotek katechol 2,3-dioxygenasy, i když byla zjištěna příbuznost mezi podjednotkou β a obdobnou podjednotkou katechol 2,3-dioxygenasy z *Alcaligenes eutrophus*.

Na rozdíl od dioxygenas výše uvedeného typu obsahují dioxygenasy katalyzující intradiolové štěpení aromatického kruhu jako prosthetickou skupinu nehemové železo, které není vázáno v molekule přes atomy síry²⁶. Katechol 1,2-dioxygenasy mnoha mikroorganismů jsou složeny z podjednotek α a β rozdílného aminokyselinového složení, uspořádaných jako $(\alpha,\beta\text{-Fe}^{3+})_n$, některé dioxygenasy jiných mikroorganismů jsou tvořeny jedním polypeptidem $(\alpha\text{-Fe}^{3+})_n$. Existují rovněž enzymy obsahující různé kombinace obou podjednotek⁹¹. Katechol 1,2-dioxygenasy tohoto typu (označované jako katechol 1,2-dioxygenasy I) mají nízkou aktivitu vůči chlorokatecholu. Degradaci této látky katalyzuje chlorokatechol 1,2-dioxygenasa (někdy označovaná také jako katechol 1,2-dioxygenasa II). Tento enzym má širší substrátovou specifitu. Z podobnosti aminokyselinové sekvence vyplývá, že je evolučně blízký katechol 1,2-dioxygenase I (cit.⁹²).

Další sekvencně příbuznou dioxygenasou je protokatechát 3,4-dioxygenasa. Aktivní centrum enzymu je lokalizováno v prostoru mezi dvěma strukturálně podobnými podjednotkami. Ion trojmocného železa je koordinován v podjednotce β dvěma zbytky tyrosinu a dvěma histidiny, pátá koordinační pozice železa je obsazena molekulou vody. Naproti tomu podjednotka α železo neobsahuje²⁶. Enzym této skupiny, přítomný v *Brevibacterium fuscum*, byl užít k detailnějším studiím mechanismu působení dioxygenas. Čtyři aminokyselinové ligandy a pravděpodobně jeden hydroxylový ion koordinují Fe^{3+} volného enzymu. Po vazbě substrátu do aktivního centra dochází k uvolnění hydroxylového iontu a jednoho histidylového ligandu. Biatomická molekula kyslíku poté atakuje aktivovaný aromatický kruh substrátu, což vede k zavedení obou atomů kyslíku do struktury substrátu²⁶.

Katechol 1,2-dioxygenasa, participující na degradaci fenolů intradiolovým štěpením hydroxylovaného produktu fenolu, katecholu, byla identifikována i v buňkách kvasi-

nek *Candida tropicalis* a *Trichosporon cutaneum*⁹³. Enzym z *Candida tropicalis* vykazuje podobné vlastnosti jako katechol 1,2-dioxygenasy I a II z *Pseudomonas sp.* B13 (cit.⁹³).

2.3. Komponenty vícenosložkových oxygenasových systémů transportující elektrony

2.3.1. Složky systému cytochromu P450 transportující elektrony

Nepostradatelnou složkou mikrosomálního systému cytochromu P450 eukaryotických organismů, sloužící k transportu elektronů, je NADPH:CYP reduktasa. Jedná se o enzym s molekulovou hmotností kolem 80 000 (cit.⁹⁴). Současná přítomnost FAD a FMN v molekule enzymu umožňuje působit jako dělič elektronového páru a redukovat tak cytochrom P450 v sekvencně oddělených krocích (tzv. první a druhá redukce cytochromu P450, obr. 3). Zdrojem redukčních ekvivalentů je pak další koenzym této reduktasy, NADPH. NADPH:CYP reduktasa je tvořena hydrofilní doménou, která směřuje vně membrány endoplazmatického retikula. Tato část proteinové molekuly enzymu neumožňuje jeho interakci s cytochromy P450, vykazuje však NADPH:cytochrom c reduktasovou aktivitu. Hydrofobní doména enzymu slouží k ukotvení enzymu v membráně a k tvorbě funkčního enzymového systému s cytochromem P450. Detailně je funkce tohoto enzymu popsána v kapitole 3.3.

Druhou redukcí v reakčním cyklu systému cytochromu P450 může zprostředkovat i jiná reduktasa, NADH:cytochrom b_5 reduktasa, která tak v tomto kroku zastoupí NADPH:CYP reduktasu. I v případě tohoto enzymu jde o flavinový protein, podobně jako je tomu u jiných složek oxygenasových systémů transportujících elektrony, ale na rozdíl od nich využívá jako koenzymu NADH (cit.^{29,30,34}).

Některé mitochondriální a bakteriální cytochromy P450 využívají systémy transportující elektrony, tvořené dvěma různými proteiny. Jeden obsahuje [2Fe-2S] ferredoxin a druhý je flavoproteinem. V systému CYP101 (CYP_{cam}) jsou tyto dva proteiny označeny jako putidaredoxin a NADH:putidaredoxin reduktasa. Putidaredoxin přenáší elektrony z NADH:putidaredoxin reduktasy k CYP101. NADH tohoto systému redukuje FAD na FADH₂ a FADH₂ následně redukuje redoxní centrum [2Fe-2S] putidaredoxinu. Redukce hydroxylasové složky systému (CYP101) je zprostředkována redukováným putidaredoxinem, který interaguje s povrchem proteinové molekuly CYP101. Za zásadní jsou považovány elektrostatické interakce mezi karboxylovými skupinami přítomnými na povrchu putidaredoxinu se zbytky argininu a lysinu na povrchu CYP101 (cit.⁹⁵). Uvedený systém je podobný složce transportující elektrony v enzymovém systému mitochondrií, jejíž součástí jsou adrenodoxin a NADH:adrenodoxin reduktasa²⁶.

Komponentou transportující elektrony v systému

cytochromu P450_{scd} z *Streptomyces carbophilus* je také NADPH:CYP_{scd} reduktasa obsahující FMN a FAD. Je tedy podobná eukaryotickým reduktasám tohoto typu, ovšem na rozdíl od nich má nižší molekulovou hmotnost (51 000) (cit.⁹⁶).

Unikátním případem je pak složka transportující elektron CYP102 (CYP_{BM-3}) z *Bacillus megaterium*. Ten je totiž tvořen dvěma doménami, terminální oxidasou cytochromem P450 i NADPH:cytochrom P450 reduktasou, které jsou zde součástí jednoho proteinového řetězce^{30,97}. V eukaryotických buňkách takový typ enzymového systému cytochromu P450 dosud nebyl identifikován.

2.3.2. Elektron-transportující systémy dalších oxygenas

Komponenta transportující elektron řady dioxygenas (např. dioxygenasy benzenu a toluenu) a hydroxylas alkanů je tvořena dvěma odlišnými proteiny²⁶. Prvním je flavoprotein vykazující NAD(P)H:akceptor reduktasovou aktivitu, druhým pak ferredoxin. Flavoproteinová složka obsahuje většinou dvě konzervované oblasti, jednu v blízkosti N-konce proteinové molekuly a druhou lokalizovanou uprostřed řetězce. Ta obsahuje NADH- nebo FAD-vazebný $\beta\alpha\beta$ motiv.

Další typ komponent se vyskytuje jak u dioxygenas (např. dioxygenasy kyseliny benzoové), tak v monoxygenasách (např. multisložkové fenolhydroxylasy nebo methanmonoxygenasy, MMO). Ty jsou tvořeny jedním proteinovým řetězcem, který zprostředkovává přenos elektronů z NADH na hydroxylasovou složku systému^{26,83}. Primární struktury těchto komponent obsahují mnoho konzervovaných úseků, tyto proteiny si jsou tedy navzájem velmi podobné. Jejich N-terminální sekvence jsou blízké ferredoxinům a C-terminální řetězce ferredoxin:NADP reduktasám chloroplastů^{26,83}. Navíc sekvence participující na transportu elektronů, která je silně konzervovaná, obsahuje vazebné domény pro NAD(P)H a FAD. Tato proteinová část je podobná vazebným doménám pro flaviny a NADPH v NADPH:CYP reduktasách⁸³.

Alkanhydroxylasa z *Pseudomonas putida* (*oleovorans*) je tříložkovým proteinovým systémem. Přenos elektronů z NADH k aktivnímu centru membránově vázané hydroxylasové složky systému je zprostředkován NADH:rubredoxin reduktasou o molekulové hmotnosti 41 000 (cit.²⁴²⁸) a rubredoxinem (18 000) (cit.⁹⁸). NADH:rubredoxin reduktasa je velmi podobná NADH:putidaredoxin reduktase systému cytochromu P450 CYP101 a flavoproteinovým oxidoreduktasám jako jsou glutathionreduktasa, *p*-hydroxybenzoáthydroxylasa a lipamiddehydrogenasa²⁸.

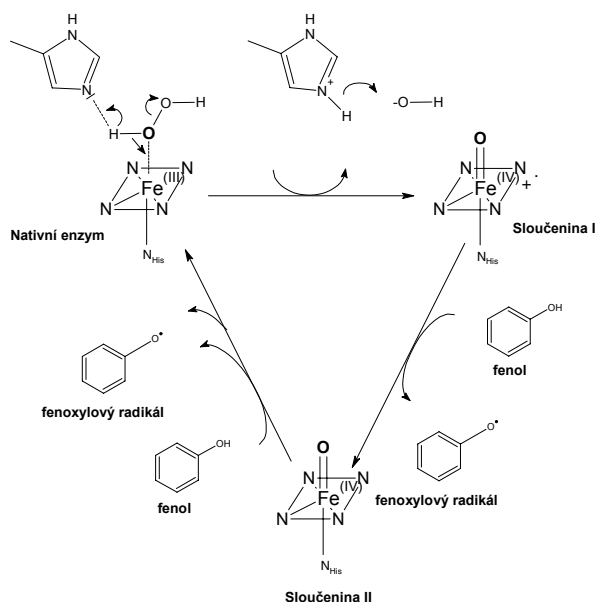
2.4. Peroxidasy

Významnou skupinu enzymů, které jsou efektivní v biotransformaci fenolů, azobarviv a redukčních metabolitů nitro-aromátů či azobarviv, aromatických aminů, reprezentují peroxidasy. Peroxidasy redukují peroxid vodíku (nebo jiné peroxidy) za současné oxidace další sloučeniny

(endogenní látky nebo xenobiotika). Funkcí společnou pro všechny peroxidasy je schopnost detoxikovat H₂O₂, zatímco spektrum oxidovaných sloučenin je velmi široké. Svou širokou substrátovou specifičtostí se peroxidasy blíží monoxygenasovému systému obsahujícímu cytochrom P450. Substráty mohou být látky organické i anorganické. Mezi nejlepší substráty peroxidas lze řadit právě fenoly a dále rovněž aromatické aminy^{31,99,100}. Peroxidasy jsou bohatě zastoupeny především v rostlinné říši a v nižších houbách, méně pak v tkáních živočichů a mikrobiálních buňkách.

Typickou vlastností peroxidas je schopnost katalyzovat velké množství různých typů reakcí [klasické peroxidasové redoxní reakce (vedoucí k dehydrogenaci), halogenace a dehalogenace, oxidace halogenidů, oxidační kondenzace aromatických aminů, oxidační polykondenzace fenolu a jeho derivátů, degradace ligninů, dekarboxylační reakce, oxidační štěpení azoskupiny (vznik diazoniového iontu), disproporcionace peroxidu vodíku katalyzovaná peroxidasami a nedávno nalezenou katalasou-peroxidasou, oxygenace a hydroxylace].

Peroxidasy jsou většinou hemoglykoproteiny³¹, jejichž prosthetickou skupinu tvoří obvykle ferriprotoporfyrin IX. Železo této skupiny má oxidační číslo III a je pentakoordinované^{101,102}, přičemž pátý ligand tvoří dusík histidylového zbytku proteinové části enzymu (obr. 5). Existují peroxidasy s pozměněným porfyrinovým skeletem, v jiných porfyrinový skelet dokonce chybí. Takové peroxidasy obsahují např. ionty manganu (Mn²⁺) nebo vanadu (V³⁺) (cit.³¹). Právě podle charakteru aktivního místa jsou peroxidasy členěny do tří skupin – hemové peroxidasy, vanadové peroxidasy a ostatní peroxidasy. Nejpočetnější je skupina peroxidas, jejichž katalytické centrum obsahuje hem.



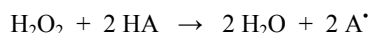
Obr. 5. Reakční cyklus peroxidas za účasti peroxidu vodíku

Obsah glykosidicky vázaných sacharidů se u jednotlivých peroxidas velmi liší a dosahuje až 30 % z celkové molekulové hmotnosti. Relativní molekulová hmotnost funkčních peroxidas se pohybuje v rozmezí 42 000–158 000.

O peroxidasách je známo, že se vyskytují ve velkém množství forem (pravděpodobně isoenzymů). Například křenová peroxidasa (HRP – horseradish peroxidase) se vyskytuje ve čtrnácti formách, laktoperoxidasa v šesti až deseti, myeloperoxidasa ve třech¹⁰³. Jsou-li tyto formy skutečnými isoenzymy, které jsou dány i geneticky podmíněnými rozdíly v primární sekvenci aminokyselin, nebo jsou to formy vzniklé posttranslačními modifikacemi, není známo. Dokonce se zvažuje, nejedná-li se i o arteficiální rozdíly způsobené extrakcí, izolací či způsobem stanovení¹⁰⁴. I když peroxidasy vykazují poměrně nízkou sekvenci homologii, obsahují konzervované úseky, které umožňují velmi podobné uspořádání terciární struktury těchto enzymů, resp. především jejich katalyticky aktivní domény³¹.

V buňkách rostlin a plísní hrají peroxidasy významnou roli při všech oxidačně-kondenzačních procesech, tj. především v procesech lignifikace. Při růstu buněčné stěny jsou do ní vázány monomery, které se prostřednictvím peroxidasy řetězí, poté zesítují, a tak formují matrix buněčné stěny. Jiné peroxidasy (ligninperoxidasa, manganperoxidasa) mají schopnost lignin depolymerovat. Tyto enzymy jsou sekretovány dřevokaznými houbami (např. *Phanerochaete chrysosporium*)¹⁰⁵. Peroxidasy jsou účinné v přeměně řady substrátů včetně xenobiotik jako jsou například benzo(a)pyren, pyren, benz(a)anthracen, anthracen, fenoly, polychlorované fenoly, azobarviva, Remazol Brilliant Blue R^{31,90,91,106}.

Zajímavými enzymy jsou tzv. katalasy-peroxidasy. Řadí se sice do skupiny katalas, ale vyznačují se peroxidasou aktivitou, která je u těchto enzymů vyšší než jejich aktivita katalasová¹⁰⁷. Jsou schopny jednoelektronových oxidací řady xenobiotických substrátů, především látek fenolických. Reakce probíhá podle rovnice typické pro většinu peroxidas:



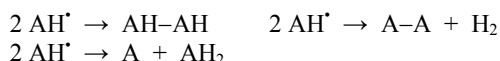
Katalasy-peroxidasy byly izolovány jak z prokaryotických buněk (např. *Escherichia coli*, *Chromatium vinosum*, *Klebsiella pneumoniae*, *Rhodobacter capsulans*), tak i buněk eukaryotických (dosud dva zástupci, *Septoria tritici* a *Penicillium simplicissimus*)¹⁰⁷. Tyto hemové enzymy se většinou vyskytují ve formě homodimerů o molekulové hmotnosti v rozmezí 150 000 až 200 000 (cit.¹⁰⁷).

Katalytický cyklus peroxidas je zahájen vazbou H₂O₂ nebo jiného peroxidu (ROOH) na nativní peroxidasu, přičemž se enzym aktivuje (obr. 5). Vzniká Sloučenina I (případně Sloučenina ES), která je o dva oxidační ekvivalenty nad nativním enzymem³¹. Tato sloučenina nese aktivovaný kyslík. Struktura tohoto aktivovaného stavu enzymu je z klasického chemického pohledu dosti neobvyklá. Atom kyslíku je v ní kovalentně vázán jako šestý ligand

hemového Fe s formálním oxidačním číslem IV a druhý oxidační ekvivalent je přítomen ve formě ferrylporfyrinového π -kation radikálu (v případě Sloučeniny I) nebo na aminokyselinovém zbytku proteinu, nejčastěji Trp a Tyr (v případě Sloučeniny ES) (cit.³¹, obr. 5). Přítomnost reaktivního radikálu je pravděpodobně příčinou nestability Sloučeniny I a její krátké doby života (v řádech sekund až minut) v závislosti na druhu peroxidasy. Stabilita Sloučeniny I závisí také na koncentraci H₂O₂. V nepřítomnosti redukčního substrátu je peroxidasa velkým množstvím peroxidu degradována³¹.

Reakcí Sloučeniny I (případně ES, cit.³¹) se substrátem (donorem elektronů) vzniká Sloučenina II (cit.^{101,102}) a radikál substrátu. Elektronem vytrženým z molekuly substrátu se doplní deficit na porfyrinovém skeletu nebo na aminokyselinovém zbytku peroxidasy. Bylo zjištěno, že Sloučenina I oxiduje substrát 10–100× rychleji než Sloučenina II (cit.¹⁰⁸). Cyklus se uzavírá reakcí Sloučeniny II s další molekulou substrátu, přičemž se obnoví peroxidasa v základním, nativním stavu (obr. 5).

Radikály vzniklé jednoelektronovou oxidací substrátu jsou obvykle rychle uvolněny z vazebného místa peroxidasy volně do roztoku, kde reagují podle prostředí, ve kterém se vyskytují. A to nejčastěji za vzniku polymeračních nebo oxidačních produktů podle rovnic:



Peroxidasový cyklus odpovídá modifikovanému ping-pongovému mechanismu, kterého se účastní dvě molekuly redukčního a jedna molekula oxidačního substrátu. Oxidace substrátu (AH₂) peroxidasami je zprostředkována dvěma jednoelektronovými přenosy. Existují však výjimky. Bylo totiž zjištěno, že např. jodidy jsou oxidovány Sloučeninou I thyroïdperoxidasy reakcí přenášející dva elektrony. V tomto případě není Sloučenina II intermediátem reakce, ale po uvolnění oxidovaného substrátu je peroxidasa obnovena rovnou do svého základního stavu. Podobně mohou být oxidovány i aromatické sulfidy na sulfoxidy³¹.

Oxidace fenolů, azobarviv a aromatických aminů tvořených též redukcí nitro-aromátů či azobarviv, peroxidasami jsou v literatuře detailně popsány. Oxidační reakce mohou vést jak k detoxikaci xenobiotika, tak i k tvorbě toxičtějších sloučenin. Příkladem takových látek jsou např. azobarviva dimethylaminoazobenzen a Sudan I či aminy benzidin a 2-naftylamin, které jsou peroxidasami aktivovány na metabolity iniciující v živočišných organismech nádorové procesy^{31,100}.

Z poznatků získaných v experimentech *in vitro* vyplývá, že peroxidasy mohou být vysoce účinné v dekontaminaci životního prostředí znečištěného sloučeninami, o jejichž metabolismu předkládaný článek informuje. Uvedené sloučeniny (fenoly, aromatické aminy, azobarviva) jsou oxidovány na volné radikály nebo na chinony a chinoniminy^{31,100,109–111}. Tyto reaktivní oxidační produkty poskytují oligomery nerozpustné ve vodě, které mohou být snadno odstraňovány. V praxi již byly dokonce peroxidasy užity při dekontaminaci půd obsahujících ně-

kteřé studované noxy, jmenovitě fenoly a aromatické aminy. V půdním prostředí se totiž oligomerní produkty vážou na humus, čímž výrazně klesá toxicita výchozích látek. Stejně reakce byly také testovány při dekontaminaci půdních sedimentů. Zpětné uvolňování detoxikovaných polutantů z oligomerů nebo humusu probíhá jen ve velmi malém měřítku, proto by oxidační reakce mohly být snadným a bezpečným způsobem dekontaminace^{112,113}. Oxidační reakce zprostředkované peroxidasami by mohly být využívány i pro odstranění fenolů a aromatických aminů z vodných roztoků (odpadních vod).

3. Enzymy biotransformující cizorodé látky redukčními reakcemi

Redukční reakce participují na biotransformaci xenobiotik v menší míře než reakce oxidační. S tím souvisí i skutečnost, že rovněž enzymy katalyzující redukční reakce jsou daleko méně charakterizovány. Jejich identifikace a charakterizace však nabývají v poslední době na významu. Je tomu tak proto, že pro nitro-aromáty (popř. některá azobarviva) redukční reakce reprezentují významnou cestu jejich metabolismu. Z reduktas eukaryotických organismů jsou prozkoumány především enzymy živočišné. Majoritní podíl na redukci nitro-aromátů a azobarviv mají cytoplazmatické enzymy, flavoproteiny xanthinoxidasa a DT-diaforasa [NAD(P)H:chinonoxidoreduktasa], v menší míře pak aldehydoxidasa, dále membránové enzymy NADPH:CYP reduktasa a částečně aktivní jsou i cytochromy P450 (cit.^{79,114}).

3.1. NAD(P)H:chinonoxidoreduktasa (DT-diaforasa)

Cytoplazmatický enzym NAD(P)H:chinonoxidoreduktasa je flavoprotein katalyzující dvouelektronové redukce chinonů a chinoidních sloučenin na hydrochinony (bez tvorby radikálových meziproductů). Jako donor elektronů může využívat s obdobnou efektivitou NADH i NADPH (cit.¹¹⁵). Enzym je homodimer, v každém aktivním centru má jednu prosthetickou skupinu FAD. Obě identické podjednotky jsou v „head-to-tail“ uspořádání a každé aktivní centrum je tvořeno částí jedné i druhé podjednotky¹¹⁶.

Chinoidní sloučeniny, vznikající například biotransformací benzenu či benzo[a]pyrenu, se mohou kovalentně vázat na DNA, RNA nebo proteiny. Účastní se také jednoelektronových oxidačně-redukčních pochodů vedoucích k tvorbě oxidativního stresu^{117,118}. Vedle redukce chinonů redukuje NAD(P)H:chinonoxidoreduktasa rovněž jiná nízkomolekulární xenobiotika, kupříkladu nitrosloúčeniny a azobarviva¹¹⁵.

NAD(P)H:chinonoxidoreduktasa je indukibilním enzymem. Existuje široká paleta strukturálně odlišných sloučenin majících schopnost indukovat NAD(P)H:chinonoxidoreduktasu, a tím chránit organismy před toxickými efekty řady xenobiotik. Jedná se především o 1,1'-azonaftaleny, analogy azobarviv Sudanu I a Sudanu III, kuma-

riny, flavonoidy, polycyklické aromatické uhlovodíky, sloučeniny obsahující ve své molekule síru, fenolické antioxidanty a další¹¹⁹. Přesný mechanismus indukce NAD(P)H:chinonoxidoreduktasy nebyl dosud zcela objasněn; existence různých genů v potkaních i lidských játrech svědčí o přítomnosti násobných forem enzymu¹²⁰. NAD(P)H:chinonoxidoreduktasy patří spolu s cytochromy P450 1A1 a 1A2 mezi enzymy indukované prostřednictvím Ah receptoru. Tímto zřejmě nejdůležitějším mechanismem zajišťují indukcí tohoto enzymu například polycyklické aromatické uhlovodíky a azobarviva¹¹⁹. Antiestrogeny (např. tamoxifen) stimuluji expresi NAD(P)H:chinonoxidoreduktasy prostřednictvím receptoru specifického pro estrogeny¹²⁰ a některé induktory (např. tert-butylhydrochinon) k indukcii NAD(P)H:chinonoxidoreduktasy intracelulární receptor nepotřebují¹¹⁹.

3.2. Xanthinoxidasa

Xanthinoxidasa je flavoprotein obsahující ionty molybdenu a železa katalyzující oxidační hydroxylaci řady aromatických heterocyklických sloučenin (z endogenních sloučenin hlavně xanthin a hypoxanthin, dále pak NADH) a aldehydů. V organismech se účastní především odbourávání purinových bází. Z purinů se nejdříve odštěpuje ribosa a uvolněný guanin je deaminován na xanthin. Ten je substrátem xanthinoxidasy, která ho hydroxyluje na uhliku C8 za vzniku kyseliny močové¹²¹.

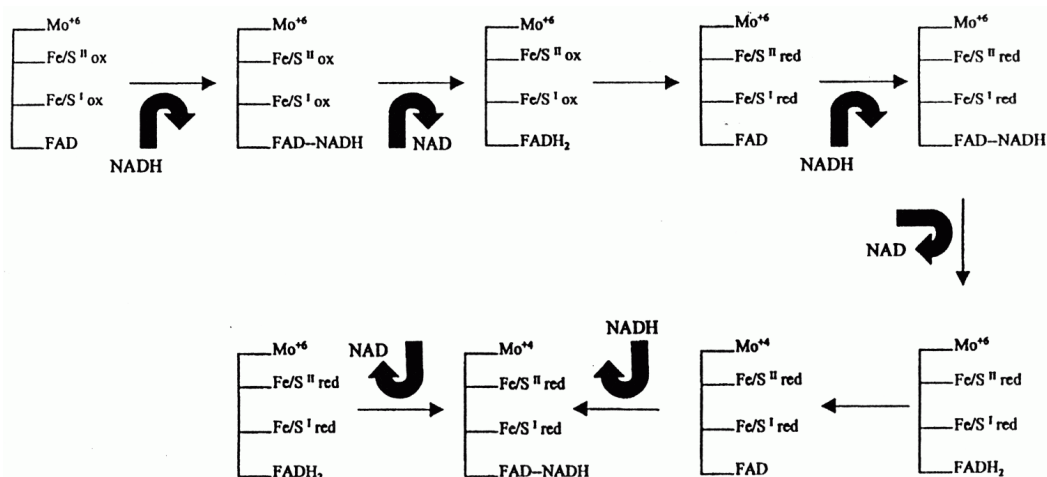
Eukaryotická xanthinoxidasa je homodimer o molekulární hmotnosti 130 000. Každý monomer obsahuje několik funkčních domén (několik systémů přenářející elektrony); dvě domény jsou koordinovány [Fe₂S₂] klastrem, další je doména flavinová. Poslední dvě domény přítomné v molekule enzymu jsou proteinové oblasti vázající dva ionty molybdenu jako kofaktoru. Celý tento komplex cyklicky přechází z plně oxidovaného stavu (Mo^{VI}) do redukovaného stavu, Mo^{IV}, cit.¹²²).

Xanthinoxidasa je cytoplazmatický enzym exprimovaný v mnoha tkáních obratlovců, nejvíce v játrech. V jaterní tkáni se enzym vyskytuje též ve formě xanthindehydrogenasy, která vykazuje obdobnou enzymovou aktivitu. Vedle endogenních substrátů metabolizuje xanthinoxidasa i xenobiotika. Komplexní flavinový systém xanthinoxidasy (existence semichinoidních forem isoalloxazinových částí flavinových prosthetických skupin, iontů Mo a Fe, obr. 6) zabezpečuje její efektivní participaci na redukci řady xenobiotik (např. nitroaromátů)¹²¹.

Cytoplazmatická xanthinoxidasa redukuje polycyklické aromatické nitrosloúčeniny (např. mono- a dinitropyreny, nitroareny, 3-nitrobenzanthron, 2-nitroanisol, nitrofenoly, nitrotolueny)^{114,123,124}. Naproti tomu DT-diaforasa byla určena za majoritní enzym redukující nitro-aromáty přírodního původu, aristolochové kyseliny^{125,126}.

3.3. NADPH:cytochrom P450 (CYP) oxidoreduktasa

Mezi nejdůležitější membránově vázaný enzym redu-

Obr. 6. Redukce xanthinoxidasy prostřednictvím NADH (převzato z cit.¹²¹)

kující řadu xenobiotik patří enzym lokalizovaný v membránách endoplazmatického retikula, obsahující oba známé zástupce flavinových kofaktorů, FMN i FAD, jmenovitě NADPH:CYP oxidoreduktasa (NADPH:CYP reduktasa). Tento enzym, membránově vázaný „žlutý protein“, je složkou monoxygenasového systému cytochromů P450, který katalyzuje přenos elektronů z NADPH na všechny známé formy cytochromu P450 (cit.¹²⁷) (v daném organismu je jedna forma NADPH:CYP reduktasy schopna spolupracovat s více formami CYP). Přenos elektronů byl popsán také na cytochrom c, cytochrom b₅, hem oxygenasu, ferrikyanid, elongasu mastných kyselin a další¹²⁸.

NADPH:CYP reduktasa má dvě funkční domény, hydrofobní N-terminální (6000), kterou je zakotvena v membráně, a hydrofilní C-terminální doménu (72 000)¹²⁹. Účinkem pankreatické proteasy trypsinu lze solubilizovat C-terminální doménu, která je částečně funkční: je schopna přenášet elektrony na cytochrom c a některé arteficiální akceptory elektronů, cytochrom P450 již ale redukovat nedokáže¹²⁹.

C-terminální funkční doména se skládá z FMN- a FAD-vazebné strukturální domény, „spojovací“ struktura umístěná mezi FMN- a FAD-vazebnou doménou pak zodpovídá za správnou prostorovou orientaci obou strukturálních domén. FAD a FMN skupiny se vzájemně nepřekrývají, jsou v kontaktu prostřednictvím 7- a 8-methylových skupin isoalloxazinových kruhů, které leží těsně u sebe a svírají úhel zhruba 150°. Přenos elektronů mezi flaviny je tedy patrně přímý, není zprostředkovaný zbytkem aminokyseliny, a proto je tento přenos poměrně rychlý¹²⁹.

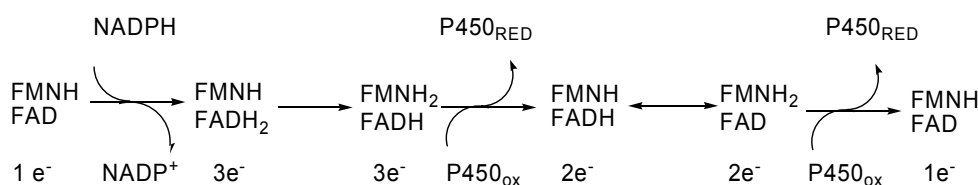
FAD-vazebná doména je zodpovědná za (nekovalentní) vazbu NADPH; pozitivně nabitě aminokyseliny (arginin, lysin) v místě vazby NADPH interagují s negativně nabitou fosfátovou skupinou v poloze 2' ribosy, kterou se tento koenzym liší od NADH, a způsobují tak neobvykle vysokou selektivitu NADPH:CYP reduktasy vůči NADPH (cit.¹²⁹).

FMN-vazebná doména je zodpovědná za přenos elektronů na akceptorovou molekulu (cytochrom P450 nebo cytochrom c). Pyrimidinová strana isoalloxazinového kruhu FMN se nachází v blízkosti povrchu enzymu a je tak snadno dostupná. Elektrony tedy opouštějí NADH:CYP reduktasu z této strany FMN skupiny a jsou přijímány hemem akceptorové molekuly. FMN vazebná doména proto zprostředkovává interakci s akceptorovou molekulou (cytochromem P450 nebo cytochromem c).

Interakce mezi NADPH:CYP reduktasou a cytochromem P450 jsou především elektrostatické povahy – kladně nabitý povrch cytochromu P450 (lysiny, argininy) interaguje se záporně nabitým povrchem NADPH:CYP reduktasy (aspartát, glutamát). Dále se uplatňují také hydrofobní interakce mezi nepolárními aminokyselinami (leucin, tryptofan, valin) v oblasti membránových domén NADPH:CYP reduktasy a cytochromu P450 (cit.¹²⁹).

Funkce NADPH:CYP reduktasy jako děliče elektronového páru byla vysvětlena na základě rozdílných redoxních potenciálů obou flavinových prosthetických skupin^{130,131}. Akceptorem elektronů (resp. atomů vodíku) od NADPH je FAD, který elektrony následně předává FMN. Za jedoelektronovou redukcí akceptorové molekuly – cytochromu P450 – je (v případě savčí NADPH:CYP reduktasy) zodpovědný zcela redukovaný hydrochinon FMNH₂ (viz. schema 1).

Vzhledem k tomu, že NADPH:CYP reduktasa a cytochromy P450 jako součásti MFO systému spolu velmi úzce „spolupracují“ při biotransformaci xenobiotik i eobiotik, některé ze sloučenin majících schopnost indukovat cytochromy P450 indukují současně i NADPH:CYP reduktasu, většinou však v menší míře. Doposud nebylo prokázáno, zda k indukci NADPH:CYP reduktasy dochází stejnými mechanismy (prostřednictvím stejných receptorů) jako při indukci cytochromu P450. NADPH:CYP reduktasu indukují např. 3,3',4,4'-tetrachlorbifenyl¹³² a některé dimethylsiloxany¹³³. Dále byla zvýšená aktivita



Schema 1

NADPH:CYP reductasy stanovená v jaterních, ledvinných a plicních mikrosomech u potkanů vystavených čtyřtýdenní inhalaci zplodin motorových vozidel¹³⁴.

NADPH:CYP reductasa je v rámci fylogeneze velmi konzervovaný enzym. NADPH:CYP reductasy z různých mikrobiálních, rostlinných a živočišných druhů vykazují vysokou homologii v aminokyselinové sekvenci (např. lidská a potkaní forma mají sekvenční homologii 92 %, přičemž nejvíce odlišností v aminokyselinové sekvenci se nachází v N-terminální „kotvící“ oblasti, zatímco FMN-vazebná doména je u obou forem téměř shodná¹³⁵). Tento fakt ukazuje na významnou roli tohoto enzymu v průběhu evoluce¹³⁶.

Vedle endogenních substrátů (cytochrom P450, cytochrom c) NADPH:CYP reductasa redukčně metabolizuje i nízkomolekulární substráty včetně cizorodých látek. Substráty tohoto enzymu jsou např. 1,8-dinitropyren¹¹⁴, 3-nitrobenzanthron¹²³, aristolochové kyseliny¹³⁷, dimethylaminoazobenzen¹¹⁴ a jeho metabolit, methylaminoazobenzen¹¹⁴. Cizorodé substráty interagují s doménou proteinové molekuly enzymu, na kterou je vázán koenzym, NADPH, a která je lokalizovaná na opačné straně od N-konce proteinové molekuly enzymu¹³⁸.

Také v případě samotných cytochromů P450 byla zjištěna jejich redukční aktivita vůči nitroaromátům 1-, 2- a 4-nitropyrenu¹¹⁴, 6-nitrochrysenu¹¹⁴, 3-nitrobenzanthronu¹²³ a aristolochovým kyselinám¹³⁷ i azobarvivu dimethylaminoazobenzenu⁷³. Aktivní v takových reakcích jsou především živočišné enzymy podrodin CYP1A, 2B, 2D a 3A.

Redukce nitro-aromátů patří mezi majoritní reakce biotransformace těchto sloučenin také u mikroorganismů. Z mikroorganismů jsou v redukci nitro-aromátů efektivní např. *Pseudomonas aeruginosa*¹³⁹, *P. vesicularis*¹⁴⁰, *P. pseudoalcaligenes*¹⁴¹, *Rhodococcus erythropolis*¹⁴², *Nocardioides sp.* CB22-2 (cit.¹⁴³), aktinomycety a streptomyceety¹⁴⁴. Redukčními reakcemi vzniká plejáda metabolitů, v nichž jsou nitroskupiny postupně redukovány na aminoskupiny. Dochází rovněž k denitrozaci. V tomto případě je však otázkou, zda probíhá reakcemi redukčními či oxidačními. Na rozdíl od živočišných organismů je identifikace enzymů zodpovědných za redukční reakce v mikroorganismech teprve v počátcích. V současnosti jsou ve většině případů označovány pouze jako reductasy, u kterých není specifičnost detailně prozkoumána. Absence poznatků o těchto enzymech je tedy výzvou pro jejich intenzivní studium.

4. Závěr

Poznání komplexních procesů probíhajících při biodegradaci i při tvorbě toxických (karcinogenních) derivátů čtyř skupin kontaminantů životního prostředí (fenolů, nitroaromátů, aromatických aminů a azobarvivů) je předmětem grantových projektů řešených v našich laboratořích. Důvod je zřejmý. Detailní rozluštění takových procesů by mohlo být využito pro odstraňování polutantů z kontaminovaných složek životního prostředí nebo k zabránění reakcí iniciujících procesy nádorového bujení v organismech včetně člověka. Zvláštní zřetel je nutno klást nejen na poznání majoritních enzymů metabolizujících uvedené polutanty, ale i na studium vzájemného ovlivnění jednotlivých enzymů v procesu biodegradace, jejich inhibicí (modulací) samotnými noxami a jejich směsí. Poznání metabolických reakcí a enzymů, které je katalyzují, je stěžejní pro biotechnologické konstrukce kmenů mikroorganismů cíleně exprimujících rekombinantní enzymy těchto organismů, které neefektivněji biodegradují studované polutanty. Limitující je i pro přípravu směsných bioreaktorů využitelných v praxi.

Podporováno GA ČR (granty 104/03/0407, 203/03/0283) a MPO ČR (grant FD-K/096).

LITERATURA

- Singer P. C., Pfander F. K., Chincilli J., Lamb J. C.: *Symp. Proc. Environment. Aspects Fuel Convers. Technol. III*, str. 461. Hollywood, Florida (1977).
- Kučerová P., Macková M., Poláčková L., Burkhard J., Demnerová J., Macek T.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 64, 1497 (1999).
- Sandermann H.: *Pharmacogenetics* 4, 225 (1991).
- Muller R. H., Babel W.: *Acta Biotechnol.* 13, 243 (1993).
- Nishino S. F., Spain J. C.: *Environ. Sci. Technol.* 27, 489 (1993).
- Muller R. H., Babel W.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 42, 446 (1994).
- Muller R. H., Babel W.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 46, 156 (1996).
- Mason J. R.: *Arch. Microbiol.* 162, 57 (1994).
- Bae B., Autenriech R. L., Bonner J. S.: *Water Environm. Res.* 67, 215 (1995).
- Vijayaraghavan S., Srinivasaraghavan T., Musti S.,

- Kar S., Swaminathan T., Baradarajan A.: *Bioprocess. Eng.* *12*, 227 (1995).
11. Limvert E. S. B., Betts W. B.: *Appl. Microbiol.* *43*, 165 (1995).
 12. Wang Y. T., Gabbard H. D., Pai P. C.: *J. Environ. Eng.* *117*, 487 (1991).
 13. Heipieper H. J., Keweloh H., Rehm H. J.: *Appl. Environ. Microbiol.* *57*, 1213 (1991).
 14. Muller R. H., Babel W.: *Appl. Environ. Microbiol.* *62*, 147 (1996).
 15. Collins L. D., Dauglis A. J.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* *48*, 182 (1997).
 16. Koturi G., Robinson C. V.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* *34*, 539 (1991).
 17. Ehrhard H. M., Rehm H. J.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* *30*, 312 (1989).
 18. Páca J. Jr., Páca J., Kostečková A., Stiborová M.: ve Sborníku příspěvků: *VIII. Pracovní setkání biochemiků a molekulárních biologů, Brno 3.–4.2.2003* (Wimmerová, M., Beneš, P. Ed.), str. 59. Vydavatelství MU, Brno-Kraví Hora (2004).
 19. Burbac B. L., Perry J. Z.: *Appl. Environ. Microbiol.* *59*, 1025 (1993).
 20. Hensel Z., Straube G.: *Ant. Van Leeuwenhoek J. Microbiol. Serol.* *57*, 33 (1990).
 21. Komárková E., Páca J., Klapková E., Stiborová M., Soccol C. R., Sobotka M.: *Arch. Biol. & Technol.*, *46*, 537 (2003).
 22. Hutshionson D. H., Robonson C. V.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* *29*, 599 (1988).
 23. Anselmo A. M., Cabral J. M. S., Novais J. M.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* *31*, 200 (1989).
 24. Páca J., Martius G. G. S.: *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* *24*, 127 (1996).
 25. Martius G. G. S., Stottmeister U., Jechorek M., Páca J.: *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* *24*, 168 (1996).
 26. Harayama S., Kok M., Neidle E. L.: *Annu. Rev. Microbiol.* *46*, 565 (1992).
 27. Ghisla S., Massey V.: *Eur. J. Biochem.* *181*, 1 (1989).
 28. Eggink G., Engel H., Vriend G., Terpstra P., Witholt B.: *J. Mol. Biol.* *121*, 135 (1990).
 29. Stiborová M., Hudeček J., Hodek P., Frei E.: *Chem. Listy* *93*, 229 (1999).
 30. Stiborová M., Hudeček J., Páca J.: *Bull. Čs. Spol. Biochem. Mol. Biol.* *28*, 57 (2000).
 31. Stiborová M., Mikšanová M., Martínek V., Frei E.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* *65*, 297 (2000).
 32. Harayama S., Rekik M., Wubbolts M., Rose K., Lep-pik R. A.: *J. Bacteriol.* *171*, 5048 (1989).
 33. Suzuki M., Kayakawa T., Shaw J. P., Rekik M., Harayama S.: *J. Bacteriol.* *173*, 169 (1991).
 34. Guengerich F. P.: *J. Biol. Chem.* *266*, 10019 (1991).
 35. Taylor M. G., Massey V.: *J. Biol. Chem.* *265*, 13687 (1990).
 36. Taylor M. G., Massey V.: *J. Biol. Chem.* *266*, 8281 (1991).
 37. Schreuder H. A., Hol. W. G. J., Drenth J.: *Biochemistry* *29*, 3101 (1990).
 38. Xu D., Ballou D. P., Massey V.: *Biochemistry* *40*, 12369 (2001).
 39. Schreuder H. A., Hol. W. G. J., Drenth J.: *J. Biol. Chem.* *263*, 3131 (1988).
 40. Raju S. G., Kamath A. V., Vaidyanathan C. S.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* *154*, 537 (1988).
 41. You I. S., Murray R. I., Jollie D., Gunsalus I. C.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* *169*, 1049 (1990).
 42. Nurk A., Kasak L., Kivisaar M.: *Gene* *102*, 13 (1991).
 43. Perkins E. J., Gordon M. P., Caceres O., Lurquin P. F.: *J. Bacteriol.* *172*, 2351 (1990).
 44. Zeyer J., Kocher H. P.: *J. Bacteriol.* *170*, 1789 (1988).
 45. Rajasekharan S., Rajasekharan R., Vaidyanathan C. S.: *Arch. Biochem. Biophys.* *278*, 21 (1990).
 46. Wang L. H., Hanzah R. Y., Yu Y., Tu S. C.: *Biochemistry* *26*, 1099 (1987).
 47. Sejlitz T., Neujahr H. Y.: *J. Protein Chem.* *10*, 43 (1991).
 48. Neujahr H. Y., Gaal A.: *Ant. Van Leeuwenhoek. J. Microbiol. Serol.* *40*, 209 (1974).
 49. Ziegler D. M., Pettit F. H.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* *15*, 188 (1964).
 50. Kvasničková E., Hais I. M.: *Česk. Farm.* *XLII*, 315 (1994).
 51. Neidle E., Harnett C., Ornston L., Bairoch N., Rekik M.: *Eur. J. Biochem.* *204*, 113 (1992).
 52. Whited G. M., Gibson D. T.: *J. Bacteriol.* *173*, 3010 (1991).
 53. Powlowski J., Shingler V.: *J. Bacteriol.* *172*, 6834 (1990).
 54. Yen K. M., Karl M. R., Blatt L. M., Simon M. J., Winter R. B.: *J. Bacteriol.* *173*, 5315 (1991).
 55. Anzenbacher P., Dawson J. H., Kitagawa T.: *J. Mol. Struct.* *214*, 149 (1989).
 56. Anzenbacher P., Hudeček J., Stiborová M., Larroque C., Lange R., Heibel G., Hildebrandt P., v knize: *Cytochrome P-450. Biochemistry and Biophysics* (Archakov A.I., Bachmanova G.I., ed.), str. 1. INCO-TNC, Moscow 1992.
 57. Hudeček J., Baumruk V., Anzenbacher P., Munro A. W.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* *243*, 811 (1998).
 58. Coon M. J., Ding X., Pernecky S. J., Vaz A. D. N.: *FASEB J.* *6*, 669 (1992).
 59. Chromá L., Macková M., Macek T., Martínek V., Stiborová M.: *Chem. Listy* *95*, 212 (2001).
 60. He K., Bornheim L. M., Falick A. M., Maltby D., Yin H., Correia M. A.: *Biochemistry* *37*, 17448 (1998).
 61. Nelson D. R., Kamataki T., Waxman D. J., Guengerich F. P., Estabrook R. W., Feyereisen R., Gonzales F. J., Coon M. J., Gunsalus I. C., Gotoh O., Okada K., Nebert D. W.: *DNA Cell Biol.* *12*, 1 (1993).
 62. Spatzenegger M., Jaeger W.: *Drug Metab. Rev.* *27*, 397 (1995).
 63. Nebert D. W., Nelson D. R., Adesnik M., Coon M. J., Esrabrook R. W., Gonzales F. J., Guengerich F. P.,

- Gunsalus I. C., Johnson E. F., Kemper B., Levin W., Phillips J. R., Sato R., Waterman M. R.: *DNA* 8, 1 (1989).
64. Nebert D. W., Gonzalez F. J.: *Annu. Rev. Biochem.* 56, 945 (1987).
65. Nebert D. W., Nelson D. R., Coom M. J., Estabrook R. W., Feyereisen R.: *Cell Biol.* 10, 1 (1991).
66. Poulos T. L., Finzel B. C., Gunsalus I. C., Wagner G. C., Kraut J.: *J. Biol. Chem.* 260, 16122 (1985).
67. Raag R., Poulos T. L.: *Biochemistry* 30, 2674 (1991).
68. Raag R., Poulos T. L.: *Biochemistry* 28, 7586 (1989).
69. Zimmer T., Iida T., Schunck W.-H., Yoshida Y., Ohta A., Takagi M.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 251, 244 (1998).
70. Stiborová M., Suchá V., Mikšanová M., Páca J. Jr, Páca J.: *Gen. Physiol. Biophys.* 22, 167 (2003).
71. Edwards R. J., Murray B. P., Singleton A. M., Boobis A. R.: *Biochemistry* 30, 71 (1991).
72. Zvelebil M. J. J. M., Wolf C. R., Sternberg M. J. E.: *Protein Eng.* 4, 271 (1991).
73. Rendic S., DiCarlo F. J.: *Drug Metab. Rev.* 29, 413 (1997).
74. Stiborová M., Asfaw B., Anzenbacher P., Lešetický L., Hodek P.: *Cancer Lett.* 40, 319 (1988).
75. Stiborová M., Asfaw B., Anzenbacher P., Hodek P.: *Cancer Lett.* 40, 327 (1988).
76. Stiborová M., Asfaw B., Frei E., Schmeiser H. H., Wiessler M.: *Chem. Res. Toxicol.* 8, 489 (1995).
77. Stiborová M., Martínek V., Rýdlová H., Hodek P., Frei E.: *Cancer Res.* 62, 5678 (2002).
78. Martínek V., Stiborová M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 67, 1883 (2002).
79. Stiborová M.: *Chem. Listy* 96, 784 (2002).
80. Enseley B. D., Gibson D. T.: *J. Bacteriol.* 155, 505 (1983).
81. Subramanian V., Liu T.-N., Yeh W.-K., Serdar C. M., Wackett L. P.: *J. Biol. Chem.* 260, 2355 (1985).
82. Yamaguchi M., Fujisawa H.: *J. Biol. Chem.* 257, 12497 (1982).
83. Neidle E. L., Hartnett C., Ornston L. N., Bairoch A., Rekik M.: *J. Bacteriol.* 173, 5385 (1991).
84. Harayama S., Rekik M., Timmis K. N.: *Mol. Gen. Genet.* 202, 226 (1986).
85. Nakai C., Kagamiyama H., Nozaki M., Nakazawa T., Inouye S.: *J. Biol. Chem.* 258, 2923 (1983).
86. Hahn D. R., Solenberg P. J., Baltz R. H.: *J. Bacteriol.* 173, 5573 (1991).
87. Nozaki M.: *Top. Curr. Chem.* 78, 148 (1979).
88. Harayama S., Rekik M.: *J. Biol. Chem.* 264, 15328 (1989).
89. Kabisch M., Fortnagel P.: *Nucleic Acids Res.* 18, 3405 (1990).
90. Arciero D. M., Lipscomb J. D.: *J. Biol. Chem.* 261, 2170 (1986).
91. Nakai C., Horiike K., Kuramitsu S., Kagamiyama H., Nozaki M.: *J. Biol. Chem.* 265, 660 (1990).
92. Harnett C., Neidle E. L., Ngai K.-L., Ornston L. N.: *J. Bacteriol.* 172, 956 (1990).
93. Krug I., Straube G.: *J. Basic. Microbiol.* 26, 271 (1986).
94. Benveniste I., Lesot A., Hasenfratz M. P., Kochs G., Durst F.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 177, 105 (1991).
95. Stayton P. S., Sligar S. G.: *Biochemistry* 30, 1845 (1991).
96. Serizawa N., Matsuoka T.: *Biochim. Biophys. Acta* 1084, 35 (1991).
97. Li H. Y., Darwish K., Poulos T. L.: *J. Biol. Chem.* 266, 11909 (1991).
98. Kok M., Oldenhuis R., van der Linden M. P., Meulenbergh C. H., Kingma J.: *J. Biol. Chem.* 264, 5442 (1989).
99. Stiborová M., Asfaw B., Anzenbacher P.: *FEBS Lett.* 232, 378 (1988).
100. Eling T. E., Thompson D. C., Foureman G. L., Curtis J. F., Hughes M. F.: *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 30, 1 (1990).
101. Smulevich G.: *Biochemistry* 33, 7398 (1994).
102. Smulevich G., English A. M., Martini A. R., Marzocchi M. P.: *Biochemistry* 30, 772 (1991).
103. Hoyle M. C.: *Plant Physiol.* 60, 787 (1977).
104. Borchert R., Decedue C. J.: *Plant Physiol.* 62, 794 (1978).
105. Farel R. L., Murtagh K. E., Tien M., Mosuch M. D., Kirk T. J.: *Enzyme Microb. Technol.* 11, 322 (1989).
106. Mikšanová M., Hudeček J., Páca J., Stiborová M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 66, 663 (2001).
107. Zámocký M.: *Chem. Listy* 92, 875 (1998).
108. Hayashi Y., Yanazaki J.: *J. Biol. Chem.* 254, 9101 (1979).
109. Stiborová M., Mikšanová M., Havlíček V., Schmeiser H. H., Frei E.: *Mutat. Res., Fund. Molec. Mech. Mutagen.* 500, 49 (2002).
110. Dec J., Bollag J. M.: *Biotechnol. Bioeng.* 44, 1132 (1994).
111. Nicell J. A., Bewtra K., Biswas N., Taylor K. E.: *Water Res.* 27, 1629 (1993).
112. Klibanov A. M., Morris E. D.: *Enzyme Microbiol. Technol.* 3, 119 (1981).
113. Klibanov A. M., Tu T. M., Scott K. P.: *Science* 221, 259 (1983).
114. Fu P. P.: *Drug Metab. Rev.* 22, 209 (1990).
115. Segura-Aguilar J., Kaiser R., Lind C.: *Biochim. Biophys. Acta* 1120, 33 (1992).
116. Li R., Bianchet M. A., Talalay P., Amzel L. M.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 92, 8846 (1995).
117. Lind C., Vadi H., Ernster L.: *Arch. Biochem. Biophys.* 190, 97 (1978).
118. Benson A. M., Hunkeler M. J., Talalay P.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 77, 5216 (1980).
119. De Long M. J., Prochaska H. J., Talalay P.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 83, 787 (1986).
120. Montano M. M., Katzenellenbogen B. S.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 94, 2581 (1997).
121. Pritsos C. A.: *Chem.-Biol. Interact.* 129, 195 (2000).
122. <http://us.expasy.org/> staženo 4. prosince 2003.

123. Arlt V. M., Stiborová M., Hewer A., Schmeiser H. H., Phillips D. H.: *Cancer Res.* **63**, 2752 (2003).
124. Stiborová M., Mikšanová M., Smrček S., Bieler C. A., Breuer A., Klokow K. A., Schmeiser H. H., Frei E.: *Carcinogenesis* **25**, 833 (2004).
125. Stiborová M., Frei E., Sopko B., Wiessler M., Schmeiser H. H.: *Carcinogenesis* **23**, 617 (2002).
126. Stiborová M., Frei E., Sopko B., Sopková K., Marková V., Laňková M., Kumstýřová T., Wiessler M., Schmeiser H. H.: *Carcinogenesis* **24**, 1695 (2003).
127. Schacter B. A., Nelson E. B., Marver H. S., Masters B. S. S.: *J. Biol. Chem.* **247**, 3601 (1972).
128. Gut I., Souček P., Hodek P.: *Pracovní lékařství* **1**, 15 (1992).
129. Wang M., Roberts L. D., Paschke R., Shea M. T., Masters S. S. B., Kim P. J.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **94**, 8411 (1997).
130. Vermilion J. L., Ballou D. P., Massey V., Coon M. J.: *J. Biol. Chem.* **256**, 266 (1981).
131. Oprian D. D., Coon M. J.: *J. Biol. Chem.* **257**, 8935 (1982).
132. White R. D., Shea D., Solow A. R., Stegman J. J.: *Biochem. Pharmacol.* **53**, 1029 (1997).
133. Zhang J., Falany J. L., Xie X. W., Falany C. N.: *Chem. - Biol. Interact.* **124**, 133 (2000).
134. Ueng T. H., Hwang W. P., Chen R. M., Wang H. W., Kuo M. L., Park S. S., Guengerich F. P.: *J. Toxicol. Environ. Health* **54**, 509 (1998).
135. <http://www.expasy.ch/> staženo 29. ledna 2004.
136. Shen A. L., Kasper C. B.: *Handbook of Experimental Pharmacology*. Grove, Springer, Verland, Heidelberg 1993.
137. Stiborová M., Frei E., Wiessler M., Schmeiser H. H.: *Chem. Res. Toxicol.* **14**, 1128 (2001).
138. Stiborová M., Hájek M., Frei E., Schmeiser H. H.: *Gen. Physiol. Biophys.* **20**, 375 (2001).
139. Noguera D. R., Freedman D. L.: *Appl. Environm. Microbiol.* **62**, 2257 (1996).
140. Davis E. P., Boopathy R., Manning J.: *Curr. Microbiol.* **34**, 192 (1997).
141. Fiorella P. D., Spain J. C.: *Appl. Environm. Microbiol.* **63**, 2007 (1997).
142. Vorbeck C., Lenke H., Fischer P. Spain J. C., Knaackmuss H.-J.: *Appl. Environm. Microbiol.* **64**, 246 (1998).
143. Behrend C., Heesche-Wagner K.: *Appl. Environm. Microbiol.* **65**, 1372 (1998).
144. Pasti-Grigsby M. B., Lewis T. A., Crawford D. L., Crawford R. L.: *Appl. Environm. Microbiol.* **62**, 1120 (1996).

M. Stiborová^a, J. Hudeček^a, J. Páca Jr.^a, V. Martínek^a, and J. Páca^b (^a*Department of Biochemistry, Faculty of Science, Charles University,* ^b*Department of Fermentation Chemistry and Bioengineering, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Study of Enzymes Metabolizing Environmental Pollutants as a Means of Modulating Their Biodegradation**

Enzymes participating in oxidation and reduction of environmental pollutants such as phenols, azo dyes, nitroaromatics and aromatic amines are reviewed. Monooxygenases, enzymes, incorporating one atom of dioxygen into the molecule of substrate, consist of two groups. One of them includes enzymes containing flavins as prosthetic groups, while members of the other group are mixed-function monooxygenases containing heme enzyme cytochrome P450 as a terminal oxidase. Both types of enzymes play a major role in oxidation of xenobiotics in animals and microorganisms, while an additional group of heme enzymes, peroxidases, play a minor role. Dioxygenases utilizing both atoms of a dioxygen molecule are efficient enzymes biodegrading many xenobiotics, mainly in microorganisms. Reductases such as NADPH:cytochrome P450 oxidoreductase, xanthine oxidase and NAD(P)H:quinone oxidoreductase participate in biotransformation of azo dyes and nitroaromatics in reductive reactions. NADH, NADPH, xanthine or hypoxanthine are employed as cofactors in these reactions. Detailed study of structure and function of the reviewed enzymes might be utilized in modulating biodegradation of xenobiotics in organisms.

REAKCIE PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH ZLÚČENÍN V TROPOSFÉRE

MILADA HUBINOVÁ a GABRIEL ČÍK

*Katedra environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
gabriel.cik@stuba.sk*

Došlo, prepracované, prijaté.

Kľúčové slová: prchavé organické látky, radikály, troposféra

Obsah

1. Úvod
2. Organické látky znečisťujúce atmosféru
3. Biogénne zdroje VOC
4. Antropogénne zdroje VOC
5. Klasifikácia prchavých organických látok
6. Reakcie VOC prebiehajúce v troposfére
 - 6.1. Vznik hydroxylových radikálov
 - 6.2. Vznik NO_3 a N_2O_5
 - 6.3. Reakcie organických peroxyradikálov
 - 6.4. Vznik organických nitrátov
 - 6.5. Vznik a rozklad organických peroxy-nitrátov
 - 6.6. Tvorba alkoxyradikálov
7. Reakcie alkánov v troposfére
 - 7.1. Vznik aerosólov z alkánov
 - 7.2. Haloalkány
8. Reakcie alkénov v troposfére
 - 8.1. Reakcie alkénov s O_3
 - 8.2. Vznik aerosólov z alkénov
9. Reakcie aromatických zlúčenín v troposfére
 - 9.1. Styrény
 - 9.2. Aromatické aldehydy
 - 9.3. Fenolové zlúčeniny
 - 9.4. Vznik aerosólov z aromatických zlúčenín
10. Záver

1. Úvod

Troposféra je časťou zemskej atmosféry, v ktorej žijeme a do ktorej sú emitované všetky látky znečisťujúce ovzdušie: emisie oxidov dusíka ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), prchavé organické látky (VOC – volatile organic compounds) a sírne zlúčeniny (prevažne SO_2). Spájajú sa v sérii chemick-

kých a fyzikálnych transformácií, ktorých dôsledkom je vznik ozónu v obývaných oblastiach, vznik kyslých zrážok a priamo v atmosfére vznikajú produkty z reakcií VOC, NO_x , SO_2 a organosírných zlúčenín ako sekundárne polutanty.

Podľa svetovej zdravotníckej organizácie WHO prchavá organická látka (VOC) je definovaná ako látka organického pôvodu s teplotou varu pohybujúcou sa medzi cca 50 až 260 °C. Tento teplotný interval bol vybraný so zreteľom na možnosti analýzy vedúcej k zisteniu škodlivosti na ľudský organizmus. Svetová zdravotnícka organizácia okrem látok VOC uvádza aj tzv. poloprchavé látky – SVOC (semivolatile organic compounds) a tiež silno prchavé organické látky VVOC (very volatile organic compounds).

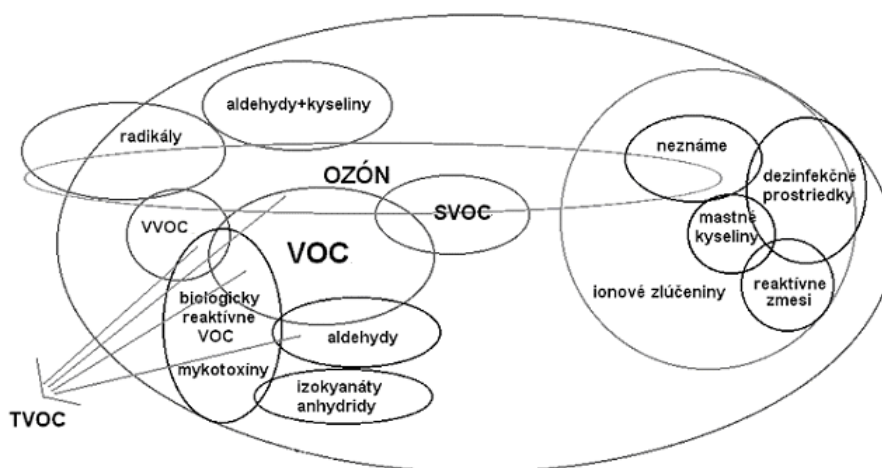
Prchavé organické látky zohrávajú veľmi dôležitú úlohu v chémii zemskej atmosféry. Názov prchavé organické látky zahŕňa alkány, alkény, aromatické uhľovodíky, prchavé organické látky obsahujúce vo svojej molekule atóm kyslíka a tiež prchavé organické látky obsahujúce atóm dusíka alebo síry. Patria sem tiež často aj produkty degradácie týchto látok. Najnovšie výskumy v oblasti problematiky prchavých organických látok sa zaoberajú hlavne tvorbou „fotochemického“ ozónu.

2. Organické látky znečisťujúce atmosféru

Mnoho VOC je do troposféry emitovaných z oboch zdrojov – umelých aj prírodných. Typickým príkladom látky znečisťujúcej atmosféru a emitovanej do atmosféry z oboch možných zdrojov je napr. metán. Celkové svetové zastúpenie emisií metánu do ovzdušia je ~ 155–240 miliónov ton za rok z biogénnych zdrojov a ~ 350–375 miliónov ton z antropogénnych zdrojov (World Meteorological Organization 1995)¹. Schematické znázornenie látok emitovaných do ovzdušia je na obrázku 1.

3. Biogénne zdroje VOC

Rastliny produkujú široké rozpätie uhľovodíkov zahrňujúce izoprény, terpény, hemiterpény a kyslíkaté zlúčeniny. Ich emitované množstvá sú odhadované na $1,2 \cdot 10^{15}$ g C za rok (cit.²). Veľké množstvo nemetánových zlúčenín emitovaných z prírodných zdrojov (NMOC – non methane organic compounds) obsahujú izoprén (2-metyl-1,3-butadién) a skupiny $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ monoterpénov, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ seskviterpénov a oxidované VOC (obsahujúce metanol, 2-metyl-3-butén-2-ol, 6-metyl-5-heptén-2-ón, z-3-hexén-1-ol, z-3-hexenylacetát a linalol, atď.).



Obr. 1. Látky vyskytujúce sa v ovzduší; TVOC – celkové prchavé organické látky

Medzi najvýznamnejšie rastliny vyznačujúce sa vysokou produkciou uhlíkovodíkov patria:

- *Quercus ilex** (u nás nevyskytujúci sa druh duba) – emituje značné množstvá monoterpénov,
- *Pinus alborea** (u nás nevyskytujúci sa druh borovice), produkuje veľké množstvo linalolu a niektoré druhy terpénov,
- *Myrtus communis* (mirta obyčajná) – významný zdroj izoprénov.

Pri analýze látok znečisťujúcich ovzdušie bolo v atmosfére dokázaných 32 rôznych zlúčenín⁴. Najvyššie zastúpenie mali monoterpény a izoprény a ako najvýdatnejšie zdroje emitujúce do ovzdušia práve tieto látky boli *Quercus ilex** a *Myrtus communis*. Pri týchto dvoch drevinách sa dokázalo z možných 32 zlúčenín, ktoré sa do atmosféry z vegetácie dostávajú 24 druhov. Množstvo emisií bolo vyššie než je $35 \text{ mg (g sušiny)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pri atmosferických podmienkach ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $p = 101\,325 \text{ Pa}$).

4. Antropogénne zdroje VOC

Antropogénnymi zdrojmi emisií sa rozumejú automobily, elektrárne, odpady z priemyselných podnikov a skládka nebezpečných odpadov. Najväčším podielom prispievajú zariadenia na spaľovanie fosílnych palív.

Čo sa týka skupenstva, v akom sa do ovzdušia dostávajú organické látky, je to buď plynné a kvapalné skupenstvo, alebo sa jedná o tuhé častice. Forma, v ktorej sa VOC v atmosfére nachádzajú, ovplyvňuje proces ich odbúravania zo znečisteného ovzdušia a dobu životnosti.

V obývaných priemyselných oblastiach sa jedná prevažne o emisie z automobilových výfukových plynov, obsahujúce produkty nedokonalého spaľovania, spolu s exhalátmi pochádzajúcimi zo samotných kvapalných palív. Špecifikom pre priemyselné aglomerácie sú tiež

exhaláty z petrochemickej výroby a olejárskych rafinérií. Exhaláty z kvapalných palív sú produkty nedokonalého spaľovania uhlíkovodíkov ako sú etán, etén, acetylén. Množstvo organických látok produkujú aj spaľovne a vykurovacie zariadenia (výdatným zdrojom VOC je spaľovanie plastov). Tiež dochádza k uvoľňovaniu prchavých organických látok zo skládok odpadu. V tomto prípade najčastejšie uvoľňovanou prchavou látkou je acetón, ktorý vzniká ako produkt pri anaeróbnom hnití. Acetón vzniká aj ako produkt fotochemických atmosferických reakcií. Uvoľňovanie nebezpečného benzénu bolo dokázané z kontaminovaných pôd.

Ďalšími dokázanými zdrojmi VOC sú prevádzky na výrobu jedál, alebo priemyselného tovaru, materiály používané na úpravu dizajnu v domácnostiach, a tiež materiály na úpravu exteriérov alebo horúci asfalt.

5. Klasifikácia prchavých organických látok

Prchavé organické látky sú v literatúre rozdelené do rôznych skupín, ktoré bližšie špecifikujú prevažne látky pochádzajúce z antropogénnych zdrojov:

- Reaktívne organické plyny – organické plyny, ktoré môžu potenciálne reagovať so zlúčeninami a reaktívnymi „časticami“ nachádzajúcimi sa v atmosfére, ako sú napríklad $\cdot\text{OH}$ radikály, pričom výsledkom týchto reakcií je vznik ozónu a sekundárne organické aerosóly. Životnosť týchto plynov v zemskej atmosfére je menšia než 30 dní.
- Celkové organické plyny – sú to organické plyny, ktoré prednostne reagujú hlavne s $\cdot\text{OH}$ radikálmi. Patrí sem prevažná časť reaktívnych organických plynov spolu s metánom a halogenovanými uhlíkovodíkmi.

- Uhl'ovodíky detekovateľné fotochemicky – do tejto skupiny patria prchavé organické látky neobsahujúce metán, spolu s ostatnými uhl'ovodíkmi, detekovateľnými týmto spôsobom.
- Uhl'ovodíky nezahrňujúce metán – tzv. „ľahké“ uhl'ovodíky s dĺžkou reťazca C2–C12. Všetky tieto uhl'ovodíky sú ľahko detekovateľné pomocou plynovej chromatografie – plameňovo ionizačným detektorom (GC/FID). Zlúčeniny tejto skupiny sú považované za najčastejšie prekuzory ozónu. Nezahrňujú sa sem karbonylové zlúčeniny, halogenované uhl'ovodíky a oxidy uhlíka.
- Ťažké uhl'ovodíky – uhl'ovodíky o dĺžke reťazca C10 až C20. Tieto sú analyzované po termickej desorpcii z povrchu sorbenta plynovou chromatografiou. Látky v tejto skupine bývajú často označované aj ako poloprchavé organické látky. Dôvodom je výskyt takýchto uhl'ovodíkov (s počtom atómov uhlíka v reťazci väčších než 15) jednak vo forme plynnej a jednak vo forme „tuhých aerosólových častíc“, na ktorých sú naadsorbované.
- Zlúčeniny typu aldehydov a ketónov. Ako najznámejšie možno uviesť formaldehyd, acetón a acetaldehyd. Karbonylové látky tohto typu sú kyslíkaté zlúčeniny s počtom uhlíkov v reťazci od C1–C7. Tieto zlúčeniny sú v atmosfére ľahko dokázateľné a analyzovateľné pomocou HPLC.
- Poloprchavé organické látky – ide o látky ľahko extrahovateľné rôznymi rozpúšťadlami a ľahko analyzovateľné pomocou plynovej chromatografie (GC/MS) alebo metódou HPLC/UV. Patria sem polycyklické aromatické zlúčeniny, metoxyfenoly a laktózy, pesticídy a iné polárne i nepolárne organické zlúčeniny.
- Uhl'ovodíky nezahrňujúce metán spolu s ťažkými uhl'ovodíkmi a halogenovanými uhl'ovodíkmi obvykle s reťazcom < C20.

Mnoho z týchto látok sa radí ku prekuzorom tvorby ozónu alebo konečným produktom chemických reakcií, pri ktorých ozón vzniká.

6. Reakcie VOC prebiehajúce v troposfére

Prítomnosť VOC predstavuje pre atmosféru nebezpečenstvo v dôsledku okamžitých reakcií s hydroxylovými radikálmi ($\cdot\text{OH}$), s ozónom (O_3) a radikálmi NO_3 . Tieto reakcie vedú ku vzniku sekundárnych chemických látok ako sú formaldehyd, peroxyradikály, karbonylové zlúčeniny, čo v konečnom dôsledku spôsobuje zvýšenie koncentrácie prízemného ozónu a ostatných oxidantov. Reakcie VOC s $\cdot\text{OH}$ radikálmi vedú tiež ku zvyšovaniu koncentračnej hladiny metánu³. V dôsledku atmosferických reakcií vznikajú sekundárne polutanty: napr. deriváty terpénu a organické aerosóly. Prítomnosť týchto látok v troposfére spôsobuje porušenie chemickej rovnováhy v ovzduší.

Reakcie prchavých organických látok v troposfére možno považovať za všeobecné a ich výsledkom je vznik

troposferického ozónu a NO_x . Reakčné cykly VOC spolu s ich odbúraním z atmosféry je takmer rovnaké pre všetky typy látok. Fotolýza a reakcie mnohých VOC napr. s $\cdot\text{OH}$ radikálmi alebo s NO_3 radikálmi spôsobujú vznik alkylových alebo substituovaných alkyldradikálov a reakcia ozónu s alkenmi a ostatnými prchavými látkami obsahujúcimi $>\text{C}=\text{C}<$ väzby spôsobujú zase vznik peroxyradikálov (RO_2). Globálny pohľad na problematiku chémie troposféry bol publikovaný v mnohých prácach⁴⁻⁸.

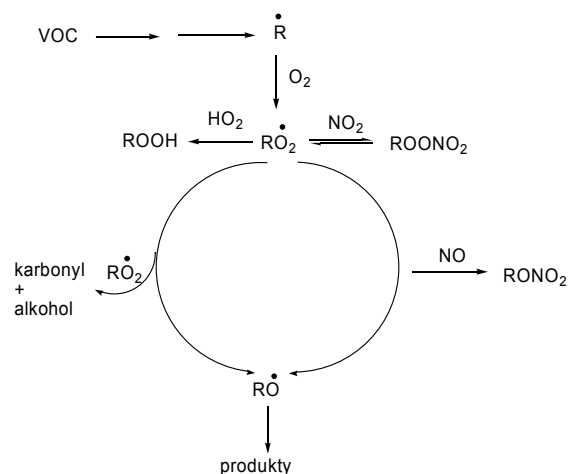
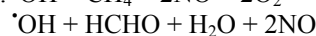
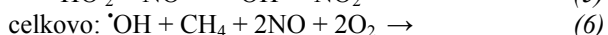
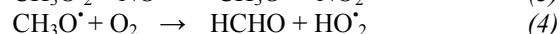
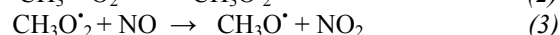
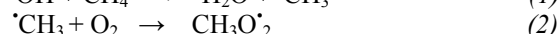
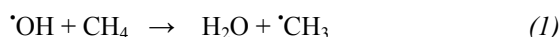


Schéma 1. Základné reakcie prebiehajúce v troposfére

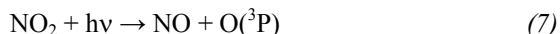
Všeobecný priebeh troposferickej degradácie, aplikovateľný na väčšinu VOC, je uvedený v schéme 1.

Jednoduchá schéma degradácie VOC za prítomnosti NO napríklad pre metán je nasledovná^{6,8}:



Reakcie $\cdot\text{OH}$ radikálu s metánom a/alebo s CO sú dominantné v procese znižovania koncentrácie $\cdot\text{OH}$ radikálov v neznečistenej troposfére⁶.

Ozón vzniká v neznečistenej atmosfére fotochemicky, fotolýzou NO_2 v nasledovných reakciách:



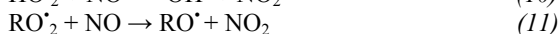
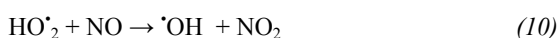
kde $\text{O}(^3\text{P})$ je základný stav kyslíka a $\text{O}(^1\text{D})$ je atomárny kyslík vo vyššom energetickom stave oproti stavu základnému. $\text{O}(^1\text{D})$ vzniká fotodisociáciou ozónu. Jedná sa

o najvýznamnejšiu fotochemickú reakciu v atmosfére. Dlhú sa predpokladalo, že ku vzniku $O(^1D)$ dochádza iba v stratosfére. Vysvetlenie tvorby $O(^1D)$ v troposfére umožnilo vysvetliť tvorbu hydroxylového radikálu $\cdot OH$ (reakcia 8b).

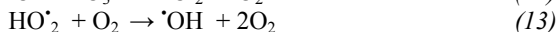
O_3 reaguje rýchlo s NO.



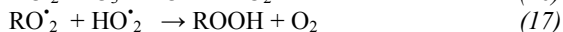
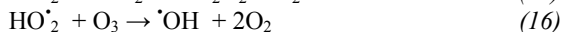
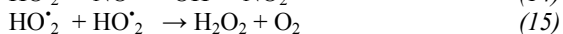
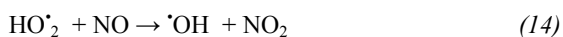
Ak sú v ovzduší prítomné VOC (vrátane metánu a nemetanových uhľovodíkov, alebo biogénnych VOC vo vidieckych aj mestských oblastiach) degradačné reakcie VOC s $\cdot OH$ vedú ku vzniku prechodných RO_2 a HO_2 radikálov. Oba tieto radikály ale reagujú s NO a spôsobujú premenu NO na NO_2 , ktorý následne podlieha fotolýze a vzniká O_3 :



Reakcie O_3 s $\cdot OH$ a HO_2 radikálmi sú procesy, ktoré spôsobujú zánik troposferického ozónu:

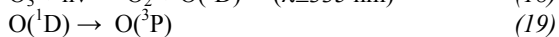
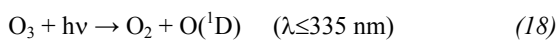


Vznik ozónu fotochemickou cestou vs. fotochemický úbytok tejto látky závisí preto od koncentrácie NO, a táto koncentrácia je zase závislá od reakčných rýchlostí reakcií radikálov HO_2 , RO_2 s NO. Nasledujúce reakcie vyjadrujú vyššie opísané procesy^{6,10}:



6.1. Vznik hydroxylových radikálov

V troposfére sa nachádza relatívne malé množstvo O_3 . Pri žiarení o vlnovej dĺžke ≥ 230 nm môže nastať fotolýza ozónu a v troposfére je generovaný excitovaný atóm kyslíka $O(^1D)$ (cit.^{11,12}) a tiež atóm kyslíka $O(^3P)$ (cit.^{6,11}) v základnom stave, alebo dochádza k reakcii s vodnou parou za vzniku $\cdot OH$ radikálu. Mechanizmus je nasledovný:

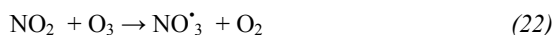


Pri teplote 298 K, atmosferickom tlaku a relatívnej vlhkosti 50 % na jeden vzniknutý atóm $O(^1D)$ vzniká 0,2 $\cdot OH$ radikálu. Fotolýza ozónu v troposfére za prítomnosti vodnej pary je hlavným zdrojom $\cdot OH$ radikálov, predovšetkým v jej nižších vrstvách, kde dochádza

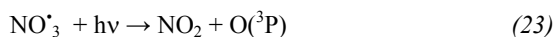
k „premiešaniu“ emisií s vodnou parou vo zvýšených pomeroch. Iné zo spôsobov vzniku $\cdot OH$ radikálov v troposfére zahŕňajú fotolýzu prechodne vznikajúcej kyseliny dusitej (HONO), fotolýzu formaldehydu a ostatných karbonylových zlúčenín za prítomnosti NO a reakcie ozónu s alkénmi. Hydroxylový radikál je kľúčovou zložkou troposféry, ktorá reaguje zvlášť so všetkými organickými látkami, okrem chlorovaných a fluorovaných uhľovodíkov^{4,6,8,14} a ostatných halogenovaných zlúčenín neobsahujúcich vodík. Každodennými pozorovaniami a meraniami koncentrácií $\cdot OH$ radikálov v ovzduší sa dospelo k záveru, že $\cdot OH$ radikály sú tvorené iba za prítomnosti denného svetla ako „katalyzátora“.

6.2. Vznik NO_3 radikálu a N_2O_5

Pomalou oxidáciou NO_2 ozónom sa tvorí NO_3 radikál. K tejto reakcii dochádza v cykle približne každých 12 hodín pri typických atmosferických podmienkach a koncentrácii ozónu 30 ppb:



Počas dňa potom dochádza k rýchlemu fotolytickému rozpadu NO_3 za vzniku pôvodných reaktantov:



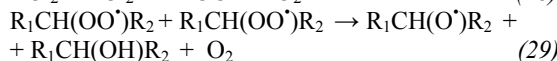
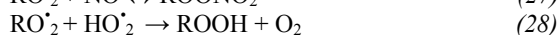
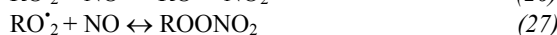
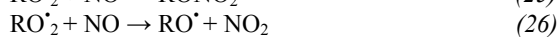
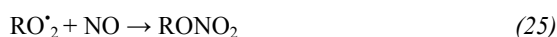
Význam NO_3 počas denných hodín je preto značne limitovaný. Počas nočných hodín prebieha aj reakcia:



Životnosť NO_3 vzhľadom na uvedenú reakciu (23) je približne 5 s pri koncentrácii NO_2 cca 10 ppb. Keďže N_2O_5 je zlúčenina termicky nestabilná (životnosť približne 15 s pri $T = 298$ K), rovnováha reakcie sa ustáľuje, keď sa dosiahne rádovej zhody koncentrácií NO_3 a N_2O_5 .

6.3. Reakcie organických peroxyradikálov

Organické peroxyradikály reagujú s oxidmi dusíka – NO, NO_2 a HO_2 radikálmi a tiež ostatnými organickými peroxyradikálmi (schéma 1). Dôležité reakcie prebiehajú v troposfére hlavne medzi RO_2 radikálmi a NO, NO_2 a HO_2 radikálmi:



Konkurenčné reakcie RO_2^* v.s. HO_2^* s NO sa porovnávajú z dôvodu, či tieto napomáhajú vzniku ozónu, alebo či pri nich dochádza k rozkladu ozónu. Kinetika týchto reakcií bola doteraz popísaná, hlavne pri vzniku alkylperoxyradikálov z alkénov^{4,10}. Organické peroxyradikály reagujú tiež s NO_3^* radikálmi^{8,16-18}. Tieto reakcie prebiehajú spravidla v noci, bez prítomnosti slnečného svetla, pričom vznikajú RO^* , NO_2 , O_2 (cit.¹⁹).

6.4. Vznik organických nitrátov

Organické nitráty ($RONO_2$) vznikajú v reakciách organických peroxyradikálov s NO a vznik organických nitrátov je úmerný úbytku radikálov a NO:



Vznik organonitrátov je závislý na okolitých podmienkach v troposfére, ako sú napríklad teplota a tlak (zo stúpajúcou teplotou a klesajúcim tlakom výťažok klesá).^{3,4,20} V prípade, že chceme stanoviť ich približnú koncentráciu v ovzduší, je nutné odhadnúť koncentrácie radikálov, ktoré sa zúčastňujú v reakciách. Životnosť alkylperoxyradikálu je 18 s (cit.^{3,4,20}). Prehľad troposferickej chémie dusíkatých zlúčenín je schematicky uvedený v schéme 2.

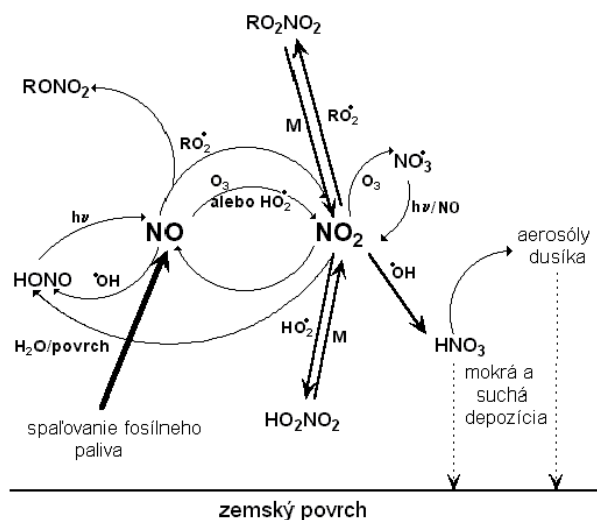
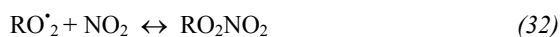


Schéma 2. Denná premena dusíkatých zlúčenín prebiehajúca v troposfére

6.5. Vznik a rozklad organických peroxy-nitrátov

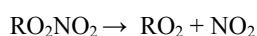
Reakcie NO_2 s organickými peroxyradikálmi RO_2^* vedú ku vzniku zlúčenín, známych ako organické peroxy-nitráty (RO_2NO_2) (presnejší názov je peroxykarboxylové anhydridy dusíka):



Konverzia NO_2 na organické peroxy-nitráty je v porovnaní s konverziou, ktorá je spojená s fotolýzou NO_2 , oveľa menšia. V tabuľke I sa nachádzajú rýchlostné konštanty termického rozkladu niektorých organických štruktúr. Jednoduché alkylperoxyderiváty, ako napríklad $CH_3O_2NO_2$ sú nestabilné a rozpadajú sa v časovom rozmedzí 1 s (predpokladajú sa typické troposferické podmienky $T = 298 \text{ K}$, $p = 101\,325 \text{ Pa}$).

Tabuľka I

Rýchlostné konštanty termického rozkladu (k) a životnosti (τ) pre sériu peroxy-nitrátov (RO_2NO_2) pri podmienkach 298 K a 101 325 Pa (cit.²¹)



R	k	τ
H	$0,076 \text{ s}^{-1}$	13 s
CH_3	$1,6 \text{ s}^{-1}$	0,61 s
C_2H_5	$4,0 \text{ s}^{-1}$	0,25 s
CH_3CO	$0,020 \text{ min}^{-1}$	50 min
$CH_2 = CH(CH_3)CO$	$0,021 \text{ min}^{-1}$	48 min

6.6. Tvorba alkoxyradikálov

Alkoxyradikály vznikajú ako medzistupňové radikály počas degradácie prchavých organických látok (schéma 1). V troposfére môžu alkoxyradikály reagovať napr. s O_2 a monomolekulárne sa rozpadáť, alebo môžu izomerizovať^{5,15}. Príklad takýchto reakcií je uvedený v schéme 3.

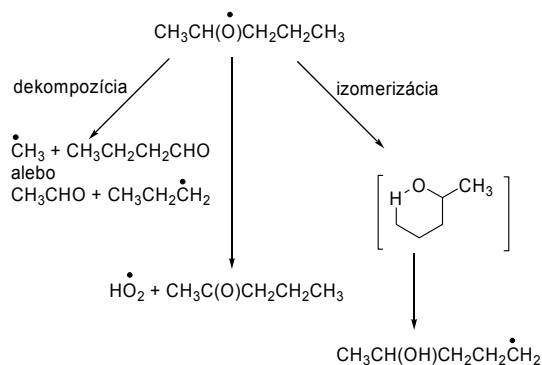
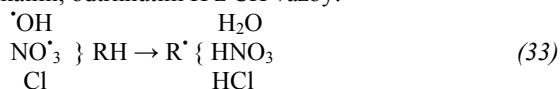


Schéma 3. Premena 2-pentyloxyradikálu generovaného reakciou OH s pentánom za prítomnosti NO

7. Reakcie alkánov v troposfére

Alkány v troposfére nepodliehajú fotolýze a nereagujú merateľnými rýchlosťami ani s ozónom. Reagujú iba z $\cdot\text{OH}$ radikálmi, NO_3 radikálmi a $\cdot\text{Cl}$. Najčastejšou cestou, ako je znižovaná koncentrácia alkánov v troposfére, je práve ich „spotrebovávanie“ v reakciách s $\cdot\text{OH}$, NO_3 a $\cdot\text{Cl}$ radikálmi, odtrhnutím H z CH väzby:



Pri obvyklých troposferických podmienkach alkylradikály rýchlo reagujú s O_2 za vzniku alkylperoxyradikálov. Touto cestou vznikajú RO_2 , pričom rýchlostné konštanty týchto reakcií pri 298 K a atmosferickom tlaku dosahujú hodnoty $\geq 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (cit.²).



Alkylperoxyradikály môžu reagovať s NO, NO_2 , HO_2 (reakcie 25–28), RO_2 a NO_3 radikálmi. Tieto reakcie spomedzi reakcií prebiehajúcich v troposfére zaujímajú dominantné postavenie a sú priamo závislé na relatívnej koncentrácii vyššie uvedených radikálov v ovzduší. Produktami reakcií RO_2 radikálov s NO_2 sú alkylperoxynitráty (reakcia 27).

V nižších vrstvách troposféry je vznik peroxynitrátov zanedbateľný. Dôvodom je fakt, že tieto podliehajú rýchlejšiemu termickej dekompozícii $\sim 0,1\text{--}1$ s (pri 298 K a atmosferickom tlaku) späť na východzie reaktanty^{7,8}. Reakciami s NO dochádza k vzniku $\text{RO} \cdot$ radikálu a NO_2 . Ďalšími reakciami, ktoré sa významne podieľajú na chémii atmosféry sú reakcie RO_2 radikálov s HO_2 radikálmi, za vzniku hydroperoxidov^{5,7,8}.

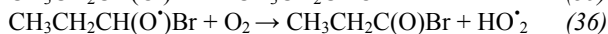
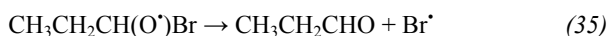
7.1. Vznik aerosólov z alkánov

Najčastejšie študovanými reakciami vedúcimi ku vzniku aerosólov (aerosól v tomto prípade znamená suspenziu kvapalných aj tuhých častíc vo vzdušných vrstvách troposféry) sú fotooxidačné reakcie metylcyklohexánu a oktánu. Výťažky týchto aerosólov dosahovali 9 % z metylcyklohexánu a menej ako 0,0001 % z oktánu. Vyššie výťažky aerosólov z metylcyklohexánu, sú pripísané skutočnosti, že tieto vznikajú cez prechodné hydroxydikarbonyly, ktoré sú generované reakciou $\cdot\text{OH}$ radikálu z cyklobenzénu za prítomnosti NO.

7.2. Haloalkány

Medzi dominantné reakcie halogenovaných alkánov patria reakcie s $\cdot\text{OH}$ radikálmi⁶. Mechanizmom sú analogické s reakciami alkánov (schéma 1), kde R = uhlíkovodíkové radikály obsahujúce atómy Cl, F, Br, I. Okrem toho môžu prebiehať: reakcie s O_2 , dekompozícia štiepením C–C väzby a izomerizácia cez 6-členný tranzitný stav. Takto

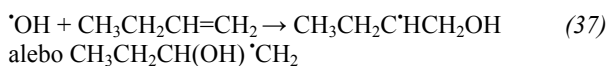
vzniknuté halogenované alkoxyradikály sa môžu rozkladať elimináciou Cl, F, Br, I atómu. Napríklad reakcie pre $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O} \cdot)\text{Br}$ radikál možno znázorniť nasledovne:



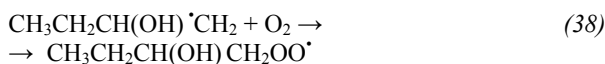
8. Reakcie alkénov v troposfére

Alkény sú do troposféry uvoľňované z antropogénnych zdrojov, ako sú napríklad spaľovne a výfukové plyny z automobilov. Výdatným zdrojom je tiež vegetácia – izoprény, monoterpény a $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ seskviterpény.

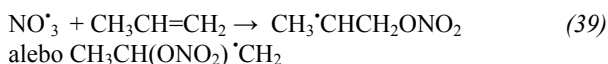
Alkény reagujú s $\cdot\text{OH}$ radikálmi, NO_3 radikálmi a ozónom. Tieto reakcie prebiehajú výlučne (NO_3 radikály a reakcie za prítomnosti ozónu), alebo prevažne (reakcie s $\cdot\text{OH}$ radikálmi) adíciou na $>\text{C}=\text{C}<$ väzbu. Pri reakciách z $\cdot\text{OH}$ radikálmi vznikajú β -hydroxyalkylvé radikály (napr. pre but-1-én):



Vzniknutý β -hydroxyalkylvé radikál vstupuje do reakcie s O_2 a vzniká β -hydroxyalkylperoxydový radikál:



Reakciami alkénov s NO_3 radikálmi vznikajú β -nitrooxyalkylradikály:



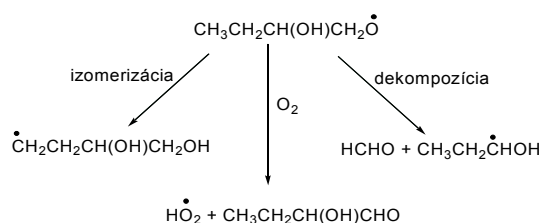
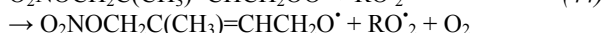
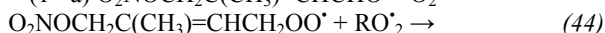
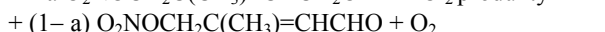
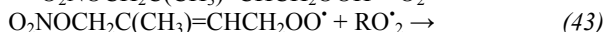
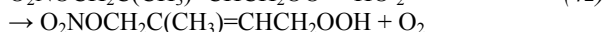
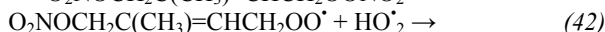
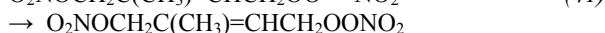
V prípade, že v troposfére sa nachádzajú NO_3 radikály, je koncentrácia NO v porovnaní s nimi nižšia (v dôsledku rýchlych reakcií s NO_3 a/alebo s O_3). Nitrooxyalkylperoxyradikály potom reagujú primárne s NO_2 za vzniku termicky nestabilných peroxynitrátov ako napríklad $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OONO}_2)\text{CH}_2\text{ONO}_2$, NO_3 radikálov, HO_2 radikálov a organických peroxyradikálov.

β -Hydroxyalkoxyradikály reagujú s O_2 pričom sa rozkladajú, alebo prebieha izomerizácia a dekompozícia (schéma 4, cit.²²).

α -Hydroxyalkylradikály ako napr. $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ a $\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \text{CHOH}$ reagujú rýchlo s O_2 a vzniká karbonyl a HO_2 radikál:



Ak vezmeme ako modelový príklad izoprén, tak dominantne vznikajúcim nitrooxyalkylperoxyradikálom v reakcii s $\cdot\text{OH}$, O_2 a NO_2 je $\text{O}_2\text{NOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{O}_2 \cdot$, cit.²³). Príkladom ďalších reakcií sú reakcie 41–44.

Schéma 4. Reakcie β -hydroxyalkoxyradikálu s O_2 , izomerizácia, dekompozícia

8.1. Reakcie alkánov a alkénov s O_3

Ozón sa aduje na väzbu $>C=C<$ za tvorby energeticky bohatých ozonidov. Tieto podliehajú v prevažnej väčšine okamžitému rozkladu. Produktmi rozkladu sú karbonyly a biradikály, pričom $[]^*$ označuje energeticky bohaté stavy (schéma 5, cit.⁵). Vzniknuté biradikály dekompozíciou ozonidov väčšinou podliehajú rýchlemu rozkladu (schéma 5).

8.2. Vznik aerosólov z alkénov

Mnoho štúdií bolo zameraných na sledovanie množstva rôznych aerosólov vznikajúcich fotooxidačnými reakciami z alkénov. Zaujímavá je identifikácia typov a tiež výtťažkov aerosólov^{14,21,24,25,28-30}. Väčšina štúdií je zameraná na fotooxidáciu (v niektorých prípadoch aj reakcie s O_3) alkénov emitovaných do troposféry (okt-1-énu, dec-1-énu, izoprénu, α - a β -pinénu, 3-karonénu, limonénu). Napríklad

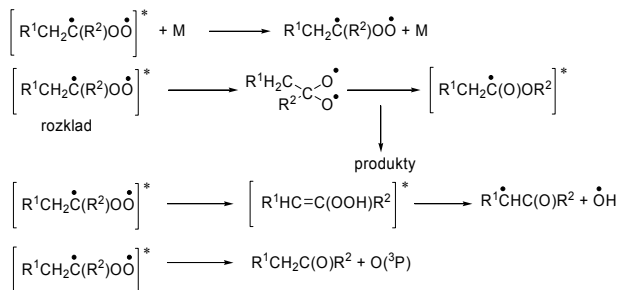


Schéma 5. Spôsoby premien možných biradikálov generovaných dekompozíciou ozonidov

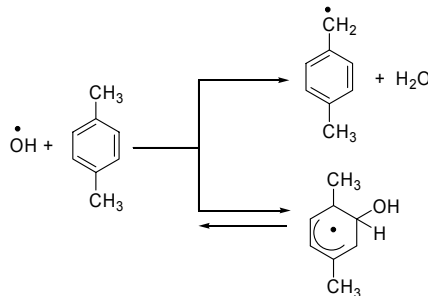
okt-1-én²⁵⁻²⁷ a dec-1-én³⁰ sú považované za najvýdatnejšie zdroje vzniku aerosólov. Výsledky merania výtťažkov reakcií vedúcich k tvorbe aerosólov (výtťažok je definovaný ako podiel hmotnosti vzniknutého aerosólu a množstva zreagovaného alkénu) boli v rozsahu od nepatrných hodnôt pre izoprén²¹ až po niekoľko percent pre okt-1-én, dec-1-én, ocimén, α -pinén, 30-40 % pre β -pinén a limonén a 100% výtťažok pre *trans*-karyofylén. Tiež sa pozorovalo, že biogénne monoterpény a seskviterpény v reakciách s O_3 výdatne napomáhajú vzniku aerosólov²⁹.

9. Reakcie aromatických zlúčenín v troposfére

Benzén a alkylsubstituované benzény ako sú toluén, etylbenzén, xylén a trimetylbenzén reagujú s $\bullet OH$ radikálmi a NO_3 radikálmi³¹⁻³⁴. Reakcie s $\bullet OH$ radikálmi patria v troposfére medzi dominujúce a vedú k úbytku týchto aromatických zlúčenín³⁴.

Reakciami $\bullet OH$ radikálu na aromatický kruh vznikajú hydroxycyklohexadienyly alebo alkyl substituované hydroxycyklohexadienylové radikály³³. Napríklad pre *p*-xylén pozri schému 6.

Takto vzniknuté $\bullet OH$ -aromatické produkty podliehajú vratnej termickej dekompozícii^{33,35}, pričom životnosť aduktov OH -benzénu a OH -toluénu je $\sim 0,2-0,3$ s pri 298 K a $\sim 0,025$ s pri 325 K (cit.^{33,35,36}).

Schéma 6. Reakcie $\bullet OH$ radikálu

Reakciami aduktov OH -benzénu, OH -toluénu a OH -xylénu s NO , NO_2 a O_2 sa zaoberalo mnoho vedeckých kolektívov^{33,37-40}. Reakcie týchto troch „látok“ s O_2 a NO_2 prebiehajú pri izbovej teplote, s rýchlostnými konštantami $(1,8-20) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (cit.^{36,37,41}). Tieto kinetické dáta poukazujú na skutočnosť, že v nižších vrstvách troposféry dominantnými reakciami OH -aduktov sú práve reakcie s O_2 . Schéma 7 ukazuje reakcie aduktu OH -benzénu s O_2 vedúcej k vzniku fenolu. Nasledujúce schémy ukazujú ďalšie možné reakcie zlúčenín (A) až (D) (schéma 8, cit.⁴⁰⁻⁴²). Tieto reakcie vedú ku vzniku karbonylových, dikarbonylových a epoxykarbonylových zlúčenín. K významným patria aj reakcie $\bullet OH$ radikálov

Tabuľka II
 Životnosť organických látok vzhľadom na ich reakcie s $\cdot\text{OH}$, NO_3^* , O_3 a fotolýzu

Látka	Životnosť			
	OH^a	NO_3^b	O_3^c	Fotolýza ^d
Propán	10 dní	~7 rokov	> 45000 rokov	–
Bután	4,7 dňa	2,8 roku	> 45000 rokov	–
Oktán	1,3 dňa	240 dní	–	–
2,2,4-Trimetylpentán	3,2 dňa	1,4 roku	–	–
Etén	1,4 dňa	225 dní	10 dní	–
Propén	5,3 dňa	4,9 dňa	1,6 dňa	–
E-but-2-én	2,2 dňa	1,4 hod	2,1 hod	–
Izoprén	1,4 dňa	50 min	1,3 dňa	–
α -Pinén	2,6 dňa	5 min	4,6 hod	–
Limonén	50 min	3 min	2,0 hod	–
Benzén	9,4 dňa	> 4 roky	> 4,5 roku	–
Toluén	1,9 dňa	1,9 roka	> 4,5 roku	–
<i>m</i> -Xylén	5,9 dňa	200 dní	> 4,5 roku	–
1,2,4-Trimetylbenzén	4,3 dňa	26 dní	> 4,5 roku	–
Styrén	2,4 dňa	3,7 hod	1,0 dňa	–
Fenol	5,3 dňa	9 min	–	–
<i>o</i> -Krezol	3,3 dňa	2 min	65 dní	–
Formaldehyd	1,2 dňa	80 dní	> 4,5 roku	4 hod
Acetaldehyd	8,8 hod	17 dní	> 4,5 roku	6 dní
Butanal	5,9 hod	–	–	–
Benzaldehyd	11 hod	18 dní	–	–
Acetón	53 dní	> 11 rokov	–	~60 dní
Butan-2-ón	10 dní	–	–	~4 dni
Pentan-2-ón	2,4 dňa	–	–	–
Glyoxal	1,1 dňa	–	–	5 hod
Metylglyoxal	9,3 hod	–	> 4,5 roku	2 hod
Bután-2,3-dión	49 dní	–	–	1 hod
<i>z</i> -Butanedial	2,6 hod	–	–	~10 min
<i>z</i> -Hex-3-én-2,5-dión	2,1 hod	1,5 dňa	–	~30 min
<i>z,e</i> -Hexa-2,4-dienal	1,3 hod	8,8 dňa	–	1,9 hod
Pinónaldehyd	2,9 hod	2,3 dňa	> 2,2 roku	–
Metanol ^e	12 dní	1 rok	–	–

Tabuľka II - pokračovanie

Látka	Životnosť			
	OH ^a	NO ₃ ^b	O ₃ ^c	Fotolýza ^d
Etanol	3,5 dňa	26 dní	–	–
Butan-2-ol	1,3 dňa	17 dní	–	–
Dimetyl éter	4,1 dňa	180 dní	–	–
Dietyl éter	11 hod	17 dní	–	–
Metyl- <i>terc</i> -butyl éter	3,9 dňa	72 dní	–	–
Etyl- <i>terc</i> -butyl éter	1,3 dňa	4,2 dňa	–	–
<i>Terc</i> -butyl formát	16 dní	–	–	–
Metakroleín	4,1 hod	11 dní	15 dní	–
Metyl vinyl ketón	6,8 hod	> 385 dní	3,6 dňa	–
Etyl acetát	6,9 dní	10 rokov	–	–
<i>Terc</i> -butyl acetát	21 dní	–	–	–
Linalol	50 min	3 min	55 min	~1 deň
6-Metylhept-5-én-2-ón	50 min	4 min	1hod	~2 deň
3-Metylbut-2-én-3-ol	2,1 hod	3,8 dňa	1,7 dňa	–
Metyl hydroperoxid ^f	2,1 dňa	–	–	~5 dní
Etyl nitrát	66 dní	–	–	~7 dní
2-Butylnitrát	13 dní	–	–	15-30 dní

^a Pre 12 hodinový deň sa predpokladá že koncentrácia [•]OH radikálov je približne 2,0.10³ mol.dm⁻³, ^b pre 12 hodinovú noc sa predpokladá že koncentrácia NO₃ radikálov je približne 5.10⁵ mol.dm⁻³, ^c pre 24 hodín trvajúci deň sa predpokladá že koncentrácia O₃ je približne 7.10⁸ mol. dm⁻³, ^d na pravé poľudnie, ^e predpoklad „suchých“ a/alebo „mokrých“ podmienok je tiež zohľadnený

s polycyklickými aromatickými zlúčeninami ako sú naftalén, 1 a 2-metyl naftalén a bifenylo. Mechanizmus reakcií OH- aduktov polyaromatických zlúčenín s O₂ a NO₂ nie je známy. Treba však podotknúť, že sa musí líšiť od monocyklických aromátov, pretože reakciami s NO₂ vznikajú nitro-polyaromatické zlúčeniny³⁶. Analogicky ako reagujú [•]OH radikály s aromatickými uhl'ovodíkmi, reagujú NO₃ radikály s monocyklickými uhl'ovodíkmi a polyaromatickými zlúčeninami. V prvom kroku dochádza k odtrhnutiu atómu H z C–H väzby alkylového substituenta a v druhom k reverzibilnej adícii na aromatický kruh za vzniku NO₃- aduktu^{32,33,43}. Takéto adukty podliehajú rýchlemu termickému rozkladu⁴⁴ a teda nemajú podstatný význam v troposferickej chémii.

9.1. Styrény

Styrény a ich metylsubstituované homológy reagujú s [•]OH, NO₃ radikálmi a s O₃³³ (tab. II). Hodnoty rýchlostných konštánt týchto reakcií a tiež produkty, ktoré takto vznikajú poukazujú na fakt, že tu prebieha adícia na >C=C< väzbu a styrény sa chovajú ako fenyl substituované etény.

9.2. Aromatické aldehydy

V tomto prípade sú zatiaľ dostupné kinetické dáta iba pre benzaldehyd (tabuľka II) a 2,4-; 2,5-; a 3,4-dimetylbenzaldehyd^{35,45,50}. Benzaldehyd reaguje s [•]OH radikálmi a NO₃ radikálmi^{32,40} podobne ako alifatické

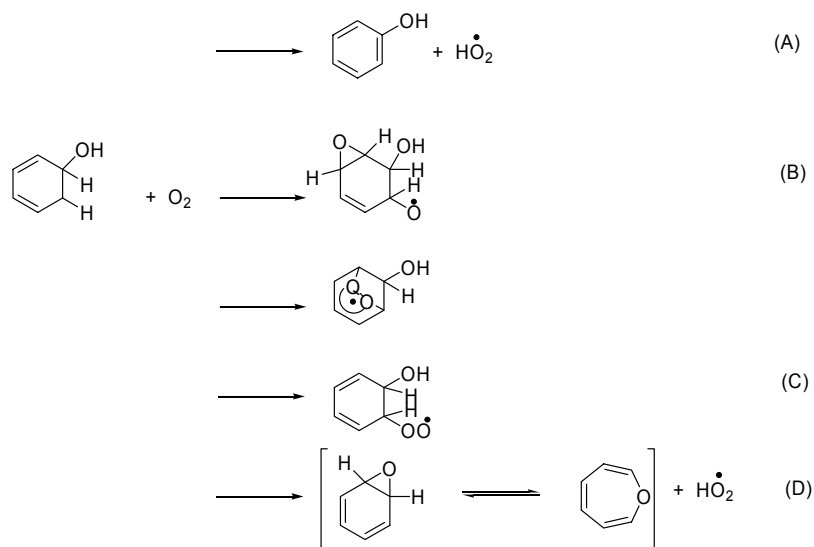
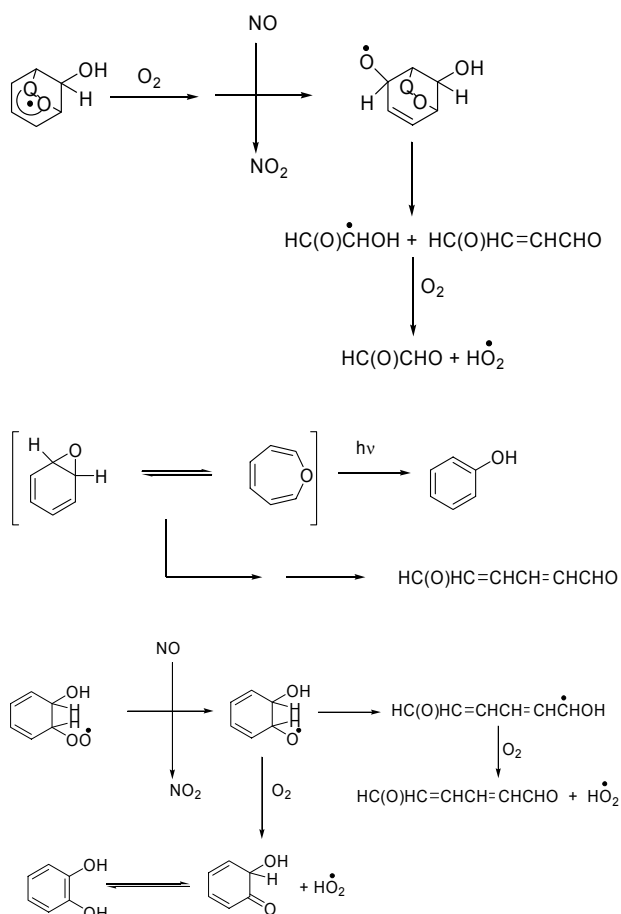
Schéma 7. Reakcie aduktu OH-benzénu s O_2 

Schéma 8. Následné reakcie medziproduktov OH- aduktov fenolového typu

aldehydy, s reakciou výlučne na $-CHO$ skupine. Rýchlostné konštanty reakcie $\cdot OH$ radikálu s 2,4-; 2,5-; a 3,4-dimetylbenzaldehydom sú cca ~ 3 a $\sim 1,5\times$ vyššie oproti benzaldehydu, čo ukazuje, že u substituovaných benzaldehydov je dôležitá aj adícia $\cdot OH$ radikálu na aromatický kruh.

9.3. Fenolové zlúčeniny

Fenoly, krezoly a dimetylfenoly vystupujú v troposfére často ako produkty reakcií $\cdot OH$ radikálu s benzénom, toluénom a xylénom³³. Fenol, krezol, dimetyl-fenol a trimetylfenol reagujú s $\cdot OH$ a NO_3 radikálmi^{33,47,48}, ako aj s O_3 (tabuľka II, cit.⁴⁸). Medzi dominujúce procesy patria práve reakcie s $\cdot OH$ radikálmi a NO_3 radikálmi. Prevládajúcimi reakciami $\cdot OH$ radikálu, je odtrhnutie H z CH substituenta, alebo OH chromoforu a adícia $\cdot OH$ na aromatické jadro³⁵. Za prítomnosti NO_x fenoxyl-radikál (alebo alkylfenoxylradikál) môže reagovať s NO_2 a vznikne 2-nitrofenol alebo alkylsubstituovaný 2-nitrofenol^{32,33}.

Dominantné pre $\cdot OH$ radikály sú adície na aromatické kruhy za tvorby OH- aduktov fenolového typu, ktoré následne reagujú s O_2 a NO_2 (cit.³⁶). Ďalšie štúdie zase poukazujú na fakt, že adukty fenolového a *m*-krezolového typu nereagujú s NO ale reagujú s NO_2 a O_2 (cit.^{36,41}). Pri laboratórnej teplote dosahuje rýchlostná konštantna hodnota približne $(3,6-4,0) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pre reakcie aduktov fenolového typu s NO_x a s O_2 má hodnotu $3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Preto adukty fenolového typu budú v troposfére prednostne reagovať s O_2 . Reakcie NO_3 radikálov s fenolovými zlúčeninami sú rýchle^{32,33} a vedú ku vzniku nitrofenolov a alkylsubstituovaných nitrofenolov.

9.4. Vznik aerosólov z aromatických látok

Mnoho štúdií sa venovalo otázke, akú úlohu zohrávajú pri vzniku aerosólov aromatické uhľovodíky⁴⁹⁻⁵². Zloženie produktov ukazuje, že tieto vznikajú hlavne z medziproduktov, po oxidačnom otvorení aromatického kruhu. Aromatické uhľovodíky sa považujú za dominantné zlúčeniny, ktoré zohrávajú významnú úlohu pri tvorbe sekundárnych organických aerosólov, hlavne v mestských oblastiach⁵¹.

10. Záver

V ostatných rokoch je venované veľké úsilie v chémii troposféry hlavne objasneniu kvalitatívnej i kvantitatívnej stránky prechodne vznikajúcich medziproduktov v systéme VOC – NO_x – O_x – HO_x. Identifikácia prechodných „štruktúr“ značne napomáha odhaľovať mechanizmus tvorby prízemného ozónu. Hoci za posledné roky sa v tomto smere dosiahol značný pokrok, pre komplexné zvládnutie tohto problému zostáva vyriešiť viaceré otázky. K nim predovšetkým patrí:

- Poznanie rýchlostných konštánt a reakčných mechanizmov peroxyradikálov RO₂ s NO, HO₂ radikálmi, ďalšími prítomnými radikálmi a radikálmi NO₃.
- Poznanie reakčných rýchlostí alkoxyradikálov v procese dekompozície, izomerizácie a v reakciách s O₂.
- Detailné mechanizmy chémie VOC, ktoré obsahujú C=C väzby s O₃.
- Mechanizmy a produkty reakcií OH -monocyklických a OH -aduktov polyaromatických zlúčenín s O₂ a NO_x.
- Troposferická chémia VOC, ktoré obsahujú vo svojej štruktúre kyslík.

LITERATÚRA

1. Hewitt C. N., Cao X.-L., Boissard Ch., Duckham S. C.: Atmospheric VOC from natural sources.
2. New Directions: Atmos. Environ. 35, 189 (2001).
3. Winer A. M., Arey J., Atkinson R., Aschman S. M., Long W. D., Morison C. L., Olszyk D. M.: Atmos. Environ. 26A, 2647 (1992).
4. Atkinson R., Aschmann S.M.: Int. J. Chem. Kinet. 26, 929 (1994).
5. Atkinson R.: J. Phys. Chem. Ref. Data 26, 215 (1997a).
6. Logan J. A.: J. Geophys. Res. 90, 10463 (1985).
7. Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F. Jr., Kerr J. A., Rossi M. J., Troe J.: J. Phys. Chem. Ref. Data 26, 1329 (1999).
8. Carter W. P. L., Atkinson R.: J. Atmos. Chem. 8, 165 (1989a).
9. Ray A., Daele V., Vassalli I., Poulet G., Le Bras G.: J. Phys. Chem. 100, 5737 (1996).
10. Canosa-Mas C. E., King M. D., Lopez R., Percival C. J., Wayne R. P., Shalleros D. E., Pyle J. A., Daele V.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92, 2211 (1996).
11. Cantrell C. A., Shetter R. E., Calvert J. G., Eisele F. L., Williams E., Baumann K., Brune W. H., Stevens P. S., Mather J. H.: J. Geophys. Res. 102 (D5), 6369 (1997).
12. Leighton P. A.: *Photochemistry of Air Pollution*. New York 1961.
13. Helleis F., Moortgat G. K., Crowley J. N.: J. Phys. Chem. 100, 17846 (1996).
14. Atkinson R.: J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 1, 1 (1989).
15. Mastral A. M., Callén M.: Environ. Sci. Technol. 34, 3051 (2000).
16. Wallington T. J., Hurley M. D., Ball J. C., Jenkin M. E.: Chem. Phys. Lett. 211, 41 (1993).
17. Fritz B., Handwerk V., Preidel M., Zellner R.: Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 89, 343.
18. Atkinson R., Arey J.: Environ. Health Perspect. 102 (Supp.4), 117 (1994).
19. Semadeni M., Stocker D. W., Kerr J. A.: Int. J. Chem. Kinet. 27, 287 (1995).
20. Tse C. W., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: Int. J. Chem. Kinet. 29, 523 (1997).
21. Pandis S. N., Paulson S. E., Seinfeld J. H., Flagan R. C.: Atmos. Environ. 25A, 997 (1991).
22. Atkinson R.: Int. J. Chem. Kinet. 29, 99 (1997b).
23. Arey J., Corchnoy S. B., Atkinson R.: Atmos. Environ. 25A, 1377 (1991).
24. Palen E. J., Allen D. T., Pandis S. N., Paulson S. E., Seinfeld J. H., Flagan R. C.: Atmos. Environ. 26A, 1239 (1992).
25. Palen E. J., Allen D. T., Pandis S. N., Paulson S. E., Seinfeld J. H., Flagan R. C.: Atmos. Environ. 27A, 1471 (1992).
26. Wang S.-C., Paulson S. E., Grosjean D., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: Atmos. Environ. 26A, 403 (1992).
27. Zhang S. H., Shaw M., Seinfeld J. H., Flagan R. C.: J. Geophys. Res. 97, 20717 (1992).
28. Odum J. R., Hoffmann T., Bowman F., Collins D., Flagan R. C., Seinfeld J. H., Environ. Sci. Technol. 30, 2580 (1996).
29. Hoffmann T., Odum J. R., Bowman F., Collins D., Klockow D., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: J. Atmos. Chem. 26, 189 (1997).
30. H Forstner J. L., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: Atmos. Environ. 31, 1953 (1997).
31. Cantrell C. A., Shetter R. E., Calvert J. G., Eisele F. L., Williams E., Baumann K., Brune W. H., Stevens P. S., Mather J. H.: J. Geophys. Res. 102 (D5), 6369 (1997).
32. Leighton P. A.: *Photochemistry of Air Pollution*. New York 1961.
33. Atkinson R., Aschmann S. M.: Int. J. Chem. Kinet. 26, 929 (1994).

34. Atkinson R.: *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in Environ. Sci. Technol.* 4, pp. 65. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1995.
35. Atkinson R.: *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 1*, 1 (1989).
36. Knispel R., Koch R., Siese M., Zetzsch C.: *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 94, 1375 (1990).
37. Zetzsch C., Koch R.: *Annual Report to the CEC on CYTROXA*. 1994.
38. Atkinson R., Aschmann S. M.: *Int. J. Chem. Kinet.* 26, 929 (1994).
39. Bjergbakke E., Sillesen A., Pagsberg P.: *J. Phys. Chem.* 100, 5729 (1996).
40. Aschmann S. M., Reissell A., Atkinson R., Arey J.: *J. Geophys. Res.* 103, 25553 (1998).
41. Koch R., Knispel R., Siese M., Zetzsch C.: *Proceedings of the sixth European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, European Commission*, pp. 143 (1994).
42. Bartolotti L. J., Edney E. O.: *Chem. Phys. Lett.* 245, 119 (1995).
43. Logan J. A.: *J. Geophys. Res.* 88 (NC15), 785 (1983).
44. Paulson S. E., Orlando J. J.: *Geophys. Res. Lett.* 23 (25), 3727 (1996).
45. Kluepfel T., Arnold T., Perner D., Harder H., Volz-Thomas A.: *Transport and Transformation of pollutants in the Troposphere, Proceedings of EUROTRAC Symposium '96, Garmisch-Partenkirchen*. Computational Mechanics Publications, Southampton, pp. 207-211.
46. Talukdar R. K., Burkholder J. B., Hunter M., Gilles M. K., Roberts J. M., Ravishankara A. R.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (16), 2787 (1997).
47. IPCC, 1995. *Climate Change 1994- Radiative Forcing and Climate Change and an Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios*. Cambridge University Press, Cambridge 1995.
48. Lee D. S., Kohler I., Grobler E., Rohrer F., Sausen R., Garlando-Klenner L., Olivier J. J. G., Dentener F. J.: *Atmos. Environ.* 31 (12), 1735 (1997).
49. Wang S.-C., Paulson S. E., Grosjean D., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: *Atmos. Environ.* 26A, 403 (1992).
50. Odum J. R., Hoffmann T., Bowman F., Collins D., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 2580 (1996).
51. Odum J. R., Jungkamp T. P. W., Griffin R. J., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: *Science* 276, 96 (1997).
52. Forstner H. J. L., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: *Environ. Sci. Technol.* 31, 1345 (1997).

M. Hubinová and G. Čík (*Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava*): **Reactions of Volatile Organic Compounds in Troposphere**

The gas-phase reactions of O₂, HO_x and NO_x and of selected volatile organic compounds, such as alkanes, alkenes, and aromatic hydrocarbons, in the troposphere is discussed. In recent years much progress has been made in elucidating reactions of alkoxy radicals, the mechanisms of gas-phase reactions of O₃ with alkenes, and the mechanisms of formation of products of the ·OH radical-initiated reactions of aromatic hydrocarbons. There are still areas of uncertainty which impact on the ability to model precisely the formation of tropospheric ozone: rate constants and mechanisms of reaction of organic peroxy radicals RO₂· with NO, NO₃·, HO₂· and other RO₂· radicals; organic nitrate formation by reactions of RO₂· with NO; reaction rates of alkoxy radicals in decomposition, isomerization, and reaction with O₂; detailed mechanisms of reactions of O₃ with alkenes; mechanisms and products of reactions of OH-aromatic adducts with O₂ and NO_x.

PŘEHLED REMEDIAČNÍCH TECHNOLOGIÍ METHYLTERC.BUTYLETERU (MTBE)

MILUŠE VOŠAHLÍKOVÁ, JARMILA PAZLAROVÁ A KATEŘINA DEMNEROVÁ

Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav biochemie a mikrobiologie, Technická 5, 166 28, Praha 6

Došlo 21.7.03, přijato 24.11.03.

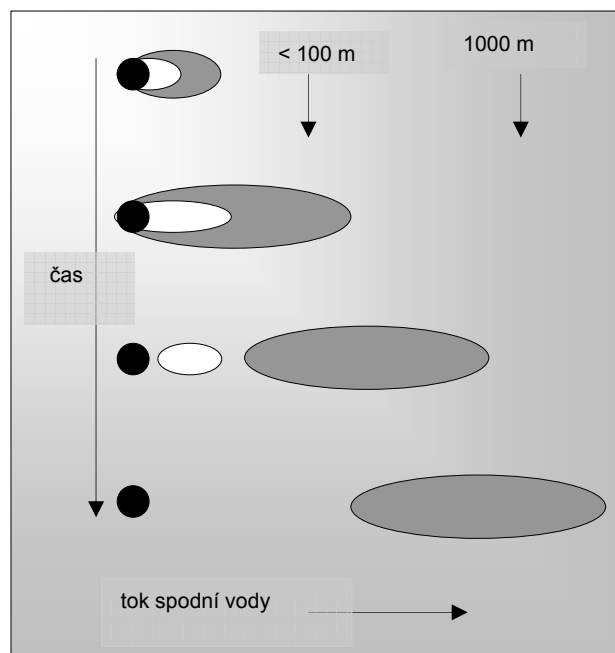
Klíčová slova: methylterc.butylether, biodegradace, remediační technologie

Obsah

1. Úvod
2. Toxicita a efekt na zdraví
3. Souhrn remediačních technologií
 - 3.1. Obvyklé půdní remediace
 - 3.2. Technologie využívající oxidační procesy
 - 3.3. Záchyt na kolony pomocí vzduchu (stripování)
 - 3.4. Adsorpce na vhodný ligand
 - 3.5. Biodegradace
 - 3.5.1. Aerobní degradace
 - 3.5.2. Anaerobní biodegradace
 - 3.5.3. Degradace MTBE v přítomnosti jiné sloučeniny sloužící jako zdroj uhlíku a energie (kometabolismus)
 - 3.6. Zvýšení účinnosti biodegradace *in situ*
4. Závěr: Další perspektivy studia degradace MTBE

1. Úvod

Na počátku 80. let se ve světě začal přidávat do benzínu místo tetraethylolova methylterc.butylether (MTBE). Do poloviny 90. let 20. stol. bylo tetraethylolovo definitivně vyřazeno z oběhu v USA a vyspělých státech Evropy. V České republice je MTBE přidáváno do bezolovnatých benzinů od roku 2000. Využití MTBE jako oxidantu pohonných hmot vedle dalších sloučenin (ethylterc.butylether (ETBE), terc.amylmethylether (TAME) a diisopropylether (DIPE)) se stalo velmi oblíbené pro svou nízkou cenu a výbornou rozpustnost v benzínu. Běžně používaná koncentrace MTBE v bezolovnatých benzínech se pohybuje kolem 10–15 % obj. Vedle zvýšení oktanového čísla benzínu zároveň snižuje emise CO a O₃ (cit.^{1,2}). Ovšem první negativa související s únikem do pracovního či životního prostředí na sebe nedaly dlouho čekat. Už v listopadu 1992 byly nahlášeny na Aljašce první zdravotní problémy související s inhalací MTBE. Tyto potíže se projevovaly bolením hlavy, závratí, podrážděním

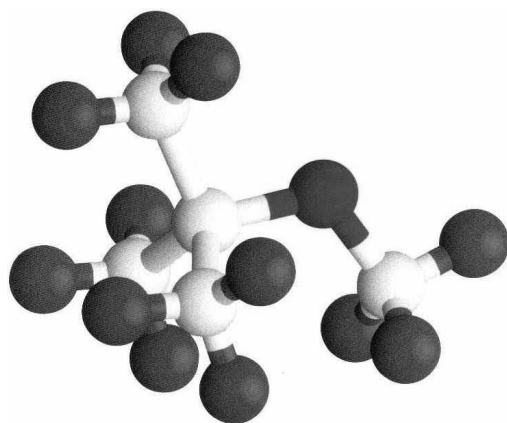


Obr. 1. Rozvrstvení MTBE a BTEX po kontaminaci spodní vody. MTBE je unášen tokem spodní vody, BTEX putují pomaleji a zároveň jsou degradovány přítomnou mikroflórou
● místo kontaminace, ● MTBE, ○ BTEX

sliznic nosu a hrtanu, kašláním, nauseou, atd. (cit.³). Podobné problémy se postupně objevily i v ostatních státech USA. Od té doby se začalo věnovat MTBE více pozornosti.

Velké nebezpečí hrozí po úniku do životního prostředí, ať už se jedná o havárie při transportu nebo vsakování benzínu do půdy v oblasti čerpacích stanic^{4,5}. Obr. 1 porovnává migraci MTBE ve spodní vodě s ostatními složkami benzínu (jako je benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny (BTEX)). Ze schématu je zřejmé, že BTEX migrují od místa kontaminace zřídka dále než 100 m, jelikož jsou rychle degradovány přítomnými mikroorganismy a v delším časovém horizontu zcela mizí. Oproti tomu je MTBE unášeno proudem spodní vody dál, jelikož, jak je popsáno níže, je MTBE díky své etherové vazbě velmi stabilní sloučenina hůře přístupná štěpení⁶.

Z fyzikálně-chemického hlediska se jedná o bezbarvou těkavou hořlavou kapalinu terpenického zápachu, která je dobře rozpustná ve vodě, alkoholu a etheru a dobře mísitelná s benzínem. Sumární vzorec MTBE zní C₅H₁₂O a strukturální vzorec CH₃OC(CH₃)₃ (obr. 2). Relativní molekulová hmotnost (Mr) je 88,15 g.mol⁻¹, hustota (ρ) činí 0,741 g.ml⁻¹, hodnota bodu varu je 55 °C a bodu tuhnutí -28 °C. Rozpustnost ve vodě je vysoká, pohybuje se kolem 50 g.l⁻¹, což je mnohem víc než u ostatních složek



Obr. 2. Molekula MTBE

benzinu, MTBE je 30× víc rozpustný ve vodě než ostatní uhlovodíky. Ve vodě se díky relativně nízké Henryho konstantě (0,022 při 25 °C) stává stabilní oproti těkavějším sloučeninám jako je např. benzen, jehož Henryho konstanta se pohybuje okolo 0,22 při 25 °C (cit.⁷⁻¹⁰). Avšak čistý MTBE je 2,6× těkavější než čistý benzen.

V současné době se uvažuje o náhradě tohoto oxidantu bioethanolem, který patří do skupiny obnovitelných surovin a je šetrný k životnímu prostředí. Bioethanol se již používá jako alternativní oxidant v Brazílii a dalších jihoa-merických státech. Na tomto místě je také zajímavé připomenout, že v Československu 20. a 30. let minulého století byl ethanol povinnou součástí všech pohonných hmot.

2. Toxicita a efekt na lidské zdraví

MTBE může být absorbován organismem několika způsoby. Jedná se o požití kontaminované pitné vody, inhalace (primární kontaminace) a kontakt s pokožkou. Absorpce pokožkou spadá do sekundárního způsobu kontaminace. Tento případ hrozí, pokud se koupeme v zasaženém zdroji vody, nebo automechanikům a obsluze u benzinových pump při potřísnění pokožky. Poté se sleduje doba expozice, po kterou byl organismus vystaven působení MTBE. Ta se rozděluje na akutní (14 dní a méně), střední (15 až 364 dnů) a chronickou (365 dnů a více). Dosud nebyla prokázána akumulace a distribuce MTBE v tkáních testovaných organismů. V současné době je MTBE zařazen mezi potenciální lidské karcinogeny¹.

Koncentrace MTBE působící toxicky na mikroflóru je značně vysoká. Pohybuje se od 7,4 mg.l⁻¹ pro *Salmonella typhimurium* do 4800 mg.l⁻¹ pro *Selenastrum capricornutum* (microalgae)¹¹, pro znehodnocení pitné vody však stačí koncentrace mnohem nižší. Práh vnímatelnosti chuti MTBE pro člověka se pohybuje již od 10 do 100 µg.l⁻¹ a zápachu kolem 50 µg.l⁻¹ (cit.⁶). Předpokládá se však, že tato koncentrace je mnohem nižší, než je množství způsobující chronické či akutní poškození zdraví.

3. Souhrn remediačních technologií MTBE

Jak už bylo řečeno, MTBE může konvertovat z kapalně fáze do vzduchu, vody či půdy. Remediaci MTBE z vody a půdy je náročnější než u ostatních složek benzinu. Záleží na specifických půdních vlastnostech jako je heterogenita půdy či půdního sedimentu, permeabilita, porozita a další. Metodiky odstranění MTBE využívají fyzikálně-chemické vlastnosti této sloučeniny.

Při remediaci MTBE ze zasažené půdy se musí brát v úvahu adsorpční koeficient. Adsorpční nebo také sorpční koeficient je znám též jako distribuční koeficient (*K_d*). *K_d* vyjadřuje schopnost sloučeniny chemicky se vázat na částičky půdy. *K_d* je definována jako poměr:

$$K_d = C_s/C_e$$

C_s = koncentrace naadsorbovaného MTBE na povrchu částiček půdy v mg.kg⁻¹

C_e = koncentrace MTBE rozpuštěného ve vodě v mg.l⁻¹

Čím je konstanta *K_d* vyšší, tím větší množství MTBE je naadsorbováno na částičky půdy¹².

3.1. Obvyklé půdní remediace

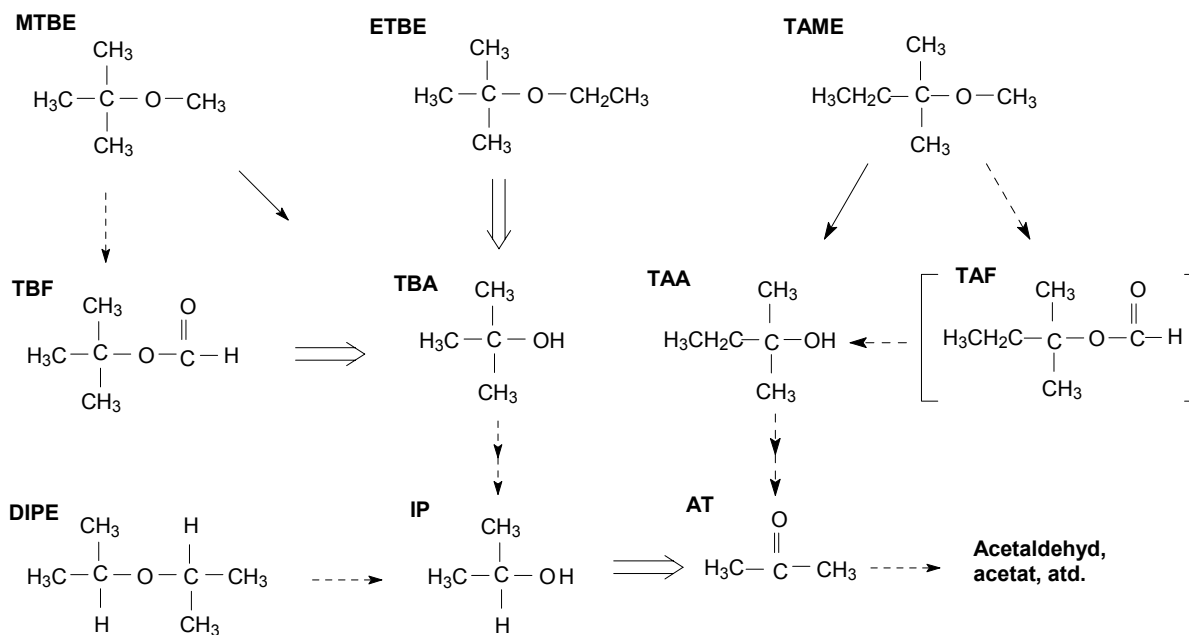
Nejjednodušší metoda odstranění MTBE z půdy je vybagrování předpokládaného kontaminovaného území, následující transport a zpracování např. nízkoteplotní desorpce. Tato technologie je sice finančně náročná, ale umožňuje téměř dokonalou kontrolu nad remediačním procesem¹².

3.2. Technologie využívající oxidační procesy

Oxidační procesy (AOP – advanced oxidation processes) využívají k odstranění MTBE z vody ozon, peroxid vodíku, UV, ultrazvuk, chemické reakce a/ nebo vysokoenergetický elektronový zářič. Tyto technologie jsou úspěšně využívány k čištění pitné vody, dále pak k plošné dezinfekci a v některých případech i k odstranění těkavých organických sloučenin (VOC). Systém pracující s H₂O₂ využívá hydroxylový radikál, který oxiduje MTBE na konečné produkty CO₂ a H₂O. Systémy mohou být také katalyzovány. Tento proces je ekonomicky výhodný pro čištění spodních vod s vysokou koncentrací MTBE^{12,13}.

3.3. Záchyt na kolony pomocí vzduchu (stripování)

Mezi další metody odstranění MTBE z pitné či užitkové vody patří vzdušné stripování. Stripování je metoda již běžně používaná v USA, která využívá obráceného proudu vzduchu vedeného reaktorem s kontaminovanou vodou do vhodného sorbentu, kde je MTBE zachycováno (přenos polutantu z vody na sorbent)^{12,13}.



Obr. 3. Předpokládaná degradační dráha MTBE a tří dalších oxidantů benzínu (ETBE, TAME a DIPE) pomocí mikroorganismu PM1 přes TBA, TAA, isopropanol (IP) na aceton (AC) navržená Churchem a Tratnyekem (2000)

3.4. Adsorpce

Adsorpce na granulovaný aktivovaný uhlík (GAC), syntetické pryskyřice či granulovaný organický polymer je široce používaná metoda pro odstranění syntetických organických sloučenin z vody. Použití jednotlivých adsorbérů závisí na jejich kvalitě a cenové dostupnosti. Pro koncentrace MTBE vyšší než 100 ppm je výhodnější použít aktivovaný uhlík, pro nižší koncentrace je ekonomicky výhodnější použít syntetické pryskyřice. Granulované organické polymery s vyšší adsorpcí MTBE z vody nejsou schopné regenerace a mají relativně nízkou výkonnost^{12,13}.

Nově vznikající technologie ukazují příslib v odstraňování MTBE z pitné vody pomocí membrán, extrakčních technologií a biologických degradací. Vždy závisí na specifických podmínkách, jaký systém bude finančně výhodný a dostatečný k odstranění MTBE z pitné vody¹³.

3.5. Biodegradace

O biodegradaci většiny sloučenin obsažených v benzínu za aerobních i anaerobních podmínek bylo publikováno mnoho studií, ovšem o možnostech odstranění MTBE ze životního prostředí pomocí biodegradace se zatím mnoho neví. MTBE je jako většina alkyletherů velmi stabilní a nereaktivní sloučenina. Dlouho se dokonce předpokládalo, že je rekalcitrantní za aerobních i anaerobních podmínek. Poslední výzkumy však naznačují, že některé mikroorganismy jej mohou degradovat. Existují konsorcia nebo i čisté kultury mikroorganismů, které dokáží

metabolizovat MTBE za anaerobních či aerobních podmínek a využívat jej buď jako přímý zdroj uhlíku nebo jako kosubstrát¹.

3.5.1. Aerobní degradace

Jak ukazuje současný výzkum, biodegradace MTBE za aerobních podmínek zahrnuje v prvním kroku monooxygenasu, která štěpí MTBE na *tert*-butylalkohol (TBA). Pravděpodobně se jedná o enzym cytochrom P450 (cit.¹⁴).

Několik prací již popisuje úspěšnou mineralizaci MTBE v laboratorních podmínkách. Byly izolovány mikroorganismy schopné využívat MTBE z různých zdrojů kontaminované půdy, převážně z odpadních vod rafinérských a chemických podniků⁴. Např. Mo a spol. (1997) izolovali kmeny degradující MTBE z kalu a plodů stromu gingo. Tyto kmeny identifikovali jako *Methylobacterium*, *Rhodococcus* a *Arthrobacter*¹⁵. Hatzinger a spol. (2001) izolovali hydrogen-oxidující bakterii *Hydrogenophaga flava* ENV735, která je schopná pozvolného růstu na MTBE a TBA jako primárním zdroji uhlíku a energie. Nárůst biomasy je možné zvýšit přidávkem kvasničného extraktu¹⁶. Hanson a spol. (1999) taktéž získali čistou kulturu schopnou využívat MTBE jako zdroj uhlíku a energie¹⁷. U tohoto bakteriálního kmene nazvaného PM1 byla potvrzena degradace MTBE a byla navržena degradační cesta společně s dalšími oxidanty benzínu ETBE, TAME a DIPE (Church a Tratnyek, 2000, obr. 3). Mezi další izolované aerobní kmeny, pro které slouží MTBE jako zdroj uhlíku, patří skupina *Leptothrix*. V dalších pracech

pak byla uvedena konsorcia mikroorganismů schopných metabolizovat MTBE za aerobních podmínek^{18–21}.

3.5.2. Anaerobní biodegradace

Většina výzkumných projektů je zaměřena na aerobní degradaci MTBE, jelikož zatím nebyl předložen pozitivní výsledek biodegradace MTBE za anaerobních podmínek. Nicméně některé práce se touto cestou ubírají. Například Finneran a Lovly (2000) zkoumali několik sedimentů potenciálně schopných degradovat MTBE a TBA. Úspěch se dostavil poté, co do testovacích nádob bylo k sedimentu přidáno Fe (III) a huminové kyseliny jako přenašeče elektronů. V tomto prostředí byl radioaktivně značený MTBE [¹⁴C] mineralizován, i když v malém množství, na CO₂ a methan. TBA byl v tomto prostředí degradován rychleji než MTBE (cit.¹).

Kropp a spol. (2000) provedli podobnou studii, ve které použili kalové sedimenty zkontaminované MTBE a dalšími alternativními benzinovými oxidanty jako je methanol, ethanol, isopropanol, ethery TAME, ETBE a DIPE. Kropp našel, že jednoduché alkoholy jsou dobře přístupné pro anaerobní degradaci, zatímco s rostoucím větvením těchto sloučenin vzrůstá i jejich odolnost vůči štěpení. To samé platí i pro MTBE a jeho isomer butylmethylether. Tím vymezil přesné hranice pro anaerobní degradaci MTBE a dalších etherových oxidantů za methanogenních podmínek. Informace o metabolické cestě degradace MTBE za anaerobních podmínek ještě nebyly publikovány¹. Podobný výzkum provedli Bradley a spol. (2001) s mikrokosmem získaným z povrchového sedimentu²².

3.5.3. Degradace MTBE v přítomnosti jiné sloučeniny sloužící jako zdroj uhlíku a energie (kometabolismus)

Některé mikroorganismy (bakterie a plísňe) jsou schopné pomocí kometabolismu degradovat MTBE. Jako primární zdroj uhlíku slouží alkyly, aromatické a cyklické sloučeniny. Jako nejúčinnější substrát se ukázal krátký alkanový řetězec (<C₈)^{4,5}.

Do jisté míry je i zajímavá schopnost růstu některých mikroorganismů (*Mycobacterium vaccae* JOB5) na isoalkanech, jelikož:

- podle Hymanovy hypotézy zvyšují pravděpodobnost utilizace strukturálních analogů²³.
- jednoduše větvené alkyly jsou důležitou složkou benzinových paliv a jsou v něm zastoupeny ve vysokém procentu. Např. isopentan je v něm zastoupen z 10 % obj. Z toho vyplývá, že v samotném benzínu jsou zastoupeny sloučeniny sloužící jako zdroj uhlíku a energie pro mikroorganismy.

Na základě analogických studií je zřejmé, že počáteční krok aerobního kometabolismu MTBE je opět katalyzován oxygenasami, přesněji cytochrom P-450 monooxygenasou. Jednotlivé kroky v tomto procesu však ještě nejsou přesně dokumentovány.

Hernandez-Perez a spol. (2001) izolovali kmen *Gordonia terrae* IFP2001, který je schopen růst na ETBE jako primárním zdroji uhlíku a energie. Oxidanty MTBE

a TAME kometabolizuje v přítomnosti TBA a *terc.* amyloalkoholu (TAA, cit.²⁴). Steffan a spol. (1997) pozorovali úspěšnou degradaci MTBE, ETBE a TAME pomocí propan-oxidující bakterie ENV425 v přítomnosti propanu jako zdroje uhlíku a energie²⁵. Garnier a spol. (1999) a Dupasquier a spol. (2002) izolovali z konsorcia mikroorganismů schopných využívat pentan kmen *Pseudomonas aeruginosa*, který v přítomnosti tohoto substrátu také kometabolizoval MTBE (cit.^{26,27}).

3.6. Zvýšení účinnosti bioremediace *in situ*

Jednotlivé pokusy ukazují, že pokud inokulujeme půdní sediment či spodní vodu kontaminovanou MTBE směsí či čistou kulturou mikroorganismů, u kterých za laboratorních podmínek byla ověřena schopnost degradace MTBE, pak je to velmi účinná metoda zvýšení bioremediace z kontaminovaného prostředí. Z hlediska biologického je též přínosné použití směsi mikroorganismů, jelikož jsou v prostředí podstatně stabilnější a odolnější vůči tlaku vnějšího prostředí. Jejich vhodnou kombinací je také možné dosáhnout i vyšší rychlosti degradačního procesu, protože mikroorganismy se ve své metabolické aktivitě mohou doplňovat¹.

4. Závěr: Další perspektivy studia degradace MTBE

Dosavadní výzkumy přinášející data ohledně biodegradace MTBE zatím ukazují pouze směr, kudy by se mohla remediační technologie ubírat. Jelikož se jedná o problematiku mladou, je potřeba se zaměřit na další parametry, které by se daly využít v průmyslových technologiích při odstranění MTBE z kontaminovaného prostředí. Těchto faktorů je mnoho, za všechny jmenujme vliv různorodého prostředí na degradaci MTBE (např. geochemické faktory a teplota), efekt BTEX sloučenin na degradaci MTBE, studium produktů degradace MTBE a jejich následného vlivu na životní prostředí. Důležité je také pochopení důvodů, proč dochází v některých případech k slabému nárůstu mikroorganismů degradujících MTBE, vytvoření evidence mikroorganismů degradujících za aerobních, anaerobních a kometabolických podmínek, dále zmapovat a zajistit komunikaci mezi laboratořemi pracujícími na tomto výzkumu. Výsledkem by pak byla sumarizace podmínek, za kterých je MTBE degradován a objasnění mechanismu biodegradace MTBE za aerobních, anaerobních a kometabolických podmínek.

LITERATURA

- A workshop on biodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE)-contaminated soils and groundwater, Cincinnati 1–3.2. 2000.* Cincinnati 2000.
- Vainiotalo S., Pekari K., Aitio A.: *Int. Arch. Occup.*

- Environ. Health. 71, 391 (1998).
3. Squillace P. J., Pankow J., Korte N. E., Zogorski J. S.: *Environmental Behavior and Fate of Methyl tert-butyl ether (MTBE)*, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Fact Sheet FS-203-96 (Revised 2-98).
 4. Deeb R. A., Scow M. K., Alvarez-Cohen L.: *Biodegradation 11*, 171 (2000).
 5. Fayolle F., Vandecasteele J. P., Monot F.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56, 339 (2001).
 6. Lethbridge G.: *Petroleum Review* 54, (2000).
 7. Squillace P. J., Zogorski J. S., Wilber W. G., Price C. V.: *A Preliminary Assessment of the Occurrence and Possible Sources of MTBE in Ground Water of the United States, 1993–94*. U.S. Geological Survey Open File Report 95-456, <http://wwwsd.cr.usgs.gov/nawqa/pubs/ofr/ofr95-456/ofr.html>
 8. Kinner N. E.: *Fate, Transport and Remediation of MTBE*, University of New Hampshire Durham, NH 2001.
 9. Shaffer K. L., Uchrin C. G.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 59, 744 (1997).
 10. Day M. J.: *International Issue 17, Contaminated soil sediment and Water*, www.aehsmag.com, 2001.
 11. Werner I., Koger C. S., Deanovic L. A., Hinton D. E.: *Env. Pollut.* 111, 83 (2001).
 12. Jacobs J., Guertin J., Herron Ch., v knize : *MTBE: Effects on Soil and Groundwater Resources*. Lewis publishers 2001.
 13. www.cleanfuels.net/mtbe499b.htm: MTBE: Treatability and remediation, 1999.
 14. Stocking A. J., Deeb R. A., Flores A. E., Stringfellow W., Talley J., Brownell R., Kavanaugh C.: *Biodegradation 11*, 187 (2000).
 15. Mo K., Lora C. O., Wanken A. E., Javanmardian M., Yang X., Kulpa C. F.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 47, 69 (1997).
 16. Hatzinger P. B., McClay K., Vainberg S., Tugusheva M., Condee Ch. W., Steffan R. J.: *Appl. Environ. Microbiol.* 67, 12, 5601 (2001).
 17. Hanson J. R., Ackerman C. E., Scow K. M.: *Appl. Environ. Microbiol.* 11, 4788 (1999).
 18. Salanitro J. P., Diaz L. A., Williams M. P., Wisniewski H. L.: *Appl. Environ. Microbiol.* 50, 7, 2593 (1994).
 19. Bradley P. M., Landmeyer J. E., Chapelle F. H.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 1877 (1999).
 20. Landmeyer J. E., Chapelle F. H., Herlong H. H., Bradley P. M.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 1118 (2001).
 21. Kane S. R., Beller H. R., Legler T. C., Koester C. J., Pinkart H. C., Halden R. U., Happel A. M.: *Appl. Environ. Microbiol.* 67, 12, 5824 (2001).
 22. Bradley P. M., Chapelle F. H., Landmeyer J. E.: *Appl. Environ. Microbiol.* 67, 4, 1975 (2001).
 23. Hyman M., Kwon P., Williamson K., O'Reilly K., v : *Proceedings of the First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 18–21 May 1998, Monterey, CA*. (Wickramanayake G. B., Hinchey R. E., eds). Battelle Press, Columbus, OH, 3, 321 (1998).
 24. Hernandez-Perez G., Fayolle F., Vandecasteele J. P.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 55, 117 (2001).
 25. Steffan R. J., McClay K., Vainberg S., Condee Ch. W., Zhang D.: *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 11, 4216 (1997).
 26. Garnier P. M., Auria R., Augur C., Revah S.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 51, 498 (1999).
 27. Dupasquier D., Revah S., Auria R.: *Environ. Sci. Technol.* 36, 247 (2002).

M. Vošahlíková, J. Pazlarová, and K. Demnerová
(Department of Biochemistry and Microbiology, Institute of Chemical Technology, Prague): **A Survey of Remediation Technologies for Methyl tert-Butyl Ether**

Methyl tert-butyl ether (MTBE) is a synthetic additive to gasoline, which was developed as a substitute for organolead compounds, which cause air pollution by vehicle emissions. The presence of MTBE at a gasoline-contaminated site, however, complicates natural attenuation because MTBE plumes resist to biological degradation and can inhibit biodegradation of other fuel components. Chemical and physical properties of MTBE, its health effects and MTBE remediation technologies are summarized. A substantial part of the review is devoted to biodegradation of MTBE under various environmental conditions.

NOVÉ MOŽNOSTI ODSTRAŇOVÁNÍ POLUTANTŮ ZE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ A VYUŽITÍ MULTIFUNKČNÍHO PERMEABILNÍHO BARIÉROVÉHO SYSTÉMU – MULTIBARIÉRY

IVANA MELENOVÁ a KATEŘINA DEMNEROVÁ

Ústav biochemie a mikrobiologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

Došlo 10.8.01, přepracováno 18.9.03, přijato 24.11.03.

Klíčová slova: odstraňování polutantů, multibariérový systém

Obsah

1. Úvod
2. Důsledky znečištění životního prostředí
 - 2.1. Možnost šíření kontaminace do podzemních vod a životního prostředí
 - 2.2. Sledování výskytu kontaminantů, jejich množství a cesty odbourávání
 - 2.3. Toxický vliv xenobiotik na lidský organismus
3. Způsoby dekontaminace
 - 3.1. Čištění životního prostředí metodami prováděnými *ex situ*
 - 3.1.1. Odstraňování kontaminantů z odpadních vod metodou *ex situ*
 - 3.1.2. Čištění podzemní vody metodou *ex situ*
 - 3.2. Čištění podzemní vody novými metodami aplikovanými *in situ* – aktivní bariérový systém
 - 3.2.1. Použití zeolitů jako bariéry pro sorpci těžkých kovů
 - 3.3. Multifunkční permeabilní bariérový systém (MPB)
 - 3.3.1. Důvod zavádění MPB
 - 3.3.2. Princip technologie MPB
4. Závěr

1. Úvod

Životní prostředí je v současné době díky lidské činnosti znečištěno celou řadou různých cizorodých látek. Znečištění biosféry chemickými škodlivinami dosáhlo v posledním období stavu, který představuje reálné ohrožení všech organismů žijících na Zemi¹. Působení těchto látek na živé organismy a jejich biologickým důsledkům je věnována stále větší pozornost.

Odstraňování polutantů z kontaminovaných míst je možné provádět chemickými nebo fyzikálními procesy, či kombinací obou procesů. To je většinou ekonomicky i časově náročné a dochází přitom k větším zásahům do životního prostředí ve srovnání s možností využití příro-

zenějších biologických způsobů k odstraňování polutantů². Jejich přímá aplikace však v jistých případech není možná, a proto se přistoupilo k budování tzv. bariér, které umožňují dekontaminaci ekosystému na základě fyzikálně-chemické aktivity, jako například chemické reduktivní dechlorinace nebo sorpce, či na základě biologické aktivity mikroorganismů přímo v místě znečištění, tj. *in situ*³. Tím se snižují finanční náklady na předchozí přípravu kontaminovaných vod či půd k jejich následnému zpracování v případě užití jiných metod prováděných *ex situ*.

2. Důsledky znečištění životního prostředí

2.1. Možnost šíření kontaminace do podzemních vod a životního prostředí

Řada dostupných publikací se zabývá problémy kontaminace podzemních vod znečištěných průsakem toxických látek z průmyslových odpadů.

Je prokázáno, že na migraci organických polutantů skrze podloží skládek odpadů se podílejí především procesy jako advekce (přiliv vzduchových mas v horizontálním směru), difuze a retardace. Při sledování distribuce kontaminantů vyloužených do podzemní vody ze skládky bylo zjištěno, že část anorganických solí a kovů obsažených ve výluhu (Fe, Mn, SO₄²⁻, PO₄³⁻) je zadržena ve vrstvě podloží, což vede k ucpání pórovité vrstvy a snížení permeability⁴. Proces difuze je však především závislý na koncentračním spádu mezi kontaminanty ve vodě prosakující ze skládky a v podzemní vodě⁵.

U moderních skládek odpadů se předchází nekontrolovanému znečištění potenciálně nebezpečnými látkami vhodným podložím navrženým především z přírodních materiálů s nízkým filtračním koeficientem. Bohužel nemáme pouze skládky moderní a migraci kontaminantů není zabráněno bezpečnou bariérou proti filtraci výluhu do vodního podloží. Freeze and Cherry⁶ publikovali, že dokonce skládky založené Římany někdy před 2000 lety stále způsobují kontaminaci průsakem látek vylouhovaných do vody.

Navíc je známo, že tři složky ekosystému, vzduch, voda a půda, jsou přísně propojeny a vzhledem k horizontálnímu i vertikálnímu přenosu kontaminantů mají problémy plynoucí z kontaminované půdy a odpadů dopad nejen na společenství žijící na pevné zemi, ale také na druhy žijící ve vodě. Bylo zjištěno, že vodní výluhy kontaminovaných půdních vzorků jsou genotoxické, z čehož vyplývá, že kontaminovaná zemina může ohrozit rovnováhu ve vodním prostředí, kde je zvýšená biodostupnost polutantů, a tak záporný vliv na jednotlivé biotické složky zajišťující přírodní procesy a rovnováhu může být vyšší⁷.

2.2. Sledování výskytu kontaminantů, jejich množství a cesty odbourávání

V životním prostředí jsou zastoupeny ve velkém počtu jak přírodní látky, tak stále přibývající syntetické chemikálie, které, ačkoliv nemusejí být v určité denní dávce akutně toxické, při dlouhodobém působení mohou mít škodlivé účinky. Izolace a identifikace takového počtu organických sloučenin představují velmi složitou záležitost. Mnoho ve vodě rozpustných a těžkých složek, které se nejčastěji vyskytují v místech znečištění, jako je benzen, toluen a xylen, je vysoce toxických, a proto jsou u nich povoleny jen velmi nízké hladiny znečištění vody⁸. Literatura poskytuje velké množství informací o vysokém znečištění benzenem, toluenem, ethylbenzenem, *m*- a *p*-xyleny (BTEX, cit.⁸⁻¹⁰), perchlorethylenem (PCE, cit.¹¹), trichlorethylenem (TCE, cit.^{12,13}), As (cit.^{10,14}), Zn (cit.^{10,15}).

Laboratorní studie se vesměs zabývají zjišťováním koncentrace kontaminantů v půdě, ve spodní vodě a ovzduší před a po testované degradaci xenobiotik, což však k úplnému posouzení jejich reálných negativních důsledků nestačí. Je známo, že některé meziproducty a producty degračních drah xenobiotik jsou toxicitější než výchozí látky a mohou svými vlastnostmi a schopností bioakumulace ohrozit prostředí i člověka stejně, nebo dokonce více, než výchozí látky¹⁶. Z těchto důvodů je nutné k problematice dekontaminace životního prostředí přistupovat odpovědněji, kdy nestačí jen sledovat množství odbourané chemické látky, ale je nutné studovat také degrační dráhy metabolismu, znát producty i intermediáty, k jejichž vzniku dochází během degračních procesů, a dobu jejich přeměny na konečné producty metabolické dráhy. Vedle této analýzy je samozřejmě nutné sledovat i toxicitu metabolitů.

2.3. Toxický vliv xenobiotik na lidský organismus

Účinek xenobiotika na člověka je ovlivněn složitými vztahy mezi jednotlivými orgány organismu. Hlavní faktory, určující výsledný efekt, jsou dávka a doba expozice. Důležitý je i životní styl jedince a jeho dispozice¹⁷.

Prokazatelně karcinogenní účinky mají polyaromatické uhlovodíky (3,4-benzpyren, 1,2-benzanthracen a jejich deriváty obsažené v dehtu a výfukových plynech), které mají přímou souvislost se vznikem průduškového karcinomu¹⁸.

Nejčastěji bývají postižena játra, a to pro jejich výsadní postavení v metabolismu xenobiotik, dále jsou to plíce a ledviny. V důsledku exponenciálního šíření nově syntetizovaných látek se v posledních desetiletích stále objevují nové formy nádorového bujení a zvyšuje se frekvence jejich výskytu¹⁹.

Některé karcinogeny jsou zároveň i silnými teratogeny. Způsob a vliv působení látek na poškození vývoje plodu je značně závislý na stadiu vývoje lidského zárodku. Mezi látky s prokázanou teratogenitou patří například po-

lychlorované bifenyly (zakrnění zárodku, toxemie aj.), sloučeniny olova (potrat, degenerace zárodku), DDT (předčasný porod), sloučeniny rtuti (prenatální mortalita) a další²⁰.

Kromě negativního vlivu xenobiotik na vnitřní orgány je stále tíživějším problémem také nežádoucí účinek těchto látek na imunitní systém, jehož nejrozšířenějším efektem je hypersenzitivita (alergie), často zapříčiněná hapteny²¹.

Dalšími nebezpečnými látkami jsou neurotoxiny, látky negativně působící na nervový systém, které mohou způsobovat deprese, hypertermii, snížení tělesné hmotnosti, srdeční arytmií, změny rychlosti dýchání, poškozenou motoriku a třes, ztrátu paměti a další syndromy²².

Bylo provedeno mnoho odborných studií zaměřených na mutagenitu a toxicitu podzemní vody a xenobiotik organického původu ze sedimentů vodních zdrojů pitné vody²³⁻²⁶. Epidemiologické studie prokázaly souvislost mezi genotoxicitou pitné vody a zvýšeným rizikem rakoviny. Většina těchto studií byla zaměřena na chlorované producty. Výsledky ukazují na potenciální vliv mutagenity pitné vody na lymfom, rakovinu slinivky břišní²⁷, a rakovinu močového měchýře, konečníku, ledvin a žaludku²⁸⁻³¹.

3. Způsoby dekontaminace

Většina výzkumných prací je dnes zaměřena na monitorování a výzkum přibližně 200 z více než 60 000 komerčních chemikálií, z nichž mnoho je zastoupeno v pevných městských odpadech¹.

Evropská ekonomická společnost European Economic Community a americká agentura US Environmental Protection Agency stanovily 129 hlavních polutantů vyskytujících se v životním prostředí^{32,33}.

V posledních letech byla zajištěna schopnost různých mikrobiálních druhů biodegradovat celou řadu těchto látek³⁴⁻³⁸. Ze 129 hlavních polutantů je 41 snadno degradovatelných a dalších 29 lze odbourávat speciálními bakteriálními druhy za stanovených podmínek³⁹. Pokud je účinná, je biodegradace z ekonomického hlediska velmi výhodná metoda pro jejich efektivní odstraňování⁴⁰.

3.1. Čištění životního prostředí metodami prováděnými *ex situ*

Pro dekontaminaci ekosystému se používají chemické, fyzikální či fyzikálně-chemické způsoby odstraňování organických polutantů a těžkých kovů. Ty však na rozdíl od biodegradace většinou nelze aplikovat *in situ* a jejich ekonomická náročnost bývá často vyšší. Při jejich aplikaci také dochází k větším zásahům do životního prostředí⁴¹.

Jedním z velkých problémů na počátku 21. století je pro celou evropskou společnost znečištění spodních vod, které jsou ze 70 procent hlavním zdrojem pitné vody v Evropě⁴². Pro účely konzumace je vyžadována vysoká kvalita přírodní vody a vhodný zdroj. Nicméně, vodní podloží není, i přes přírodní fyzikální a geochemické bariéry, dostatečně chráněno před průsakem povrchové kontaminace.

minace a polutanty se dostanou až k němu⁴³. K znečištění dochází v různých místech či celých oblastech vlivem různých průmyslových technologií, např. zaměřených na elektroniku, automobilovým průmyslem (těžké kovy, rozpouštědla), ke kontaminaci dochází také na zemědělských polích (nitráty, herbicidy, pesticidy) a na skládkách⁴⁴. Je zjištěno, že z mnoha starých skládek často prosakují škodlivé látky do spodních vod. Jejich odstranění spočívá opět v kombinaci fyzikálních, chemických a biologických procesů. Řada těchto technologií, jako např. tzv. „pump & treat“ (nejprve odebrat a poté čistit) je příliš časově náročná a nákladná. Vyčištění některých zdrojů pitné vody by tak vyžadovalo dobu až 150 let^{43,44}.

3.1.1. Odstraňování kontaminantů z odpadních vod metodou *ex situ*

Odpadní vody znečištěné činností průmyslu obsahují často vysoké koncentrace nežádoucích chemických látek. Pokud se v takových průmyslových odpadních vodách vyskytnou také snadněji biologicky odbouratelné substráty, přítomné mikroorganismy metabolizují přednostně tento odpad a toxické sloučeniny proudí dál v nezměněné formě. Mnoho toků odpadních vod znečištěných syntézami organických chemikálií obsahuje bohužel vysoké koncentrace solí (nad 20 % w/v) a vykazuje extrémní pH, což vede k inhibici mikrobiálního růstu⁴⁰.

Extrakční membránový bioreaktor (EMBR) je jednou z možností jak zpracovat organické polutanty v odpadních vodách, které obsahují vysoké koncentrace anorganických látek. Pro zpracování takových odpadních vod byla navržena metoda využívající kombinace kapalinné extrakce a membránového bioreaktoru⁴⁰.

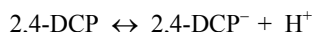
Konkrétní využití EMBR lze uvést na příkladu zpracování odpadních vod obsahující chlorofenol. Ten se používá při chemických syntézách barviv, farmaceutik a látek využívaných v zemědělství. Odpadní vody z těchto syntéz obsahují vysoké koncentrace solí, stejně jako zbytkové množství organických či chlorovaných organických sloučenin. Jako hlavní polutant je uváděn 2,4-dichlorofenol (2,4-DCP) a jeho koncentrace v odpadních vodách vypouštěných do životního prostředí je v USA i v Evropě striktně regulována povolenou hodnotou pro vypouštění maximálně 200 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ denně a 100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ jako čtyřdenní průměr.

Jednotlivé kroky procesu odstraňování chlorofenolů z odpadní vody jsou založeny na skutečnosti, že:

- využívá se ve vodě nerozpustného rozpouštědla, které slouží jako bariéra zamezující vstupu solí a kyselin z odpadní vody do bioreaktoru, kde by měly inhibiční účinek,
- díky své aciditě jsou chlorofenoly snadno extrahovatelné z kyselých odpadních vod, ve které po této extrakci zůstává nízká koncentrace chlorofenolu (<100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$),
- dvě hydrofilní keramické membrány ovlivňují oddělení emulze olej/voda a oddělení biomasy. Každá membrána

na je řízena pro daný účel v opačném směru, tak, že jedna filtrace funguje jako zpětný tok druhé a naopak, což snižuje znečištění membrán.

Tento proces lze použít také pro zpracování jiných odpadních vod obsahujících především organické polutanty, které jsou buď kyselé nebo zásadité. Postup lze zjednodušeně přiblížit popsáním funkce čtyř součástí EMBR. V první, extrakční jednotce, dochází k extrakci kyselých organických polutantů z kyselých odpadních vod (2,4-DCP, 5% (w/w) chlorid sodný (NaCl), pH<1) do ve vodě nerozpustného organického rozpouštědla. Voda již bez vyextrahovaných polutantů (rafinát) je filtrována přes hydrofilní mikrofiltrační membránu, která minimalizuje ztrátu organických látek ve formě kapiček (2,4-DCP, 5% (w/w) NaCl, pH<1). Extrakt je pumpován do druhé, míchací jednotky, kde jsou organické polutanty převáděny do zásadité vodné fáze bez koncentrovaných anorganických solí. Gradient pH mezi vodnou fází v extrakční a míchací jednotce, je velmi důležitý. Například 2,4-DCP je rychle převáděn z organické do vodné fáze po přidání hydroxidu sodného. 2,4-DCP rychle disociuje



v alkalickém prostředí a jeho koncentrace v rafinátu je v níže míchací jednotky (emulze olej ve vodě, bez NaCl, pH kolem 12) mnohem vyšší než v upravované vodě. V rafinátu nyní nejsou přítomny žádné soli. Organické kapičky z rafinátu z míchací jednotky jsou odfiltrovány hydrofilní keramickou membránou a do bioreaktoru jsou vedeny jen organické polutanty. Tato membrána současně slouží k udržení bakterií v bioreaktoru. Organické polutanty slouží bakteriím jako zdroj uhlíku a energie, doplňují se tak, aby byly neustále přítomny ve vhodné koncentraci a za vhodného pH a teploty jsou odbourávány.

3.1.2. Čištění podzemní vody metodou *ex situ*

Byla popsána a aplikována řada metod a technologií na ochranu podzemních vod před jejich znečištěním. Již bylo zmíněno, že tzv. „pump-and-treat“ technologie, spočívající v odčerpání a následné úpravě podzemní vody, není jako způsob dekontaminace prováděný *ex situ* příliš časově výhodný a je i finančně náročnější. Přesto se však ve speciálních případech používá⁴⁵.

Nevýhodou této metody je i fakt, že rozpustnost a ředicí rychlost ve vodě rozpustných částic v místě znečištění je nízká. Proto problémy s kontaminací jsou dlouhodobé a je nevhodné je řešit „pump-and-treat“ technologií. Tradičním způsobem remediací pro povrchově kontaminované půdy je vykopání a následné zpracování nebo likvidace odpadu. Avšak fyzické zpracování takového odpadu a ekonomické podmínky často zabraňují možnosti provedení prací vedoucích k odstranění celého kontaminovaného povrchu. Jsou nezbytně nutné náhradní technologie, ale ne mnoho *in situ* technologií je zatím dostupných⁸.

3.2. Čištění podzemní vody novými metodami aplikovanými *in situ* – aktivní bariérový systém

Odstraňování polutantů ze životního prostředí je komplexní proces a pro praktické aplikace je v řadě případů výhodné využívat kombinaci jak fyzikálních a chemických, tak i biologických procesů. K realizaci takového systému lze využít vybudování bariéry *in situ*⁴⁶, neboli tzv. aktivního bariérového systému (ABS).

Při transformaci polutantů metodou *in situ* s použitím ABS dochází k minimálnímu narušení ekosystému. Lokálně do místa znečištění, řeky, moře či jiného vodního systému, je umístěn aktivní bariérový systém, pomocí něhož se dekontaminuje znečištěné prostředí na principu buď biologické nebo fyzikálně-chemické aktivity takové bariéry.

V případě technologie založené na principu využití biologické aktivity je bariéra tvořena vhodným nosným materiálem, na který se přichytí přirozená mikroflóra prostředí, která spolu s izolovanými degradačními kmeny vytváří biofilm zajišťující degradaci dané perzistentní chemické látky přímo ve vodě.

Příkladem odstranění specifického polutantu v místě znečištění může být odstranění těžkých kovů⁴⁷ či jiné kontaminace z kontaminované vody použitím zeolitů. Dále pak možnost dechlorace PCE na dichlorethylen (DCE) následovaná kompletní redukční dechlorací⁴⁸, která byla nově popsána a úspěšně zavedena. Spočívá v provedení vrtu a zavedení systému pracujícím na principu mikrobiální degradace pomocí mikroorganismu *Dehalococcoides sp.*

Již tedy byly vyvinuty a jsou používány bariéry, které po instalaci do proudu kontaminované vody zachycují, degradují nebo odstraňují rozpustné polutanty, které v proudu podzemní vody procházejí přes bariéru. Možnosti použití jsou obvykle zúženy na odstranění jednotlivé látky, jako je tomu v případě methylterc.butyletheru (MTBE, cit.⁴⁹). Bariérové systémy jsou tedy zatím sestaveny vždy speciálně pro odbourávání jednoho polutantu, a proto jsou nedostačující pro vody znečištěné směsí polutantů^{3,46,49}.

Jako příklad bariéry pracující na principu fyzikálně-chemických vlastností je níže uvedeno využití zeolitů pro sorpci kontaminantů.

3.2.1. Použití zeolitů jako bariéry pro sorpci kontaminantů ve vodě

Aktivní bariérový systém neboli reaktivní geochemická bariéra na bázi přírodních zeolitů může být použita pro jakýkoliv typ kontaminovaného sedimentu. Fyzikální charakteristika zeolitických materiálů, jako je velikost a hustota zrn, umožňuje jejich použití ve vodě. Zeolity sestávají z již sedimentovaných zrn a jako takové jsou odolné vůči erozi při použití pod vodou.

Zeolity jsou krystalizované hydratované aluminosilikáty alkalických prvků a alkálií. V současné době se ko-

merčně využívají čtyři typy přírodních zeolitů⁴⁶. Jsou to klinoptilolit ($(\text{Na}_4, \text{K}_4) (\text{Al}_8 \text{Si}_{40} \text{O}_{96}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, chabazit $(\text{Na}_2, \text{Ca})_6 (\text{Al}_{12} \text{Si}_{24} \text{O}_{72}) \cdot 40 \text{H}_2\text{O}$, mordenit $\text{Na}_8 (\text{Al}_8 \text{Si}_{40} \text{O}_{96}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ a phillipsit $(\text{Na}, \text{K})_{10} (\text{Al}_{10} \text{Si}_{22} \text{O}_{64}) \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$.

Jejich pozoruhodná kationaktivní kapacita umožňuje efektivní odstraňování kationtů těžkých kovů. Tato jejich vlastnost vyplývá z unikátní krystalové struktury zeolitických minerálů, která je tvořena konstrukcí z čtyřstěnnů oxidu křemičitého, kde každý atom kyslíku je sdílen dvěma přilehlými čtyřstěny.

Zeolity inhibují uvolňování kontaminantů ze sedimentů do povrchových vod, aniž by byl narušen kontakt mezi sedimentem a vodou. Přírodní zeolity mají schopnost demobilizace velkého množství kationtových polutantů jejich sorpcí nebo precipitací a jsou schopné demobilizovat nepolární organické (např. chlorované uhlovodíky) a anorganické kontaminanty (např. chromany a arsenany) pokud je povrch zeolitů předem upraven pomocí kationaktivních surfaktantů.

Poněvadž je pro pokrytí rozsáhlých ploch sedimentů potřeba velké množství materiálu, pro technologické využití jsou vhodné již zmíněné zeolity, které splňují následující požadavky:

- nízká cena,
- aktivní retence kontaminantů,
- fyzikální a chemická stabilita,
- dostatečná vodivost kapaliny.

3.3. Multifunkční permeabilní bariérový systém (MPB)

Reaktivní stěny a biobariéry jsou používány pro odstranění specifického polutantu, ale např. skládkové průsaky obsahují směsi polutantů (AOX – adsorbable organic halogens, extrahovatelné organické halogenderiváty), těžké kovy, organická rozpouštědla, jiné organické produkty jako pesticidy aj.), které není možno zpracovat pomocí jednoduché bariéry založené jen na fyzikálně-chemickém nebo na biologickém způsobu odstraňování těchto látek. Tyto směsi polutantů mohou být zpracovávány kombinací obou systémů vedoucích k vytvoření MPB.

3.3.1. Důvody realizace MPB

Je velmi složité zhodnotit riziko spojené s xenobiotiky, poněvadž jednotlivé a kombinované biologické vlivy většiny z nich jsou stále neznámé. Optimální přístup k problému posouzení nebezpečí rozšíření xenobiotik je měření jejich vlivu na biologický organismus (biomarker) jako odpovědi na hladinu mikropolutantů ve vodním prostředí²⁴.

Pro kontaminované podzemní vody se v Americe a Kanadě velmi rozšířilo použití reaktivních bariér⁵⁰⁻⁵² a technologie byla úspěšně aplikována na odstranění různých kontaminantů včetně chlorovaných alifatických uhlovodíků⁵³, remediaci Cr(VI) (cit.⁵⁴) a úpravu kyselých odpadů z těžby rud^{55,56}.

Vzhledem k faktu, že nejen v přírodě USA a Kanady se vyskytuje většinou několik znečišťujících chemických látek pohromadě, je třeba také v Evropě navrhnout a vytvořit takové multifunkční permeabilní bariéry (MPB, MULTIBARIERY), u kterých budou kombinovány různé principy technologie dosavadních bariérových systémů, tj. zpracování směsi polutantů založené na fyzikálně-chemické aktivitě (chemická reduktivní dechlorinace, sorpce) i na biologické aktivitě (biofilm, nosný materiál).

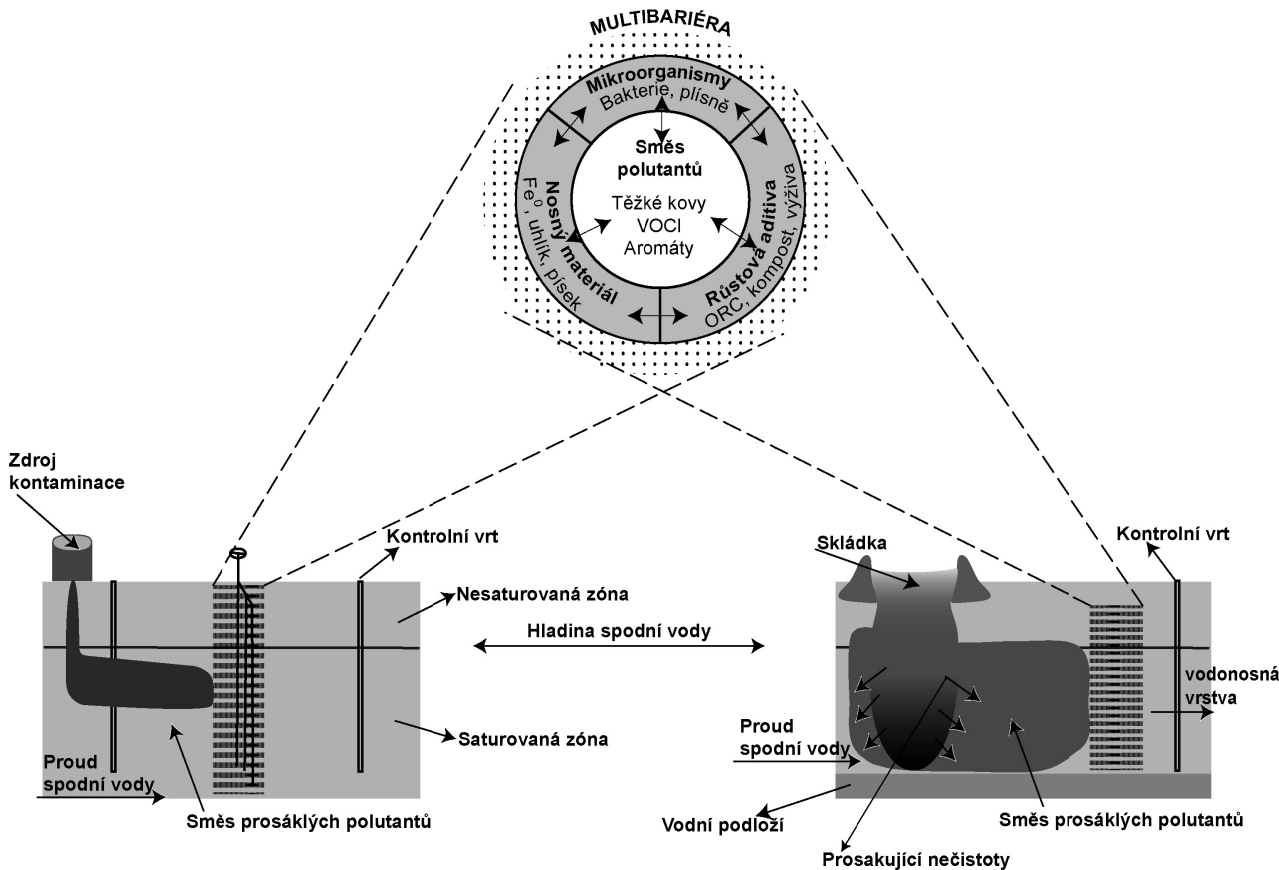
Výhodou tohoto způsobu remediace je jeho nízká cena a šetrnost, vzhledem k tomu, že dojde pouze k malému zásahu do životního prostředí. Remediací spočívá v provedení vertikálního vrtu a výstavbě svislé stěny, tvořené aktivním permeabilním bariérovým systémem, přes který protéká proud spodní vody. Tím je také omezeno další šíření polutantů.

3.3.2. Princip technologie multifunkčních permeabilních bariér

Podpovrchovou permeabilní reaktivní bariéru pro úpravu vody z průsaku z odpadu uhelného dolu popisuje např.

publikace⁵⁰. Technologie spočívá v zavedení vertikální stěny s reaktivním médiem do proudu kontaminované podzemní vody pro odstranění nebo alespoň přeměnu kontaminantů z podzemní vody *in situ*. Reaktivní médium je polopropustné ve směru proudu podzemní vody a jak voda vlivem přirozeného hydraulického spádu protéká přes bariéru, různé fyzikální, chemické a mikrobiologické procesy vedou k odstranění kontaminace. Tyto procesy mohou zahrnovat precipitaci, sorpci, oxidačně-redukční děje, fixaci nebo degradaci.

Na evropském projektu MPB pracuje již několik evropských laboratoří a cílem projektu je navrzení systému tvořeného třemi hlavními částmi. Mikrobiálními kmeny schopnými degradovat vybraná xenobiotika, specifickými nosiči, na kterých jsou mikroorganismy nanášeny, a materiálem působícím chemicky či fyzikálně na polutanty tak, aby byly bakteriím lépe přístupné, či aby materiál reakcí s perzistentní látkou vyvolal její přeměnu na méně toxickou nebo netoxickou látku. Tento systém by měl ve svém konečném složení vytvořit bariéru, jejíž hlavní funkce by spočívala v zabránění dalšímu rozšiřování kontaminace nebezpečnými látkami do okolí. Celý projekt vytvoření



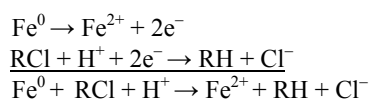
Obr. 1. Technologie multibariéry a její použití při zpracování kontaminace ze skládkového průsaku

multibariérového systému pro úpravu podzemních vod znečištěných směsí polutantů má několik dílčích cílů. Izolovat a charakterizovat mikroorganismy vhodné pro použití v multibariérovém systému a porozumět metabolickým procesům probíhajícím při biodegradaci kontaminantů, včetně identifikace produktů probíhající biodegradace, biosorpcí či bioprecipitací. V rámci charakterizace mikroorganismů musí být prováděno také měření toxicity různých polutantů, a to jak ekotoxicity, tak genotoxicity^{57,58}.

V první řadě budou izolovány indigenní mikroorganismy vyskytující se v kontaminovaném prostředí a bude ověřena jejich schopnost degradovat vybraná xenobiotika. Dále budou jednotlivé kmeny taxonomicky určeny a na základě jejich degradačních vlastností budou vybrány ty, které prokáží nejlepší schopnosti z hlediska růstu i degradace. V další fázi bude sledován metabolismus jednotlivých látek vybranými mikrobiálními kmeny a vznik metabolitů s cílem především určit jejich ekotoxicitu a genotoxicitu ve srovnání s výchozími látkami. Paralelně budou probíhat pokusy pro studium vlastností vybraných mikroorganismů při vazbě na specifické nosiče (zeolity, písek, nevalentní železo), jež by měly spoluvytvářet bariérový systém.

Pro vytvoření MPB se vyžaduje takový koncept, který umožní efektivní navazující interakce a slučitelnost mikrobiálních a fyzikálně-chemických klíčových komponent systému, a sice mikrobiálního konsorcia biofilmu a nosného materiálu. Ten slouží jednak jako nosič biofilmu a také jako reaktivní materiál (viz obr. 1).

Části nosného materiálu může být například železo s nulovou valencí pro indukci redukční dechlorinace VOCl (těžké organické chlorované látky) a AOX. Tím plní funkci reakční bariéry působící chemicky jako redukční systém vedoucí k dechlorinaci, což lze zjednodušeně vyjádřit reakcí :



Tato reakce probíhá za anaerobních podmínek, avšak systém může pracovat také za aerobních podmínek ve svrchních vrstvách bariéry, a proto bude nutné zajistit přísun kyslíku k fungujícímu systému. Toho lze docílit dodáváním tzv. ORC (oxygen release compounds), sloučenin uvolňujících kyslík (např. peroxidy) nebo přímým zavedením stlačeného vzduchu.

Také bakterie, které se používají k testování degradace v laboratořích, pracují většinou za přístupu kyslíku a je tedy třeba vytvořit aerobní podmínky pro jejich činnost při použití biobariéry, která je tvořena další částí nosného materiálu. Takového, který je vhodný pro vytvoření biofilmu schopného degradovat organické sloučeniny BTEX a minerální oleje. Kromě kyslíku je nutno dodávat také substráty, nebo akceptory elektronů infiltrovat do materiálu bariéry pro stimulaci bakteriální aktivity k následné degradaci organického skeletu dechlorovaných polutantů a jiných nechlorovaných látek.

Poslední částí nosného materiálu může být sorpční materiál (např. kompost, uhlík) pro částečné odstranění těžkých kovů, pesticidů a polychlorovaných bifenyly (PCB).

4. Závěr

Více než 90 % organických látek přítomných ve výlužích ze skládek městských pevných odpadů není identifikováno a jejich vliv na lidské zdraví není dosud prozkoumán¹.

V mnoha zemích představuje podzemní voda hlavní zdroj pitné vody, avšak rostoucí znečištění vodního podloží vede k nezbytnosti efektivního řešení problému chemické kontaminace²⁵. Podzemní voda je fundamentální zdroj, který by měl být chráněn jak pro současné, tak budoucí využití. Hraje nejen významnou roli v zabezpečení dostatku pitné vody pro populaci, zemědělství, průmysl, ale závisí na ní i kvalita vody v řekách⁴⁵.

Tento článek pojednává o problému šíření kontaminantů do životního prostředí a o jejich průsaku do spodních vod hlavně ze skládek. Shrnuje jisté možnosti odstranění polutantů z odpadních a podzemních vod a zaměřuje se především na nové metody dekontaminace podzemní vody a jejich výhody. Význam použití MPB spočívá v cenově příliš nenáročném provádění dekontaminace životního prostředí a také ve využití takového způsobu remediace znečištěných oblastí, který nevyžaduje rozsáhlé zásahy do ekosystému.

LITERATURA

1. Lee G. F., Jones R. A.: Long – Term Public Health and Environmental Protection. Notes for Short Course on Landfills and Groundwater Quality, v knize: *Municipal Solid Waste Management*, University Extension, University of California, Davis 1992.
2. Chen W., Brühlmann F., Richins R. D., Mulchandani A.: *Curr. Opin. Biotechnol.* 10, 137 (1999).
3. Zhao H., Nagy K. L., Waples J. S., Vance G. F.: *Environ. Sci. Technol.* 34, 4822 (2000).
4. Radenkova-Yaneva M., Kostakeva E., Toshev D.: *Water Sci. Technol.* 32, 215 (1995).
5. Lo I. M. C.: *Water Sci. Technol.* 33, 145 (1996).
6. Freeze R. A., Cherry, J. A.: *Ground Water* 27, 458 (1979).
7. Békaert C., Rast C., Ferrier V., Bispo A., Jourdain M. J., Vasseur P.: *Organic Geochemistry* 30, 953 (1999).
8. Groundwater Research Centre: *Research Plan 1998–2000*. http://www.isva.dtu.dk//grc/plan_1998–2000.htm
9. Bright M. I., Thornton S. F., Lerner D. N., Tellam J. H.: *Waste Management and Research*, 18, 198 (2000).
10. Haynes D., Johnson J. E.: *Marine Pollution Bull.* 41, 267 (2000).
11. Villarante N. R., Armenante P. M., Quibuyen T. O., Fava F., Kafkewitz D.: *App. Microbiol. Biotechnol.*

- 55, 239 (2001).
12. Yeager C. M., Bottomley P. J., Arp D. J.: *App. Environ. Microbiol.* **67**, 2107 (2001).
 13. Hashimoto A., Iwasaki K., Nakasugi N., Nakajima M., Yagi O.: *Clean Products and Processes* **2**, 167 (2000).
 14. Nikolaidis N. P., Dobbs G. M., Lackovic J. A.: *Water Res.* **37**, 1417 (2003).
 15. Villaescusa I., Casas M., Martinez M., Murat J.C.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **64**, 729 (2000).
 16. do Nascimento Filho I., von Muhlen C., Schlossler P., Caramao E. B.: *Chemosphere* **50**, 657 (2003).
 17. Knejzlik Z., Ruml T.: *Chem. Listy* **93**, 607 (1999).
 18. Gold L. S., Slone T. H., Manley N., Bernstein L.: *Environ. Health Perspect.* **93**, 233 (1991).
 19. Maronpot R.R.: *Chemical Carcinogenesis*, v knize: *Handbook of Toxicologic Pathology*, kap.7. Futura Publishing, San Diego 1991.
 20. Deleranko M. J., Holinger M. A.: *CRC Handbook of Toxicology*, kap. 12. CRC Press, London 1995.
 21. Towfighi J., v knize: *Experimental and Clinical Neurotoxicology*. Williams and Wilkins, Baltimore 1980.
 22. Abou – Donia M.B., v knize: *Neurotoxicology*. CRC Press, Boca Raton 1992.
 23. Haider, T., Sommer, R., Knasmuller, S., Eckl, P., Pribil, W., Cabaj, A., Kundi, M.: *Water Res.* **36**, 25 (2002).
 24. Picer M., Kovač T., Britvić S., Picer N.: *Chemosphere* **44**, 1673 (2001).
 25. Guzzella L., Feretti, D., Monarca, S.: *Water Res.* **36**, 4307 (2002).
 26. Monarca S., Zanardini, A., Feretti, D., Dalmiglio, A., Falistocco, E., Manica, P., Nardi, G.: *Water Res.* **32**, 2689 (1998).
 27. Koivusalo M., Vartiainen T., Hakulinen T., Pukkala E., Jaakkola J. J. K.: *Arch. Environ. Health* **50**, 269 (1995).
 28. Koivusalo M., Jaakkola J. J. K., Vartiainen T.: *Environ. Res.* **64**, 90 (1994).
 29. Koivusalo M., Jaakkola J. J. K., Vartiainen T., Hakulinen T., Karjalainen S., Pukkala E., Tuomisto J.: *Am. J. Public Health* **84**, 1223 (1994).
 30. Koivusalo M., Pukkala E., Vartiainen T., Jaakkola J. J. K., Hakulinen T.: *Cancer Causes Control.* **8**, 192 (1997).
 31. Koivusalo M., Vartiainen T.: *Rev. Environ. Health* **12**, 81 (1997).
 32. National Resources Defence Council, Inc. v. Train, 8 ERC 2120, 2122-29, D.D.C., 1976.
 33. Communication from the commission to the council on dangerous substances which might be included in list I of council directive 76/464/EEC, *European Economic Community*, 1982.
 34. Gibson D. T.: *Microbial Degradation of Organic Compounds*. Marcel Dekker, New York 1984.
 35. Smith M. R.: *Biodegradation I*, 191(1990).
 36. Commandeur L. C. M., Parsons J. R.: *Biodegradation I*, 207 (1990).
 37. Polish E., Kneifel H., Franzke H., Hofmann K.: *Biodegradation* **2**, 193 (1992).
 38. Golovleva L. A., Zaborina O., Pertsova R., Baskunov B., Schurukhin Y., Kuzmin S.: *Biodegradation* **2**, 201 (1992).
 39. Tabak H. H., Quave S. A., Mashni C. I., Barth E. F.: *J. Water Pollut. Control Fed.* **53**, 1503 (1981).
 40. Liu W., Howell J. A., Arnot T. C., Scott J. A.: *J. Membrane Sci.* **181**, 127 (2001).
 41. Sergeev V. I., Shimko T. G., Kuleshova M. L., Maximovich N. G.: *Water Sci. Technol.* **34**, 383 (1996).
 42. Chen W., Brühlmann F., Richins R. D., Mulchandani A.: *Curr. Opin. Biotechnol.* **10**, 137 (1999).
 43. Roux J. C.: *Sci. Total Environ.* **171**, 3 (1995).
 44. Bright M. I., Thornton S. F., Lerner D. N., Tellam J. H.: *Waste Manage. Res.* **18**, 198 (2000).
 45. Memon B. A., Azmeh M. M.: *Environ. Geology* **40**, 1424 (2001).
 46. Jacobs P. H., Förstner U.: *Water Res.* **33**, 2083 (1999).
 47. Sergeev V. I., Shimko T. G., Kuleshova M. L., Maximovich N. G.: *Water Sci. Technol.* **34**, 383 (1996).
 48. Pijls Ch. G. J. M., Marnette E. C. L., Volkering F., van Loon A. D.: *Stimulation of Reductive Dechlorination in Combination with Bioaugmentation*. Consoil 2003, Gent 2003.
 49. Thomson Bruce E., Finrock Deborah J., McHaley Curtis P.: *J. Environ. Sci. Health, Part A* **34** (2), 263 (1999).
 50. Amos P. W., Younger P. L.: *Water Res.* **37**, 108 (2003).
 51. US Environmental Protection Agency, 1995. In situ remediation technology status report: treatment walls. Technology Status Report. EPA542-K-94-004.
 52. Gavaskar A. R., Gupta N., Sass B. M., Janosy R. J., O'Sullivan P.: *Permeable Barriers for Groundwater Remediation: Design Construction and Monitoring*, 1. vyd. Battelle Press, Columbus 1998.
 53. McMahon P. B., Dennehy K. F., Sandstrom M. W.: *Ground Water* **37**, 396 (1999).
 54. Vidic R. D., Pohland F. G.: Technology evaluation report, TE-96-01, 1996.
 55. Blowes D. W., Ptacek C. J., Bain J. G., Waybrant K. R., Robertson W. D.: *Proceedings of Sudbury '95–Mining and the Environment* **3**, 979 (1995).
 56. Benner S. G., Blowes D. W., Ptacek C. J.: *Groundwater Monitoring Remediat* **17**, 99 (1997).
 57. Rölling W. F. M., van Breukelen B. M., Braster M., Goeltom M. T., Groen J., van Verseveld H. M.: *Microbial Ecol.* **40**, 177 (2000).
 58. Schwieger F., Tebbe Ch. C.: *Appl. Environ. Microb.* **64**, 1 (1998).

I. Melenová and K. Demnerová (*Department of Biochemistry and Microbiology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **New Possibilities of Pollutant**

Removal from the Environment and Use of a Multifunctional Permeable Barrier System – Multibarrier

Some *ex situ* methods for removing pollutants from the environment are listed and compared with the methods used for *in situ* treatment. Active and multifunctional barrier systems and advantages of their possible use for reme-

diation of polluted groundwater are described. Permeable, undersurface reactive barriers for remediation of groundwater pollution and contamination employ a vertical wall of reactive media, installed in a contaminated groundwater flow, to remove or treat groundwater contaminants *in situ*. The systems show many advantages, such as lower costs and lower impact on the environment.



**POKROKY V CHROMATOGRAFII
A ELEKTROFORÉZE 2005**



&

CHIRANAL 2005

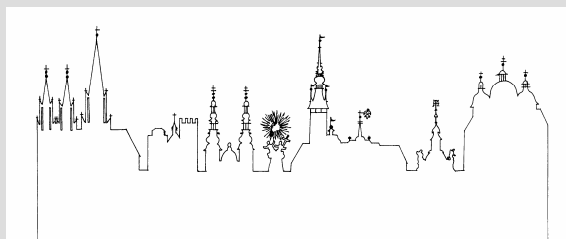
Konference „Pokroky v chromatografii a elektroforéze“ navazuje na pravidelná setkání českých a slovenských chemiků rozvíjejících a využívajících chromatografické a elektroforetické techniky.

TENTO ROČNÍK KONFERENCE S MEZINÁRODNÍ ÚČASTÍ JE VĚNOVÁN 70. NAROZENINÁM PROFESORA ZDEŇKA STRÁNSKÉHO A KONÁ SE POD PATRONACÍ REKTORKY UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUČI A ČESKÉ SPOLEČNOSTI CHEMICKÉ.

JDE O SETKÁNÍ PRACOVNÍKŮ Z VYSOKÝCH ŠKOL, ÚSTAVŮ ZÁKLADNÍHO VÝZKUMU A ODBORNÍKŮ Z PRAXE.

SEKRETARIÁT KONFERENCE:

DR. JURAJ ŠEVČÍK
UNIVERZITA PALACKÉHO
KATEDRA ANALYTICKÉ CHEMIE
TŘÍDA SVOBODY 8
771 46 OLOMOUČ
ČESKÁ REPUBLIKA
INTERNET E-MAIL: SEVCIK@PRFNW.UPOL.CZ
HTTP://CHIRANAL.UPOL.CZ
TEL.: 736 768 133, 585 634 416
FAX: 585 634 433



**OLOMOUČ
7. - 10. ÚNORA 2005**

VEŠKERÉ PODROBNÉ INFORMACE A AKTUALITY JSOU UVEDENY NA [HTTP://CHIRANAL.UPOL.CZ](http://chiranal.upol.cz)

OPATŘENÍ MEZINÁRODNÍCH INSTITUCÍ A ČESKÉ REPUBLIKY K OMEZOVÁNÍ RIZIKA ZNEČIŠŤOVÁNÍ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ RTUŤÍ

MARTA ČERNÁ

*Odbor environmentálních rizik, Ministerstvo životního prostředí České republiky, Vršovická 65, 100 10 Praha 10
marta_cerna@env.cz*

Došlo 18.6.04, přijato 15.7.04.

Klíčová slova: riziko toxických látek, omezování znečištění, legislativa v životním prostředí, rtuť a její sloučeniny

1. Úvod

Mezinárodní environmentální organizace se začaly v posledních dvaceti letech cíleně zabývat otázkou, jak zvrátit nebo alespoň zpomalit dynamiku pozvolna vzrůstajících koncentrací rtuti nebo jejích sloučenin v ovzduší, vodě a půdě. Zamořování rtuťí se týká v podstatě všech kontinentů i když některé části Asie a Afriky jsou na tom nejhůře. Primárním zdrojem uvolňované rtuti je, vedle zdrojů tvořících přirozené pozadí (vulkanická činnost nebo větřící horniny), mobilizace rtuti antropogenním působením, jako je např. spalování fosilních paliv nebo prostá manipulace s kovovou rtuťí či jejími sloučeninami v technologických procesech směřujících k výrobě produktů nebo jejich likvidaci. V průmyslově vyspělých oblastech hraje stále významnější roli remobilizace dříve deponované rtuti v půdě, sedimentech a vodních tocích. Význačné „zásobníky“ rtuti tvoří okolí opuštěných dolů nebo chemických provozů. Z nich se uvolňuje rtuť a její sloučeniny při erozi půdy, záplavách apod.

Na úrovni OSN vyvíjí aktivity UNEP (United Nations Environmental Programme – Program OSN pro životní prostředí) Chemicals. Tato organizace vydala v prosinci 2002 obsáhlou studii „Global Mercury Assessment“, v níž podrobně analyzuje současné zdroje a formy znečišťování i rizika, jež tento kov v lidském organismu znamená. Studie byla připravena pro 22. zasedání Řídící rady UNEP v únoru 2003 a vedla k vydání rozhodnutí Rady č. 22/4 ze 7.2.2003 – „Mercury Programme“, zavazující signatáře k přehodnocení všech průmyslových i ostatních aktivit, jejichž důsledkem emise rtuti a jejích sloučenin vznikají.

V evropském měřítku podnět k intenzivnějšímu sledování znečištění rtuťí, vedle společných závazků v rámci programu UNEP, poskytl diskuse týkající se názorů na využití velkých zásob rtuti, kumulujících se z postupně odstavovaných zařízení výroby chlóru a alkalických hydroxidů technologií elektrolýzy s amalgamovými elektrodami. Evropská komise připravuje dokument „EU Mercury Strategy“, v němž budou navržena opatření zajišťující bezpečné uložení rtuti z elektrolýz i další doporučení, ve-

doucí ke snižování rizika znečišťování složek životního prostředí.

2. Formy znečištění, riziko

Historicky se největší objem rtuti uvolnil do ovzduší v důsledku spalovacích, hutních a chemických procesů, ale v současnosti je monitorován větší nárůst obsahu rtuti ve vodě a v půdě. Mezi jednotlivými složkami životního prostředí rtuť cirkuluje a stává se perzistentním polutantem. V ovzduší se rtuť vyskytuje převážně jako elementární kov nebo ve formě anorganických sloučenin (např. chloridů, sulfidů) nebo je adsorbována na polétavých prachových částicích a do lidského organismu se dostává inhalační cestou.

Všechny formy rtuti v ovzduší mohou být transportovány na velké vzdálenosti (uvádí se 100 až 1000 km od zdroje znečištění) a následně jsou deponovány v půdě nebo ve vodě. Působením mikroorganismů obsažených v půdě nebo bahně pod vodní hladinou se velmi snadno transformuje elementární, i v solích vázaná, rtuť na organokovové sloučeniny s monomethyl-, dimethyl-, ethyl-, fenyl- nebo s obdobným radikálem. Chemicky vázaná rtuť má schopnost bioakumulace. Dostává se z vodných roztoků do potravního řetězce především prostřednictvím ryb a vodních živočichů nebo ptáků či savců tyto živočichy konzumující. Rtuť je i dobrým komplexotvorným prvkem a tato vlastnost se uplatňuje především v biomase přírodních hnojiv, pokud se vyskytovala v potravním řetězci domácích zvířat.

Elementární rtuť i všechny formy jejích sloučenin jsou vysoce toxické, zvláště pro nervový systém živých organismů. Obecně platí, že nejnebezpečnější formou Hg pro lidský organismus jsou rtuťové páry a alkylrtuťové sloučeniny s krátkými řetězci. Nejvýraznější riziko pro člověka tedy představuje methylrtuť, jež může způsobit nevratné změny v mozku, v němž se přednostně kumuluje. Závažné je též poškození kardiovaskulárního systému. Zvláště nebezpečné jsou alkylrtuťnaté sloučeniny pro těhotné ženy, v důsledku možnosti transplacentárního transportu a také pro novorozence a malé děti – prokazatelně zpomalují vývoj jejich nervového systému. Potenciální riziko otravy rtuťí je nejvyšší u části lidské populace, závislé na potravě s převažujícím množstvím mořských nebo obecně vodních živočichů.

V důsledku nových vědeckých poznatků o riziku rtuti (především organortuťových sloučenin), FAO/WHO zpřísnily v červnu 2003 přípustnou hodnotu týdenního příjmu Hg z 3,3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ lidské váhy na 1,6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Mezi obecná doporučení patří omezit konzumaci predátorů rybí potraviny, měnit druhy ryb v jídelníčku, omezit konzumaci ryb dětmi a těhotnými ženami.

3. Popis současného stavu v Evropě

V 90. letech minulého století se snížila v Evropě, na rozdíl od jiných částí světa, koncentrace rtuti v ovzduší, a to hlavně díky legislativnímu tlaku na omezování zdrojů znečišťování. V důsledku časového zpoždění se však rtuť postupně dostává do potravního řetězce z nevyčerpaných depozitů ve vodě a půdě. Statistiky Evropské environmentální agentury (EEA) vykazují zvyšující se obsah rtuti v evropských potravinářských produktech: rybách, zelenině a ovoci. Následně roste průměrný roční příjem rtuti i u obyvatel Evropy.

Legislativa v Evropském společenství

Problematika rtuti zahrnuje v současnosti přibližně 30 regulovaných oblastí, jimž odpovídá zhruba 40 směrnic Evropského společenství (ES) a dále několik nařízení a rozhodnutí ES. Jde o průřezovou legislativu, týkající se emisí do ovzduší a odpadních vod z energetických a průmyslových zdrojů a imisních standardů v ovzduší, povrchových vodách, půdě. Značná část právních předpisů je spojena s uváděním nebezpečných chemických látek na trh a s potenciálními riziky při nakládání s nimi. Je upravena legislativa týkající se nebezpečných odpadů, kontaminace potravin, zavádění nových technologií v rámci integrované prevence a omezování znečištění (IPPC), používání čistírenských kalů v zemědělství, omezování sortimentu výrobků s obsahem rtuti (hračky, kosmetika, laboratorní přístroje a zařízení) atd.

Nové směrnice a nařízení ES vznikaly zhruba od konce sedmdesátých let minulého století spontánně, podle reálné potřeby regulovat účinek nejruznějších polutantů, mezi nimiž je též rtuť a její sloučeniny. Pokud povedou jednání Evropské komise a Evropského parlamentu, související s inovací legislativy týkající se chemických látek k nastartování procesu REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals), pak by mělo být v budoucnu nahrazeno výše zmíněných cca 40 existujících směrnic a nařízení obsahujících omezení pro nakládání se rtutí novou přehlednější legislativou ES. Následně ji bude třeba zohlednit i v národních legislativách členských zemí EU.

Zdroje znečištění a snaha o jejich omezování

Podle údajů EHK/OSN z roku 2003 se v dekadě 1990 až 2000 snížila v Evropě koncentrace rtuti v ovzduší o 60 %. Důsledný monitoring a kontrola dodržování předepsaných limitů koncentrací v posledních letech byla zaměřena především na velká zařízení s výrazným příspěvkem k celkové úrovni znečištění ovzduší (tepelné elektrárny, spalovny, doly, hutě, cementárny). Mezi státy, jež se v nejvyšší míře podílely na emisích rtuti a jejích sloučenin

z velkých zdrojů, jsou uváděny v Evropě: Polsko, Španělsko, SRN, Itálie, Rumunsko.

Vedle nejvíce sledovaných velkých zařízení, v nichž je zdrojem emisí rtuti hlavně uhlí a další fosilní paliva, však existují ve všech evropských zemích doposud méně sledované objekty, mezi něž patří např. krematoria. Příspěvek emisí rtuti z krematorií je rok od roku výraznější. Je to způsobeno postupně se zvyšujícím relativním podílem kremací proti klasickým pohřbům do země a dále vyšším průměrným věkem dožití obyvatel Evropy (více zubního amalgamu, srdečních stimulatorů). Odhadované současné množství rtuti v zubních výplních obyvatel Evropy, které představuje pro příští léta potenciální zdroj znečištění ovzduší z krematorií, je asi 2 tis. t. Nejsou zanedbatelné ani emise rtuti z nově se rozvíjejících komerčních aktivit, jako je spalování druhotných surovin (např. používaných jako zdroj energie v cementárnách).

Největším původcem znečištění rtutí pro evropské řeky byla zařízení na elektrolyzu chloridů alkalických kovů s amalgamovými elektrodami. To se týká většiny velkých chemických továren (včetně českých), vyrábějících chlor a alkalické hydroxidy. Na druhém místě v žebříčku znečišťovatelů odpadních vod jsou zubařské amalgamy a třetí místo, co do objemu znečištění životního prostředí, zauímají výrobci měřicích a řídicích zařízení a výbojových světelných zdrojů – zářivek.

V Evropě v současnosti existuje značný přebytek rtuti z odstavených jednotek amalgamové elektrolyzy, popř. z demerkurizačních stanic provozovaných elektrolyzérů, dále z odlučovačů amalgamů v zubních laboratořích a vyřazených elektrotechnických výrobků. Přebytečná rtuť se vyskytuje v podobě ne vždy bezpečně uložených zásob (odhad 12–15 tis. t). Dalších 10–20 tis. t rtuti se předpokládá, že bude k dispozici s pokračující likvidací zastaralých evropských provozů elektrolyzy chloridů alkalických kovů. Země EU nyní uvažují o tom, co s přebytečnou rtutí učinit. Většina zásob by byla vhodná pro recyklaci, avšak nadměrné zásoby stlačily její cenu na tak nízkou hodnotu, že se mnohdy nevyplácí ji čistit na prodejnou úroveň. Omezuje se těžba rtuti v současnosti v jediném evropském dole ve Španělsku (Minas de Almaden SA).

Z pohledu světové bilance rtuti jsou země EU jednoznačným exportérem velmi levné kovové rtuti. Např. v roce 2000 to bylo cca 1 tis. t rtuti ve prospěch exportu z Evropy. Vyváží se především do zemí třetího světa, v nichž se využívá při těžbě zlata a stříbra v menších dolech. Hlavními příjemci evropské rtuti jsou země východní a jižní Asie a severní Afriky (Čína, Alžír atd.). Evropská vývozci takto bezprostředně přispívají k zamořování životního prostředí v rozvojových zemích.

V rámci kompetencí Evropské komise probíhá diskuze představitelů členských zemí a zainteresovaných průmyslových i environmentálních organizací o dalším postupu, který by vyústil do návrhu společné strategie také v otázce zneškodňování nebo recyklace přebytečných zásob rtuti. Existují dva základní diskutované návrhy: trvalé uskladnění rtuti jako odpadu nebo dočasné uskladnění, než se světové trhy začnou o evropské zásoby ucházet. Při

argumentaci zaznívají požadavky na větší kontrolu soukromých společností, které se rtutí obchodují a na větší popularizaci evropských zásob. Nevyřešena zůstává také otázka předběžných opatření pro redukci emisí z krematorií: jako neetické a z hygienického hlediska neschůdné je odebrání implantátů obsahujících rtuť zemělým před spálením.

Většina řešení, z hlediska ochrany životního prostředí a lidského zdraví přijatelná, bude finančně náročná a proto členské země EU zaujímají velmi obezřetný postoj při rozhodování o podpoře jednotlivých námětů v rámci připravované „Mercury Strategy“. Rozdílný postoj mají přímořské země, které obchodují s rybami. Tato komodita je vzhledem ke znečištění rtutí málo konkurenceschopná na světových trzích. Týká se to hlavně severovýchodních zemí, které budou formulovat společné stanovisko (Nordic Council of Ministers). Především představitelé Švédska zastávají variantu, že přebytečná rtuť v Evropě by se měla trvale ukládat jako nebezpečný odpad, nemělo by se s ní dále manipulovat, např. upravovat pro recyklaci. Jiné problémy má Slovinsko: nedostatek finančních prostředků na likvidaci starých zátěží rtuti v okolí uzavřených dolů.

Všeobecná shoda mezi zeměmi EU není ani v názorech na zpřísnění imisních limitů pro odpadní vody (výrobní podniky, zubaři) nad rámec stávající legislativy ES nebo na významnější finanční podporu výzkumu alternativních technologií pro zubařské výplně či některá měřicí a regulační zařízení. Např. zaznívají názory, že další zpřísnění emisních norem pro vodu nebo legislativy pro nakládání s nebezpečnými odpady by mohlo vést k obcházení zákonů.

4. Situace v České republice

Česká republika přispívá k omezování rizika vyplývajícího s nakládáním se rtutí, řadou postupných kroků v souladu se závazky členské země EU. Kromě toho, že prověřovala české právní normy z pohledu požadavků Evropského společenství, má zavedený monitoring pro kontrolu dodržování limitů přípustných koncentrací rizikových chemických látek v ovzduší, vodě, půdě, potravinách apod.

Existuje dobrovolná dohoda mezi MŽP a Českou stomatologickou komorou o zavádění účinných odlučovačů rtuti. Představitelé výrobců chloru amalgamovou elektrolýzou podepsaly v roce 2002 dobrovolnou dohodu s organizací EUROCHLOR, výrobce sdružující, v níž deklarují, že jsou připraveni respektovat evropskou strategii týkající se nakládání se rtutí.

ČR v posledních letech rtuť (v množství nad 10 t ročně) nedováží, ale využívá specializovanými firmami přepracované vlastní recyklované zdroje.

Transpozice relevantní legislativy ES v České republice

Legislativa České republiky, související s možným znečišťováním životního prostředí rtutí a jejími sloučenina-

mi, se postupně přizpůsobovala evropské legislativě. Zvláště v posledních dvou letech se novelizovala řada českých právních předpisů, tak, aby k datu vstupu ČR do Evropské unie, 1. květnu 2004, byly harmonizovány se stávající legislativou Evropského společenství ve všech výše zmíněných regulovaných oblastech. Nový zákon o chemických látkách a přípravcích reguluje výrobu, používání a uvádění rtuti a jejích sloučenin na trh. Je zakázáno používat tyto látky např. k ochraně dřeva, impregnaci průmyslových textilií nebo pro úpravu vod. Právní normy týkající se rostlinolékařské péče zakazují dovoz a používání sloučenin rtuti jako součást přípravků na ochranu rostlin. Přijetí novely zákona o odpadech, pokrylo oblast elektrických a elektrotechnických zařízení (směrnice 2002/95/EC) a odpadu z automobilových vraků (směrnice 2000/53/EC). Ministerstva životního prostředí, zdravotnictví, průmyslu a obchodu, zemědělství a vnitra dokončily vyhlášky k zákonu č. 356/2003 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích. V posledních dvou letech (2003–2004) Česká republika přijala následující novely zákonů a příslušných prováděcích předpisů souvisejících se znečišťováním životního prostředí rtutí:

V o d a

- zákon č. 20/2004 Sb., kterým se mění zákon č. 254/2001 Sb., o vodách (vodní zákon),
- nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech,
- vyhláška MZ č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví požadavky na pitnou vodu a rozsah a četnost její kontroly.

O v z d u š í

- zákon č. 92/2004 Sb., kterým se mění zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší,
- nařízení vlády č. 60/2004, kterým se mění nařízení vlády č. 350/2002 Sb., kterým se stanoví imisní limity a podmínky a způsob sledování, posuzování a hodnocení a řízení kvality ovzduší.

O d p a d y

- zákon č. 188/2004 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů (185/2001 Sb., 477/2001 Sb., 76/2002 Sb., 275/2002 Sb., 320/2002 Sb.).

O b a l y

- zákon č. 94/2004 Sb., kterým se mění zákon č. 447/2001 Sb., o obalech s účinností od 3. 3. 2004.

Chemické látky, integrovaný registr znečištění (IRZ)

- nařízení vlády č. 368/2003, o integrovaném registru znečištění,
- zákon č. 356/2003 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích, kterým se mění zákon č. 157/1998 Sb.,
- vyhláška MŽP č. 220/2004 Sb., kterou se stanoví náležitosti oznamování nebezpečných chemických látek a vedení jejich evidence,
- vyhláška MŽP č. 221/2004 Sb., kterou se stanoví seznamy nebezpečných chemických látek a nebezpečných chemických přípravků, jejichž uvádění na trh je zakázáno nebo jejich uvádění na trh, do oběhu nebo používání je omezeno,
- vyhláška MŽP č. 223/2004 Sb., kterou se stanoví bližší podmínky hodnocení rizika nebezpečných chemických látek pro životní prostředí,
- vyhláška MPO č. 231/2004 Sb., kterou se stanoví podrobný obsah bezpečnostního listu k nebezpečné chemické látce a chemickému přípravku,
- vyhláška MPO č. 232/2004 Sb., kterou se provádějí některá ustanovení zákona o chemických látkách a chemických přípravcích, týkající se klasifikace, balení a označování nebezpečných chemických látek a chemických přípravků,
- vyhláška MZ č. 428/2004 Sb., o získání odborné způsobilosti k nakládání s nebezpečnými chemickými přípravky klasifikovanými jako vysoce toxické,
- vyhláška MZ č. 443/2004 Sb., kterou se stanoví základní metody pro zkoušení toxicity chemických látek a chemických přípravků.

Ochrana zdraví, kontaminace potravin, ochrana spotřebitele

- zákon č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví ve znění zákona č. 274/2003 Sb.,
- zákon č. 79/2004 Sb., o rostlinolékařské péči a změnách některých souvisejících zákonů,
- zákon č. 317/2004 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech),
- nařízení vlády č. 441/2004 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci,
- vyhláška MZ č. 426/2004 Sb., o registraci chemických látek,
- vyhláška MZ č. 427/2004 Sb., kterou se stanoví bližší podmínky hodnocení rizika nebezpečných chemických látek pro zdraví člověka,
- nařízení vlády č. 19/2003 Sb., kterým se stanoví technické požadavky na hračky,
- nařízení vlády č. 336/2004 Sb., kterým se stanoví technické požadavky na zdravotnické prostředky,

- vyhláška MZ č. 444/2004 Sb., o hygienických požadavcích na kosmetické prostředky, o náležitostech žádosti o neuvedení ingredience na obalu kosmetického prostředku a o požadavcích na vzdělání a praxi fyzické osoby odpovědné za výrobu kosmetického prostředku (vyhláška o kosmetických prostředcích),
- zákon č. 348/2004 Sb., o obecné bezpečnosti výrobků,
- vyhláška MZ č. 305/2004 Sb., kterou se stanoví druhy kontaminujících a toxikologicky významných látek a jejich přípustné množství v potravinách,
- vyhláška MZ č. 306/2004 Sb., kterou se stanoví chemické požadavky na zdravotní nezávadnost jednotlivých druhů potravin a potravinových surovin, podmínky použití látek přídatných, pomocných a potravních doplňků,
- vyhláška MZ č. 329/2004 Sb., o přípravcích a dalších prostředcích na ochranu rostlin.

Opatření k mezinárodním závazkům ČR

Česká republika v roce 2002 ratifikovala Protokol o těžkých kovech k Úmluvě o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států, jímž jsou v současnosti ošetřeny rtuť, kadmium a olovo. Emise rtuti jsou pro účely požadavků na inventarizaci těžkých kovů stanovených Protokolem jednorázově měřeny předepsaným postupem u zdrojů nad 50 MW. Emisní limity při spalování paliv upravuje nařízení vlády č. 352/2002 Sb. Emisní limity pro výrobu chloru, v souladu s požadavkem Protokolu o těžkých kovech, uvádí nařízení vlády č. 353/2002 Sb. Pod toto nařízení vlády spadají také krematoria. Emisní limity pro těžké kovy při spalování odpadu jsou transponovány v nařízení vlády č. 354/2002 Sb.

V oblasti ochrany vod je z hlediska ochrany před znečištěním rtutí pro ČR významný Akční program Labe pro období 1996–2010, který rozpracovává Úmluvu o mezinárodní ochraně Labe (MKOL). Usnesením č. 339/2004 vláda uložila realizaci cílů a opatření formulovaných v Programu na snížení znečištění povrchových vod nebezpečnými látkami, jež zahrnuje i soubor legislativních i nelegislativních opatření k omezení vnosu rtuti do vodního prostředí.

Česká republika podepsala Protokol o registrech úniků a přenosů znečišťujících látek (PRTR) k Aarhuské úmluvě. Důležitým krokem k zavedení systému ohlašování znečišťujících látek v České republice, včetně rtuti a jejich sloučenin, je nařízení vlády č. 368/2003 Sb., o integrovaném registru znečišťování (dále IRZ). Jsou stanoveny ohlašovací prahy pro emise do ovzduší, vody a půdy, včetně prahových hodnot mimo provozovny. Data z IRZ budou také sloužit ke splnění povinnosti České republiky jako členského státu Evropské unie ohlašovat údaje o znečištění do Evropského registru znečištění (European Pollutant Emission Register – EPER) a následně do Evropského registru úniků a přenosů znečišťujících látek (European Pollutants Release and Transfer Register – E-PRTR).

Zdroje znečištění a jejich budoucnost

V České republice se v posledním desetiletí omezil dovoz i výroba chemických prostředků a dalších výrobků s obsahem rtuti. Pesticidy na bázi rtuti se přestaly používat v letech 1992–93, totéž platí o chloridu fenylrtuťnatém (Agronal) jímž se mořilo osivo. Byla ukončena výroba výbojek s obsahem rtuti v podniku Tesla. V roce 2002 se zastavila výroba kypových barviv v Synthesii Pardubice, kde se spotřebovala přibližně 1 t Hg.rok⁻¹ (katalyzátor).

V množství nad 3 kg.rok⁻¹ (podle nařízení vlády č. 61/2003 Sb.) se rtuť v roce 2002 nakládalo 14 průmyslových podniků s celkovým objemem rtuti 360 t (přepočteno na kov). Z tohoto množství však 350 t připadlo na dva podniky s amalgamovou elektrolýzou a zbývajících 10 t na ostatních 12 podniků.

Amalgamová elektrolýza

Jak bylo řečeno, rtuť se ve větším množství v České republice používá pouze při elektrolytické výrobě chloru ve dvou výrobnách, Spolku pro chemickou a hutní výrobu, a.s. v Ústí nad Labem a Spolaně, a.s. Neratovice, které mají po jedné jednotce amalgamové elektrolýzy chloridu draselného, resp. sodného. Technologickou součástí obou jednotek jsou demerkurizační stanice. Spolana přijala dobrovolný závazek Euro Chloru snížit emise rtuti z výroby Cl₂ na úroveň 1 g Hg.t⁻¹ instalované kapacity do roku 2007.

Od začátku roku 2003 jsou dočišťovány veškeré odpadní vody Spolku pro chemickou a hutní výrobu a.s. v městské čistírně odpadních vod s 89 % účinností pro rtuť. V letošním roce byl, nákladem cca 14,7 mil Kč, uveden do trvalého provozu druhý, ionexový stupeň, zachycující rtuťnaté ionty. Účinnost odstraňování Hg bude podle projektu cca 97 % oproti stavu v roce 2002, takže se sníží celkový odnos z areálu Spolku. Z hlediska vodohospodářského se tak obsah rtuti v odpadních vodách z obou výrobních podniků dostal na předepsanou úroveň (viz směrnice EHS 82/176/EEC).

Spolana a.s., vzhledem k legislativnímu tlaku, uvažuje o konverzi amalgamové elektrolýzy na membránový proces, který je k životnímu prostředí mnohem šetrnější. Vzhledem k finanční náročnosti konverze (odhadované náklady 530 EUR na 1 t kapacity chloru) je přechod pro podnik realizovatelný až v horizontu roku 2010 a následných let.

Spolchemie, vedle obdobných finančních problémů, uvádí také další překážku pro okamžitou konverzi amalgamové elektrolýzy: stávající technologie považované za BAT nejsou schopny vyprodukovat výrobky používané dále pro potravinářské účely nebo v oblasti léčiv v kvalitě požadované zákazníky.

Zneškodňování starých zátěží

Problémem v obou závodech je prokázané znečištění

rtuť, která se kumulovala v bezprostředním okolí desítky let od začátku výroby chloru touto technologií. Likvidaci starých zátěží v provozech amalgamové elektrolýzy financuje stát, neboť byly součástí státních podniků. Sanace je hrazena z prostředků Fondu národního majetku České republiky. Ve Spolaně sanaci provede privátní firma s celkovým rozpočtem přibližně 666 mil. Kč. Předmětem sanace je objekt a okolí bývalé amalgamové elektrolýzy, kde byl zastaven provoz před řadou let. Znečištěny jsou stavební konstrukce, podložní zeminy a podzemní vody. Odhad bilance rtuti je 260 t. Projektováno je uzavření lokality podzemní stěnou, demolice objektů a odtěžení do 5 m hloubky podložních zemín. Likvidace odpadů bude provedena při nízkém obsahu rtuti uložením na skládky, s vyššími koncentracemi rtuti pak metodou termické desorpce. Odhadovaná doba sanace včetně monitoringu je do roku 2013.

Ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu je odhadovaný rozpočet přibližně 1 500 mil. Kč. V prostoru bývalé amalgamové elektrolýzy bylo prokázané znečištění rtuť stavebních konstrukcí, podložních zemín a podzemní vody, odhad bilance rtuti je 267–445 t. V projektu je plánována demolice objektů a odtěžení zemín do cca 5 m hloubky a sanace odpadů se rtuť metodou termické desorpce.

Odpady

V České republice se kovová rtuť (např. odloučená z prvního demerkurizačního stupně elektrolýzy) částečně recykluje a znovu uvádí na trh, zbytek se ukládá na zabezpečené skládky. Množství vyprodukovaného odpadu s obsahem rtuti je v současnosti cca 1 tis. t ročně. V novele zákona o odpadech (č. 188/2004 Sb.), je rtuť zohledněna především:

- při nakládání s bateriemi a akumulátory,
- při nakládání s autovraky,
- rtuť a sloučeniny rtuti, které činí odpad nebezpečným.

Dobrovolné závazky

Jak již bylo naznačeno, oba podniky provozující výrobu chloru, Spolana, i Spolek pro chemickou a hutní výrobu, podepsaly dobrovolný závazek evropské asociace EURO CHLOR i smlouvu mezi EURO CHLOR a Minas de Almaden SA, které představují rámec pro budoucí strategii pro snížení negativního dopadu rtuti na životní prostředí:

- nezvyšovat kapacitu produkce v amalgamových elektrolýzách,
- realizovat program pro snižování emisí rtuti a emise monitorovat,
- postupně ukončovat činnost stávajících elektrolýzérů,
- po odstavení neposkytovat elektrolýzéry třetím stranám ke znovupoužití,
- bezpečně zajistit rtuť z odstavených elektrolýzérů.

V roce 2001 byla podepsána Dobrovolná dohoda mezi MŽP a Českou stomatologickou komorou (dále ČSK) o omezování zatížení životního prostředí rtutí ze stomatologických zdravotnických zařízení, která zpracovávají zubní amalgam. K dohodě se v letošním roce připojilo Sdružení oboru vodovodů a kanalizací (SOVAK).

V České republice se jedná o cca 6000 těchto zařízení s více než 8000 pracovišti, přičemž každé pracoviště zpracuje ročně několik kg amalgamu. ČSK vyjádřila připravenost realizovat v postupných krocích do roku 2005 vybavení všech stomatologických pracovišť odlučovači amalgamu s ověřenou minimální účinností 95 % a s náklady v celkové výši 400 mil. Kč. Dohoda obsahuje konkrétní harmonogram postupu. Do konce roku 2003 bylo v souladu s Dobrovolnou dohodou vybaveno rtuťovými odlučovači 49 % stomatologických laboratoří z celkového počtu 6506 v ČR.

5. Plánovaná opatření k omezení rizika rtuti na mezinárodní úrovni

Přes velký rozsah směrnic a nařízení, legislativa Evropského společenství plně nepokrývá všechna stadia koloběhu rtuti životním prostředím. Především nejsou řádně popsány oblasti produkce a zásob, řízení obchodu se surovou rtutí a nedostatečné je zakotvení rtuti v Rotterdamské úmluvě. Zákazy se nevztahují explicitně na zubařské amalgamy, laboratorní použití a sloučeniny rtuti ve farmacii. V rámci IPPC legislativa nepokrývá malé tepelné elektrárny a krematoria. Diskutují se přednosti a zápory zákazu používání amalgamu v zubařské technice. Všeobecně se soudí, že v současnosti veškeré náhradní (bezrtuťové) technologie (zubaři, měřicí zařízení, zdroje energie) by si vyžádaly obrovské množství finančních prostředků na výzkum a investice. Bylo doporučeno, aby EU odhadla jejich potřebnou výši a dále výši nákladů na recyklaci a možnost prodeje vyčištěné rtuti.

Jako o levnějším způsobu zmírnění dopadů znečištění rtutí lze uvažovat o osvětě, zlepšení metodik pro měření imisí ve vodě a pečlivé prověření zásob Hg v evropských zemích a dále povzbuzování členských zemí EU k dobrovolným dohodám.

Očekává se, v rámci přípravy „Mercury Strategy“ a v souladu s 6. environmentálním akčním plánem EU, že Evropská komise rozpracuje další iniciativy v následujících oblastech:

- zdraví a životní prostředí,
- podpora ochrany mořského životního prostředí,
- ochrana půdy,
- čisté ovzduší pro Evropu (CAFE – Clean Air for Europe),
- prevence a recyklace odpadů, udržitelné využívání zdrojů surovin a integrovaná produktová politika.

Časový horizont je přibližně v rozmezí let 2004 až 2010. Pravděpodobně půjde o aktualizaci některých směrnic ES nebo vydání nařízení v souvislosti se přísnějším max. hodnot povolených limitů rtuti ve složkách životního prostředí, v potravinách nebo některých spotřebních výrobcích. Jak bylo řečeno výše, další perspektiva procesu Mercury Strategy bude též ovlivněna rozhodnutím o zavedení procesu REACH.

6. Zdroje informací

- dokument UNEP Chemicals: „Global Mercury Assessment“, Ženeva, prosinec 2002, přístupno na www.chem.unep.ch/mercury/,
- dokument EK: „Consultation Document Development of EU Mercury Strategy Invitation to Comment“, přístupno na europa.eu.int/comm/environment/chemicals/mercury/,
- dokumenty odborných útvarů resortu životního prostředí, přístupno na www.env.cz,
- další užitečné adresy k danému tématu: europa.eu.int/comm/dgs/health, who.int/pcs/jecfa/, www.efsa.eu.int, www.eper.cec.eu.int, www.unece.org/env.

M. Černá (*Ministry of the Environment of the Czech Republic, Department of Environmental Risks, Praha*):
Development of the European Union Mercury Strategy

Description and discussion of the situation in the European Union and the Czech Republic relating to the use, emissions and impact on the environment and human health of mercury and its compounds. Problems with surplus mercury as the consequences of the mercury cell phase-out and old contaminated sites. Voluntary agreements between polluters in the Czech Republic and the responsible environmental organisations. Information on the status of the legislation of the Czech Republic harmonisation with that of the European Community.

Ústav Chemických procesů AV ČR Praha



Rozvojová 135, 165 02 Praha 6 - Suchbátov
Tel: 220 390 111, Fax: 220 920 661, www.icpf.cas.cz

Zaměření výzkumu ÚCHP AV:

Výzkum vícefázových reagujících systémů pro návrh procesů a zařízení v oblastech syntézy a přípravy nových materiálů, energetiky a ochrany životního prostředí

Výzkumné směry:

- Difuzní a separační procesy
- Termodynamika reagujících vícefázových soustav
- Katalýza, reakční a molekulární inženýrství
- Vícefázové reaktory
- Biotechnologie a procesy pro životní prostředí
- Přenosové jevy a chemické procesy v aerosolech
- Spalovací procesy a dioxinová chemie
- Fluidní procesy a vysokoteplotní čištění plynů
- Laserová chemie a procesy pro přípravu nových materiálů
- NMR spektroskopie a analytická kontrola chemických procesů

Obory postgraduálního studia ve spolupráci s fakultami:

VŠCHT Praha (vědecká výchova v akreditovaných oborech)

Fakulta chemické technologie

Organická chemie

Organická technologie

Fakulta chemicko-inženýrská

Fyzikální chemie

Chemické inženýrství

Fakulta technologie ochrany prostředí

Chemie a technologie ochrany životního prostředí

Fakulta potravinářské a biochemické technologie

Biotechnologie

Univerzita Karlova (vědecká výchova podle uzavřené smlouvy)

Přírodovědecká fakulta

Organická chemie

Fyzikální chemie

Anorganická chemie

Analytická chemie

Biochemie

Makromolekulární chemie

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

TRUBIČKA PRO STANOVENÍ OXIDU SIŘIČITÉHO V OVZDUŠÍ

VLADIMÍR PITSCHMANN^a, EMIL HALÁMEK^b
a ZBYNĚK KOBLIHA^b

^a *Oritest spol s r.o., Na Bělidle 21, 150 00 Praha 5,*

^b *Katedra chemického vojska a speciální chemie, Vysoká škola pozemního vojska, 682 03 Vyškov
oritest@vol.cz*

Došlo 2.1.03, přepracováno 23.6.03, přijato 4.11.03.

Klíčová slova: analýza ovzduší, oxid siřičitý, detekční trubička, 2,2'-dinitro-5,5'-disulfandiylidibenzoová kyselina

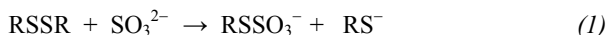
Úvod

Oxid siřičitý, významná průmyslová škodlivina, je důležitým faktorem hygienické kvality prostředí a indikátorem jeho celkového znečištění. Monitorování tohoto plynu v ovzduší je proto věnována zcela mimořádná pozornost. K těmto účelům se používají nejrůznější automatické i poloautomatické analyzátoři, založené na fyzikálních, fyzikálně-chemických nebo chemických principech. Význam mají také jednoduché indikátory pro rychlé a zpravidla orientační stanovení, které jsou založené na barevných reakcích a konstruované jako detekční trubičky, indikační papírky nebo křídly.

Rada technických prostředků na bázi barevných reakcí využívá zejména redukční účinky oxidu siřičitého¹. Detekční trubičky mohou být konstruovány na základě odbarvování indikační vrstvy nasycené jodem a škrobem², nebo naopak na základě vzniku modrého zbarvení vrstvy obsahující KIO₃ a škrob³. Jinou možností je detekční trubička⁴ s obsahem Cr(VI), který se účinkem oxidu siřičitého mění na zelenou sůl Cr(III), nebo detekční trubička s obsahem pentakvano-nitrosylželezitanu (nitroprussidu) zinečnatého, který v prostředí pyridinu poskytuje komplex Zn₂[Fe(CN)₅(NO)(SO₃)] výrazně červeného zbarvení⁵. Další skupinu metod představují reakce založené na kyselých vlastnostech oxidu siřičitého, u nichž se uplatňuje řada acidobazických indikátorů, např. fenolsulfonftalein⁶. Zcela výjimečně se uplatňují i jiné reakční mechanismy, např. reakce oxidu siřičitého s 2,4,6-trinitrobenzoovou kyselinou⁷.

Je známo, že oxid siřičitý ve formě siřičitanů nebo hydrogensiřičitanů reaguje v organismu s přítomnými plazmatickými bílkovinami, které obsahují disulfidovou vazbu. Na tomto principu byla v analytické chemii vyzkoušena řada syntetických činidel, např. Ellmanovo čini-

dlo⁸, 2,2'-dinitro-5,5'-disulfandiylidibenzoová kyselina, které reaguje podle schématu (1) za vzniku barevného S-(3-karboxy-4-nitrofenyl)-thiosulfátu.



Uvedená reakce byla využita pro stanovení siřičitanů ve vodě⁹ i pro zjišťování oxidu siřičitého v ovzduší detekční trubičkou, která obsahuje silikagel nasycený Ellmanovým činidlem, octanem amonným a triethylenglykolmonomethyletherem¹⁰. Nevýhodou této indikační náplně je nižší propustnost analyzovaného plynu, nízká odolnost vůči kyselým plynům a parám, a tím omezené možnosti kvantitativního stanovení. V tomto článku je popsána detekční trubička pro měření koncentrace oxidu siřičitého v ovzduší, založená na použití indikační náplně s obsahem chromogenního Ellmanova činidla, která je vhodná pro kvantitativní měření koncentrace oxidu siřičitého ve vzduchu.

Experimentální část

Chemikálie a zařízení

Pro přípravu indikační náplně byly použity tyto chemikálie: 2,2'-dinitro-5,5'-disulfandiylidibenzoová kyselina, dimethylsulfoxid bezvodý, octan amonný, glycerol (vše Sigma-Aldrich, čistota p.a.). Jako nosič byl použit silikagel (Grace, Německo) zrnění 0,5–0,6 mm, čištěný varem s kyselinou chlorovodíkovou a aktivovaný při 130 °C.

Skleněné obalové trubice, těsnící prvky a rozvodná tělíska laskavě poskytla společnost MSA-Auer Berlin. Potřebný počet trubiček k testování vyrobila společnost Tejas Jablonec. Testování proběhlo ve zkušební komoře o objemu 712 dm³ na Katedře chemického vojska a speciální chemie Vysoké vojenské školy ve Vyškově. Testovaný plyn byl čerpán ručním nasávacím zařízením Universal typ 86 (Kavalier Votice) o zdvihovém objemu 100±5 cm³. K analytické kontrole koncentrace plynu v komoře byla použita olejová vývěva Lavat (Fisher Scientific) a spektrofotometr Helios-α (Unicam).

Pracovní postupy

Příprava indikační náplně

100 g vyčištěného a aktivovaného silikagelu bylo impregnováno 30 ml roztoku, který obsahoval 0,1 % 2,2'-dinitro-5,5'-disulfandiylidibenzoové kyseliny, 0,5 % octanu amonného a 5 % glycerolu v dimethylsulfoxidu.

Získanou bezbarvou indikační náplň je výhodné okamžitě plnit do trubiček nebo případně uchovávat v hermeticky uzavřených prachovnicích z hnědého skla.

Příprava detekční trubičky

Detekční trubičku pro kontrolu oxidu siřičitého tvoří skleněná obalová trubice o vnitřním průměru 6 mm, která je naplněna indikační hmotou ve vrstvě dlouhé 60 mm. Vrstva je proti pohybu utěsněna perforovanými porcelánovými tělísky a kovovou sítí. Na obou koncích je trubička uzavřena zatavením na celkovou délku 125 mm.

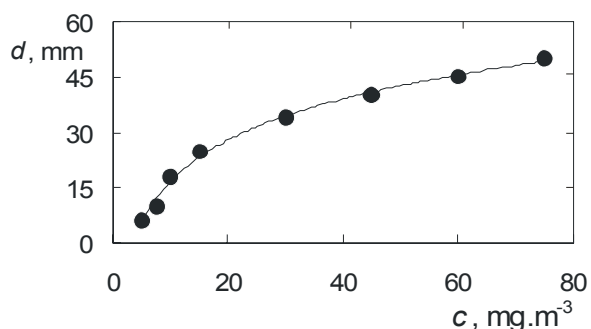
Zkoušení detekčních trubiček

Testování funkčnosti detekčních trubiček a jejich kalibrace byly prováděny ve zkušební plynové komoře, ve které byly připraveny různé koncentrace oxidu siřičitého působením kyseliny sírové na Na_2SO_3 . Při těchto zkouškách byl kontaminovaný vzduch odebírán ručním čerpadlem a vzniklé zbarvení bylo vyhodnocováno vizuálně. Skutečná koncentrace oxidu siřičitého ve zkušební plynové komoře byla stanovena spektrofotometricky pararasanilinovou metodou¹¹ s tím, že vzorek plynu byl pohlčován v promývače s obsahem $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ NaOH a zpracován chromogenním činidlem, které na 100 ml vodného roztoku obsahovalo 0,05 g fuchsinu, 0,2 ml 40% formaldehydu, 12 ml konc. HCl a 20 ml methanolu.

Výsledky a diskuse

Reakce oxidu siřičitého s 2,2'-dinitro-5,5'-disulfandiylidibenzoovou kyselinou je závislá především na pH reakčního prostředí a v případě detekčních trubiček také na dostatečné průchodnosti plynu indikačním materiálem a jeho kvantitativním zachytu, aby bylo možné lineární kolorimetrické vyhodnocování. Optimální prostředí bylo dosaženo použitím octanu amonného, jenž se navíc spolu s glycerolem podílí i na sorpci oxidu siřičitého. Glycerol a octan amonný kromě toho zajišťují prostředí vhodné pro průběh reakce a stabilitu vzniklého zbarvení, které je za normálních podmínek žluté, $\lambda_{\text{max}} = 412 \text{ nm}$. Přítomnost dimethylsulfoxidu jako rozpouštědla způsobuje prohloubení barevného odstínu na oranžový až červený ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$), a tím výrazně zlepšuje analytický efekt. Dimethylsulfoxid rovněž zajišťuje optimální průnik plynu indikační vrstvou.

Rychlost reakce je vysoká, zbarvení vzniká prakticky okamžitě po styku náplně detekční trubičky se zkušebním plynem. Čelo barevné zóny je jasně ohraničené. Jak ukazuje obr. 1, mezi koncentrací oxidu siřičitého c a délkou barevné zóny d existuje logaritmická závislost, kterou lze popsat rovnicí $d = 16,044 \cdot \ln c - 20,144$ s koeficientem determinace $R^2 = 0,994$. S narůstající koncentrací se také mění zbarvení od žluté do sytě oranžové. Nejvyšší dokazatelná koncentrace oxidu siřičitého detekční trubičkou při odběru 1000 cm^3 vzduchu (10 zdvihů ručním čerpadlem) je 1 mg.m^{-3} , kdy vzniká červený prstenec o tloušťce 1 až 2 mm. Detekční trubička je vhodná zejména k orientační kontrole přítomnosti oxidu siřičitého v ovzduší a k použití v situacích spojených s havarijním únikem plynu. Vyšší citlivosti a rozlišovací schopnosti, které jsou požadovány



Obr. 1. Závislost délky d barevné zóny detekční trubičky na koncentraci c oxidu siřičitého. Objem analyzovaného vzduchu 1000 cm^3

pro hygienická měření, lze dosáhnout tím, že se jako nosič použije směs drceného skla a silikagelu (90:10) impregnovaná 5 až 8 ml impregnačního roztoku popsaného v experimentální části. Relativní chyba měření za normálních laboratorních podmínek nepřesahuje 30 %.

Stanovení oxidu siřičitého detekční trubičkou ruší přítomnost alkanthiolů a sirovodíku. Působením těchto redukčních látek vznikají oranžové barevné zóny nebo se indikační vrstva vybarvuje po celé délce. Sirovodík lze eliminovat např. tak, že před indikační vrstvou předřadíme ochrannou vrstvu, která obsahuje silikagel impregnovaný roztokem chloridu nebo síranu měďnatého. Tato ochranná náplň musí být pečlivě vysušena a zbavena vody, která by jinak zachytávala i pronikající oxid siřičitý. Trubička je relativně odolná vůči vlivu kyselých látek, například chlorovodíku, koncentrace nad 100 ppm však mohou způsobit oslabení vzniklého zbarvení, případně mohou jeho vzniku zcela zabránit. Méně odolná vůči rušivým vlivům je pak trubička s náplní tvořenou směsí drceného skla a silikagelu. Tento nedostatek lze zmírnit předřazením ochranné vrstvy s měďnatou nebo olovnatou solí.

Funkčnost detekčních trubiček pro kontrolu oxidu siřičitého byla ověřována v pravidelných časových intervalech. Při skladování za teplot do $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a bez přístupu přímého slunečního světla si detekční trubičky uchovávají svoje vlastnosti po dobu nejméně 3 let.

LITERATURA

1. Luis P., Carduci C. N.: *Microchim. Acta* 5, 839 (1974).
2. Klassovskaja N. A.: SU 1 113 359 (G01N31/22).
3. Putilov V. G.: SU 1 328 755 (G01N31/22).
4. Laila A. A. R., Isaacs N. S.: *Microchem. J.* 33, 25 (1986).
5. Fog A. A., Mozer W., Chalmers R. A.: *Anal. Chim. Acta* 36, 248 (1966).
6. Cassinelli M. E., Hull S. D., Cuendet P. A.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 46, 599 (1985).
7. Pitschmann V., Halámek E.: *Vodní Hospod. Ochr. Ovzduší* 43, 32 (1993).

8. Ellman G. L.: Arch. Biochem. Biophys. 82, 70 (1959).
9. Humprey R. E., Ward M. H., Hinze W.: Anal. Chem. 42, 698 (1970).
10. Pitschmann V.: Ochr. Ovzduší 8, 24 (1996).
11. Mroczkowski W., Cyganski A.: Chem. Anal. (Warsaw) 32, 471 (1987).

V. Pitschmann^a, E. Halámek^b, and Z. Koblíha^b
 (^a*Oritest Ltd., Prague*, ^b*Department of Chemistry, Military College of Ground Forces, Vyškov*): **A Detection Tube for the Determination of Sulfur Dioxide in Air**

A method of the determination of sulfur dioxide in air with a detection tube is described. The tube contains a chromogenic reagent, 2,2'-dinitro-5,5'-disulfanediyl-dibenzoic acid, dimethyl sulfoxide, ammonium acetate and glycerol. The method is sensitive (detection limit 1 mg.m⁻³) and enables colorimetric determination based on the length of the coloured indication zone.

**Česká společnost chemická, odborná skupina Analytické toxikologie
a Státní zdravotní ústav Praha**

pořádají

Seminář „Alternativní metody testování toxicity chemikálií“

27. – 28. dubna 2005

v prostorách společnosti EKOMONITOR spol. s r.o. v Chrudimi – Pišt'ovy

Seminář bude zaměřen:

- na testy na úrovni *in silico* (odhady výpočtem na počítači), případně *in vitro*,
- na praktickou aplikaci, zejména modelů analýzy, a to pro získávání vhodných podkladů pro registraci chemických látek a chemických prostředků podle platných zákonů a vyhlášek v rámci programu REACH.

Seminář bude uveden přednáškami o kritériích a požadavcích uvedených programů chemické bezpečnosti a navazovat bude výklad a ukázky již komerčně dostupných počítačových programů pro využití v toxikologické praxi a na testovacích pracovištích.

Budou vyloženy principy validace metod QSAR a expertních počítačových systémů (ze současného jednání QECD a ECVAM JRC EC) a podán současný přehled komerčně dostupného softwaru.

Výše poplatku je 2200,-Kč + 19 % DPH, ubytování bude zajištěno v hotelu Bohemia v centru Chrudimi (asi 5 min od vlakového i autobusového nádraží) v dvoulůžkových pokojích v ceně 800,-Kč/noc.

Bližší technické informace a žádosti o informaci přímo na adrese: Vodní zdroje EKOMONITOR spol. s r.o., Pišt'ovy 820, 53701 Chrudim, fax 469 682 310, e-mail: halouskova@ekomonitor.cz nebo u odborného garanta doc. RNDr. Miloň Tichého, DrSc., Státní zdravotní ústav, Šrobárova 48, 10042 Praha 10, fax 267 311 236, e-mail: mti-chy@szu.cz .

Přihlášky lze posílat na tištěném formuláři, přiloženém k 1. informaci nebo elektronicky. Formulář najdete pod www.ekomonitor.cz, složka semináře – kalendář.

*Miloň Tichý
Státní zdravotní ústav, Praha*

STANOVENIE ANTIMÓNU V PÔDACH METÓDOU ELEKTROTERMICKEJ ATÓMOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRIE

INGRID HAGAROVÁ a MÁRIA ŽEMBERYOVÁ

Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra analytickej chémie, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
hagarova@fns.uniba.sk

Došlo 18.12.03, prijaté 20.4.04.

Kľúčové slová: antimón, pôda, elektrotermická atómová absorpčná spektrometria

Úvod

Antimón je toxický prvok, vyskytujúci sa väčšinou spolu so sírou a arzénom. Jeho koncentrácia v zemskej kôre sa odhaduje na 0,2–0,3 mg.kg⁻¹ (cit.¹).

Môže sa vyskytovať vo forme anorganických aj organických zlúčenín. V anorganických zlúčeninách sú prevládajúce oxidačné stupne +III a +V. V organických zlúčeninách to môžu byť predovšetkým metylované a fenylované formy².

Do životného prostredia sa dostáva jednak z prírodných zdrojov (vulkanická činnosť, zvetrávanie hornín), ale najmä z priemyselných činností (spaľovanie fosílnych palív, ťažba uhlia a nerastných surovín, výroba olova, medi). Koncentrácie antimónu zistené v okolí baní a závodov taviacich olovenú a medenú rudu sú niekoľkonásobne vyššie ako na územiach, kde nedošlo k výraznému zásahu ľudskej činnosti do životného prostredia¹.

Pre stanovenie antimónu možno použiť rôzne analytické metódy, z ktorých k najpoužívanejším patria techniky atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS), technika generovania hydridov (HGAAS) a technika elektrotermickej atomizácie (ETAAS). Je to predovšetkým kvôli ich analytickej špecifite, citlivosti, presnosti a rýchlosti. V uvedenej práci bola pre stanovenie antimónu použitá práve ETAAS.

Elektrotermická atomizácia sa najčastejšie uskutočňuje v grafitovej kyvete. K stratám antimónu z grafitovej kyvety môže dôjsť pri relatívne nízkej teplote, ak je antimón prítomný vo forme chloridov. Frech a spol.³ dokázali teoretickými výpočtami, že Sb za neprítomnosti chloridov môže byť stabilný do 900 °C. Pri použití HNO₃ ako chemického modifikátora je Sb stabilný do uvedenej teploty⁴. Niektoré ďalšie chemické modifikátory (Pt, Pd a Ir (cit.⁵), Ni (cit.^{6,7}) a Cu (cit.⁷)) stabilizujú Sb do teploty o niekoľko stoviek stupňov vyššej ako HNO₃. Voth-Beach

a Shrader⁸ použili Pd spolu s redukčnými činidlami (kyselinou askorbovou, hydroxylamóniumchloridom, citrátom amónnym a zmesou 5% H₂ v argóne). Zmes dusičnanu paládnateho a horečnatého patrí k všeobecne používaným chemickým modifikátorom pre mnohé prvky vrátane antimónu^{9–13}. Maximálna publikovaná teplota termického rozkladu pre Sb za použitia tohoto modifikátora je 1300 °C. Glukóza ako chemický modifikátor stabilizuje Sb tiež do 1300 °C (cit.¹⁴).

Pre rozklad pôd bolo navrhnutých mnoho rozkladných postupov, vo väčšine prípadov s použitím rôznych zmesí kyselín. Ako príklad možno uviesť prácu de la Calle-Guntinasa a spol.¹⁵, ktorí pre rozklad pôd a sedimentov použili tieto zmesi kyselín: HNO₃-H₂SO₄-HClO₄, HF-HNO₃-H₂SO₄-HClO₄ a studenú lúčavku kráľovskú.

V uvedenej práci je opísaný postup pre rozklad a stanovenie antimónu v štandardných referenčných materiáloch pôd technikou ETAAS s deutériovým korektorom pozadia s použitím pyrolytických grafitových kyviet a Pd(NO₃)₂ ako modifikátorom matrice.

Experimentálna časť

Použitie prístroje a zariadenia

Na stanovenie antimónu bol použitý atómový absorpčný spektrometer firmy Perkin-Elmer 1100B (USA) s elektrotermickým atomizátorom HGA-700 v spojení s automatickým podávačom vzoriek AS-70 tej istej firmy. Pre korekciu pozadia bol použitý deutériový korektor pozadia. Ako ochranný plyn bol použitý argón. Merania boli robené na pyrolytických grafitových kyvetách firmy Ringsdorferwerke (SRN). Grafitové kyvety boli pred stanovením kondicionované. Dávkovaný objem vzoriek bol 20 µl, dávkovaný objem modifikátora bol 10 µl. Pre rozklad vzoriek boli použité autoklávy ZA (JZD Zahnašovice, ČR) a sušiareň KBC G-100/250 (Premed, Poľsko). Pracovné podmienky pre stanovenie antimónu sú uvedené v tabuľke I. Teplotný program pre stanovenie antimónu bez použitia modifikátora je uvedený v tabuľke II a teplotný program pre stanovenie antimónu s modifikátorom je uvedený v tabuľke III.

Tabuľka I

Pracovné podmienky pre stanovenie antimónu ETAAS

Parameter	Hodnota
Vlnová dĺžka	217,5 nm
Štrbina	0,2 nm
Korektor pozadia	deutériový
Zdroj žiarenia	HCL
Prúd lampy	20 mA

Tabuľka II

Teplotný program pre stanovenie antimónu v pôdnych vzorkách bez modifikátora pri atomizácii zo steny pyrolytickej grafitovej kyvety

Operace	Teplota, [°C]	Čas nárastu, [s]	Čas zotrvania, [s]	Prietok argónu, [ml.min ⁻¹]
Sušenie	90	10	20	300
	130	10	20	300
Pyrolýza	900	10	20	300
Atomizácia	2000	0	3	0
Čistenie	2200	1	1	300

Tabuľka III

Teplotný program pre stanovenie antimónu v pôdnych vzorkách za prítomnosti modifikátora Pd(NO₃)₂ pri atomizácii zo steny pyrolytickej grafitovej kyvety

Operace	Teplota, [°C]	Čas nárastu, [s]	Čas zotrvania, [s]	Prietok argónu, [ml.min ⁻¹]
Sušenie	90	10	20	300
	130	10	20	300
Pyrolýza	1200	10	20	300
Atomizácia	2000	0	3	0
Čistenie	2200	1	1	300

Chemikálie, roztoky a pôdne vzorky

Kyselina fluorovodíková konc. p.a. (Lachema Brno, ČR); kyselina dusičná konc. p.a., kyselina chlorovodíková konc. p.a., dusičnan paládnatý s koncentráciou Pd 10 000 mg.l⁻¹, chlorid antimonitý s koncentráciou Sb 1000 mg.l⁻¹ (všetky Merck, Darmstadt, SRN); deionizovaná voda (Water Pro PS, Labconco, USA); kalibračné roztoky antimónu (10–60 µg.l⁻¹) pripravené v 0,2 % (v/v) HNO₃ a v 0,2 % (v/v) HCl riedením zásobného roztoku antimónu s koncentráciou 1000 mg.l⁻¹; štandardné referenčné materiály pôd: S-VM č. 12-1-07 Eutric Cambisols, S-MS č. 12-1-08 Orthic Luvisols, S-SP č. 12-1-09 Rendzina (Ústav rádioekológie a využitia jadrovej techniky, Košice, SR).

Pracovný postup

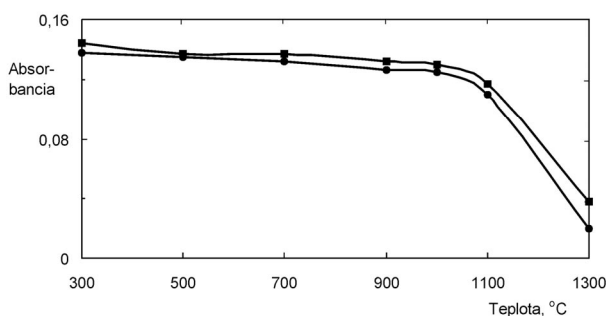
Pre rozklad vzoriek za zvýšeného tlaku sa do teflónovej nádoby autoklávu navážil 1 g pôdy a pridalo sa 10 ml zmesi koncentrovanej HF a koncentrovanej HNO₃

(1:1). Nádoba sa uzavrela a vložila do autoklávu. Uzavretý autokláv sa vložil do sušiarne na 6 hodín pri teplote 160 °C. Po ochladení sa otvoril a vzorka sa kvantitatívne preliala do teflónovej misky a nechala sa odparovať na pieskovom kúpeli pri teplote okolo 100 °C do sucha. Po odparení sa pridalo 5 ml 10% HNO₃ a vzorka sa nechala ešte pár minút na pieskovom kúpeli. Potom sa vzorka kvantitatívne preliala do 50 ml odmernej banky, doplnila deionizovanou vodou po značku, premiešala a prefiltrovala cez filter (Whatman 42) do polyetylénovej nádoby. Uvedený rozklad sa zopakoval trikrát pre každú vzorku. Takto rozložené pôdne vzorky bolo možné použiť pre stanovenie. Pre samotné meranie sa zriedené vzorky a kalibračné roztoky naliali do 2 ml autosamplerových nádobiek, z ktorých boli dávované do grafitovej kyvety (20 µl), za ktorými nasledoval, v prípade použitia, modifikátor matrice (10 µl). Použitie množstvo Pd bolo 15 µg v 10 µl. Všetky vzorky boli analyzované dvakrát.

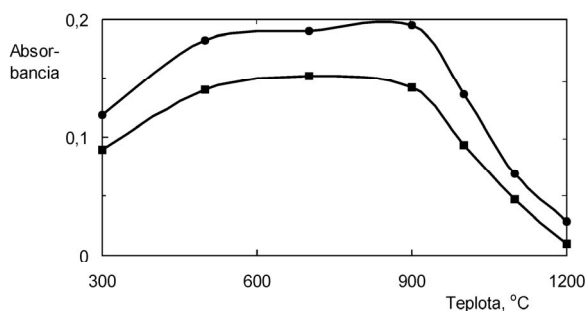
Výsledky a diskusia

Zvolené štandardné referenčné materiály pôd predstavujú základné pôdne typy nachádzajúce sa na území Slovenska. Pre ich rozklad bol použitý rozklad za zvýšeného tlaku v autoklávoch s použitím zmesi koncentrovanej HF a koncentrovanej HNO₃ (1:1). Ako bude uvedené ďalej, možno tento rozklad považovať za vhodný pre stanovenie aj takého relatívne prchavého analytu akým je Sb. V tomto prípade je však potrebné kontrolovať teplotu pieskového kúpeľa v záverečnej fáze rozkladu pri odparovaní HF a neprekročiť nami odporúčanú teplotu 100 °C (cit. ¹⁶).

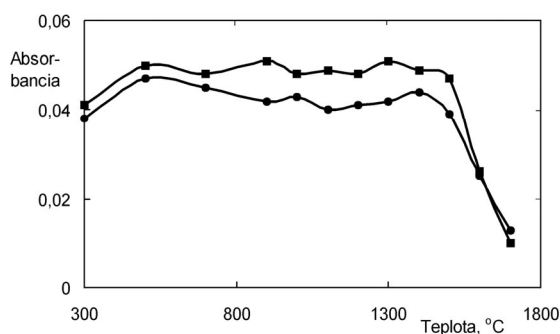
Pre stanovenie Sb technikou ETAAS je jedným z najdôležitejších krokov výber vhodného modifikátora matrice, ktorý po pridaní ku vzorke teplotne stabilizuje analyt v priebehu pyrolýzy, pri ktorej dochádza k odstráneniu rušivej matrice. Pre termickú stabilizáciu antimónu bolo opísaných mnoho chemických modifikátorov, z ktorých k najpoužívanejším v poslednom období patrí paládium. V danej práci bol pre termickú stabilizáciu antimónu použitý Pd(NO₃)₂. Krivky termického



Obr. 1. Krivky termického rozkladu antimónu (0,4 ng v 20 µl) bez modifikátora pri atomizácii zo steny pyrolytickej grafitovej kyvety v kalibračných roztokoch riedených 0,2 % HNO₃ (■) a 0,2 % HCl (●)



Obr. 2. Krivky termického rozkladu antimónu bez modifikátora pri atomizácii zo steny pyrolytickej grafitovej kvety pre vzorku S-MS (zried'ovací faktor 2) (■) a pre vzorku S-VM (zried'ovací faktor 5) (●)



Obr. 3. Krivka termického rozkladu antimónu za prítomnosti modifikátora matrice $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ($15 \mu\text{g Pd}$ v $10 \mu\text{l}$) pri atomizácii zo steny pyrolytickej grafitovej kvety pre kalibračný roztok antimónu ($0,8 \text{ ng}$ v $20 \mu\text{l}$) nariedeného v $0,2 \%$ HCl (■) a pre vzorku S-VM (zried'ovací faktor 5) (●)

rozkladu bez modifikátora a v prítomnosti modifikátora sú uvedené na obr. 1, 2 a 3. Ako vidieť z uvedených kriviek termického rozkladu, bez prítomnosti modifikátora bolo možné použiť teplotu termického rozkladu $900 \text{ }^\circ\text{C}$ pri štandardných roztokoch ako aj pri rozložených štandardných referenčných materiáloch pôd a teplotu $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ s použitím $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ako modifikátora matrice takisto pri štandardných roztokoch ako aj pri rozložených štandardných referenčných materiáloch pôd pri konštantnej teplote atomizácie ($2000 \text{ }^\circ\text{C}$). Tieto zistené teploty termického rozkladu boli použité v optimalizovanom teplotnom programe. V teplotnom programe bola zvýšená pozornosť venovaná aj sušeniu vzorky. V našom prípade sme do programu zaradili sušenie pri dvoch teplotách, čo napomohlo k zvýšeniu reprodukovateľnosti stanovenia. Konečné teploty a časy, ktoré boli zvolené pre stanovenie Sb technikou ETAAS, sú uvedené v tabuľkách II a III.

Štandardné kalibračné roztoky Sb boli pre porovnanie nariedené $0,2 \%$ (v/v) HCl a $0,2 \%$ (v/v) HNO_3 . Kalibračné

Tabuľka IV

Stanovený obsah antimónu^a v štandardných referenčných materiáloch (ŠRM) pôd v $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

ŠRM	Bez modifikátora		S modifikátorom		C.H.
	z plochy	z výšky	z plochy	z výšky	
S-VM	$2,38 \pm 0,07$	$3,51 \pm 0,46$	$3,71 \pm 0,14$	$4,38 \pm 0,18$	$4,58 \pm 0,23$
S-MS	$0,54 \pm 0,08$	$1,59 \pm 0,21$	$0,78 \pm 0,02$	$1,98 \pm 0,12$	$1,92 \pm 0,08$
S-SP	$0,30 \pm 0,08$	$0,68 \pm 0,06$	$0,95 \pm 0,04$	$2,07 \pm 0,10$	$2,11 \pm 0,08$

^aPriemerná hodnota \pm SD (počítaná zo 6 hodnôt); C.H. – certifikovaná hodnota

grafy boli lineárne pre náš koncentračný rozsah $10\text{--}60 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, rovnako citlivé a korelačný koeficient bol lepší ako $0,9995$ v oboch prípadoch, pričom sa pre vyhodnotenie použili integrované hodnoty absorbancie využívajúc plochy pík aj výšky pík. V tomto prípade môžeme skonštatovať, že nebol výraznejší rozdiel pri použití kalibračných roztokov nariedených v $0,2 \%$ (v/v) HCl a v $0,2 \%$ (v/v) HNO_3 a obidve kyseliny možno rovnako dobre použiť na prípravu štandardných kalibračných roztokov ako aj na riedenie vzoriek.

Charakteristické hmotnosti, ktoré možno považovať za kritérium citlivosti v ETAAS, získané pri použití kalibračných roztokov antimónu bez modifikátora a za prítomnosti modifikátora sú rozdielne, pričom až trikrát citlivejšie sú stanovenia bez modifikátora. Charakteristické hmotnosti pri vyhodnotení z výšok pík pri použití modifikátora matrice sa pohybovali okolo 41 pg .

Presnosť bola vypočítaná zo získaných hodnôt pre všetky tri štandardné referenčné materiály pôd. Pre 6 meraní nasledujúcich za sebou sa relatívna smerodajná odchylka (RSD) pohybovala medzi $2\text{--}9 \%$.

Obsahy antimónu (v $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) v štandardných referenčných materiáloch pôd (S-MS, S-SP a S-VM) vyhodnotené z výšok pík aj z plôch pík v prítomnosti modifikátora $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ aj bez modifikátora spolu s certifikovanými hodnotami a ich 95% intervalmi spoľahlivosti sú uvedené v tabuľke IV. Z uvedených výsledkov je zjavné, že pre stanovenie obsahu antimónu v pôdnych vzorkách metódou ETAAS s deutériovým korektorom pozadia pri atomizácii zo steny pyrolytickej grafitovej kvety je potrebné použiť modifikátor matrice, a vyhodnotenie robiť z výšky pík.

Záver

Uvedený postup bol použitý na stanovenie antimónu v štandardných referenčných materiáloch pôd. Zo získaných výsledkov je možné urobiť jednoznačný záver, že pre získanie spoľahlivých výsledkov obsahov antimónu v pôdnej matrici je možné použiť autoklávový rozklad za

zvýšeného tlaku s použitím zmesi koncentrovanej HF a koncentrovanej HNO₃ (1:1), riedenie štandardných kalibračných roztokov a vzoriek v 0,2 % (v/v) HCl alebo 0,2 % (v/v) HNO₃, je potrebné použiť modifikátor matrice, zoptimalizovaný teplotný a časový program a vyhodnotenie robíť z výšok píkov.

LITERATÚRA

1. Flower B. A., Goering P. L.: *Antimony, v: Metals and Their Compounds in the Environment*, (Merian E., ed.). VCH, Weinheim 1991.
2. Jones K. C., Lepp N. W., Obbard J. P.: *Others Metals and Metalloids, v: Heavy Metals in Soils*, (Alloway B. J., ed.). Blackie & Son, London 1990.
3. Frech W., Lunberg E., Cedergren A.: *Prog. Anal. At. Spectrosc.* 8, 257 (1985).
4. Niskavaara H., Virtasalo J., Lajunen L. H. J.: *Spectrochim. Acta, Part B* 40, 1219 (1985).
5. Shan X., Ni Z.: *Acta Chim. Sin.* 39, 575 (1981).
6. Haynes B.W.: *At. Absorpt. Newsl.* 17, 49 (1978).
7. Sun H., Shan X., Ni Z.: *Talanta* 29, 589 (1982).
8. Voth-Beach L. M., Shrader D. E.: *J. Anal. At. Spectrom.* 2, 45 (1987).
9. Schlemmer G., Welz B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 41, 1157 (1986).
10. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 3, 93 (1988).
11. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 3, 695 (1988).
12. Shan X., Ni Z., Zhang L.: *Talanta* 31, 150 (1984).
13. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 7, 1257 (1992).
14. Perezcorona M. T., de la Calle-Guntinas M. B., Madrid Y., Cámara C.: *J. Anal. At. Spectrom.* 10, 321 (1995).
15. de la Calle-Guntinas M. B., Madrid Y., Cámara C.: *Mikrochim. Acta* 109, 149 (1992).
16. Barteková J., Žemberyová M.: *Contemporary State and Trends of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*, Slovak-Austrian Symp., Zborník, str. 63. Košice 1997.

I. Hagarová and M. Žemberyová (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Determination of Antimony in Soil Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry**

The aim of this work was to propose and optimize the procedure for the determination of antimony by electrothermal atomic absorption spectrometry in reference materials of soils (S-VM no. 12-1-07 Eutric Cambisols; S-MS no. 12-1-08 Orthic Luvisols; and S-SP no. 12-1-09 Rendzina). The soils were decomposed using a mixture of concentrated HF and HNO₃ (1:1) under pressure. The determinations of antimony without modifier or in the presence of palladium nitrate as matrix modifier using atomization on the wall of the pyrocoated graphite tubes were compared using the peak area and peak height for evaluation. The obtained results were in good agreement with the certified values only when palladium nitrate and peak height were used.

STANOVENÍ URANU V PITNÉ VODĚ METODOU INDUKČNĚ VÁZANÉHO PLAZMATU S HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIÍ

MARTIN HALATA^a, DAVID MILDE^b a PETRA SVOZILOVÁ^b

^aZdravotní ústav se sídlem v Olomouci, Wolkerova 6, 779 11 Olomouc, ^bKatedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, Tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc
david.milde@upol.cz

Došlo 5.9.03, přepracováno 30.3.04, přijato 15.4.04.

Klíčová slova: uran, ICP-MS, pitná voda, validace metody

Úvod

Studium uranu je v dnešní době aktuální vzhledem k využití obohaceného uranu v energetickém průmyslu a ochuzeného uranu v průmyslu zbrojním. Stanovení obsahu uranu ve vzorcích životního prostředí je důležité z hlediska jeho chemické toxicity. Rostoucí zájem o stanovení uranu ve vodě souvisí s jeho prokázanou toxicitou¹ pro živé organismy. Přirozeně se vyskytující uran je směsí tří radionuklidů ²³⁴U (přirozené zastoupení 0,0055 %), ²³⁵U (0,72 %) a ²³⁸U (99,2745 %), které při radioaktivním rozpadu vyzařují záření α i γ . V životním prostředí se uran vyskytuje v důsledku vyluhování z nerostných ložisek (např. ze žuly), uvolňování v mlýnech na hlušinu, emisí z jaderného průmyslu, spalování uhlí a jiných paliv a používání fosfátových hnojiv obsahujících uran.

Ve vodách se uran obvykle vyskytuje v ultrastopových koncentracích². Je popsáno několik plošných stanovení uranu ve vodě, a to především v USA a Kanadě³. V průzkumu prováděném v letech 1990 až 1995 v Ontariu byly nalezeny koncentrace uranu v rozmezí 0,05–4,21 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Hladina uranu v pitné vodě v New Yorku se v roce 1986 pohybovala v intervalu 0,03 až 0,08 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Studie zahrnující 978 odběrových míst v USA prováděná v osmdesátých letech minulého století uvádí průměrnou hladinu uranu v pitné vodě 2,55 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Při analýzách vzorků podzemních vod byly zjištěny i hodnoty přesahující 20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ v oblastech Nového Mexika, v Norsku a střední Austrálii.

Ke stanovení uranu ve vodách a vzorcích životního prostředí byla použita celá řada fyzikálně-chemických metod¹, jako příklad lze uvést spektrometrii α záření, neutronovou aktivační analýzu (NAA), laserem indukovanou

fluorescenční metodu či fluorescenční spektrometrii. Tyto techniky jsou obvykle zatíženy některými omezeními, jako např. detekční limity vyžadující použití prekoncentračních technik (fluorescenční spektrometrie), vysoké pořizovací náklady (NAA), časová náročnost a velká spotřeba vzorku (spektrometrie α záření). Hmotnostní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP-MS) je zajímavou alternativou k výše uvedeným technikám. Umožňuje rychlé stanovení uranu v koncentracích řádově $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ při malé spotřebě vzorku a s minimem spektrálních interferencí¹. Poměrně malý počet prací^{1,4–6} se věnuje stanovení uranu ve vodách, často s využitím prekoncentračního stupně^{5,6} či sektorového hmotnostního analyzátoru s dvojitou fokusací⁴.

Radiologické ukazatele sledované v pitné vodě uvádí v České republice vyhláška Státního úřadu pro jadernou bezpečnost⁷. Ta udává směrné hodnoty objemové aktivity, které slouží jako základní vodítko pro rozhodování výrobce nebo dodavatele vody o tom, zda voda smí nebo nesmí být dodávána. Hodnoty objemové aktivity, při jejichž překročení nesmí být voda dodávána, jsou pro všechny tři radionuklidy uranu 2,50 $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ pro kojeneckou a stolní vodu a 5,00 $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ pro vodu dodávanou do veřejných vodovodů. Pro ²³⁸U tyto hodnoty nezohledňují jeho chemickou toxicitu. Dalším ukazatelem je celková objemová aktivita α záření, která úzce souvisí s hladinou uranu. Je-li celková objemová aktivita α větší než směrná hodnota 0,2 $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ (odpovídá 8 μg přírodního U v 1 litru), stanovuje se obsah uranu ve vodě⁸.

V České republice se dříve za hygienicky bezpečnou hranici při trvalém požívání vody s obsahem uranu považovala hodnota 50 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, tato hodnota však byla vztažena k možnému ohrožení zdraví radioaktivitou a chemickou toxicitou pomíjela⁹. Světová zdravotnická organizace doporučuje limit uranu pro pitnou vodu z hlediska chemické toxicity 2 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Tato práce se zabývá validací metody stanovení uranu a statistickým zpracováním získaných výsledků z více než 150 vzorků odebíraných z vodovodů a veřejných zdrojů od listopadu 2002 do května 2003 v Olomouckém kraji České republiky.

Experimentální část

Použité přístroje a podmínky měření

Analýzy byly prováděny na kvadrupólovém hmotnostním spektrometru s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP-MS) PQ ExCell (VG Elemental, Velká Británie), který byl vybaven automatickým vzorkovačem Gilson 222 (Gilson, Francie). Podmínky měření jsou uvedeny v tabulce I. Vzorky byly zmlžovány Meinhardovým zmlžovačem.

Pracovní postup

Vzorky vod byly odebírány do předem vymytých

Tabulka I
Parametry ICP-MS při stanovení uranu

Parametr	Hodnota
Příkon do plazmatu	1350 W
Průtok plazmového plynu	0,5 l.min ⁻¹
Průtok chladicího plynu	13 l.min ⁻¹
Průtok Ar zmlžovačem	0,9 l.min ⁻¹
Rychlost nasávání vzorku	1 ml.min ⁻¹
Doba záznamu signálu (dwell time)	10 ms
Počet skenů na opakování	100
Počet opakování	3
Měřicí mód	Peak jumping ^a

^a jedná se o měřicí mód používaný zejména pro kvantitativní analýzu, který je založen na pečlivé kalibraci kvadrupólu na specifické hodnoty m/z, čímž se zkracuje čas měření a zlepšují se detekční meze

skleněných vzorkovnic. V laboratoři byly stabilizovány přidávkem 1 ml HNO₃ (65% – suprapur, Merck, Německo) na 100 ml vzorku a do doby analýzy uchovávány při teplotě 4 °C. Stabilizované vzorky byly analyzovány bez dalších úprav, nebyla prováděna mineralizace vzorků ani jejich filtrace. Každý vzorek byl analyzován dvakrát.

Kalibrační roztoky v rozsahu 0,1–10 µg.l⁻¹ byly připraveny ředěním zásobního standardu ICP-MS-200.8-CAL 1R-1 (Accu Standard Inc., USA) o koncentraci uranu 10 mg.l⁻¹. Interní standard připraven ředěním standardu ICP-MS-IS-MIX1-1 (Accu Standard Inc., USA) na koncentraci 20 µg.l⁻¹ ⁴⁵Sc, ¹¹⁵In a ²⁰⁹Bi a byl kontinuálně přísáván ke kalibračním roztokům a vzorkům a mísil se s nimi před vstupem do přístroje. Certifikovaný referenční materiál TM-28.2 (National Water Research Institute, Kanada) s certifikovanou hodnotou uranu 5,70 ± 0,72 µg.l⁻¹ sloužil k ověřování správnosti a sledování stability analytického postupu.

Pro statistické výpočty byl použit software QC ExpertTM 2.5 (Trilobyte, Pardubice). Všechny intervalové odhady používané v této práci jsou vyjádřeny jako dvojnásobek výběrového odhadu směrodatné odchylky.

Výsledky a diskuse

Validace metody v omezeném rozsahu

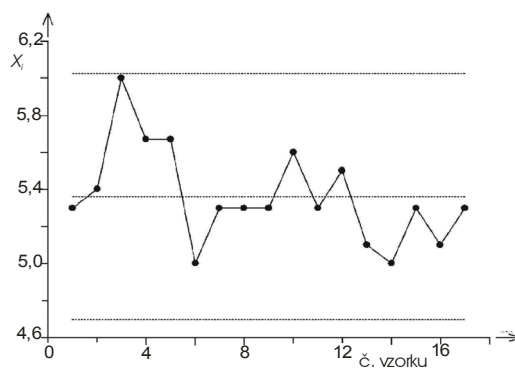
K ověření spolehlivosti poskytovaných výsledků byly stanoveny následující validační parametry: linearita kalibrační závislosti, mez detekce a mez stanovitelnosti,

ověření správnosti a přesnosti, vyhodnocení návratnosti a opakovatelnost.

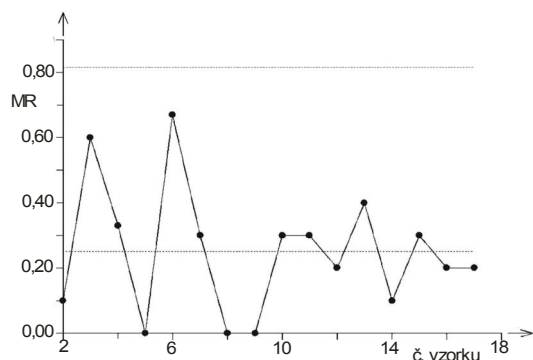
Linearita závislosti intenzity signálu ²³⁸U na jeho koncentraci v oblasti 1–1000 µg.l⁻¹ byla ověřována testem linearitě založeném na poměru reziduálních součtů čtverců. V používaném koncentračním rozsahu byla linearita prokázána.

K odhadu meze detekce a meze stanovitelnosti byla použita přímá metoda analytu (IUPAC) pro kalibrační závislost v koncentračním rozsahu 0,1 až 4 µg.l⁻¹. Byly získány tyto hodnoty: mez detekce 0,018 µg.l⁻¹ a mez stanovitelnosti 0,071 µg.l⁻¹ ²³⁸U. Mez detekce vypočtená jako trojnásobek výběrového odhadu směrodatné odchylky opakovaných stanovení standardu o známé nízké koncentraci činila pro ²³⁵U 1,91 µg.l⁻¹ a pro ²³⁸U 0,018 µg.l⁻¹. Výsledná mez detekce ²³⁵U je přibližně stokrát vyšší než pro ²³⁸U, a proto není radionuklid ²³⁵U vhodný k monitorování obsahu uranu ve vzorcích pitných vod. Kerl a spol.⁴ uvádí detekční mez radionuklidu ²³⁸U v čisté vodě při použití ICP-MS se sektorovým analyzátořem s dvojitou fokusací 9 ng.l⁻¹, což je řádově shodná hodnota s mezi detekce zjištěné v naší práci. Mez stanovitelnosti vypočtená jako desetinásobek výběrového odhadu směrodatné odchylky opakovaných stanovení standardu o nízké koncentraci byla pro ²³⁸U 0,059 µg.l⁻¹. V další práci byla použita hodnota meze stanovitelnosti 0,060 µg.l⁻¹ ²³⁸U v pitné vodě.

Správnost byla sledována opakovanou analýzou certifikovaného referenčního materiálu TM-28.2. Nalezená koncentrace ²³⁸U je 5,36 ± 0,52 µg.l⁻¹, což lze považovat za dobrou shodu s certifikovanou hodnotou (5,70 ± 0,72 µg.l⁻¹). Přesnost vyjádřená relativní směrodatnou odchylkou z 15 opakovaných měření certifikovaného referenčního materiálu byla 3,7 %. Stabilita analytického procesu byla posouzena použitím Shewhartových regulačních diagramů (x-individuál a klouzavé rozpětí), které jsou na obr. 1 a 2 a nevykazují hodnoty mimo regulační meze. Krátkodobá opakovatelnost byla sledována na sedmkrát za sebou analyzovaných kalibračních standardech a vzorcích vod a vyjádřená relativní směrodatnou odchylkou vzorků



Obr. 1. Regulační diagram x-individuál opakovaných měření certifikovaného referenčního materiálu TM-28.2



Obr. 2. Regulační diagram klouzavého rozpětí opakovaných měření certifikovaného referenčního materiálu TM-28.2

s koncentrací okolo $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ radionuklidu ^{238}U se pohybuje kolem 1 %, u zředěnějších vzorků se pohybuje v rozmezí 4–10 %.

Návratnost byla sledována na vzorcích vod se standardním přídatkem $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ ^{238}U . Průměrná návratnost sledovaných osmi vzorků vod byla $105,1 \pm 7,0 \%$. El Himri¹ a spol. uvedli návratnost v intervalu od 91 do 106 % a opakovatelnost z 5 měření 3 %.

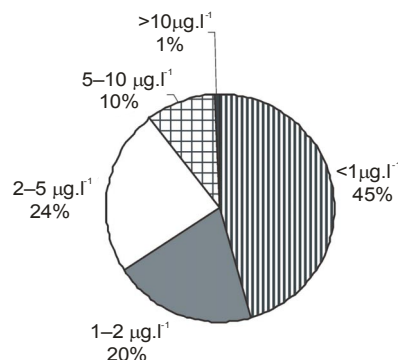
Dlouhodobá stabilita signálu byla sledována na standardu $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ ^{238}U , který byl analyzován na začátku měření (v rámci kalibrace) a na konci každé měřené sekvence vzorků. Během analýz jednotlivých sekvencí v časovém intervalu 60 až 180 min nepřesáhla relativní chyba 10 %.

Ke sledování velikosti rozdílu mezi dvěma opakovanými analýzami téhož vzorku byl používán relativní procentuální rozdíl¹⁰, jehož hodnota pro žádný z analyzovaných vzorků nepřesáhla 10 %. Tato příznivá hodnota dokazuje, že se vzorky při uchovávání v laboratoři a v průběhu samotné analýzy nekontaminují uranem. Obdobně nejsou výsledky ovlivňovány sorpcí analytu na povrch různých skleněných vzorkovnic používaných v laboratoři.

Diskuse dosažených výsledků

Do této práce jsou shrnuty výsledky analýzy 175 vzorků pitných vod odebraných během přibližně šesti měsíců. Koncentrace uranu pod mezí stanovitelnosti byla nalezena u 18,8 % vzorků. U vzorků s hladinou uranu nad mezí stanovitelnosti byla sledována četnost pro koncentrace menší než $1 \mu\text{g.l}^{-1}$, v rozmezí $1\text{--}2 \mu\text{g.l}^{-1}$, $2\text{--}5 \mu\text{g.l}^{-1}$, $5\text{--}10 \mu\text{g.l}^{-1}$, a více než $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. Procentuální zastoupení obsahu uranu v analyzovaných vzorcích uvádí obr. 3. K odhadu střední hodnoty hladiny uranu všech vzorků nad mezí stanovitelnosti byl vzhledem k zamítnutému předpokladu normálního rozdělení použit medián $1,09 \pm 0,36 \mu\text{g.l}^{-1}$ a opravený průměr po Boxově-Coxově transformaci $1,30 \mu\text{g.l}^{-1}$ (interval spolehlivosti pro $\alpha = 0,05$: $0,31\text{--}3,17 \mu\text{g.l}^{-1}$). Vzhledem k heterogenitě vzorkovaného regionu lze tyto hodnoty považovat pouze za informační údaje.

Na základě spolupráce se Státním ústavem jaderné



Obr. 3. Graf procentuálního zastoupení hladin uranu

bezpečnosti (SÚJB) byly potvrzeny lokality s častějším výskytem uranu nad $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ v okrese Olomouc (Hněvotín, Drahanovice, Hradečná), v okrajové části Olomouce Černovír a na rozhraní okresů Olomouc, Přerov a Prostějov (Biskupice, Nenakonice). Oblasti s nízkým výskytem uranu pod $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ U byly zejména v okresech Jeseník a Šumperk, kde SÚJB zjistil hodnoty celkové objemové aktivity α záření pod stanoveným limitem $0,2 \text{ Bq.l}^{-1}$.

Závěr

Tato práce experimentálně ověřuje možnosti stanovení uranu v reálných vzorcích pitných vod technikou ICP-MS. Při důsledné optimalizaci parametrů přístroje, prekalibrace a měření kontrolních vzorků bylo dosaženo uspokojivých hodnot jednotlivých validačních parametrů. Nalezené hodnoty mezi detekce a stanovitelnosti jsou srovnatelné s literárními údaji a mez stanovitelnosti je asi 30× nižší než doporučená limitní hodnota ($2 \mu\text{g.l}^{-1}$) Světové zdravotnické organizace. Reálné vzorky vod byly měřeny vždy dvakrát, s relativním procentuálním rozdílem nepřesahujícím 10 %. Získané výsledky ukazují, že u 72 % analyzovaných vzorků nepřevyšuje hladina uranu doporučenou limitní hodnotu Světové zdravotnické organizace. Nejvíce zatíženy jsou některé oblasti Olomouckého kraje, kde byla na sedmi místech naměřena koncentrace vyšší než $5 \mu\text{g.l}^{-1}$. Přestože budou v lokalitách se zvýšenou hladinou uranu prováděny kontrolní odběry v ročních intervalech, neklade si tato práce za cíl dlouhodobé sledování určitých lokalit Olomouckého kraje a výsledky nemají dopad v oblasti veřejného zdraví.

Autoři děkují Ministerstvu školství mládeže a tělovýchovy za finanční podporu (v rámci projektu MSM 153100013).

LITERATURA

1. El Himri M., Pastor A., de la Guardia M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 367, 151 (2000).
2. Unsworth E. R., Cook J. M., Hill S. J.: *Anal. Chim. Acta* 442, 141 (2001).
3. Guidelines for Drinking-Water Quality, *Health Criteria and Other Supporting Information*, 2. vyd., dodatek k 2. dílu. World Health Organization, str. 81. Geneva 1998.
4. Kerl W., Becker J. S., Dietze H. J., Dannecker W.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 359, 407 (1997).
5. Chou Ch. L., Moffatt J. D.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 368, 59 (2000).
6. Unsworth E. R., Cook J. M., Hill S. J.: *Anal. Chim. Acta* 442, 141 (2001).
7. Vyhláška č. 184/1997 Sb. *Státního ústavu pro jadernou bezpečnost o požadavcích na zajištění radiační ochrany*, příloha č. 12., str. 4093.
8. Státní zdravotní ústav Praha: *Uran v pitné vodě – hodnocení zdravotního rizika z hlediska chemické toxicity*. SZÚ Praha – Národní referenční centrum pro pitnou vodu, 16.11.2001.
9. Fleischer I.: *Čs. Hyg.* 37, 158 (1992).
10. Telliard W. A.: *Guidance on the Documentation and Evaluation of Trace Metals Data Collected for Clean*

Water Act Compliance Monitoring, str. 19. U. S. EPA, Washington 1996.

M. Halata^a, D. Milde^b, and P. Svozilová^b (^a*Regional Institute of Public Health Olomouc*, ^b*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University, Olomouc*): **Uranium Determination in Drinking Water by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry**

Inductively coupled plasma mass spectrometry was used for determination of U in 175 samples of drinking water from central and northern parts of Moravia in the Czech Republic. The paper is devoted to validation of the method and optimization of conditions for the determination. Limits of detection and determination were found, the suitability of calibration dependence was investigated, accuracy and precision of determination were checked and also the influence of sample storage in laboratory and signal stability were examined. For estimation of the mean U value in all samples above the determination limit, the median $1.09 \pm 0.36 \mu\text{g.l}^{-1}$ was used due to the rejected assumption of normal distribution. In almost 20 % of samples, the U concentration was below the detection limit. The U levels higher than $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ were found in 11 % of samples.

Ústav makromolekulární chemie Akademie věd České republiky

přijme

odborné pracovníky (VŠ) a laboranty (SŠ) v oborech makromolekulární chemie a fyzika polymerů.

Předpokladem přijetí je zájem o práci v oboru a další odborný růst.

Příhlášky se stručným životopisem, doklady o dosažené kvalifikaci a dosavadní praxi, popř. s přehledem publikací, přijímá Ústav makromolekulární chemie AV ČR, sekretariát ředitele, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6.

VÝUKA CHEMIE

NOVÁ MATURITA Z CHEMIE – NOVÝ ZPŮSOB HODNOCENÍ ABSOLVENTŮ STŘEDNÍCH ŠKOL

HANA ČTRNÁCTOVÁ^a a MARIE VASILESKÁ^b

^a Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Albertov 6, 128 43 Praha 2, ^b Ústav pro informace ve vzdělávání – Centrum pro zjišťování výsledků vzdělávání, Jeruzalémská 12, 110 00 Praha 1
ctr@natur.cuni.cz, vasileska@cermat.cz

Došlo 29.1.04, přepracováno 20.4.04, přijato 6.5.04.

Klíčová slova: výuka chemie na SŠ, nová maturita, soubor učebních úloh a jejich hodnocení

1. Úvod

Změny, které nastaly v naší společnosti po r. 1989, se výrazně projeví také v našem školství. Rychle se měnila především organizační struktura škol, vedle škol státních vznikaly školy soukromé a církevní. V polovině 90. let minulého století tvořil podíl nestátních gymnázií 25 % a podíl nestátních středních odborných škol dokonce 40 % všech škol daného typu.

Měnila se také struktura vyučovacích předmětů a jejich obsah, a to prakticky na každé škole. Velká různorodost učebních plánů a obsahu výuky jednotlivých předmětů na stejných typech škol vedla nakonec k nutnosti zajistit určitou standardní kvalitu a kvantitu výuky daného předmětu na daném typu školy. Proto MŠMT ČR přistoupilo v polovině 90. let k vydání standardů vzdělávání a posléze i učebních plánů a učebních osnov pro jednotlivé typy středních škol. Velmi rozdílná skladba předmětů a úroveň maturitních zkoušek na středních školách vedla nakonec i k přípravě nové podoby maturitní zkoušky.

Řada změn tohoto období se dotýká i výuky chemie na středních školách v České republice. Článek si klade za cíl seznámit odbornou a učitelskou veřejnost s nejdůležitějšími etapami vývoje výuky chemie a přípravy nové maturity z chemie v období 1990–2004.

2. Výuka chemie na středních školách v 90. letech 20. století

Chemie patří mezi přírodovědné předměty, které mají své stálé místo mezi všeobecně vzdělávacími, příp. odbor-

nými předměty na většině středních škol (SŠ). Její povinná hodinová dotace (s výjimkou SOŠ a SOU s chemickým zaměřením) se do r. 1989 podle závazných učebních plánů pohybovala v rozmezí od 2–3 hodin týdně v jednom ročníku na některých typech SOŠ a SOU až ke 2–3 hodinám týdně ve třech ročnících na gymnáziích a vybraných SOŠ a SOU. Také obsah výuky chemie pro daný typ střední školy jednoznačně stanovovaly závazné učební osnovy, podle kterých se poprvé začalo vyučovat ve školním roce 1984/85 v souvislosti s realizací dokumentu *Další rozvoj čsl. výchovně vzdělávací soustavy* vydaného v r. 1976.

Začátkem devadesátých let, kdy se hodinová dotace předmětu chemie na některých typech středních škol na krátký čas dokonce zvýšila (příkladem je zařazení chemie jako povinného předmětu i ve 4. ročníku gymnázia), byly učební osnovy chemie z osmdesátých let různě upravovány. Koncepce výuky chemie, zavedená začátkem osmdesátých let minulého století, se však příliš nezměnila.

V této době zároveň přestaly být učební osnovy pro výuku chemie závazné a řada škol si sestavovala nejrůznější modifikace vydaných učebních osnov. Postupně také docházelo ke zkracování hodinové dotace povinné výuky chemie a ke zkrácení nebo úplnému rušení laboratorních cvičení z chemie. Úroveň výuky chemie na středních školách, i stejného typu, se tak stávala velmi různorodou. Proto byly postupně vydány standardy vzdělávání^{8,9} a posléze i učební plány a učební osnovy pro střední školy^{10,11}.

Pokud jde o předmět chemie, jsou tyto dokumenty pojaty vesměs velmi obecně. Uvádějí témata, která si mají studenti osvojit, ale nikoli již jejich pořadí, obsah, rozsah a úroveň osvojení. Ve Standardu vzdělávání ve čtyřletém gymnáziu⁸ jsou např. uváděny takto formulované požadavky: Názvosloví anorganických, organických a biochemických sloučenin; Halogeny; Chemie s-prvků; Aldehydy a ketony; Nukleové kyseliny. Tato obecně formulovaná hesla učitelé respektují, ale pro jejich reálnou výuku jsou tato hesla obvykle málo dostačující. Proto se základem pro stanovení obsahu a rozsahu učiva chemie staly rozmanité učebnice, kterých byla v posledních deseti letech vydána postupně celá řada. Autoři učebnic se často snažili uvést a charakterizovat odborné pojmy z daného tématu, včetně pojmů, které se staly součástí učiva v posledních letech. Příkladem může být učebnice *Přehled středoškolské chemie*, která obsahuje více než 2000 pojmů, termínů a názvů látek¹².

Jaké jsou tedy základní problémy současné výuky chemie na gymnáziích a dalších středních školách? Vzhledem k tomu, že učivo jednotlivých předmětů bylo stanoveno ve standardech vzdělávání i učebních osnovách velmi obecně, výuka daného předmětu je stále na různých školách stejného typu velmi rozdílná a lze jen obtížně zjišťovat úroveň osvojení daného učiva společnou všem žákům. Kritériem se pak většinou často stávají nejrozmanitější

požadavky vysokých škol při přijímacím řízení, které vycházejí z dostupných středoškolských učebnic. Proto se učitelé snaží seznámit žáky se značným množstvím pojmů, které jsou v těchto učebnicích uváděny a které učitelé považují za danou normu, aniž by byl dán čas a prostor pro dostatečné osvojení těchto pojmů. Pojmy jsou navíc většinou uváděny pouze teoreticky a často zcela chybí prostor pro jakékoliv jejich praktické ověření. Důsledkem je pak pouze krátkodobé mechanické zapamatování poznatků bez jejich hlubšího pochopení, bez uvědomění si jejich vzájemných vztahů a schopnosti je dále využívat.

Koncem 90. let se proto zákonitě zvýšil v našem školství zájem o objektivní hodnocení výsledků výuky studentů středních škol. Přispěla k tomu i dvě z jedenácti doporučení expertního týmu OECD (1996):

- stanovit a sjednotit úroveň maturitní (závěrečné) zkoušky na středních školách
- vyvinout nástroje pro hodnocení učebních výsledků studentů středních škol

V této situaci se začala diskutovat a posléze připravovat nová maturita⁵.

3. Chemie jako součást nové maturity

Cílem maturitní zkoušky v jejím celku by mělo být ověření, do jaké míry si žáci osvojili základy jednotlivých oblastí předmětu spolu s využitím poznatků v praxi. Na podzim r. 1999 bylo založeno Centrum pro reformu maturitní zkoušky (CERMAT), které se začalo přípravou nové maturitní zkoušky systematicky zabývat. Vznikla první koncepce nové maturity, v níž byla chemie zařazena mezi volitelné maturitní předměty.

Základním dokumentem pro společnou část maturitní zkoušky se měly stát katalogy požadavků ke společné části maturitní zkoušky z jednotlivých předmětů. Na podzim r. 1999 a počátkem r. 2000 byl postupně sestaven autorský kolektiv a kolektiv recenzentů pro předmět chemie, které v průběhu r. 2000 sestavily funkční *Katalog požadavků ke společné části maturitní zkoušky v roce 2004 – chemie* (dále jen Katalog). Katalog schválilo a vydalo Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy dne 5. 10. 2000 pod č.j. 28639/2000-2 (cit.³). Kolektiv autorů a recenzentů tvořil tým 15 pracovníků z přírodovědeckých, pedagogických i technických fakult VŠ, z výzkumných ústavů MŠMT ČR, z Akademie věd ČR a učitelů chemie ze středních škol.

Katalogy, na rozdíl od učebních osnov, neměly obsahovat pouze jednotlivé pojmy učiva, ale měly stanovit cílové kompetence, tematické okruhy a specifické cíle jednotlivých předmětů. Výhodiskem pro stanovení obsahu a rozsahu maturitní zkoušky z chemie byly standardy vzdělávání, učební osnovy a učebnice chemie pro čtyřletá gymnázia, neboť odrážejí na středoškolské úrovni komplexní pojetí tohoto předmětu. Chemie je zde vyučována v celém rozsahu a bez zvláštního důrazu na určitá témata. Střední odborné školy a střední odborná učiliště přistupují k výuce chemie více či méně specificky podle svého zamě-

ření.

Nejprve byly formulovány cílové kompetence jako soubor cílových způsobilostí, které by měl mít absolvent střední školy a které by reprezentovaly předmět jako celek. V rámci přírodovědných předmětů biologie, chemie a fyziky se cílové kompetence člení do čtyř kategorií, které zahrnují porozumění poznatkům (kategorie A), jejich aplikaci a využití při řešení problémů (kategorie B), experimentální dovednosti (kategorie C) a schopnost vysvětlení a propojení učiva chemie s praxí (kategorie D). Na jednotlivé kategorie je přitom v chemii kladen rozdílný důraz, jak ukazuje tabulka I.

Druhým krokem bylo stanovení tematických okruhů pro maturitní zkoušku. Tyto okruhy vycházejí ze současné koncepce výuky chemie v ČR a pokrývají obsah a rozsah výuky chemie na středních školách. Na jednotlivé okruhy je kladen různý důraz podle rozsahu jejich zastoupení ve výuce chemie (viz tabulka II).

Tabulka I

Cílové kompetence předmětu chemie na SŠ

Cílové kompetence	%
A Osvojení a porozumění poznatkům	40–50
B Aplikace poznatků a řešení problémů	30–40
C Pozorování a experimentování	5–15
D Komunikace	5–15

Tabulka II

Tematické okruhy předmětu chemie na SŠ

Tematické okruhy	%
1. Základní pojmy a veličiny v chemii	5–15
2. Složení a struktura prvků a sloučenin	10–20
3. Chemický děj a jeho zákonitosti	10–20
4. Anorganická a analytická chemie	20–30
5. Organická chemie	20–30
6. Přírodní látky a základy biochemie	10–20

Třetím krokem byla formulace specifických cílů, které představují konkrétní požadavky ke společné části maturitní zkoušky. Vznikly rozpracováním cílových kompetencí pro příslušné tematické okruhy a jsou formulovány jako výstupní požadavky na vědomosti a dovednosti studentů ve společné části maturitní zkoušky. Každý specifický cíl byl označen číslem daného tematického okruhu a písmenem příslušné cílové kompetence.

Tvorba katalogů probíhala postupně. Po stanovení cílových kompetencí a tematických okruhů byla vytvořena první verze specifických cílů a katalogy byly po proběhnutí oponentního řízení předloženy k veřejné diskusi. Z vý-

sledků diskuse učitelské veřejnosti i pedagogických a odborných pracovníků VŠ vyplynulo především doporučení na výraznou redukci stanovených specifických cílů. Původní počet 810 specifických cílů předmětu chemie byl postupně redukován v konečné verzi Katalogu na 510 specifických cílů, což představuje výraznou redukci pojmů ve výuce chemie na SŠ a posunutí důrazu na oblast porozumění, aplikace a řešení problémů, pozorování, experimentování a komunikace. Tato publikace vydaná MŠMT ČR v říjnu r. 2000, která byla výsledkem práce autorského týmu a týmu recenzentů v průběhu let 1999–2000, se měla stát závazným dokumentem pro společnou část maturitní zkoušky studentů SŠ ve školním roce 2003/2004. V r. 2002 byl rozhodnutím MŠMT ČR tento termín posunut na školní rok 2007/2008. Tento termín byl potvrzen zákonem přijatým na podzim r. 2004.

Maturanti, kteří si zvolí v profilové části písemnou maturitní zkoušku z chemie, garantovanou státem, budou řešit v daný den současně v celé ČR stejný soubor učebních úloh ve stejném časovém limitu. Řešené úlohy by měly ověřovat dosažení specifických cílů stanovených v Katalogu. Je tedy nezbytné zaměřit pozornost na vytváření skupin učebních úloh k jednotlivým specifickým cílům, jejich sestavování do souborů podle pravidel stanovených v Katalogu a schválených MŠMT ČR, postupné ověřování takových souborů úloh na statisticky významném vzorku žáků středních škol a následnou analýzu získaných výsledků. CERMAT proto již v r. 2000 navrhl harmonogram dílčích etap práce zaměřených na tvorbu a ověřování souborů učebních úloh v praxi pro období 2001–2004.

Ukázky učebních úloh k vybraným specifickým cílům byly zařazeny již na závěr Katalogu. Práce na tvorbě nových úloh pak pokračovaly v průběhu r. 2001 a vedly k vytvoření publikace *Chemie – sbírka úloh pro společnou část maturitní zkoušky* (dále jen *Sbírka*) (cit.⁴). *Sbírka* obsahuje 250 úloh, jejichž obsah a rozsah odpovídá specifickým cílům stanoveným v Katalogu. Úlohy jsou ve *Sbírce* rozděleny do šesti oddílů tak, aby odpovídaly jednotlivým tematickým okruhům vymezeným v Katalogu, a to nejen kvalitativně, ale i kvantitativně. To znamená, že počet úloh každého tematického okruhu odpovídá rozsahu tohoto okruhu v učivu chemie. Podobně je ve *Sbírce* respektováno zastoupení úloh podle cílových kompetencí, které jsou jimi ověřovány. Každá úloha je zde označena kódem, příp. kódy daného specifického cíle. Tím je vyjádřeno, ke kterému tematickému okruhu a k jaké kompetenci se daná úloha vztahuje. Učební úlohy byly sestavovány za účelem ověření jednotlivých kompetencí, a proto jsou na rozdíl od často používaných „znalostních“ úloh (úloh ověřujících znalost faktů), zaměřeny především na kategorie porozumění, pozorování a experimentování a komunikace (komunikativní dovednosti). Dílčí fakta jsou naopak často uvedena v zadání úlohy nebo je možné je najít v tabulkách, které mají žáci při řešení úloh k dispozici.

Inspiraci a zdroj takových úloh bylo třeba hledat v rozmanitých zahraničních materiálech, v moderně zpracovaných pracovních sešitech z chemie a především ve vlastní tvorbě úloh.

Rozsah *Sbírky* neumožňuje zařadit úlohy ke všem specifickým cílům, ale pouze k některým z nich. To samozřejmě neznamená žádnou výjimečnost vybraných cílů, ani menší význam těch, které do *Sbírky* nebyly zařazeny.

Sbírka je určena především jako studijní materiál k přípravě na společnou část maturitní zkoušky z chemie. Lze ji však využít i při přípravě uchazečů o studium na vysokých školách, na kterých se konají přijímací zkoušky z tohoto předmětu, nebo při výuce žáků na střední škole a dále jako motivace a inspirace pro vlastní pedagogickou tvořivou činnost učitelů v oblasti učebních úloh v chemii.

4. Krok za krokem k nové maturitě

Od roku 2001 realizuje CERMAT každoročně v rámci cyklu programů „Krok za krokem k nové maturitě“ jednotlivé dílčí programy. V roce 2001 to byl program „Seznamte se: Nová maturita“, v roce 2002 program „Maturita po internetu“ a v roce 2003 program „Maturita nanečisto 2003“. Pro rok 2004 byl připraven program „Maturita nanečisto 2004“. Cílem programů je seznámit učitele a žáky se soubory testových úloh, umožnit vzájemné porovnání jednotlivých škol, vytvořit a ověřit činnost týmu hodnotitelů a prakticky ověřit způsob hromadného zpracování výsledků^{13,14}.

Pro předmět chemie byl v r. 2001 vytvořen soubor 20 úloh, v r. 2002 soubor 25 úloh a v r. 2003 soubor 20 úloh. Ve všech souborech úloh z chemie byl dodržen poměr uvedený v Katalogu: 20 % otevřených úloh a 80 % uzavřených úloh. Z uzavřených úloh byly použity úlohy s výběrem odpovědi ze čtyř navržených alternativ, kde pouze jedna byla správná. Dále úlohy přiřazovací, kdy žák přiřazuje podle kritéria definovaného v zadání pojem či text z jedné skupiny pojmů či textů k pojmům či textům skupiny druhé. V otevřených úlohách musel žák odpověď sám tvořit. Otevřené úlohy ve všech souborech úloh z chemie byly úlohy se stručnou odpovědí (číslo, slovo, vzorec, rovnice). Svě odpovědi žáci zapisovali do záznamových archů, jejichž součástí byly i žákovské dotazníky. Na řešení souborů úloh měli žáci každoročně 40 minut čistého času.

Zjištěné údaje o účastnících jednotlivých programů a zpracované výsledky řešení testů a jejich jednotlivých úloh ukazují tabulky III, IV, V a VI a obrázky 1 a 2.

V tabulce III je uveden počet žáků, kteří se dobrovolného testování z chemie v letech 2001–2003 zúčastnili.

Tabulka III

Žáci testování z chemie v letech 2001–2003

Rok	Počet žáků celkem	Z toho počet maturantů (v %)
2001	532	nezjišťováno
2002	737	649 (88 %)
2003	2008	1598 (80 %)

V roce 2004 se k testování z chemie přihlásilo 3629 žáků.

Programu „Maturita nanečisto 2003“ se z chemie zúčastnilo celkem 2008 žáků středních škol (1598 maturantů), což je přibližně čtyřikrát více ve srovnání s rokem 2001 a třikrát více ve srovnání s rokem 2002.

Z tabulky IV je patrné, že většinu z testovaných souborů tvořili žáci gymnázií. Postupně se zvyšovala účast žáků SOŠ chemického a zemědělského zaměření, kterých se v roce 2003 účastnilo 329, tedy třikrát více než v roce 2002 a dokonce jedenáctkrát více než v roce 2001. V roce 2003 se poprvé testování z chemie zúčastnili i žáci SOU.

Tabulka IV
Žáci testovaní z chemie podle typu střední školy

Rok	Počet žáků G (v %)	Počet žáků SOŠ (v %)	Počet žáků SOU (v %)
2001	503 (94,5 %)	29 (5,5 %)	0
2002	634 (86 %)	103 (14 %)	0
2003	1540 (77 %)	329 (16 %)	139 (7 %)

V roce 2003 tvořily dívky 71 % z celého testovaného souboru žáků a chlapci pouhých 28 % (viz tabulka V), což je v souladu se skladbou žáků maturujících z chemie a s počtem dívek a chlapců přihlášených ke studiu na vysokých školách, na kterých se koná přijímací zkouška z chemie. I když v roce 2003 čtyři žáci neuvedli své pohlaví, složení vzorku z hlediska pohlaví zůstává shodné s rokem 2002.

Výsledky testování byly každoročně digitalizovány, počítačově vyhodnoceny a poskytnuty školám. Počty úloh, maximální počty bodů a průměrná úspěšnost jsou uvedeny v tabulce VI.

Tabulka V
Žáci testovaní z chemie podle pohlaví

Rok	Počet dívek (v %)	Počet chlapců (v %)
2001	nezjištěováno	nezjištěováno
2002	523 (71 %)	214 (29 %)
2003	1433 (71 %)	571 (28 %)

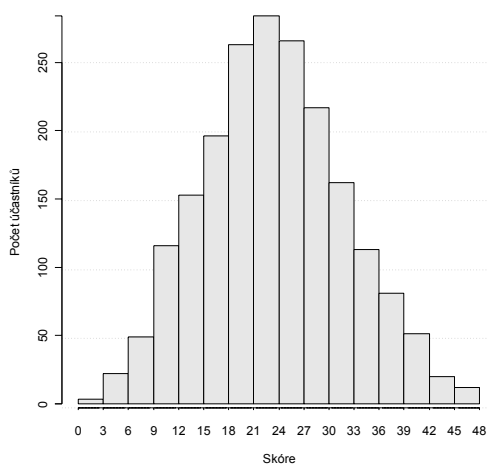
Průměrná úspěšnost v roce 2002 byla o 6 % vyšší než v roce 2001. 3% pokles průměrné úspěšnosti v roce 2003 (proti roku 2002) je dán zvýšeným počtem účastníků testování, kteří se zřejmě s podobným typem úloh setkali poprvé, a navíc vzrostl počet žáků, kteří nejsou studenty gymnázií. Rozdíly jsou však natolik malé, že lze považovat celkovou obtížnost souborů úloh z chemie pro testované žáky za přibližně stejnou.

V r. 2003 řešilo soubor úloh celkem 2008 žáků, z toho 1598 maturantů a 410 nematurantů. Základní údaje o výsledcích žáků při řešení testu z chemie v tomto roce

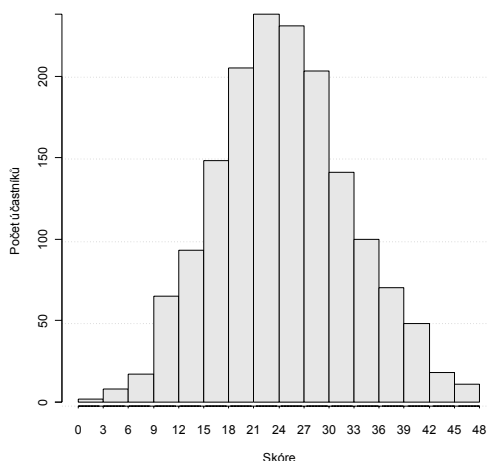
ukazují histogramy skóre (obr. 1 a 2). Z grafů je patrné rozdělení žáků podle počtu bodů získaných při řešení souboru úloh pro všechny žáky (obr. 1) a pro maturanty (obr. 2). Maximální počet bodů (skóre) bylo 48 (viz tabulka VI), průměrné skóre řešení všech žáků dohromady bylo

Tabulka VI
Soubory úloh v letech 2001–2003

Rok	Počet úloh	Maximální počet bodů	Průměrná úspěšnost
2001	20	100	47 %
2002	25	66	53 %
2003	20	48	50 %



Obr. 1. Histogram skóre všech žáků v r. 2003



Obr. 2. Histogram skóre maturantů v r. 2003

23,9 bodů, maturantů 25,1 bodů a nematurantů 17,8 bodů. Je zřejmé, že skóre největšího počtu žáků se pohybuje kolem poloviny možného počtu bodů, soubor úloh byl tedy pro žáky obou skupin přiměřeně obtížný.

Porovnáme-li výsledky souboru žáků, kteří se v roce 2003 přihlásili k maturitě z chemie, a souboru žáků, kteří z chemie maturovat nebudou, zjistíme, že průměrné skóre maturantů je o 7 bodů vyšší (tj. průměrná úspěšnost maturantů je o 15 % vyšší) než u nematurantů.

5. Analýza vybraných chemických úloh

S podrobnou analýzou výsledků jednotlivých souborů a všech jejich úloh z let 2001 až 2003 se lze seznámit na internetových stránkách www.cermat.cz. Pro každou z úloh jsou v rozboru uvedeny tyto údaje: zadání, správné řešení, bodové hodnocení, přiřazení ke Katalogu, položková analýza (včetně grafického zpracování) a komentář. Po zavedení nové maturitní zkoušky se předpokládá, že si ji budou volit pouze opravdoví zájemci o chemii. Proto jsou v rozboru z r. 2003 u každé úlohy uváděny již dvě položkové analýzy, jak analýza vztažená k celému souboru 2008 žáků, tak analýza pro soubor 1598 žáků maturujících z chemie. V komentáři k úlohám jsou většinou zohledňovány údaje oba, i když vyšší vypovídací hodnotu mají zřejmě údaje vztažené k souboru žáků maturujících z chemie.

Uvádíme příklad části analýzy dvou úloh – úlohy 3 a úlohy 11 zařazených v souboru úloh v r. 2003.

Úloha 3

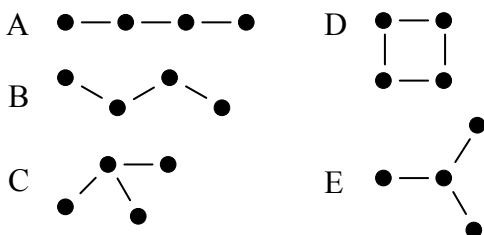
Modely na obrázku mohou znázorňovat uspořádání atomů v částicích uvedených látek.

Každé částici (3.1 – 3.3) přiřaďte její odpovídající model (A – E).

3.1 C_2H_2

3.2 NO_3^-

3.3 H_3O^+



Správné řešení: 3.1 A, 3.2 E, 3.3. C

Bodové hodnocení: maximálně 3 body

Úloha 3 je přiřazovací, což umožňuje ohodnotit i částečně správné řešení. Když žák správně určí všechny tři dvojice vzorec-model, získá 3 body, jestliže určí správně dvě dvojice, získá 2 body, pokud určí správně pouze jednu dvojici nebo neurčí žádnou, nezíská žádný bod.

Přiřazení úlohy ke Katalogu:

Tematický okruh:	2.2	Struktura a vlastnosti prvků a sloučenin
Cílová kompetence:	B	Aplikace poznatků a řešení problémů
Specifický cíl:		odvodit a sestavit model struktury dané sloučeniny
Typ úlohy:		uzavřená úloha přiřazovací

Tuto úlohu zcela správně vyřešilo 30,8 % žáků (32,3 % maturantů). Částečně správně úlohu řešilo dalších 16,2 % žáků (15,8 % maturantů). Pouze jedno správné přiřazení modelu k částici uvedlo 37,2 % žáků (37,5 % maturantů), všechna přiřazení nesprávná uvedlo 15,9 % žáků (14,4 % maturantů). Úlohu vůbec neřešilo pouze 0,9 % žáků (0,8 % maturantů). Celková úspěšnost řešení úlohy tedy byla pro celý soubor žáků 41,6 % (pro maturanty 42,8 %). Chlapci řešili tuto úlohu lépe než dívky, a to o 5 procentních bodů, u maturantů byl rozdíl 5,9 procentních bodů ve prospěch chlapců. Chlapci řešili lépe než dívky i jednotlivé dílčí úlohy 3.1 – 3.3.

Úlohu jako celek řešili v celém souboru nejlépe žáci gymnázií s úspěšností 44 %, pak žáci SOŠ s úspěšností 38 % a nejhůře žáci SOU s úspěšností pouhých 22 %. Shodně klesala úspěšnost řešení i u jednotlivých podúloh od gymnázií přes SOŠ k SOU. V souboru maturantů byla situace jiná – nejvyšší úspěšnosti 45 % v řešení celé úlohy získali žáci SOŠ, pak následovali žáci gymnázií s úspěšností o 1 % nižší a žáci SOU s úspěšností jen 22 %. Také v dílčích úlohách 3.2 a 3.3 dosáhli žáci SOŠ vyšší úspěšnosti než žáci gymnázií.

Z podrobné analýzy¹³ jednotlivých dílčích úloh vyplývá, že správné přiřazení modelu A k molekule ethinu v úloze 3.1 provedlo 70 % žáků (72 % maturantů) a úspěšnost 69,9 % (maturanti 71,8 %) řadí úlohu k úlohám lehčím. Většina žáků zná tvar molekuly ethinu nebo si ho umí odvodit. Nejčastější chybné přiřazení k molekule ethinu bylo přiřazení „zalomeného“ modelu B, které zvolilo 17,1 % žáků (16,9 % maturantů). Jako další možné přiřazení následovalo přiřazení „čtvercového“ modelu D, které zvolilo 7,5 % žáků (6,4 % maturantů). Přiřazení „trojúhelníkového“ modelu E zvolilo 3,3 % žáků (2,7 % maturantů) a modelu C 0,4 % žáků (0,3 % maturantů). Podúlohu 3.1 neřešilo 1,9 % žáků (1,7 % maturantů).

Správné přiřazení modelu E dusičnanovému aniontu v úloze 3.2 provedlo pouze 45 % žáků (46 % maturantů) a úspěšnost 45,1 % (maturanti 46,3 %) ji řadí k nejtěžší části úlohy 3. Většina žáků zřejmě nezná tvar této částice, ani si jej nedovede odvodit. Nejčastější chybné přiřazení bylo přiřazení modelu C, které zvolilo 46,9 % žáků (47,1 % maturantů). Všechna zbylá přiřazení považovali žáci i maturanti za velmi málo pravděpodobná a volilo je od 0,8 % do 2,7 % žáků. Úlohu 3.2 neřešilo 2 % žáků (1,9 % maturantů).

Správné přiřazení modelu C k hydroxoniovému kationtu v podúloze 3.3 provedlo 47 % žáků (48 % maturantů) a úspěšnost 46,9 % (maturanti 47,9 %) ji řadí k těžší části úlohy 3. Je zarážející, že skoro stejný počet – 45,3 % žáků

(45,6 % maturantů) volilo nesprávný model E přesto, že tvar této částice patří k základnímu učivu a je snadno odvoditelný od tvaru molekuly vody. Všechna ostatní přiřazení považovali žáci i maturanti za velmi málo pravděpodobná a volilo je od 1,1 % do 2,3 % účastníků. Úlohu 3.3 neřešily 2 % žáků (1,8 % maturantů).

Úloha 11

Detekční trubičky, které používá policie, obsahují silikagel ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) napuštěný okyseleným roztokem dichromanu draselného. Princip dechové zkoušky na požití alkoholu u řidičů motorových vozidel je založen na vzniku zeleného zbarvení způsobeného:

- A) ionty $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
 B) kyselinou octovou vzniklou oxidací ethanolu ve vydechovaném vzduchu
 C) chromitými ionty
 D) acetaldehydem vzniklým oxidací ethanolu ve vydechovaném vzduchu



<u>Správné řešení:</u>	C
<u>Bodové hodnocení:</u>	2 body
<u>Přiřazení úlohy ke Katalogu:</u>	
Tematický okruh:	4.7 Přechodné prvky (d-prvky)
Cílová kompetence:	C Pozorování a experimentování
Specifický cíl:	popsat přípravu jednoduché sloučeniny d-prvku, vytváření sloučenin v různém oxidačním čísle
Typ úlohy:	uzavřená úloha s výběrem odpovědi ze čtyř nabízených alternativ

Tuto úlohu řešilo správně 34 % žáků (35 % maturantů), a řadíme jí proto k úlohám těžším. Nejméně atraktivní byla pro chybující žáky alternativa B (9,5 % žáků a 8,5 % maturantů) a alternativa A (18,5 % žáků a 20,5 % maturantů). Zarážející je vysoká atraktivnost alternativy D (34,6 % žáků a 32 % maturantů). Žáci, kteří volili nesprávné alternativy B a D, sice znají teoreticky možnost oxidace alkoholů postupně na aldehydy a dále až na karboxylové kyseliny, ale tuto teorii chybně spojují se způsobem důkazu alkoholu v dechu založeném na změně oranžově zbarveného $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ na zeleně zbarvené ionty Cr^{3+} . Úlohu neřešilo 3,7 % žáků (3,8 % maturantů). Chlapci řešili tuto úlohu o 6,5 procentního bodu lépe než dívky, u maturantů byl rozdíl dokonce 10,2 procentního bodu ve prospěch chlapců.

Úlohu v obou souborech nejlépe řešili žáci SOŠ s úspěšností 40 % (maturanti 52 %), pak žáci gymnázií se shodnou úspěšností 33 % a nejhůře žáci SOU s úspěšností 24 % (maturanti 28 %). Příčina je zřejmě dána především rozdílnou hodinovou dotací pro laboratorní cvičení z chemie. Žáci SOŠ prakticky provádějí důkazy založené na změnách zbarvení iontů, žáci gymnázií se s nimi setkávají spíše v teoretické rovině.

6. Závěr

Vývoj středního školství u nás, zvláště v posledním období, zcela jednoznačně směřuje k reformě maturitní zkoušky. Tým pro předmět chemie ve velmi krátké době sestavil Katalog požadavků ke společné části maturitní zkoušky. Katalog byl postupně upravován podle připomínek z veřejné diskuse a předpokládáme, že další úpravy budou následovat.

Zvláštní pozornost je nyní věnována tvorbě úloh a jejich souborů pro testování žáků středních škol. Soubory úloh, které byly postupně ověřovány, prokazují svoji kvalitu a význam pro objektivní ověřování výsledků výuky chemie na středních školách. Rostoucí význam tohoto způsobu zjišťování výsledků výuky dokládá i stále se zvyšující počet jeho účastníků. Můžeme konstatovat, že v žádném z uváděných souborů úloh z chemie nebyla nikdy taková úloha, na kterou by správně neodpověděl žádný žák. Také neexistuje u žádné uzavřené úlohy taková alternativa, kterou by nikdo nevolil. Otevřené úlohy byly do souborů úloh zařazeny průběžně podle navazujících tematických okruhů. Dílčí připomínky se většinou týkaly časové náročnosti řešení úloh. Jako optimální se jeví doba 45 minut čistého času.

Při analýze výsledků řešení jednotlivých souborů úloh se ukázalo, že všechny soubory úloh z chemie měly odpovídající průměrnou úspěšnost, většina úloh měla pak odpovídající obtížnost i citlivost a rozložení četnosti skóre, a to jak v celém souboru, tak u maturujících žáků.

LITERATURA

- Čtrnáctová H.: Chem. Listy 94, 868 (2000).
- Čtrnáctová H.: *Katalog požadavků ke společné části maturitní zkoušky pro rok 2004 – chemie. Schválilo MŠMT ČR dne 5.10.2000 pod č.j. 28636/2000-2.* TAURIS, Praha 2000.
- Čtrnáctová H.: *IX Miedzynarodowe seminarium problemów dydaktyki chemii, Opole 2000*, (sborník přednášek, str. 136). Opole 2000.
- Čtrnáctová H., Kroutil J., Mokrejsová O., Vasileská M.: *Chemie – sbírka úloh pro společnou část maturitní zkoušky.* TAURIS, Praha 2001.
- Karousová O.: *Nová maturita.* CERMAT, Praha 2000.
- Čtrnáctová H.: *Science and technology education: Preparing future citizens – Proceedings of the 1st IO-STE Symposium in Southern Europe. Paralimni 2001*, str. 197. Paralimni 2001.

7. Čtrnáctová H., Čížková V.: *A new project on assessment of secondary school students in Science subjects in the Czech Republic*. Proceedings of the *X IOSTE World Symposium. Foz do Iguacu 2002*, str. 272. Foz do Iguacu 2002.
8. *Standard vzdělávání ve čtyřletém gymnáziu*. Věstník MŠMT ČR, ročník LII, sešit 4, duben 1996.
9. *Standard středoškolského odborného vzdělávání*. VÚOŠ, Praha 1997.
10. *Učební dokumenty pro gymnázia*. Fortuna, Praha 1999.
11. *Učební osnovy všeobecně vzdělávacích předmětů pro střední odborné školy*. VÚOŠ, Praha 1998.
12. Vacík J.: *Přehled středoškolské chemie*. SPN, Praha 1995.
13. Vasileská M.: *Závěrečné zprávy – chemie 2001, 2002, 2003*. CERMAT, Praha 2001, 2002, 2003. www.ceremat.cz
14. Vasileská M.: *Sborník XI. Mezinárodní konference o výuce chemie: Profil učitele chemie. Hradec Králové 2002*, str. 46. UHK Gaudeamus, Hradec Králové 2002.
15. Vasileská M.: *Sborník I. Mezinárodní konference didaktiků chemie: Aktuální vývojové trendy ve vyučování chemie, Trnava 2002*. str. 97. Trnavská univerzita, Trnava 2002.
16. Vasileská M.: *Aktuální aspekty pregraduálního vzdělávání učitelů chemie (sborník přednášek)*. Ostrava 2003, str. 211. Ostravská univerzita, Ostrava 2003.
17. Vasileská M.: Chem. Listy 97, 701 (2003).
18. Vasileská M., Čtrnáctová H.: *Biologie, chemie, zeměpis 13, 23* (2004).

H. Čtrnáctová^a and M. Vasileská^b (^a Department of Chemistry Teaching and Didactics, Faculty of Science, Charles University, Prague, ^b Institute for Information in Education, Prague): **New Chemistry School-leaving Examination – New Method of Evaluation of Secondary-School Leavers**

The article informs the professional and pedagogical community on most important phases in development of chemistry teaching as well as on preparation of chemistry school-leaving examinations at secondary schools in the Czech Republic in the 1990's. It outlines the reasons for implementation of the new examination scheme coordinated by the Centre for reform of school-leaving examination. The article analyzes the list of requirements for chemistry school-leaving examination (2000) and the collection of problems for common part of chemistry school-leaving examination (2001). The obtained results with the collections of problems in 2001-2003 as well as analysis of the results of two selected problems from the 2003 test are given.



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: mblahova@csvts.cz
<http://www.csch.cz>

Proč se stát členem České společnosti chemické

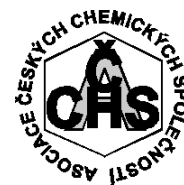
Zapojení v České společnosti chemické, členu Asociace českých chemických společností, přináší individuálním chemikům kromě vlastního členství v největší a nejstarší profesní organizaci chemiků:

- 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.



57. zjazd chemických spoločností

4. – 8. september 2005

Vysoké Tatry

Dovoľujeme si Vás pozvať, jménom organizačného výboru, Asociácie českých chemických spoločností, Asociácie slovenských chemických a farmaceutických spoločností, garantů a sponzorů, na spoločný 57. sjezd chemiků. Sjezd se bude konat v hotelovém komplexu Hutník v Tatranských Matliaroch. V prípade veľkého zájmu je možné rozšíriť ubytovaciu kapacitu o susední hotely. Tatranské Matliare majú výhodnú výchozí polohu pro výlety do všech hlavních tatranských lokalit. Předpokládané vložné na konferenci je

175 Euro,

zahrnuje konferenční poplatek, sborník, ubytování, plnou penzi, občerstvení během sekcí, společenské večery a možnost využití sportovního vybavení hotelu (plavecký bazén, bowling). Hotelový komplex s možností cen-trálního ubytování a stravování všech účastníků zajistí lepší podmínky pro odbornou i společenskou komunikaci účastníků sjezdu. Odborná úroveň bude podpořena přítomností řady pozvaných přednášejících, zahajovací přednášku přislíbil prof. Zewail (Kalifornský technologický institut, nositel Nobelovy ceny za chemii pro rok 1999).

Předběžné přihlášky zasílejte na adresu Slovenské chemické spoločnosti písomně nebo E-mailem co nejdříve, nejpozději do 6. ledna 2005. další informace budou zveřejňovány na webových stránkách sjezdu a obou národních chemických společností.



Kontaktní adresa

E-mail: upolzhl@savba.sk, schs@chtf.stuba.sk

Slovenská chemická spoločnosť

FCHPT STU

Radlinského 9/1111

812 37 Bratislava

Slovensko

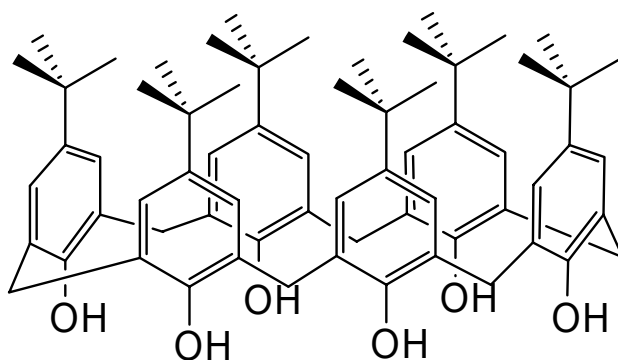


BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 35

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 2004, číslo 8 a 9

ČÍSLO 8/2004

56. SJEZD CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

6. – 9. 9. 2004

Ostrava

Úvodník	466
Plenární přednášky	467
Sekce 1 - přednášky	484
Sekce 2 - přednášky	490
Sekce 3 - přednášky	497
Sekce 4 - přednášky	510
Sekce 5 - přednášky	519
Sekce 6 - přednášky	522
Sekce 7 - přednášky	525
Sekce 8 - přednášky	535
Sekce 9 - přednášky	544
Sekce 10 - přednášky	554
Sekce 11 - přednášky	565
Sekce 12 - přednášky	569
Sekce 13 - přednášky	576
Sekce 14 - přednášky	587
Sekce 15 - přednášky	594
Sekce 1 - postery	600
Sekce 2 - postery	604
Sekce 3 - postery	624
Sekce 4 - postery	657
Sekce 5 - postery	674
Sekce 6 - postery	682
Sekce 7 - postery	696
Sekce 8 - postery	717
Sekce 9 - postery	732
Sekce 10 - postery	743
Sekce 12 - postery	752
Sekce 13 - postery	757
Sekce 14 - postery	782
Sekce 15 - postery	786
Seznam přednášek	796
Seznam posterů	803
Autorský rejstřík	814

ČÍSLO 9/2004

ÚVODNÍK

Jak to nejlépe říci mládeži	823
R. Zahradník	

REFERÁTY

Xanthohumol-chmelová pryskyřice nebo polyfenol?	825
P. Hofta, P. Dostálek a G. Basařová	
Polarografie a medicína (očima internetového vyhledávače MEDLINE v údobí od roku 1997)	831
R. Kalvoda	
Analytické metody studia cytokininů	834
P. Tarkowski, K. Doležal a M. Strnad	
Biochemické vlastnosti proteolytických enzymů	842
M. Hřčková, E. Šturdík, T. Maliar a J. Zemanovič	

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Metodika řešení systému následných reakcí prvního a pseudoprvního řádu z časového záznamu UV-VIS spekter	851
J. Hanusek a J. Svoboda	
Vliv periodicky modulovaného nástřiku na zádrž kapaliny a tlakovou ztrátu zkrápěného reaktoru	859
V. Tukač a J. Hanika	
Technological aspects of acid decontamination of carcasses	865
P. Pipek, P. Fíla, J. Jeleníková, J. Brychta a M. Miyahara	

VÝUKA CHEMIE

Stačí ke zlepšení vysokoškolské výuky jen více peněz?	870
J. Pacák	

RECENZE	871
----------------	-----

CHEMICKÝ PRŮMYSL	873
-------------------------	-----

SPECIÁLNÍ ROZPOUŠTĚDLA PRO APLIKACE LC/MS

DANA PROCHAZKOVÁ

Sigma-Aldrich s.r.o., Pobřežní 46, 186 21 Praha 8
 aprochaz@europe.sial.com

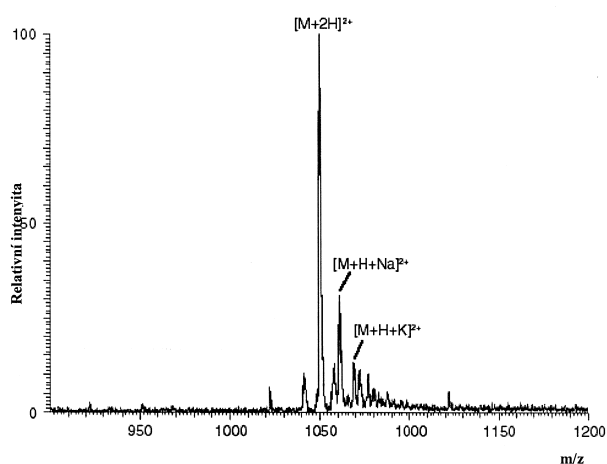
Rozvoj vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) s sebou nese rostoucí nároky nejen na používané HPLC kolony, ale i na mobilní fáze.

Pro HPLC s UV detekcí (LC/UV) jsou důležitým kritériem hodnoty absorpance stanovované při různých vlnových délkách, sledují se i nízké obsahy reziduí po odpaření.

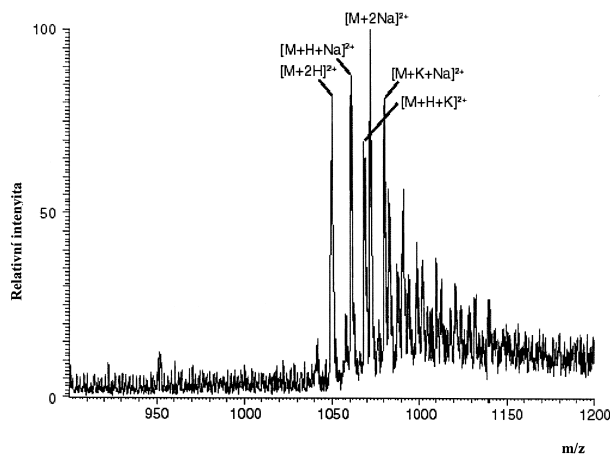
Stále častěji používaná detekce pomocí hmotnostní spektrometrie (LC/MS) klade na rozpouštědla a modifikátory mobilní fáze poněkud odlišné nároky. Jako příklad lze uvést fosfátové pufrы, které se běžně používají v LC/UV, ale kterých je třeba se vyvarovat v případě LC/MS, protože se špatně odpařují a navíc potlačují ionizaci.

V LC/MS je snaha vytvářet nabitě ionty, které tvoří základ pro kvalitativní i kvantitativní analýzu. V případě, že je v mobilní fázi koncentrace sodných a draselných iontů vyšší než 10 ppm, dochází ke vzniku dalších nežádoucích aduktů, které komplikují interpretaci spekter a zároveň snižují odstup signál/šum, tedy zhoršují citlivost.

Jako příklad lze uvést LC/MS analýzu lidského gastrinu^{1,2} (MH2097), který je často používán jako modelový peptid pro LC/MS experimenty. Při ionizaci elektrospřem (ESI) dochází k protonizaci a vzniku dvakrát nabitěho iontu s $m/z = 1049,8$ $[M+2H]^{2+}$. Jestliže je pro lepší ionizaci lidský gastrin rozpuštěn v 0,2 % kyselině mravenčí s velmi nízkým obsahem sodných a draselných iontů (<0,1



Obr. 1. ESI hmotnostní spektrum lidského gastrinu rozpuštěného v 0,2 % kyselině mravenčí s velmi nízkým obsahem sodných a draselných iontů (<0,1 ppm)



Obr. 2. ESI hmotnostní spektrum lidského gastrinu rozpuštěného v 0,2 % kyselině mravenčí s vysokým obsahem sodných a draselných iontů (>10 ppm)

ppm), pak nežádoucí adukty $[M+H+Na]^{2+}$ $[M+H+K]^{2+}$ mají velice nízkou koncentraci (viz obr. 1). Pokud je obsah sodných a draselných iontů vyšší než 10 ppm, stanou se adukty s těmito ionty dominantními (viz obr. 2). Je vidět vysokou četnost výskytu aduktů $[M+H+Na]^{2+}$, $[M+H+K]^{2+}$, $[M+2Na]^{2+}$, $[M+Na+K]^{2+}$.

Obsah alkalických kovů v LC/MS rozpouštědlech má podstatný vliv na dosahované výsledky, může zásadně komplikovat interpretaci hmotnostních spekter a snížit tak citlivost vlastního stanovení.

Více informací o speciálních rozpouštědlech pro LC/MS lze nalézt na www.sigma-aldrich.com/lc-ms-solvents.

LITERATURA

1. Application Note 179, Sigma-Aldrich, 2004.
2. LC/MS CHROMASOLV[®] Solvents: Analytix 4.2003, 11, Sigma-Aldrich, 2003.

VersaFlash™ – JEDNODUCHÝ SYSTÉM PRO IZOLACI PŘÍRODNÍCH LÁTEK A REAKČNÍCH PRODUKTŮ

DANA PROCHAZKOVÁ

Sigma-Aldrich s.r.o., Pobřežní 46, 186 21 Praha 8
dprochaz@europe.sial.com

Stále roste počet aplikací, ve kterých je pro izolaci přírodních látek a reakčních produktů využívána tzv. „flash chromatografie“ neboli „High Throughput Flash Purification“ – HTFP. HTFP je sloupcová chromatografie na preparativních kolonách s průtokovou rychlostí od 10 do 300 ml.min⁻¹. Hlavním rozdílem oproti klasické sloupcové chromatografii je výrazné urychlení separace látek. Technika byla poprvé publikována W. C. Stillsem v roce 1978 (cit.¹) jako další alternativa kolonové chromatografie. Její hlavní nevýhodou bylo opakované plnění skleněných kolon. Rychlému rozvoji této techniky přispěly kolony z polypropylenu.

Firma SUPELCO, která je součástí korporace SIGMA-ALDRICH, patentovala pod názvem VersaFlash™ rychlý, ekonomický a účinný systém pro izolaci a čištění přírodních látek a substancí z reakčních směsí (viz obr. 1).

Systém VersaFlash tvoří volitelná sestava VersaFlash™ station, VersaVak™ Sample loading station, izokratické čerpadlo mobilní fáze VersaFlash™ pump a preparativní kolony VersaPak™.

VersaFlash™ station je speciální stojan, do kterého se umísťují kolony. Systém je jednoduše nastavitelný pro kolony různých velikostí, takže lze separovat malá i velká množství látek. Výměna kolon je velice jednoduchá. Speciální zakončení kolon zapadá do těsnění PEEK ve stojanu a umožňuje průtok mobilní fáze až do rychlosti 300 ml.min⁻¹. Systém umožňuje i protiproudé vmytí, což zvyšuje jednak výtěžek separace a jednak snižuje náklady na používaná rozpouštědla.

Preparativní kolony VersaPak™ mají plášť z polypropylenu a jsou uzavřeny polyethylenovými fritami. Jsou dodávány ve čtyřech velikostech (40 × 75, 40 × 150, 80 × 150 a 80 × 300 mm) se silikagelem a/nebo RP-C18. Speciální postup při plnění pod tlakem zajišťuje homogenní lože sorbentu v celém objemu kolony. Používají se sférické částice se zrnitostí 45–75 μm a porozitou 70Å. Pomocí speciálních adapterů se dají kombinovat kolony s různými rozměry, což jednak zvyšuje sorbční kapacitu a jednak umožňuje kombinaci dvou typů sorbentů v jednom cyklu. V některých případech dochází k pomalému postupu sledované látky kolonou. V tomto případě se doporučuje obrátit kolonu a vymývat opačně, čímž se urychlí eluce sledované látky.

Dávkování vzorku lze provádět pěti způsoby:

1. injekční stříkačkou,
2. s využitím podtlaku,

Pro tento účel slouží VersaVak™ Sample loading stati-



Obr. 1. VersaFlash™

on – jednoduché zařízení, které se napojuje na vakuovou vývěvu a které umožňuje současné dávkování vzorku na šest kolon,

3. pevný vzorek lze vložit do speciální kolonky a postupně nanést na kolonu preparativní,
4. dávkovacím ventilem,
5. kontinuálně pumpou.

Kapacita kolon pro dávkovanou směs látek se pohybuje podle typu kolony a sorbentu od 4 g do 105 g dělené směsi v nástřiku.

Chromatografie VersaFlash je rychlý, ekonomický a účinný systém pro izolaci přírodních látek a reakčních produktů.

Více informací o systému VersaFlash lze nalézt na http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Supelco_Home/VersaFlash_splash_page.html.

LITERATURA

1. Still W.C., Kahn M., Mitra A.: J. Org. Chem. 43, 2923 (1978).
2. VersaFlash™ High Throughput Flash Purification Sigma-Aldrich, Co. (2004).

DOPORUČENÍ REDAKTORŮM ODBORNÝCH A POPULARIZAČNÍCH ČASOPISŮ PŘÍRODOVĚDECKÉHO ZAMĚŘENÍ, AUTORŮM VYSOKOŠKOLSKÝCH I STŘEDOŠKOLSKÝCH PŘÍRODOVĚDNÝCH UČEBNIC A TVŮRCŮM ODBORNÝCH PRÁVNÍCH TEXTŮ S TOUTO TEMATIKOU

Platná *Pravidla českého pravopisu* (akademické vydání z roku 1993) v mnoha případech umožňují dvojí způsob psaní slov cizího původu. Rozlišuje se u nich na jedné straně pravopis počeštěný a na druhé straně pravopis původní (občas ovšem obtížně zjistitelný), např. *analýza–analysis, buržoazie–bourgeoisie, komparzista–komparzista, prezident–president* aj. Účelem této variantnosti je respektovat několikery pohyb v tak složitém systému, jakým národní jazyk nesporně je. V této verzi *Pravidel* se k možnosti dvojího psaní vztahuje následující doporučení:

„O pravopisu přejatých slov obecných rozhoduje především míra jejich zdomácnění a rozšíření v češtině. Slova řídká a úzce odborná se píšou pravopisem původním, tj. jako v jazyce, z kterého byla přejata; slova zdomácnělá se zpravidla píšou podle zásad českého pravopisu. Mezi nimi jsou četné přechody podle stupně zdomácnění slova. Vedle toho se uplatňují činitele stylové, zvyklostní atd. Proto je také možno v textech určených širší veřejnosti psát i slova úzce odborná způsobem počeštěným a naopak při odborném, vědeckém užití a vůbec ve „vyšším stylu“ lze u slovík jinak pravopisně počeštěných ponechat podobu původní.“

V praxi se ukazuje, že toto doporučení často vede ke komplikacím nejen při psaní jednotlivých výrazů, ale i při stylovém zařazení celých textů. Vznikají tak spory mezi autory a redakcemi, a to zejména tehdy, chce-li autor – nebo v některých případech redakce – prostřednictvím pravopisu vyjádřit svůj určitý postoj, hodnocení či vědomí jistých etymologických souvislostí nebo vlastní příslušnost k profesní či zájmové skupině.

Na druhé straně není třeba pochybovat o tom, že existence pravopisných dublet je potřebná. Má totiž, jak citovaný úryvek z *Pravidel* ukazuje, dva důvody.

První je bezprostředně jazykový a tkví v tom, že převzatá slova ztrácejí svou cizorodost zpravidla pouze postupně, přičemž některá z nich se nakonec stávají nedílnou součástí české slovní zásoby (*škola, tabule, židle, košile*), jiná si odstín cizosti udržují trvale nebo zůstávají omezena na určitou oblast užívání (*allegro vivace, dimethylsulfoxid*). Jejich nejširší skupina se ale nachází v oblasti mezi těmito dvěma krajními případy, na jakémisi pomyslném přechodu mezi slovy domácími a cizími, a právě tuto skutečnost pak vyjadřuje možnost jejich dvojího psaní.

Druhý důvod vyplývá z profesní, zájmové či jiné sociální diferenciaci uživatelů jazyka. Zvláště v oblasti chemie, fyziky, medicíny, farmacie a s nimi souvisejících oborů mezinárodních (ale také například filozofie, klasické filologie atp.) si většina odborníků uvědomuje jak výhody grafické jednotnosti odborného názvosloví v mezinárodním kontextu, tak preference některých pravopisných soustav (latinské, řecké, nověji anglické), a dále i potřebu

odlišit pojmenování terminologická, nomenklaturní a běžná apod.

V souvislosti s tím je ovšem třeba si uvědomit, že ani *Pravidla českého pravopisu* (1993) ve své rejstříkové části ani *Akademický slovník cizích slov* z roku 1995 (i v jednosvazkových vydáních z let 1997 a 1998) ve svých lexikálních oddílech, tj. v abecedním seznamu slov, dublety neuvádějí, což v praxi někdy vede k vynucování užití počeštěného pravopisu i v publikacích odborných, kde to je nevhodné, v případě chemické nomenklatury dokonce nesprávně.

Vědomí si těchto souvislostí, doporučujeme odborným redakcím a nakladatelstvím, jakož i autorům všech přírodovědných učebnic a autorům právních norem se související tematikou, aby se přidržovali následujících zásad:

1. Všechny přejaté výrazy patřící do běžné slovní zásoby psát v souladu s platnými *Pravidly českého pravopisu*, tedy *muzeum, analýza, syntéza, teorie, metoda, termální, konverzace, konzervace, univerzita, observatoř* atp.

2. Z dubletů v chemické, lékařské a biologické terminologii, jako například *isotop a izotop, isomer a izomer, isotherma a izoterma, mesomerie a mezomerie, base a báze, lese a léze, plasmid a plazmid, cytoplasma a cytoplazma, metabolismus a metabolizmus*, dále *neurosa a neuróza, diagnosa a diagnóza, cirrhosa a cirhóza, mitosa a mitóza, thrombosa a trombóza, epitheliální a epiteliální, thymoleptický a tymoleptický, thalassemie a talasemie*, dávat přednost pravopisu klasickému, podobajícimu se uzanci mezinárodní. V případě volby jednoho nebo druhého způsobu psaní jej pak důsledně dodržovat v celém textu, a samozřejmě i v jednotlivých segmentech slova (např. psaní typu *isoterma, thrombóza* je tedy třeba hodnotit jako zcela nepřijatelný hybrid).

3. Prosazovat důsledně psaní krátkých samohlásek v zakončení přejatých slov na *-eza, -uze, -ivní, -in, -on, -en, -em, -or, -emie, -imie, -omie, -erie*, tedy psát vždy *elektroforeza, difuze, pasivní, penicilin, vitamin, aspirin, kodon, foton, neocen, antigen, meristem, modem, chromofor, anemie, leukemie, bulimie, dichotomie, mesomerie* atp.

4. V označení chemických a biochemických látek dodržovat v odborné literatuře a učebnicích speciální **jednotnou mezinárodní nomenklaturu**. Tato nomenklatura, kterou je potřeba odlišovat od obecnější odborné terminologie (viz bod 2), jednoznačně popisuje chemickou strukturu jednotlivých látek a je fakticky zvláštním jazykem *sui generis* s vlastními pravidly a zákonitostmi, které byly závazně stanoveny celosvětovými mezinárodními organizacemi *International Union of Pure and Applied Chemist-*

ry (IUPAC) a *International Union of Biochemistry and Molecular Biology* (IUBMB). Do jednotlivých národních jazyků (tj. i do češtiny) je potřeba tuto mezinárodní chemickou nomenklaturu převádět s maximální snahou o to, aby se v zájmu snadné mezinárodní komunikace a výměny exaktních vědeckých informací její národní verze co nejméně lišily od základní závazné mezinárodní (řecko-latinsko-anglické) normy.

V češtině platí pro chemii a biochemii tři základní publikace sestavené reprezentativními týmy odborníků, členů názvoslovných komisí. Jsou to:

1. Klikorka J., Hanzlík J. a kol.: *Názvosloví anorganické chemie*. Academia, Praha 1987.

2. *Průvodce názvoslovím organických sloučenin podle IUPAC*. Academia, Praha 1999.

3. Bláha K., Ferles M., Staněk J. a kol.: *Nomenklatura organické chemie*. Academia, Praha 1985.

V publikacích je potřeba zejména dodržovat následující závazná pravidla pravopisu chemických a biochemických sloučenin:

4a. Rozlišovat *t* a *th* podle toho, odpovídají-li v původní řečtině písmenům *tau* (t) nebo *théta* (J), tedy: *tyrosin*, *taurin*, *metanilová kyselina*, *trehalosa*, *terfenyl*, *tantal*, ale *thyroxin*, *threonin*, *thiamin*, *thrombin*, *thallium*, *methan*, *ethan*, *thioly* atp.

4b. Dodržovat původní psaní zdvojených souhlásek *rr* a *ll*, tedy *allylalkohol*, *allosa*, *ferredoxin*, *pyrrol*.

4c. V řeckých a latinských slovech přepisovat *qu* jako *kv* a psát *k* místo původního *c* tam, kde po něm následuje zadní samohláska nebo souhláska, tedy *ubikvitin*, *kviskvalová kyselina*, *kanavanin*, *konkanavalin*, *kukurbitin*, *klathrin*, *kreatin*. V některých specifických případech je však třeba dát pozor na názvy látek, u nichž je původ názvu složitější a kde např. anglickému *quin-* odpovídá české *chin-* (*chinon*, *chinolin* aj.).

4d. Závazná přípona pro sacharidy je pouze *-osa* (např. *glukosa*, *idososa*, *gulosa*, *sacharosa*, *trehalosa*), pro glykosidy pouze *-osid* (např. *heteroglykosid*, *nukleosid*) a pro enzymy pouze *-asa* (např. *amylasa*, *dehydrogenasa*, *esterasa*, *glykosidasa*, *hydrolasa*, *isomerasa*, *kinasa*, *lipasa* atd.).

4e. Názvy aminokyselin končí na krátké *-in* (nikoli *-ín*), tedy *lysin* (ne *lyzín*), jehož příslušný třípísmenný symbol je *Lys* (ne *Lyz*), *threonin* (ne *treonín*), kde je symbol *Thr* (ne *Tre*), *methionin* (ne *metionín*) atp. Totéž platí o názvech dusíkatých basí nukleových kyselin, tedy *thymin* (ne *tymín*), *cytosin* (ne *cytozín*) atp.

4f. Přípony názvů solí a esterů anorganických i organických kyselin i jiných látek (podle německého *-at* nebo anglického *-ate*) je třeba psát s dlouhým *á*, tedy *fosfát*, *sulfát*, *nitrát*, stejně jako *palmitát*, *benzoát*, *acetát*, *fenolát*, *butanoát*, *askorbát*, *pantothenát*, atd. Jde o tradiční způsob

psaní, který se sice z lingvistického hlediska vymyká systematické pravidelnosti, přesto je však třeba mu pro jeho zavedenost i nadále dávat přednost.

4g. Přípony chemických názvů *-in*, *-yn*, *-en*, *-on*, *-an*, *-am*, *-im* jsou vždy krátké (např. *pyridin*, *atropin*, *keratin*, *ethyn*, *selen*, *benzen*, *buten*, *pyren*, *thiofen*, *keton*, *lakton*, *indanon*, *oktan*, *pyran*, *fosforan*, *laktam*, *laktim*)

Tato pravidla a zásady je třeba respektovat ve všech oborech, které chemickou nomenklaturu používají či přejímají (např. biologie v nejširším slova smyslu, medicína, farmacie, mineralogie a nejrůznější technologie), a ve všech odborných textech např. v oblasti legislativní.

5. V samotné **biologii** a **medicině** je poněkud odlišná situace.

5a. Pokud jde o latinské názvosloví, je třeba dodržovat původní pravopis, tedy *rosa canina* a nikoli foneticky *roza kamýna*, nebo *rhinitis* a nikoli *rýnytyš*, či *vena cava caudalis* a nikoli foneticky *véna kava kaudális*.

5b. V terminologii platí pravidlo o (pouhé) preferenci dublet odpovídajících klasickému pravopisu (viz bod 2), kromě výjimek uvedených bezprostředně níže v bodech 5c a 5d.

5c. Existují biologické termíny, u nichž je nutno zachovávat pravopis mezinárodní. Je tomu tak v případě slov končících na *-som*, tedy *chromosom*, *ribosom*, *akrosom* (odvozeno od řeckého *soma*, nikoliv *zoma*; srovnej *somatologie* a nikoliv *zomatologie* – hláska "s" by se v těchto případech totiž měla nejen psát, ale i vyslovovat), možné je však jak psaní *lysosom*, tak psaní *lyzosom* (nikoliv ale *lysozóm*, *lyzozóm*). Stejně tak je nutno ve slovech obsahujících v původní podobě písmeno *théta* zachovávat na odpovídajícím místě přepis *s th*, tedy pouze *thylakoid*, *heterothalický* atp.

5d. Užívat přepis uvedený v bodě 4c, tedy *kalus*, *klimakterium*, *konidie* atp.

Předkládajícíe shora uvedené doporučení bychom chtěli zdůraznit, že bylo a je naší snahou maximálně respektovat stávající *Pravidla českého pravopisu* (Academia, Praha 1993), jakož i *Akademický slovník cizích slov* (Academia, Praha 1997). Považujeme však za potřebné využít jejich úvodní výklad o dubletách tak, aby pravopisné zásady a případně i zásady správné výslovnosti maximálně vyhovovaly nutnosti co nejsrozumitelnější vědecké komunikace v přírodovědných oborech.

Prof. MUDr. Jiří Duchoň, DrSc.

profesor biochemie UK, emeritní přednosta II. ústavu lékařské chemie a biochemie I. lékařské fakulty UK; předseda České názvoslovné komise při Českém národním komitétu pro biochemii a molekulární biologii a České společnosti pro biochemii a molekulární biologii; čestný člen České společnosti klinické biochemie při České lékařské společnosti J. E. Purkyně

Ing. Jaroslav Kahovec, CSc.

vedoucí vědecký pracovník Ústavu makromolekulární chemie AV ČR; člen divize IUPAC pro chemické názvosloví a reprezentaci struktur; člen subkomitétu IUPAC pro makromolekulární terminologii; předseda České komise pro makromolekulární nomenklaturu; člen Českých komisí pro nomenklaturu organické a anorganické chemie; člen Českého národního komitétu pro chemii; představitel Národního centra IUPAC pro ČR

Prof. RNDr. Arnošt Kotyk, DrSc.

vedoucí vědecký pracovník Fyziologického ústavu AV ČR; profesor biochemie Masarykovy univerzity v Brně; předseda nomenklaturní komise IUBMB pro biochemii a Společné komise IUPAC a IUBMB pro biochemickou nomenklaturu; předseda Českého národního komitétu pro biochemii a molekulární biologii

Doc. RNDr. Karel Oliva, Dr.

ředitel Ústavu pro jazyk český AV ČR

Odborná setkání

56. Sjezd asociací chemických společností se konal v Ostravě

Letošní Sjezd asociací chemických společností se uskutečnil ve dnech 6. až 9. září 2004 po osmnácti letech opět v Ostravě. Proběhl pod patronací hejtmána Moravskoslezského kraje Evžena Tošenovského, primátora statutárního města Ostravy Ing. Aleše Zedníka, generálního ředitele BorsodChem László F. Kováce a senátora Václava Roubíčka. Organizační zajištění převzala Ostravská pobočka České společnosti chemické, která po několikalete přestávce obnovila svou činnost v roce 2002.

Téměř 600 účastníků po čtyři dny hostil areál VŠB-TU Ostrava. Slavnostního zahájení sjezdu ve velkoryse zrekonstruovaném Divadle Antonína Dvořáka se zúčastnili vedle hejtmána a primátora Ostravy rovněž attaché pro vědu Francouzského velvyslanectví pan Dominique le Masne, předseda Rakouské chemické společnosti prof. Ulrich Schubert, místopředseda Polské chemické společnosti prof. Pawel Kafarski a člen předsednictva Maďarské chemické společnosti prof. Endre Banai. Za spolupředávající ASCHFS se sjezdu zúčastnil doc. Dušan Velič, její místopředseda. Součástí programu slavnostního zahájení bylo rovněž udělení Hanušovy medaile vedoucímu výzkumu BorsodChem MCHZ, s.r.o. ing. Pavlu Pavlasovi a čestných členství ČSCH Ing. Alexanderu Pálffyemu, CSc., generálnímu řediteli BorsodChem MCHZ, s.r.o. a Ing. Jiřímu Žákovi, generálnímu řediteli Farmaku a.s.

Co do počtu účastníků byl ostravský sjezd největším za posledních 20 let. Potěšující je skutečnost, že téměř 40% účastníků byli mladí do třiceti let.

Mottem sjezdu bylo „Chemie uhlí a uhlíkatých materiálů pro 21. století“. Pořadatelé tak chtěli nejen podtrhnout význam uhlí pro rozvoj Ostravy v minulosti, ale upozornit rovněž na to, že uhlí zdaleka neřeklo své poslední slovo. K perspektivám uhlí a uhlíkatých materiálů byla zaměřena též úvodní plenární přednáška, kterou přednesl prof. Václav Roubíček.

Jako nové byly zařazeny do jednání sjezdu tři sekce: Fytochemie, Sekce mladých a sekce Chemie uhlí, produktů jejich zpracování a chemie uhlíkatých materiálů. Do pořadu sjezdu byly zařazeny též dvě soutěže, jejichž ceny dotovali sponzoři BorsodChem-MCHZ, s.r.o. a



Slavnostní zahájení v divadle A. Dvořáka v Ostravě



Posterová sekce

pardubický CHEMING, a.s. Jednalo se o soutěže Nejlepší poster a Chem Talent 2004, jejichž smyslem bylo ocenit nejlepší přednášky studentů magisterských a doktorských studijních programů. Ocenění za nejlepší studentskou přednášku získal student VŠCHT Praha Petr Holzhauser, na druhém místě se umístil Attila Gaál ze Slovenské technické univerzity a třetí místo získala Jana Řečinská z PřF Univerzity Palackého v Olomouci.



Chemie patří k životu

Porota složená z garantů jednotlivých sekcí hodnotila v soutěži o nejlepší poster vedle odborné stránky též originalitu prezentace. Zvítězila Barbora Papoušková z katedry analytické chemie PŘF UP Olomouc před Ivou Dudkovou z VŠCHT Praha a Michaelou Benovou ze Slovenské technické univerzity v Bratislavě.

Generálním sponzorem sjezdu byl BorsodChem MCHZ, s.r.o. Ostravská pobočka ČSCH se rozhodla uspořádat před vlastním sjezdovým jednáním přehlídku užitečné a zajímavé chemie pod názvem „Chemie patří k životu“. Hlavními aktéry přehlídky byli především studenti chemických oborů z Ostravské univerzity, VŠB-TU

a Univerzity Palackého v Olomouci. Pro děti byly připraveny efektní pokusy a nejrůznější soutěže s chemickou tematikou (chemické puzzle, chemické pexeso, soutěž ve stavění modelů molekul ...). Ti starší si mohli nechat vyčistit zlaté a stříbrné šperky ultrazvukem, nechat zanalyzovat přinesenou slivovici či jiný destilát pomocí plynové chromatografie nebo využili možnosti provedení základní analýzy vody či kontroly kvality UV filtru slunečních brýlí. Akce se setkala u ostravské veřejnosti s velkým ohlase.

Sjezdová jednání doplnil i bohatý doprovodný program, který zavedl zájemce do zajímavých míst v okolí Ostravy, do Divadla Jiřího Myrona na Kalmánovu Čardášovou princeznu nebo do ostravského planetária. Tradiční společenský večer byl vyvrcholením doprovodného programu. Pro sportovně založené účastníky byl po celou dobu konání sjezdu k dispozici moderní sportovní areál VŠB-TU. Podrobnější informace a fotografie z 56. Sjezdu jsou přístupné na adrese <http://albert.osu.cz/~kch/sjezd/>.

Primátor statutárního města Ostravy přijal na radnici delegaci zástupců asociací chemických společností a organizátorů sjezdu.

Organizátoři sjezdu děkují všem, kteří se podíleli na jeho přípravě i zdárném průběhu.

*Petr Pánek
předseda ostravské pobočky ČSCH
foto: archiv 56. sjezdu*

Ze života chemických společností

Odborná skupina pro chemické vzdělávání České společnosti chemické v období 2001–2003

Odborná skupina pro chemické vzdělávání (dříve odborná skupina pro výuku chemie) pokračovala v letech 2001–2003 ve své činnosti a aktivně se podílela na dění v oblasti chemického vzdělávání u nás i v zahraničí. Její práci řídil a koordinoval do konce r. 2001 výbor skupiny, zvolený ve volbách r. 1998. Protože v r. 2001 skončilo jeho čtyřleté volební období, byly zorganizovány v průběhu dubna a května 2002 korespondenční volby nového výboru odborné skupiny, kterých se účastnilo asi 30 % členů skupiny. Členy výboru byli zvoleni (v pořadí podle počtu hlasů): doc. Čtrnáctová (UK PŘF), doc. Banýr (UK PedF), prof. Beneš (UK PedF), prof. Kolář (UHK PedF), doc. Bílek (UHK PedF), doc. Solárová (OU PŘF), doc. Pečivová (UJEP PedF), dr. Lichtenberg (G Č. Budějovice), doc. Budiš (MU PedF), dr. Koloros (G Tábor) a dr. Sirotek (ZU PedF). Předsedkyní výboru byla zvolena doc. Čtrnáctová, místopředsedou doc. Banýr a tajemníkem doc. Bílek.

Spolu s volbou nového výboru byl změněn i název skupiny. Nový název lépe vystihuje zaměření a činnost

členů odborné skupiny, která se již delší dobu nezaměřuje pouze na samotnou výuku chemie na základních a středních školách, ale pokrývá všechny oblasti chemického vzdělávání na všech úrovních, tj. od 1. stupně ZŠ, kde je chemie jako součást přírodovědy, přes 2. stupeň ZŠ a všechny typy SŠ, kde je chemie samostatným předmětem, vysokoškolskou výuku chemie, chemické vzdělávání pro dospělé odborníky (kurzy pro vyučující chemie a chemiky) i laiky (přednášky pro veřejnost, Univerzita 3. věku apod.).

Mezi nejdůležitější akce, na jejichž pořádání se odborná skupina podílela, patřila v r. 2001 mezinárodní konference „Pregraduální příprava a postgraduální vzdělávání učitelů chemie“, kterou v květnu pořádala Přírodovědecká fakulta Ostravské univerzity. Jednání konference se účastnilo více než 50 pracovníků z České republiky, Slovenska a Polska. Zajímavé bylo také jednání sekce „Výuka chemie“ na 53. sjezdu chemických společností, který se konal v září na Univerzitě Matěje Bely v Banské Bystrici a mezinárodní konference o výuce chemie, kterou v září pořádala Pedagogická fakulta Univerzity Hradec Králové.

V květnu 2002 se uskutečnila ve Smolenicích mezinárodní konference „Aktuální vývojové trendy ve vyučování chemie“, kterou organizovala Pedagogická fakulta Trnav-

ské univerzity. Účastnilo se jí více než 60 pracovníků z České republiky, Slovenska a Polska. Na 54. sjezdu chemických společností, který se konal na přelomu června a července 2002 v Brně, aktivně působila sekce „Historie, výuka a informatika chemie“. Mezinárodní seminář o výuce chemie se konal v září 2002 na katedře chemie Pedagogické fakulty Univerzity Hradec Králové.

V květnu 2003 byla uspořádána Přírodovědeckou fakultou Ostravské univerzity mezinárodní konference „Aktuální aspekty pregraduální přípravy a postgraduálního vzdělávání učitelů chemie“, které se účastnilo téměř 70 pracovníků z České republiky, Slovenska a Polska. Další významnou akcí byl mezinárodní seminář o využití počítačů ve výuce chemie, který v září pořádala Pedagogická fakulta UHK v Hradci Králové, a naše aktivní spoluúčast na 55. sjezdu chemických společností v sekci „Vyučování a historie chemie“, pořádaným v září 2003 v Košicích.

V letech 2001–2003 bylo zorganizováno celkem šest akcí pro všechny zájemce z odborné skupiny: exkurze do chemických závodů v Kolíně (duben 2001), seminář na téma: Jak dále ve výuce chemie III (prosinec 2001), exkurze do chemického závodu Spolana Neratovice (květen 2002), seminář: Jak dále ve výuce chemie IV (prosinec 2002), přednáška a seminář na téma: Chemické názvosloví ve výuce chemie (duben 2003) a seminář na téma: Chemický experiment ve výuce chemie (prosinec 2003).

Nejvýznamnější zahraniční akcí r. 2001 byla nepochybně 6. Evropská konference o výzkumu v chemickém vzdělávání (ECRISE) a 2. Evropská konference o chemickém vzdělávání (ECCE). Konference pořádala v září 2001 Univerzita Aveiro spolu s Divizí chemického vzdělávání FECS v Aveiru (Portugalsko). Byly spojeny s výročním zasedáním Divize chemického vzdělávání. Konferenci se účastnilo téměř 100 odborníků z 25 zemí. Konferenci i zasedání Divize se účastnili dva členové odborné skupiny. Doc. Čtrnáctová byla v průběhu zasedání zvolena místopředsedou Divize pro oblast centrální a východní Evropy.

Mezi nejvýznamnější akce v r. 2002 patřilo 10. celosvětové sympozium Mezinárodní organizace pro přírodovědné vzdělávání (IOSTE), které se konalo na přelomu července a srpna 2002 ve Foz do Iguacu (Brazílie), a mezinárodní seminář „Variety in Chemistry Teaching“, pořádaný v září 2002 Keele University ve Velké Británii, jehož součástí bylo jednání Divize pro chemické vzdělávání FECS. Velkým zážitkem byla přednáška, kterou přednesl profesor Sir Harry Kroto, nositel Nobelovy ceny a prezident RSC na téma: SET on the NET. Jednání konference se účastnilo cca 40 pracovníků z 5 zemí, převážně z Velké Británie a Irsku.

Nejvýznamnější zahraniční akcí r. 2003 byla 4. konference Evropské asociace pro výzkum v přírodovědném vzdělávání (ESERA), kterou pořádala v srpnu 2003 Univerzita Utrecht v Noordwijkerhoutu (Holandsko). Konference se účastnilo více než 350 odborníků ze 30 zemí. Byla spojena s výročním zasedáním Divize chemického vzdělávání FECS. Konference i zasedání Divize se účastnili dva členové odborné skupiny.

V letech 2001–2003 také pokračovala spolupráce odborné skupiny a VŠ, kde byla pozornost zaměřena především na přípravu a průběh akreditací učitelského studia na pedagogických a přírodovědeckých fakultách, a to studia bakalářského, magisterského i doktorského.

Pokračovala také spolupráce s rezortními ústavy MŠMT ČR – VÚP, NÚOV a ÚIV-CERMAT. Členové skupiny se aktivně podíleli na přípravě nových vzdělávacích programů, nových maturitních zkoušek, na tvorbě a recenzi publikací a dalších materiálů pro výuku chemie na základních a středních školách. Vedli přednášky a semináře na VŠ a v Pedagogických centrech ČR v rámci dalšího vzdělávání učitelů chemie základních a středních škol.

V průběhu roků 2001–2003 byl ukončen 37. ročník chemické olympiády (CHO), proběhl 38. a 39. ročník CHO a byl zahájen jubilejní 40. ročník CHO. Členové odborné skupiny se podíleli na přípravě úloh všech kategorií CHO, na realizaci obvodních a oblastních kol olympiády i na přípravě a organizaci celostátního kola kategorie A a E v Praze (2001), v Brně (2002) a opět v Praze (2003). Nejúspěšnější studenti se účastnili 33. Mezinárodní chemické olympiády (MCHO) v r. 2001 v Indii, kde získali jednu zlatou a tři bronzové medaile, 34. MCHO v r. 2002 v Nizozemí, kde získali tři bronzové medaile i jubilejního 35. ročníku MCHO v Řecku, kde získali tři stříbrné a jednu bronzovou medaili.

Činnost odborné skupiny je tedy i nadále velmi mnohotvárná a byli bychom velmi rádi, aby o ní byli informováni a účastnili se jí nejen členové odborné skupiny pro výuku chemie ČSCH, ale i další zájemci.

Aktuální informace o odborné skupině pro chemické vzdělávání a její činnosti jsou k dispozici na naší informační stránce Sdružení didaktiků chemie (SDCH), kterou naleznete na internetové adrese: <http://www.uhk.cz/chemie/sdruz.html>

Hana Čtrnáctová

Mezinárodní chemická olympiáda v Kielu

Dějištěm letošního 36. ročníku mezinárodní chemické olympiády (IChO) byl německý Kiel. Od 18. do 27. července se právě v této metropoli Šlesvicka-Holštýnska odehrával souboj mezi 260 talentovanými chemiky z 68 zemí. Organizační stránku naprosto dokonale zajistil Leibnizův Institut pro vědu a vzdělávání při Univerzitě v Kielu spolu s Univerzitou Christiana Albrechtse v Kielu za podpory z průmyslu (Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, Initiative Chemie im Dialog) a z německé chemické společnosti (Gesellschaft Deutscher Chemiker). Prezidentem soutěže byl Dr. Helmut Körner, hlavními organizátory zodpovědnými za hladký chod soutěže pak bylo duo žertem nazvané Wolfgang², Dr. Wolfgang Bänder a Wolfgang Hampe.

Čtyřčlenný český tým přijel na mezinárodní olympiádu ve složení Eva Pluhařová, Petra Ménová, Tomáš Mikulka a Ondřej Sedláček spolu s mentory Janem Sejbalem



Zleva: E. Pluhařová, T. Mikulka, J. Sejbal, E. Mrázková, P. Měnová a O. Sedláček

a Evou Mrázkovou. Po velmi pěkném zahajovacím ceremoniálu na Univerzitě v Kielu byli dle zvyklostí mentoři odděleni od studentů a obě skupiny měly dále vlastní program. Na mentory čekalo setkání s autory, diskuse nad praktickými úlohami, nezbytné zasedání komise, kde se úlohy schvalují a poté pro neanglofonní země i překlad úloh. Obě praktické úlohy byly poměrně náročné, ale výborně připravené. Organizaci praktické části nelze nazvat jinak než bezchybnou, což je při uvážení, že rukama organizátorů prošlo 14000 kusů laboratorního vybavení, 12000 cedulek a 500 litrů chemikálií, opravdu obdivuhodné.

Studenti se praktickým úlohám věnovali po 5 hodin v laboratořích Univerzity v Kielu, přesto si však řada studentů po skončení stěžovala na nedostatek času. Naši studenti zvládli všichni poměrně úspěšně analytickou úlohu, zatímco organická syntéza nevyšla úplně podle představ, což ale vzhledem k náročnosti jistě není možné považovat za neúspěch.

Celý proces diskuse s autory, schvalování úloh na komisi a překlad se opakoval ještě jednou pro teoretickou část. Úloh bylo celkem 8 a každou z nich představili její autoři osobně v krátké prezentaci na zasedání komise. Většina úloh se zaměřovala na fyzikální chemii a organickou chemii, čemuž se není co divit při současných stano-

vách IChO, kde je jako výsledek možno akceptovat pouze číselci nebo vzorec. Stejně jako v praktické části autoři teorie odvedli skvělou práci, a tak komise nemohla úlohám téměř nic vytknout.

Studenti měli na řešení opět 5 hodin, ale znovu to nebylo pro většinu studentů dost. Každopádně celá řada studentů úlohy zvládla velmi dobře, včetně našich, o čemž svědčí i výsledky, kterých dosáhli.

Poté co výsledky opravili mentoři, dohodli se s organizátory na počtu bodů na opět skvěle zorganizované arbitraci a na zasedání bylo odhlasováno, kolik procent studentů dostane zlatou, stříbrnou a bronzovou medaili, už bylo vše připraveno na závěrečný ceremoniál v Hamburku. Naši studenti Petra Měnová a Tomáš Mikulka byli bronzoví, Ondřej Sedláček stříbrný a Eva Pluhařová dosáhla až na zlatou medaili a umístila se na celkově 9 místě, což je nejlepší výsledek za poslední roky.

Nikoho jistě nepřekvapilo, že nejúspěšnější zemí IChO se stala Čína se 4 zlatými medailemi (v Číně se prvního kola chemické olympiády účastní neuvěřitelných 140 000 studentů!), první místo v absolutním pořadí jim však vzal Rus Aleksej Zelfman.

36. ročníku mezinárodní chemické olympiády v Kielu je asi málo co vytknout. Organizace celé soutěže i doprovodného programu (třeba výlety k Severnímu moři nebo do starého hanzovního města Lübecku) byla dokonalá, organizátoři po celou dobu IChO velmi příjemní a hlavně snadno dosažitelní a připraveni řešit jakýkoliv problém. Každý den olympiády také vyšlo číslo časopisu Catalyser, vydávané Univerzitou v Kielu, kde se studenti i mentoři mohli dozvědět o průběhu soutěže, o zákulisí i o plánech na další den.

Značné úsilí bylo vynaloženo i propagaci mezinárodní chemické olympiády. Internetové stránky 36. ročníku IChO v Kielu, kde jsou kompletní úlohy, všechna čísla časopisu Catalyser i fotografie z IChO, je možné nalézt na adrese <http://www.icho.de/>. Olympiáda se těšila i značné pozornosti občanů Kielu, autoři například neváhali demonstrovat praktické úlohy zájemcům třeba v nákupní galerii Sophienhof.

Na závěr tedy zbývá popřát Tchajvanu, aby 37. IChO dopadla minimálně stejně úspěšně jako ta v německém Kielu.

Eva Mrázková

Evropský koutek

Zdraví a životní prostředí: celoevropský projekt startuje

Interakce mezi zdravím a životním prostředím je mnohem více komplexní, než je běžně vnímáno. Malá pozornost se věnovala současnému a následnému vzájemnému působení různých chemikálií jak v těle, tak v jeho okolí – v životním prostředí. Dokonce chronická expozice

i malému množství složité směsi chemikálií ze vzduchu, vody, potravin nebo vyráběných produktů může výrazně působit na úroveň zdraví populací.

Proto stovky vědeckých pracovníků ze 17 zemí Evropy budou společně pracovat na integrovaném projektu, který má za cíl vyvinout nové metody a přístupy k analýze interakcí mezi životním prostředím ve své komplexnosti a zdravím, využitelné pro integrovaný odhad rizik expozi-

ce chemikáliím pro zdraví. Tento projekt, zvaný NOMIRACLE (z angl. Nové metody pro integrovaný odhad rizik kumulujících se stresorů v životním prostředí – NOvel Methods for Integrated Risk Assessment of Cumulative stressors in the Environment), je zamýšlen jako podpora evropského plánu rozvoje výzkumu životního prostředí a zdraví na léta 2004–2010 (European Environment and Health Action Plan 2004–2010), nedávno vyhlášený Evropskou Komisí. Tým vědeckých pracovníků bude studovat nejen účinky jednotlivých chemických látek, ale i jejich směsí, hledat pro ně predikční modely a jejich ovliv-

nění dalšími faktory, jako jsou infekce, nemoci, alergenové nebo klimatické změny.

Projekt je koordinován Hansem Lokkem ze Státního výzkumného ústavu pro životní prostředí (National Environmental Research Institute) v Dánsku a z České republiky se účastní Státní zdravotní ústav v Praze s Milošem Tichým jako spoluřešitelem. Projekt má začít na podzim roku 2004.

Více informací na stránce projektu www.NOMIRACLE.dk

Miloš Tichý

Česká společnost průmyslové chemie

Výsledky voleb představenstva České společnosti průmyslové chemie a Valné shromáždění

V souladu se stanovami proběhly v letošním roce korespondenčním způsobem volby představenstva České společnosti průmyslové chemie. Bylo rozesláno 530 lístků, zpět se vrátilo 152 tj. 26,68 %. Do představenstva České společnosti průmyslové chemie byli zvoleni pro následující volební období (v abecedním pořadí) Dr. Ing. Petr Antoš, EurIng. EurChem., doc. Dr. Ing. Karel Bouzek, doc. Ing. Zdeněk Černošek, CSc., prof. Ing. Vratislav Ducháček, DrSc., doc. Ing. Bohumír Dvořák, CSc., prof. Ing. Jiří Hanika, DrSc., Ing. Tomáš Herink, PhD., Ing. Jaroslav Hell, CSc., doc. Ing. Petr Kalenda, CSc., Ing. Jaromír Lederer, CSc., Ing. Tomáš Loubal, doc. Ing. Petr Mošner, DrSc., Ing. Jaroslav Obermajer, PhD., Ing. Pavel Pavlas, MBA, RNDr. Miroslav Smrž, CSc., prof. Ing. Gustav Šebor, CSc., Ing. Miroslav Uhlíř, doc. Ing. Jan Vymětal, CSc., RNDr. Pavel Zachař, CSc.

Na základě zprávy volební komise bylo svoláno nově zvolené představenstvo na 2.9.2004. Prof. Hanika jako odstupující předseda poděkoval stávajícím funkcionářům za spolupráci a přivítal nově zvolené členy. Na prvním ustavujícím zasedání byl zvolen předseda Společnosti Ing. Jaromír Lederer, CSc., dva místopředsedové doc. Ing. Dr. Karel Bouzek a prof. Ing. Jiří Hanika DrSc. a dva revizoři doc. Ing. Jan Vymětal, CSc. a doc. Ing. Bohumír Dvořák, CSc.

Dne 20.9.2004 se v rámci konference APROCHEM 2004 konalo Valné shromáždění, kde se představili nově zvolení funkcionáři a předseda Společnosti seznámil členy s hlavními nosnými body činnosti představenstva a hlavními aktivitami Společnosti. Jedním z úkolů je získávání nových, zejména mladých členů Společnosti.

V posledních letech představenstvo ovlivňuje významným způsobem odborný program konferencí Aprocchem. Na letošním 56. sjezdu chemických společností v Ostravě byly zásluhou našich členů poprvé zařazeny a úspěšně naplněny dvě sekce – Ropa a petrochemie a Průmyslová chemie. V obou bylo prezentováno 21 přednášek a 7 posterů. Následující 57. sjezd chemických společností se bude konat ve Vysokých Tatrách (Tatranské Matliare září 2005). Jedním z prvořadých úkolů je navázat na úspěšnou účast na sjezdu v Ostravě a vytvořit tak tradici v zastoupení průmyslových sekcí na sjezdech chemických společností. ČSPCH se bude rovněž výrazně podílet na organizaci 58. sjezdu v roce 2006 v Ústí nad Labem. V příštím roce je plánován ve spolupráci s Univerzitou Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem a Spolkem pro chemickou a hutní výrobu, a.s. již druhý ročník konference Bezpečnost v chemickém průmyslu (září 2005 Ústí nad Labem).

Novému představenstvu přejeme hodně úspěchů v jeho činnosti.

mab

Akce v ČR a v zahraničí

rubriku kompiluje Lukáš Drašar, drasarl@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 vyhledáváním 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.

Aprílový klub

Tento článek je špaček. Vy můžete pomoci Wikipedii tím, že opravíte to.

Zajímavě stavěná samoobslužná encyklopedie Wikipedia byla nedávno přeložena strojním překladatelem do češtiny; výsledek je volně dostupný na <http://wikipedia.infostar.cz/c/ch/chemistry.html>. Nelze vypočítat všechna zde vzniklá roztomilá nedorozumění; každý si může najít ve svém oboru něco nového. Nahodile vybírám:

Elektrický poplatek jeden krtek... (Electric charge of one mole)

Žehlit kysličník... (Iron oxide)

Dodávka der Waals... (Van der Waals)

Hlasitost stoličky substance je hlasitost jeden krtek té substance. (The molar volume of a substance is the volume of one mole of that substance).

U normálních tlaků uhlík nabude tvar tuha, ve kterém každý atom je spojen k třem jiným v letadle klidný se roztavil šestiúhelníkový prsteny. (At normal pressures carbon takes the form of graphite, in which each atom is bonded to three others in a plane composed of fused hexagonal rings).

Kola je pevná látka carbonaceous zbytek odvozený z uhlí od kterého nestálí voliči být odehnán pečením v dusné peci u teplot jak vysoce jak 1,000 mír Celsius tak to fixovaný uhlík a zbytkový popel být se spojil. (Coke is a solid carbonaceous residue derived from coal from which the volatile constituents are driven off by baking in an airless oven at temperatures as high as 1,000 degrees Celsius so that the fixed carbon and residual ash are fused together).

Komentář praví, že to: „Poslouží jak uživatelům, kteří neznají jazyk vůbec, tak i lidem, kteří sice určité znalosti jazyků mají, ale při práci s běžnými texty přesto často narazí na neznámé výrazy, jejichž překlad pak musejí zdoluhavě vyhledávat ve slovníku“.

Myslím, že v tomto stavu by to mohlo být dobrou pomůckou pro zábavná cvičení z odborného jazyka anglického.

Kamil Wichterle

Vědci objevili dvě nové mezihvězdné molekuly

Posílám vám jeden aprílový článek, který jsem objevil na adrese <http://hvezdarnauherskybrod.sweb.cz/>

Povšimněte si prosím uvedených vzorců senzačních molekul nalezených v mezihvězdném prostoru. Pokud se podíváte na originál článku, zjistíte, že žertovný blud je dokonce doplněn obrázkem. Na výrobu tohoto aprílového vtípu tedy autor patrně potřeboval nejen dovednosti chemické, ale byl patrně i výtvarně nadán. Kdo umí, ten umí...

Martin Ferus, student UK Praha

výtah z článku:

Vědci objevili dvě nové mezihvězdné molekuly

Tým vědců používající radioteleskop – Robert C. Byrd Green Bank Telescope (GBT), objevil dvě nové molekuly v mezihvězdném mraku blízko středu Mléčné dráhy. Tento objev je první odhalení nových molekul pomocí GBT. Je poměrně důležitý, protože pomůže astronomům lépe porozumět komplexním procesům, kterými se velké molekuly v kosmu tvoří.

Jedná se o osmi atomovou molekulu propylenu a deseti atomovou molekulu propanu nalezenou ve velkém mraku plynů a prachu asi 26 000 světelných roků od Země, v oblasti známé jako Sagittarius B2. Takové mraky, často o rozměru mnoha světelných roků, jsou surovinou ze které se rodí nové hvězdy.

Ačkoli je, měřeno pozemskými standardy, velmi zředěný, je tento mezihvězdný mrak místem komplexních chemických reakcí, které trvají už více než stovky tisíc nebo možná miliony let. Může v nich být vytvořeno mnoho komplexních molekul, ale zatím byly odhaleny jen ty malé, do pěti atomů. Takových je známo asi 130. Velkých molekul s osmi nebo více atomy bylo však zatím nalezeno jen pár.

Počínaje již dříve oznámeným propylenem (HC₂CHO), je propylen (CH₂CHCHO) vytvořen přidáním dalších dvou vodíkových atomů. Stejným procesem pak z propylenu lze vytvořit propan (CH₃CH₂CHO).

Tyto molekuly vznikají na mezihvězdných prашných zrnech a bývají rozptýleny jako plyny. Pokud se ale nahromadí dostatečné množství takových molekul, mohou být objeveny radioteleskopem. Jak totiž molekuly rotují, vydávají rádiové vlny na přesně stanovených frekvencích. Tyto rádiové frekvence vytváří pak něco jako jedinečný „otisk prstu“, tak, že vědci mohou užít k identifikaci těchto molekul. Například tyto dva nové aldehydy odhalili v pásmu 18 až 26 GHz.

Komplexní molekuly v kosmu jsou zajímavé z mnoha důvodů, také pro jejich možné spojení s formováním biologicky významných molekul na mladé zeměkouli. Molekuly s aldehydovou skupinou jsou zvláště biologicky významnými molekulami, protože patří do rodiny cukrových molekul.

Laboratorní experimenty také dokazují, že adiční reakce na stupni atomů, mohly hrát roli v syntéze komplexních molekul obsahujících v ledu jednoduché molekuly jako je voda, kysličník uhličitý a methylalkohol. Laboratorní experimenty s ionizujícím zářením se nyní mohou pokusit vytvořit z nich aldehydy pozorované pomocí GBT.

Odhalení dvou nových aldehydů, s běžným chemickým řetězcem kterému byl dodán vodík, demonstruje, že vývoj více komplexních druhů molekul v mezihvězdných mracích trvá, a že relativně jednoduchý mechanismus může vytvořit velké molekuly spojováním menších.

GBT nyní bude jedním z klíčových přístrojů pro zkoumání chemického vývoje vesmíru, řekl Jan M. Hollis z NASA Goddard Space Flight Center, zabývající se tímto výzkumem.

GBT je největší plně pohyblivý radioteleskop. Jeho velký průměr a vysoká přesnost dovolila studovat i malé

mezihvězdné mraky, které mohou pohlcovat záření z jasného zdroje ležícího za nimi. Citlivost a flexibilita tohoto radioteleskopu dal vědcům do ruky důležitý nový nástroj pro studium komplexních mezihvězdných molekul, doplnil jej Philip R. Jewell z Národní Radio Astronomické Observatoře (NRAO) v Green Bank.

Bulletin představuje

Společnost ACD/Labs slaví 10 let existence

Tento rok je to již deset let, co kanadská společnost Advanced Chemistry Development produkuje, jak sama ráda uvádí, „Visionary Software for Scientists“.

Od svého založení v roce 1994 je ACD/Labs stále se rozvíjející firmou, která začala se sedmi zaměstnanci a dnes jich má 125; začala se čtyřmi produkty a dnes jich nabízí více než 60. Vyvinula se z poskytovatele predikčních programů pro NMR a chemického editoru na vedoucí firmu v oboru spektroskopie, spektrometrie, zpracování chromatografických dat. Fyzikálně-chemická data jsou v jejich aplikacích přímo spojena s „živými“ chemickými strukturami a integrovány s možnostmi jejich pojmenování a předpovědi vlastností. Ke dnešnímu dni je software ACD/Labs na počítačích a sítích více než 500 průmyslových firem a 300 akademických institucí na celém světě.

K tomuto výročí byl přetvořen internetový portál firmy www.acdlabs.com, který nabízí služby jak obci akademické, tak průmyslu, a to zejména novou verzí progra-

mů 8.0, která pokračuje v úsilí pomáhat chemikům ve výzkumu a praxi se spektroskopickou validací struktur, řešením struktur neznámých sloučenin, chromatografických separací, medicínální chemií, preformulací nových léčkových látek, tvorbou systematických názvů látek a patentováním a publikováním v chemii.

Je hodno zaznamenání, že nejpopulárnější software firmy, ChemSketch, je v podobě freeware jedním z nejpopulárnějších programů v oboru. S více než 50 000 downloads za poslední měsíc (300 denně) dosáhl počet takto získaných licencí 350 000.

Program je používán na celém světě, včetně Pobřeží slonoviny, Cookových ostrovů, Ostrovů Wallis a Fortuna, Uzbekistánu, Tonga, Paragvaje a Kataru, m.j.

Nezanedbatelnou výhodou je i fakt, že program má návod v češtině.

Zájemci o magazín zajímavostí vydávaný firmou ACD/Labs se mohou zaregistrovat na <http://www.acdlabs.com/subscriptions/>.

pad

Osobní zprávy



Prof. Jiří Hanika šedesátníkem

Když jsem byl mladým asistentem na Katedře organické technologie, přihlásil se jako studentská vědecká síla sympatický student druhého ročníku Jiří Hanika. Měl zájem především o aplikaci exaktních disciplín, proto byl rozhodnut se ve třetím ročníku přihlásit na obor

fyzikální chemie. Bylo to v době, kdy na Katedře organické technologie započal jak ve výzkumu, tak ve výuce proces transformace tradiční popisné empirické technologie na technologii založenou na aplikaci fyzikální chemie a chemického inženýrství, později pak i na využití počítačových matematických modelů procesů. Tehdy se nám podařilo přesvědčit studenta Jiřího Haniku, že aplikaci exaktních věd je možné se věnovat i na technologické katedře. Rozhodl se tedy studovat na Katedře organické technolo-

gie a tam pak skoro celý život pracoval. A bylo to, podle mého názoru, rozhodnutí šťastné, a to jak pro katedru, tak i pro studenta Jiřího Haniku, budoucího docenta a pak i profesora katedry. Velmi brzy se prokázalo, že Ing. Jiří Hanika má nadání pro realistický exaktní technologický i základní výzkum a že je vědcem koncepčního typu, který je schopen vyvíjet nový obor a nové výukové disciplíny. Postupně se stal docentem a profesorem a obhájil dizertační práci DrSc. Jeho odborný vývoj byl ovlivněn vývojem a zpřístupněním počítačů a byl jedním z učitelů, kteří zavedli aktivní použití počítačů ve výuce.

Základním oborem jeho vědecké a pedagogické práce jsou vícefázové katalytické reaktory, především reaktory skrápěné, což jsou reaktory naplněné katalyzátorem, přes který stéká kapalná směs, která na povrchu zrn katalyzátoru vytváří stékající film, kolem kterého proudí plyn, zpravidla vodík. V současné době nabývají na významu i reaktory na tzv. mokrou oxidaci, jíž jsou odpadní látky biologicky nerozložitelné štěpeny na biologicky rozložitelné fragmenty reakcí s kyslíkem. Proces je označován jako mokrá oxidace. Chování těchto reaktorů je velmi složité,

protože je ovlivněno způsobem dávkování kapalné směsi, distribucí toku kapaliny, někdy i vypařováním kapalné směsi vlivem reakčního tepla, dále pak přenosem vodíku nebo kyslíku z plynné fáze do kapalného filmu, přenosem filmem k povrchu zrn katalyzátoru a přenosem těchto složek do pórů katalyzátoru. Jedním z výsledků vědecké práce prof. Ing. Jiřího Haniky, DrSc. je kvantitativní popis uvedených jevů s využitím matematických modelů. V tomto oboru spolupracoval s průmyslovými organizacemi, navrhl např. původní postup plnění etážových reaktorů katalyzátorem. Vedle toho vytvořil a přednášel další předměty – předmět Inženýrství farmaceutických výrob, předmět zaměřený na jednotkové operace typické pro farmaceutické výroby, např. peletizaci, tabletování a předmět Separční procesy.

Prof. Ing. Jiří Hanika DrSc. je špičkovým odborníkem s širokým rozhledem, který řeší vědecké, technické, organizační i mezilidské problémy klidně a racionálně. To je také důvod, proč byl zvolen předsedou České společnosti průmyslové chemie a proč byl vybrán v konkursu na místo ředitele Ústavu Chemických procesů Akademie Věd České republiky jako nejvhodnější kandidát. Rád bych mu popřál, aby se mu dařilo ovlivnit příznivě vývoj tematiky Ústavu chemických procesů tak, jako příznivě ovlivnil vývoj tematiky Ústavu organické technologie Vysoké školy chemicko-technologické, kde po léta pracoval.

Josef Horák

Prof. Ing. Jiří Hanika, DrSc. čerstvým šedesátníkem

Jiří Hanika se narodil poslední říjnový den předposledního roku druhé světové války ve znamení Štíra. Když jsem ho nedávno požádal o nějaká životopisná data, reagoval poněkud impulzivně: „Šedesátka není žádná zásluha, ale úděl! O mně už stejně všechno víš!“ Ta první věta je naprosto pravdivá, pokud nemluvíme o zásluze rodičů, ta druhá jen zčásti.

Poprvé jsme se potkali na Katedře organické technologie VŠCHT v Praze před devětatřiceti lety, kde se Jiří coby diplomant prof. Růžičky zabýval horlivě rozpustností vodíku v nejrůznějších kapalinách, zatímco já jsem se připravoval na složení zkoušky z kandidátského minima. Tehdy ani jeden z nás netušil, že se takto budeme potkávat prakticky denně, po několik desetiletí, spojování problémem likvidace vodíku jeho vázáním na nejrůznější organické molekuly, v procesech zvaných hydrogenace. Z tohoto pohledu je zajímavé, že jsme v chemickém dětství spolu napsali pouze jedinou společnou publikaci¹ s duchaplným názvem „Studium hydrogenace v kapalné fázi XIII. Transport vodíku k aktivnímu povrchu katalyzátoru“, která vyšla v roce 1970 v Chemickém průmyslu, ač jsme oba psali hodně a rádi. Nu což, není všem dnům konec.....

Sudičky daly malému Hanikovi do vínku tři cenné devizy – chytrost, pili a cílevědomost, takže i kdyby ne-

chtěl, musel toho udělat hodně. Podívejme se do literatury, resp. strukturovaného odborného životopisu jubilanta:

Tituly: 1966 – Ing., absolvoval VŠCHT s vyznamenáním, 1972 – kandidát věd, 1984 – jmenován docentem, 1987 – doktor věd, 1990 – úspěšné habilitační řízení, 1996 – profesor.

Funkce: 1985–1990 proděkan FCCHT VŠCHT v Praze, 1990–1991 děkan FCCHT, 1996–dosud člen Hlavního výboru České společnosti chemického inženýrství, 1994–2004 předseda České společnosti průmyslové chemie, 1999, 2004 prezident Asociace českých chemických společností, 1991–dosud předseda Oborové rady doktorského studijního oboru Organická technologie VŠCHT v Praze. Od 1.1.2004 je ředitelem Ústavu chemických procesů AV ČR.

Členství: byl či je členem mnoha vědeckých rad: VŠCHT v Praze 1985–dosud, FCCHT VŠCHT 1985–94, 2000–dosud, FPBT VŠCHT 1994–2000, FTOP VŠCHT 1997–dosud, FCHI VŠCHT 2003–dosud, VŠCHT Pardubice 1985–1991, FCCHT Univerzita Pardubice 1999–dosud, ÚCHP AV ČR 1991–1999.

Je členem Oborové rady doktorského studijního oboru Organická technologie Univerzity Pardubice (2000–dosud), členem komise pro SZZ v magisterském studijním programu Technologie organických látek (1984–dosud) na VŠCHT v Praze, na Univerzitě Pardubice (1991–dosud) a na STU Bratislava (1991–2000), byl členem České komise pro udělování titulu DrSc. v oboru Organická chemie a technologie, je členem obdobné komise na STU Bratislava a nově komise AV ČR pro DSc. v oboru Chemické inženýrství.

Je dále členem Stálé pracovní skupiny pro chemii Atestační komise MŠMT (2000–dosud), členem Výboru pro výzkum skupiny Unipetrol (2003–dosud) a Výboru Svazu chemického průmyslu ČR pro výzkum a vývoj (2003–dosud), členem České společnosti chemické (1971–dosud), členem poroty „Česká hlava“ (2002–dosud) a členem pracovní skupiny Chemické reaktorové inženýrství Evropské federace chemického inženýrství (1993–dosud).

Jeho jméno se objevuje v redakčních radách časopisů Technology Today (1991–1993), Hemijskaja Industrija (1995–dosud) a Chemické listy (1998–dosud).

Profesor Hanika se významně zapsal do programu výuky na Ústavu organické technologie VŠCHT v Praze zavedením a přednášením předmětů Speciální separační procesy, Vícefázové reaktory a Farmaceutické inženýrství. Na Univerzitě Pardubice externě přednáší Katalýzu průmyslových organických syntéz. V pedagogice se odrážejí i jeho vědecké zájmy, kterými jsou především vícefázové reaktory, heterogenní katalýza, aplikovaná chemická kinetika, organická technologie a petrochemie a matematické modelování.

Svojí pedagogickou prací i publikační aktivitou patří mezi profesory VŠCHT, o nichž nikdy nikde nikdo ani v nejmenším nepochyboval, zda a jak splňují příslušná kritéria. Jiří Hanika je ve všech položkách významně překračuje.

K osobním zálibám jubilanta patří klasická hudba, sport (turistika, lyžování), cestování a astronomie. Zvláště poslední z nich je známa pouze jeho nejbližším kolegům. Rád se dívá různými přibližovadly na hvězdnou oblohu a neváhá nasadit vlastní vědeckou pověst k tomu, aby na své osobě ověřil závěry slovutných astrologů. Jak již bylo uvedeno, narodil se ve znamení Štíra², podle Indiánů Hada³, dle Čiňanů je Obratnou opicí⁴. Podívejme se..... !

Nadchne-li se Štír prací, dokáže pracovat za dva, bez odpočinku, jídla i pití. Je zvláště rád, když si jeho práce druzí váží. Vyznačuje se velkou ambiciózností a nevyčerpatelnou energií. Je tvořivý, nápaditý, důkladný, ale i svěhlavý. Pracuje v plném tempu, vydrží mnoho, není žádný padavka².

Lidé narození v Hadu se plně identifikují se svými profesními cíli a úkoly. Jsou silně ctižadostiví, průrazní a zpravidla velice kompetentní, protože se do všeho plně „vloží“. Hadi se nejlépe cítí v povoláních, v nichž se nějak bádá. Jsou velice spolehliví partneři, kteří se svým druhem doslova putují výšinami i propastmi³.

Neexistuje nikdo, kdo by měl tolik nápadů jako Obratné Opice⁴. Hodně vědí a jsou sečtělí. Cítí se dobře ve všech povoláních, vyžadujících duševní práci. Nikdo se nesrovnává s nezдары rychleji než Opice. Nejhezčím rysem na Opicích je to, že nikdy neklesají na mysli. Vždy se znovu postaví na nohy a opět vyšplhají vysoko. V roce Opice (2004, 2016) se Opice radují stále více ze života. Mají všechny důvody být se sebou spokojené. A slunce lásky září⁴.

Astrologové v případě Jiřího Haniky jednoznačně obstáli.

Ať Ti tedy, milý Jirko, slunce září ještě hodně dlouhých let!

Libor Červený

LITERATURA

1. Červený L., Hanika J., Růžička V.: Chem. Prům. 20, 9 (1970).
2. Kludská D.: *Souboj znamení*. Eminent, Praha 1998.
3. Noé W: *Das indianische Horoskop*. Falken Verlag, Niederhausen 1998.
4. Haddenbach G.: *Chinesisches Horoskop*. Falken Verlag, Niederhausen 1998.

Mladý sedmdesátník profesor Josef Horák

Někdy se zdá, že ke jménu Horák zákonitě náleží profesorský titul a že asi skoro každá šťastná fakulta či škola určitě měla či má svého profesora Horáka. Jen tak namátkou: Skvělou učebnicí technické fyziky napsal prof. Zdeněk Horák z ČVUT, na Pardubické Univerzitě dlouhá léta působil skvělý prof. Jaromír Horák, nicméně osobně mě ze všech Horáků nejvíce ovlivnil můj skvělý učitel a později dlouholetý kolega prof. Josef Horák, excelentní chemický inženýr, na jehož přednášky o věcech všedních

i nevědních se opravdu dlouho vzpomíná.

Je až neuvěřitelné, kolik elánu dostal od svých sudíček do vínku a co všechno dokázal vykonat. Do tajů teorie chemických reaktorů zasvětil celé generace chemiček a chemiků, které prošly Katedrou, či Ústavem organické technologie na VŠCHT, kde působí po celý svůj život.

Popřejme Josefu Horákovi do dalších let hodně pevné zdraví, neutuchající optimismus a také ovšem bohaté rybářské úlovky.

Jiří Hanika

K sedmdesátinám prof. Ing. Josefa Horáka, DrSc.

Nedávno jsem psal článek k šedesátinám prof. Horáka



a už je tu jeho další životní jubileum. Nám starším lidem utíká život strašně rychle. Prof. Horák si ani dnes neužívá „zasloužený odpočinek“ a stále je aktivním členem české chemické a technické obce. Prof. Horák i já, coby fosilie Ústavu organické technologie (ÚOT) VŠCHT Praha, se již do formování ústavu těm mladším příliš neplete, snad jen trochu málo. Prof.

Horák však nadále přednáší několik předmětů – Chemické reaktory, Bezpečnost chemických výrob a v prvním ročníku naší školy pak Toxikologii a ekologii.

Prof. Horák ukončil VŠCHT v r. 1957 a už 47 let spolu sdílíme jedno pracoviště, po jistou dobu i jednu místnost. Ani pro méně zasvěceného není těžké vystihnout hlavní přínos prof. Horáka pro ÚOT, VŠCHT i pro celou českou a slovenskou chemickou pospolitost. Prof. Horák má ohromnou zásluhu na rozvoji inženýrsko-kinetického myšlení a jeho význam pro formování výuky na ÚOT a na utváření odborného profilu ústavu byl v 60. až 80. letech dominantní. Jeho diplomanti i aspiranti odcházeli do života s Horákovou kinetickou pečeti a na většině z nich je to i po letech patrné. V oněch letech se měnilo popisné pojetí chemické technologie na tvůrčí přístup založený nejen na chemii, ale především na fyzikální chemii a chemickém inženýrství. Podíl prof. Horáka na této transformaci přesahoval hranice ÚOT i VŠCHT.

Své poznatky a přístupy využil v knize J. Horák a J. Pašek *Design of Industrial Chemical Reactors from Laboratory Data*, která vyšla v r. 1978 anglicky, pak česky (1980) a francouzsky (1981). Pokud vím, učili se z ní studenti a doktorandi v několika zemích.

Jako dlouholetý šéfredaktor časopisu Chemický průmysl vtiskl svou pečeť i tomuto periodiku. Ovlivnil nejen obsah časopisu, ale svými připomínkami zvyšoval kvalitu jednotlivých článků a pomáhal tak autorům. Časopis sehrál významnou roli v rozvoji technické chemie v bývalém Československu a jeho zánik nepovažuji za šťastný. Popularitu prof. Horáka dokumentuje i fakt, že byl v r. 1990 zvolen předsedou České společnosti chemické.

V posledních deseti letech se prof. Horák věnuje pře-

devším bezpečnosti chemické výroby. Linie inženýrské kinetiky vyústila do problematiky bezpečnosti chemických reaktorů, sleduje však i bezpečnost chemické výroby v obecných dimenzích. Jeho pohled exaktního inženýra na oblast obvykle prezentovanou jen jako legislativní záležitost je inspirativní. Vysoké školy by potřebovaly více učitelů, kteří chápou širší společenské souvislosti, prof. Horák k takovému bezesporu patří. O tom svědčí např. jeho nedávná vystoupení v televizi a na Sjezdu chemických společností.

Jsem přesvědčen, že naše škola měla šťastnou ruku, když prof. Horákovi svěřila přednášky Toxikologie a ekologie pro 1. ročník. Prof. Horák zde studentům vypráví o úloze chemie ve společnosti, o spojení chemie s energetikou, o vodíkové energetice aj. Promyšlená koncepce spojená s jeho talentem pro přednášení zasévají zrnka zvědavosti do duší začínajících chemiků.

Přejme prof. Horákovi další plodná léta ve prospěch české chemické komunity.

Josef Pašek

Ing. Otakar Brenner, CSc. oslaví 60. narozeniny

Dne 15. listopadu 2004 se dožívá 60 let Ing. Otakar Brenner, CSc., jeden z předních odborníků v oblasti korozivzdorných ocelí a slitin. Jeho rozhodnutí věnovat se chemii výrazně ovlivnil jeho strýc Dr. Spálenka, který byl žákem a spolupracovníkem nositele Nobelovy ceny za chemii prof. Heyrovského. V letech 1959–1963 absolvoval Ing. Brenner Střední průmyslovou školu chemickou v Praze v Křemencově ulici. Byla to krásná léta, která mu pro další působení v oblasti chemie dala rozhodující základy. V těchto letech byla v „Křemencárně“ ještě generace starších profesorů, vyučujících klasickou chemii založenou na praktických znalostech a dokonalé práci v laboratořích (preparační a analytická chemie) a na druhé straně nastupující generace mladších profesorů přinášejících do výuky moderní teoretické poznatky, včetně nových laboratorních metod. Jak s oblibou jubilant říká, každý absolvent chemické průmyslovky pak věděl, že modrá skalice má modrou barvu.

Logickým dalším krokem Ing. Brennera bylo v letech 1963–1968 studium na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Studium absolvoval na tehdejší fakultě anorganické technologie, katedře chemické technologie kovů (dnešní Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství). V této době vedl katedru nám všem nezapomenutelný profesor Koritta, který zavedl mnoho nových přednášek a seminářů z oblasti materiálového a korozního inženýrství. Ing. Brenner se považuje za jeho žáka. Na katedře byly vytvořeny vynikající podmínky pro studium, položeny základy pro vědeckou práci nebo průmyslovou praxi a další odborný růst absolventů. Na výborném záze-

mi katedry se podílely i další osobnosti, jako doc. Franc (korozie) a Ing. Beránek se svými slavnými přednáškami a zkouškami z oblasti metalurgie neželezných kovů.

Po ukončení VŠCHT, na doporučení prof. Korrity nastoupil Ing. Brenner na tehdejší prestižní pracoviště do Státního výzkumného ústavu materiálu v Praze do oddělení korozivzdorných žáruvzdorných materiálů. V tomto ústavu, dnes již privátní akciové společnosti SVÚM, a.s., pracuje, s krátkou přestávkou v letech 1997–2003, do současné doby. V roce 1980 obhájil titul CSc. V roce 2002 získal certifikaci korozního inženýra podle požadavků Std – 401/E01.

Ing. Brenner se zabývá oblastí materiálového a korozního inženýrství a především se specializuje na korozivzdorné oceli a slitiny. Postupně pracoval jako odborný a vědecký pracovník a v letech 1988–1996 působil jako ředitel výzkumu kovových materiálů. Podílel se na vývoji nových austenitických korozivzdorných ocelí s velmi nízkým obsahem uhlíku, na rozsáhlém vývoji speciálních korozivzdorných ocelí pro zařízení a výrobu močoviny, vývoji korozivzdorných ocelí pro energetiku i zkoušení kovových materiálů za vysokých teplot. Vedl řadu tehdejších státních úkolů vědecko-technického rozvoje. Velmi rozsáhlá je jeho poradenská činnost pro výrobní podniky. Publikoval řadu článků v tuzemských a zahraničních časopisech a přednášel na konferencích.

V posledních letech se podílí na řadě projektů GA ČR, projektech financovaných MPO ČR a na projektu COST. Zabývá se hodnocením technického stavu technologických zařízení z hlediska materiálové a korozní analýzy a inspekční a supervizní činností. Věnuje se také výchově nových odborníků přednáškami z oblasti korozie a volby materiálů v rámci dvousemestrového studia „Povrchové úpravy ve strojírenství“ na strojní fakultě ČVUT.

Je členem České společnosti chemické, Asociace korozních inženýrů a ASM International. VG. V roce 1990 byl jedním ze zakladatelů tehdejší Československé společnosti pro nové materiály a technologie, jejímž pokračovatelem je Česká společnost pro nové materiály a technologie, kde je dodnes členem řídicího výboru.

Musím připomenout i jeho velkou lásku, a to sport, kterému se věnoval od doby, kdy ho jeho otec přivedl v 5 letech do Sokola Dejvice. Se svými kamarády ze Sokola dodnes hraje závodně košíkovou a v neděli dopoledne malý fotbal. Nechybí ani na pondělních fotbalových utkáních společně s pedagogy z VŠCHT. V zimě se věnuje lyžování a v létě tenisu, kde nelze přehlédnout jeho osobitý beckhand a forhand.

Závěrem mu jeho spolupracovníci přejí, aby si zachoval i nadále svoji životní aktivitu a optimismus, hodně zdraví do dalších let a aby mu při sportu míče vždy padaly, kam mají, a aby mu vydržela radost z odborné práce.

Josef Cizner

Osmdesáté narozeniny profesora Jaroslava Číhalíka

20.11. 2004 oslaví své osmdesáté narozeniny prof. RNDr. Jaroslav Číhalík, CSc. z Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, jehož jméno je neoddělitelně spjato s výukou životního prostředí na této fakultě. Jeho odborná i pedagogická činnost byla již mnohokrát hodnocena na stránkách našeho časopisu (naposledy viz Chem.Listy 93,717 (1999)). S obdivuhodným elánem a nadšením se na výuce životního prostředí, k jejímuž vybudování rozhodující měrou přispěl, podílí dodnes. A nám při této příležitosti nezbyvá, nežli mu i do dalších let popřát hodně zdraví a energie a těšit se na jeho další působení na naší fakultě.

Jiří Barek a Lída Mašlaňová

Vzpomínka na Karla Eckschlagera

Před deseti lety zastihla širokou chemickou a technickou veřejnost smutná zpráva o úmrtí prof. Ing. Karla Eckschlagera, DrSc. Přes trvalou nepřízeň životního osudu se vypracoval v čelného představitele české chemie v mezinárodním měřítku a vynikajícího odborníka v oboru chemometrie. Významnou měrou přispěl k rozvoji strategie a technik výzkumu zpracování, využití a sdělování chemických informací a jejich rychlé aplikace v průmyslové praxi.

Narodil se 12. června 1927 v Počátcích (tehdy okres Pelhřimov) v rodině venkovského lékaře, který byl později v roce 1955 odsouzen za velezradu na 10 let do vězení, kde také zemřel. Po absolvování specializace analytické chemie na pražské Vysoké škole chemicko-technologické (1951) se zde mladý Ing. Eckschlager stal asistentem a brzy odborným asistentem u prof. Hovorky. Po prověrkách byl nucen jako syn třídního nepřítele v roce 1958 z vysoké školy odejít a po dobu šesti let pracoval jako dělník, rutinní laborant a posléze vedoucí laboratoře v závodě Léčiva Praha 9. V roce 1964 byl přijat jako vědecký pracovník do Ústavu anorganické chemie ČSAV v Řeži, kde působil až do roku 1990. V roce 1977 obhájil svou doktorskou dizertační práci a konečně se v roce 1990 konalo habilitační řízení na VŠCHT v Praze, ke kterému kompletně přepracoval svoji původní dvacet let starou a v 70. letech odmítnutou habilitační práci. Na sklonku své vědecké kariéry přešel téhož roku na katedru analytické chemie přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze, kde byl v roce 1993 jmenován řádným profesorem. Byl dlouholetým členem České společnosti chemické (předsedou odborné skupiny Chemometrie) a Jednoty čs.

matematiků a fyziků. Z řady mnoha ocenění připomeňme třikrát cenu ČSAV, zlatou medaili TU Košice a členství v The New York Academy of Sciences (1993).

Omezené možnosti experimentální práce, osobní dispozice a touha po tvůrčí činnosti vedly K. Eckschlagera k orientaci na poměrně novou oblast statistického zpracování výsledků chemických analýz, a tak se stal jedním z prvních chemiků v naší republice a ve světě vůbec, kteří koncem 60. let minulého století položili základy nového chemického oboru – chemometrie. Tato dnes již samostatná vědní disciplína se zabývá použitím statistických a matematických metod v chemii: počítačovým zpracováním velkého množství dat se snaží utřídit, izolovat z nich podstatné údaje a odkrýt dosud nepoznané souvislosti a zákonitosti. Rozsáhlé je použití chemometrických metod nejen při zpracování analytických signálů a při multiparametrové a nelineární kalibraci, ale také při studiu vztahů mezi molekulární strukturou a chemickou, fyzikální nebo biologickou aktivitou a instrumentální odezvou.

Eckschlagerova publikační činnost je opravdu pozoruhodná a zahrnuje osm odborných monografií, spoluautorství na šesti vysokoškolských učebnicích a více než 100 původních sdělení a referátů v odborných časopisech, z toho z poloviny v mezinárodních periodikách. Již v roce 1961 vychází jeho první knížka *Chyby chemických rozborů* (německy 1962, anglicky 1963, 2. vydání 1972), která se na dlouhá léta stala základní pomůckou pracovníků výzkumných a průmyslových laboratoří a útvarů normalizace a měření. V pozdějších letech následují další odborné tisky, vydané většinou v zahraničí: společně s V. Štěpánkem *Information Theory as Applied to chemical Analysis* (New York, 1979) a *Analytical Measurement and information* (Letchwort, 1986), *Chemometrische Strategien in der Analytik* (Leipzig, 1990) aj. Poslední dílo z oboru chemometrie *Information theory in Analytical Chemistry* napsal prof. Eckschlager společně s prof. Danzerem z Jeny a vyšlo v roce 1994 v New Yorku. V posledních letech plodného života se také v rámci svého pedagogického působení zajímal o širší otázky metodologie přírodních věd a filozofii statistického přístupu, myšlení a objektivní kvantifikace informací v aplikovaném a průmyslovém výzkumu.

Život milovníka vážné hudby Karla Eckschlagera byl životem skromného, tolerantního, velkorysého a nesmírně pracovitého člověka, ochotného kdykoliv pomoci. Zemřel 11. listopadu 1994 ve věku 67 let. Za symbolický projev uznání jeho zásluh o rozvoj chemometrie v evropském měřítku je možno považovat letošní mezinárodní setkání chemometriků, chemiků a statistiků CHEMSTAT 2004, pořádané na přelomu měsíců srpna a září v Pardubicích na půdě zdejší Univerzity.

Bohumil Tesařík

 Výročí a jubilea

Životní jubilea členů společnosti v 1. čtvrtletí 2005
85 let

Ing. Jaroslav Kastner, (5.1.), dříve Výzkumný ústav sladařský a pivovarský Brno, nyní v důchodu Praha

Ing. František Pavlík, (26.1.), dříve Obchodní sladovny Prostějov, nyní v důchodu Konice

RNDr. Ing. Oldřich Švábenský, CSc., (3.2.), dříve SKVTR Praha, nyní v důchodu Praha

Dr. Ing. Emilie Kamišová, (19.2.), dříve Spolchemie Ústí nad Labem, nyní v důchodu Jindřichův Hradec

80 let

Doc. MUDr. Miloš Ledvina, CSc., (1.1.), dříve I. ústav lékařské chemie Univerzity Karlovy Praha, nyní v důchodu Praha

Doc. RNDr. PhMr. Sylva Léblová, CSc., (22.1.), dříve Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Miroslav Zámek, CSc., (2.2.), dříve ÚJV Řež u Prahy, nyní v důchodu Praha

75 let

Ing. Bohuslav Halík, (8.1.), dříve Střední zdravotnická škola Plzeň, nyní v důchodu Plzeň

Prof. Ing. Pavel Kratochvíl, DrSc., (6.2.), Ústav makromolekulární chemie AV ČR Praha

Ing. Zdeněk Babák, CSc., (8.2.), dříve Vojenská Akademie Brno, nyní v důchodu Brno

prom. ped. Svatoslav Staněk, (11.2.), dříve Školský odbor ONV Liberec, nyní v důchodu Liberec

RNDr. Štěpánka Štokrová, CSc., (16.2.), dříve Ústav makromolekulární chemie AV ČR Praha, nyní v důchodu Praha

Doc. RNDr. PhMr. Jaroslav Prokeš, CSc., (25.2.), Fakulta všeobecného lékařství Univerzity Karlovy Praha, nyní v důchodu Praha

MUDr. Bohuslav Málek, (8.3.), dříve Hygienická stanice NV Praha, nyní v důchodu Praha

Doc. RNDr. Přemysl Beran, CSc., (23.3.), dříve Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy Praha, nyní v důchodu Praha

MUDr. František Musil, CSc., (30.3.), nyní v důchodu Plzeň

Ing. Jiří Hrdina, (31.3.), dříve Artia Praha, nyní v důchodu Praha

70 let

Ing. Miloš Vávra, CSc. (6.2.), dříve VUFCH Hradec Králové, nyní v důchodu Hradec Králové

prom. ped. Milada Jelínková, (8.2.), dříve Základní škola Praha, nyní v důchodu Praha

RNDr. Jiří Závada, DrSc., (16.6.), Ústav organické chemie a biochemie AV ČR Praha

Ing. Vladimír Tolman, CSc., (21.3.), Ústav nukleární biologie a radiochemie AV ČR Praha

Ing. Pavel Kuda, (29.3.), dříve Chemopetrol Praha, nyní v důchodu Praha

Doc. RNDr. Karel Holada, CSc., (30.3.), Pedagogická fakulta Univerzity Karlovy Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Věra Duřová, CSc., (31.3.), dříve Výzkumný ústav vnějších ekonomických vztahů Praha, nyní v důchodu Praha

65 let

Ing. Milada Tůmová, (9.1.), dříve UAnCh AV ČR Řež, nyní v důchodu Praha

Prom.chem. Josef Patera, (25.1.), dříve Procter & Gamble – Rakona, a.s. Rakovník, nyní v důchodu Skupá

Ing. Jiří Malecha, CSc., (20.5.), v důchodu Praha

Prof. Ing. Jiří G.K. Ševčík, DrSc., (23.2.), PřF UK Praha

RNDr. Ivan Buben, CSc., (7.3.), dříve SUKL Praha, nyní v důchodu Brno

Doc. Ing. Karel Handlíř, CSc., (31.3.), Univerzita Pardubice

60 let

RNDr. Pavel Zachař, CSc., (2.1.), VŠCHT Praha

Doc. Ing. Marie Balíková, CSc., (4.1.), SUJB Praha

Ing. Libor Janča, (31.1.), VÚ vodohospodářský Ostrava

RNDr. Bedřich Uchytíl, CSc., (11.2.), Institut CO, Lázně Bohdaneč

Ing. Jana Haršová, (28.2.), Praha

Doc. Ing. Oldřich Hoffman, CSc., (27.3.), VUT v Brně

Srdečně blahopřejeme

Zemřelí členové

RNDr. Miroslav Slabina, CSc., dříve MBÚ AV ČR, dnes v důchodu Praha, zemřel dne 2. září 2004 ve věku 82 let

Čest jeho památce

OBSAH

ÚVODNÍK	875
REFERÁTY	
Enzymy metabolizující kontaminanty životního prostředí	876
M. Stiborová, J. Hudeček, J. Páca Jr., V. Martínek a J. Páca	
Reakce prchavých organických zlúčenin v troposféře	891
M. Hubinová a G. Čík	
Přehled remediačních technologií methyl-<i>tert</i>.butyletheru (MTBE)	903
M. Vošahlíková, J. Pazlarová a K. Demnerová	
Nové možnosti odstraňování polutantů ze životního prostředí a využití multifunkčního permeabilního bariérového systému – multibariéry	908
I. Melenová a K. Demnerová	
Opatření mezinárodních institucí a České republiky k omezení rizika znečištění životního prostředí rtuť	916
M. Černá	
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY	
Trubička pro stanovení oxidu siřičitého v ovzduší	923
V. Pitschmann, E. Halánek a Z. Koblíha	
Stanovenie antimónu v pôdach metódou elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie	926
I. Hagarová a M. Žemberyová	
Stanovení uranu v pitné vodě metodou indukčně vázaného plazmatu s hmotnostní spektrometrií	930
M. Halata, D. Milde a P. Svozilová	
VÝUKA CHEMIE	
Nová maturita z chemie – nový způsob hodnocení absolventů středních škol	934
H. Čtrnáctová a M. Vasilešská	

CONTENTS

EDITORIAL	875
REVIEW ARTICLES	
Study of Enzymes Metabolizing Environmental Pollutants as a Means of Modulating Their Biodegradation	876
M. Stiborová, J. Hudeček, J. Páca Jr., V. Martínek, and J. Páca ^b	
Reactions of Volatile Organic Compounds in Troposphere	891
M. Hubinová and G. Čík	
A Survey of Remediation Technologies for Methyl <i>tert</i>-Butyl Ether	903
M. Vošahlíková, J. Pazlarová, and K. Demnerová	
New Possibilities of Pollutant Removal from the Environment and Use of a Multifunctional Permeable Barrier System – Multibarrier	908
I. Melenová and K. Demnerová	
Development of the European Union Mercury Strategy	916
M. Černá	
LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
A Detection Tube for the Determination of Sulfur Dioxide in Air	923
V. Pitschmann, E. Halánek, and Z. Koblíha	
Determination of Antimony in Soil Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry	926
I. Hagarová and M. Žemberyová	
Uranium Determination in Drinking Water by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry	930
M. Halata, D. Milde, and P. Svozilová	
EDUCATION IN CHEMISTRY	
New Chemistry School-leaving Examination – New Method of Evaluation of Secondary-School Leavers	934
H. Čtrnáctová and M. Vasilešská	

BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL SOCIETIES

Speciální rozpouštědla pro aplikace LC/MS	945	Special LC/MS Solvents	945
VersaFlash™ - jednoduchý systém pro izlaci přírodních látek a reakčních produktů	946	VersaFlash - High Throughput Flash Purification	946
Doporučení reaktorům odborných a populari- začních časopisů přírodovědného zaměření, autorům vysokoškolských i středoškolských pří- rodovědných učebnic a tvůrcům odborných právních textů s touto tematikou	947	Recommendations for Editors of Scientific, Technical and Popularizing Journals of Natu- ral Science, Authors of University and Sec- ondary-School Textbooks and Authors of Legal Texts Dealing with this Theme	947
Odborná setkání	949	Meetings and Conferences	949
Ze života chemických společností	950	From the Chemical Societies	950
Evropský koutek	952	European Column	952
Česká společnost průmyslové chemie	953	Czech Society of Industrial Chemistry	953
Akce v ČR a v zahraničí	953	Meetings Calendar	953
Aprílový klub	954	Club of Jokes	954
Bulletin představuje	955	Bulletin presents	955
Osobní zprávy	955	Personal News	955
Výročí a jubilea	960	Anniversaries and Jubilees	960

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 98 (2004), čís./no. 10 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 128, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 114 • 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. Bělohlav, 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 OPŘEDPLATNĚM, 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 140 Kč, roční plné předplatné 2004 (12 čísel) 1440 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 720 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.