

## Jak vychovávat novou generaci chemiků

Vysoké školy vychovávající budoucí generaci našich chemiků procházejí zásadní systémovou změnou danou přechodem na třístupňový systém studia bakalářského, magisterského a doktorského. Rostoucí nároky na prostupnost našich vysokých škol s předpokládaným cílem dát bakalářské vzdělání až polovině nastupující generace si vynutí další změny, ať se nám to líbí nebo ne. Za ty nejvýznamnější lze považovat:

1. Výraznější oddělení bakalářského a magisterského studia. Zatím se mlčky předpokládá, že ve většině případů je toto oddělení poněkud formální, neboť většina bakalářů bude stejně pokračovat ve studiu magisterském. V budoucnosti bude pravý opak pravdou. Na základě západních zkušeností lze předpokládat, že pouze zhruba třetina absolventů bakalářského studia bude pokračovat ve studiu magisterském a podobně zhruba třetina absolventů magisterského studia bude pokračovat ve studiu doktorském. Bakalářské studium bude proto muset mít mnohem uzavřenější formu, neboť nebude možno předpokládat, že případné mezery budou doplněny ve studiu magisterském. Současně se objevuje i další problém. Řada vysokých škol bude přijímat do svého magisterského či doktorského studia stále větší počet absolventů bakalářského či magisterského studia z jiné vysoké školy, takže nebude možno automaticky předpokládat konkrétní znalosti a dovednosti obvyklé u vlastních absolventů bakalářského či magisterského studia. Stále větší roli tudíž budou hrát obecné schopnosti a dovednosti na úkor konkrétních a speciálních znalostí či dovedností, které jsou dnes často upřednostňovány. Stále důležitější bude naučit studenty logicky myslet, získávat, zpracovávat a vyhodnocovat informace i experimentální výsledky. A stále menší roli bude hrát, na jakých konkrétních příkladech si studenti tyto schopnosti a dovednosti osvojí.

2. Studenti budou muset být stále více připravováni pro práci v evropském měřítku tak, aby se mohli uplatnit v kterékoliv evropské zemi. To kromě zvýšených nároků na znalost jazyků předpokládá i jisté sladění výuky, tak jak to bylo formulováno např. v již rozběhlém projektu Chemistry Eurobachelor, v jehož rámci již některé probudil české vysoké školy získaly právo udělovat tento titul svým absolventům bakalářského studia, což jistě zlepší jejich šance na evropském trhu práce, či v připravovaném projektu Chemistry Euromaster. O této problematice jsou naši čtenáři průběžně informováni díky aktivnímu zapojení reprezentantů České společnosti chemické do práce na těchto projektech.

3. Z hlediska obecné zaměstnatelnosti absolventů vysokých škol chemického zaměření poroste obecně význam univerzálnosti na úkor úzké specializace. To v žádném případě neznamená, že nadprůměrný a úzce specializovaný

student bude mít problémy s uplatněním – právě naopak. Ale pro většinu průměrných studentů bude široký přehled a univerzálnost výhodnější pro hledání zaměstnání nežli úzká specializace. Pokud si položíme otázku, při jaké formě výuky si student osvojí nejvíce schopností a dovedností, které zvyšují jeho cenu na trhu práce, pak za mou osobu je jednoznačnou odpovědí bakalářská, diplomová a doktorská práce. Na té se studenti naučí řešit konkrétní problémy, plánovat a organizovat svoji experimentální práci a správně zpracovávat a vyhodnocovat její výsledky. Naučí se získávat potřebné informace, vyhodnocovat míru jejich správnosti, interpretovat vlastní výsledky a konfrontovat je s dosavadním stavem poznání. To je nutným, byť nikoliv postačujícím, předpokladem pro jakoukoliv vědeckou a výzkumnou práci, pro to, aby vysokoškolák plnil tu roli ve společnosti, pro kterou je vychováván – aktivně se podílet na dalším rozvoji své disciplíny. Při bakalářské či diplomové práci si studenti tak jako tak musí doplňovat nejnovější poznatky, schopnosti a dovednosti, které nezískali při předchozí výuce. Větší roli tudíž hraje schopnost studenta najít a absorbovat nové informace nežli výchozí stupeň jejich zvládnutí. A to je zřejmě to nejdůležitější. Žádný z vysokoškolských učitelů nemůže s jistotou předpovědět, jaké konkrétní znalosti, schopnosti a dovednosti budou studenti v budoucnu potřebovat s jedinou výjimkou a tou je právě schopnost učit se, získávat a zpracovávat informace. A to se skutečně nejlépe naučí při relativně samostatné a do jisté míry tvůrčí práci na bakalářském, diplomovém či doktorském projektu. Je to tedy neefektivnější i když rozhodně ne nejlevnější forma vysokoškolské výuky. A pokud se někomu zdá cena příliš vysoká, dovolují si připomenout známý bonmot „Pokud se vám zdá vzdělání drahé, vyzkoušejte nevzdělanost“. A za sebe dodávám: Zkusil jsem obojí a nedá se to srovnat.

4. Zatímco s předchozími třemi body bude asi většina učitelů chemických vysokých škol souhlasit, poslední bod je kontroverzní, nicméně je nutné na něj upozornit. Kvantitativní ukazatele, které se nechvalně „osvědčily“ v minulosti při plánování ekonomiky, jsou stále uplatňovány při plánování, hodnocení a financování výuky. Chceme-li zvýšit úroveň vysokoškolské výuky na špičkových školách, musíme jim vytvořit špičkové podmínky. Kvantitativní ukazatele a per capita platby nejsou k tomuto účelu vhodné. Bude to zřejmě bolestivý a nepříliš populární proces, ale bez určité diferenciací úrovně a tudíž i financování vysokých škol se v budoucnosti asi neobejdeme. Zřejmý fakt, že v kopané či v hokeji lépe financovaná mužstva dosahují lepších výsledků, se zatím v úvahách jak zlepšit kvalitu výuky vysokoškolských chemiků nijak neprojevil. A to je škoda. Pro chemii i pro celou společnost.

Jiří Barek

# KYSELINA SORBOVÁ A JEJÍ DERIVÁTY JAKO SUROVINY PRO PŘÍPRAVU LISTOVÝCH ALKOHOLŮ

ELIŠKA LEITMANOVÁ a LIBOR ČERVENÝ

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28, Praha 6  
eliska.leitmannova@vscht.cz, libor.cervenyy@vscht.cz

Došlo 17.2.05, přepracováno 13.10.05, přijato 19.1.06.

Klíčová slova: homogenní katalýza, kyselina sorbová, listové alkoholy, selektivní hydrogenace

## Obsah

1. Úvod
2. Přípravy listových alkoholů vycházející z kyseliny sorbové a jejích derivátů
  - 2.1. Heterogenně katalyzované hydrogenace
  - 2.2. Homogenně katalyzované hydrogenace
3. Závěr

## 1. Úvod

Jako listové alkoholy se označují (*E*)-hex-2-en-1-ol a (*Z*)-hex-3-en-1-ol. Jde o zajímavé sloučeniny používané v parfumářském průmyslu, připravované syntetickou cestou. Oba se vyznačují silnou, intenzivní vůní trávy, (*E*)-hex-2-en-1-ol má ve svých spodních tónech vůni ovocnou. Jsou velmi důležitými komponentami ve vůních (příp. i chutích) ovoce, zeleniny, listů a trávy. V proměnných množstvích jsou přítomny v zelených částech téměř všech rostlin<sup>1</sup>.

(*Z*)-Hex-3-en-1-ol je bezbarvá kapalina, mírně rozpustná ve vodě, rozpustná v ethanolu a propylenglykolu a mísitelná s oleji. Vyznačuje se silnou, intenzivně svěží vůní trávy, která je méně ovocná než u (*E*)-hex-2-en-1-olu. *Robinia pseudoacaccia* a olej z lístků moruše obsahují až 50 % tohoto listového alkoholu, lístky zeleného nefermentovaného čaje až 30 %.

Ačkoliv je častou složkou v parfémových kompozicích, užívá se tento alkohol jen ve velmi nízkých koncentracích (1–5 ppm), protože patří mezi velmi silné odoranty. Používá se při výrobě umělých esenciálních olejů a aromát. Je spolu s muškátovým, levandulovým a pepřomátovým olejem složkou řady květinových vůní (např. šeríkované). V aromatech našel tento alkohol uplatnění imitací máty pepřné a v různých ovocných směsích<sup>1</sup>.

(*E*)-Hex-2-en-1-ol je rovněž bezbarvá kapalina, mírně rozpustná ve vodě, rozpustná v ethanolu a propylenglykolu a mísitelná s oleji. Ve srovnání s (*Z*)-hex-3-en-1-olem má

sladší vůni a ovocnější chuť a je často přirovnáván k vůni chryzantémové nebo vinné. Největší použití nachází v aromatech, je častou složkou umělé vůně červených jahod, používá se k obnově aroma v pomerančové šťávě, jejíž vůně se ztrácí zvláště při průmyslovém zpracování. V parfémtech bývá součástí umělého levandulového a muškátového oleje<sup>1</sup>.

## 2. Přípravy listových alkoholů vycházející z kyseliny sorbové a jejích derivátů

Syntézy listových alkoholů jsou vzhledem k požadované stereospecifitě náročné několikastupňové operace, často doprovázené nízkými výtěžky. Slibné se zdají být takové postupy, které vycházejí z kyseliny (*E,E*)-hexa-2,4-dienové (sorbové) a jejích derivátů, a to hlavně díky komerční dostupnosti této kyseliny a teoreticky nízkému počtu reakčních stupňů. Byly popsány dvě syntetické cesty od methylesteru kyseliny sorbové k vonným hexenolům. První cesta spočívá v chemické redukci karboxylové funkce na alkohol s následnou katalytickou hydrogenací systému dvojných vazeb. V druhém případě se nejprve selektivně hydrogenuje dienový systém a teprve pak se redukuje karboxylová funkce hexenové kyseliny na výsledný alkohol<sup>2</sup>.

Bylo zjištěno<sup>2</sup>, že při prvním způsobu přípravy (schéma 1) probíhá redukce methyl-sorbátu na (*E,E*)-hexa-2,4-dien-1-ol velmi selektivně při použití  $\text{LiAlH}_4$  v etheru. Redukce  $\text{LiBH}_4$  v propan-2-olu byla provázena částečným neselektivním nasycením dvojných vazeb. Vzniklý (*E,E*)-hexa-2,4-dien-1-ol byl selektivně hydrogenován na (*Z*)-hex-3-en-1-ol s 98–99% selektivitou. Při druhé cestě (schéma 1), kdy se nejprve selektivně hydrogenuje dienový systém, probíhala<sup>2</sup> hydrogenace methyl-sorbátu za vzniku methyl-(*Z*)-hex-3-enoátu se selektivitou 93 %. Následná chemická redukce tohoto produktu  $\text{LiAlH}_4$  na (*Z*)-hex-3-en-1-ol byla provázena tvorbou isomerních hexenolů, které zhoršovaly kvalitu a senzoričké vlastnosti produktu. Z hlediska selektivity se zdá lepší provádět nejprve chemickou redukci a poté hydrogenaci.

### 2.1. Heterogenně katalyzované hydrogenace

V prvních pracích, kde byla hydrogenována kyselina sorbová na katalyzátorech na bázi ušlechtilých kovů, byla připravena<sup>3</sup> pouze nasycená hexanová kyselina. Později se podařilo kyselinu sorbovou s poměrně vysokou selektivitou hydrogenovat na hex-2-enovou kyselinu<sup>4</sup> (autoři nerozlišují *Z* a *E* konfiguraci). Reakce byla prováděna za pokojové teploty a při tlaku vodíku 0,1 MPa na Raneyově niklu nebo na paladiových katalyzátorech. Nejlepším paladio-

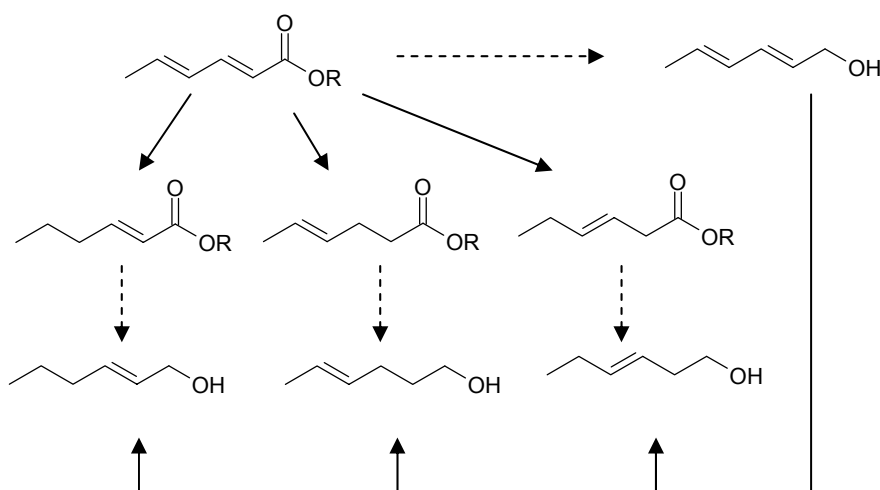


Schéma 1. Redukce kyseliny sorbové (příp. jejich derivátů) s následnou katalytickou hydrogenací (nejsou zahrnuty izomerační kroky); čárkované šipky – chemická redukce, plné šipky – hydrogenace

vým katalyzátorem bylo paladium na síranu barnatém (selektivita 89,6 % vzhledem ke hex-2-enové kyselině). Při srovnání rychlosti hydrogenace hexa-2,4-dienové kyseliny s rychlostí hydrogenace její sodné soli, která probíhala za stejných podmínek, bylo zjištěno, že kyselina byla hydrogenována znatelně rychleji<sup>4</sup> než její sodná sůl. Hydrogenace sodné soli je však mnohem selektivnější vzhledem k zachování dvojné vazby v poloze 2. S Raneyovým niklem byla získána hex-2-enová kyselina se selektivitou 83 %. S platinovým katalyzátorem (Adamsův katalyzátor) byla získána především hexanová kyselina a jen malá množství kyselin nenasyčených<sup>5</sup>.

Další autoři<sup>6–9</sup> srovnávali při hydrogenaci methylesteru kyseliny sorbové různé komerční kovové katalyzátory nanesené na aktivním uhlí jako nosiči. S platinovým, rhodiovým a rutheniovým katalyzátorem byl získán methylester (*E*)-hex-2-enové kyseliny (maximálně 27–29 % ve směsi) a methylester (*E*)-hex-4-enové kyseliny (maximálně 4 až 9 % ve směsi). Nejlepšího výsledku bylo dosaženo s Pd-katalyzátorem, který poskytl až 79 % methylesteru (*E*)-hex-2-enové kyseliny a 16 % methylesteru (*E*)-hex-4-enové kyseliny<sup>6</sup>. V novějších pracích<sup>7,8</sup> vykazuje paladium opět nejlepší selektivitu vzhledem k methylesteru (*E*)-hex-2-enové kyseliny, přičemž jako vedlejší produkty byly získány v proměnlivých množstvích methylestery hex-3-enové a hex-4-enové kyseliny.

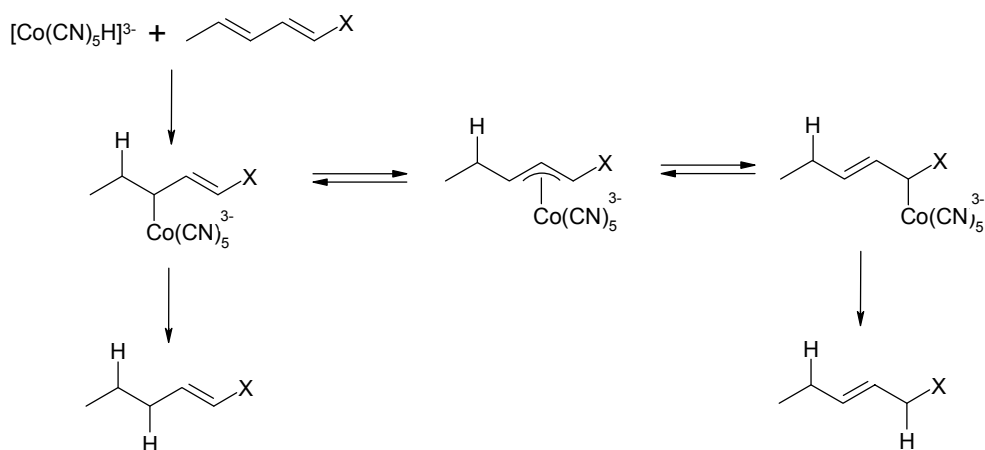
Všem popisovaným pracím je společné, že při úplné konverzi esteru kyseliny sorbové jsou primárně tvořeny estery hexenových kyselin dále hydrogenovány. Regioselektivně je možné připravit pouze ester (*E*)-hex-2-enové kyseliny. Dvojná vazba v poloze 2 je konjugována s karboxylovou funkcí a tím je její hydrogenace méně pravděpodobná než hydrogenace vazby v poloze 4.

Průběh adice vodíku na methyl-sorbát byl také sledován<sup>10</sup> za použití rutheniové a paladiové černi jako kataly-

zátorů, které byly srovnány s homogenním katalyzátorem struktury  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ . Reakcí vznikaly methylestery hex-2-enové a hex-3-enové kyseliny a ty byly dále hydrogenovány na methyl-hexanoát. Největší selektivitu k tvorbě nenasyčených meziproductů vykazovala paladiová čern. Nižší selektivitu měl rutheniový komplex a při použití rutheniové černi vznikalo především na počátku reakce značné množství methyl-hexanoátu. Komplex ruthenia katalyzoval 4,5- a 2,5-adici vodíku na dienový systém, za vzniku směsi methyl-hex-2-enoátu a hex-3-enoátu, zatímco použití paladiové černi vedlo převážně k 4,5-adici vodíku za vzniku majoritního produktu methyl-hex-2-enoátu. V přítomnosti těchto katalyzátorů neprobíhala 2,3-adice vodíku na dvojnou vazbu, která je v konjugaci s karboxylovou skupinou. Vzhledem k tomu, že výchozí methyl-sorbát má *E,E* konfiguraci, lze předpokládat, že se na komplex  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  koordinuje v *s-cis*-konformaci a hydrogenace probíhá  $\pi$ -allylovým mechanismem. Probíhá 4,5-adice vodíku za vzniku *Z*-isomeru. Isomer s konfigurací *E* pak vzniká 2,5-adicí vodíku.

## 2.2. Homogenně katalyzovaná hydrogenace

První homogenní katalyzátor<sup>11,12</sup> použitý pro hydrogenaci kyseliny sorbové měl složení  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5]$ . Kyselina sorbová ve formě draselné soli byla za jeho přítomnosti selektivně hydrogenována na (*E*)-hex-2-enovou kyselinu. V další práci<sup>13</sup> byla selektivita této reakce přesněji určena plynovou chromatografií. Při hydrogenaci ve vodě činily podíly (*E*)-hex-2-enové, (*E*)-hex-3-enové a (*E*)-hex-4-enové kyseliny po řadě 82, 17 a 1 %. V methanolu byla reakce mnohem selektivnější, (*E*)-hex-2-enová kyselina byla získána v 95% výtěžku. Aktivní částicí katalyzátoru byl hydrid  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ . Současná tvorba jak kyseliny

Schéma 2. Hydrogenace dienů katalyzovaná  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ ;  $\text{X} = \text{CO}_2\text{Me}$ 

hex-2-enové, tak i hex-3-enové byla vysvětlována<sup>14</sup> přesmykem vznikajícího meziprojektu (schéma 2).

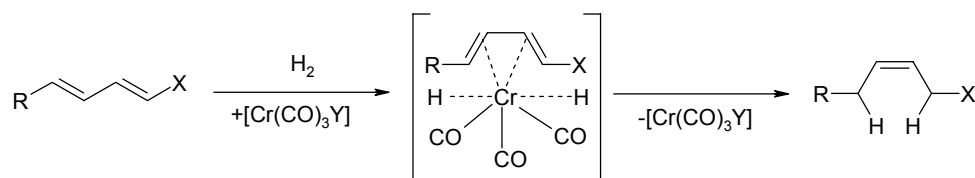
Dále byl zkoumán vliv katalyzátorů fázového přenosu na průběh reakce<sup>15</sup>. Při hydrogenaci natrium-sorbátu se selektivita k (*E*)-hex-2-enoátu jen mírně snižovala. Při hydrogenaci methyl-sorbátu se efekt zvýrazňoval: ve dvoufázovém systému voda-dichlormethan vznikaly methyl-(*E*)-hex-2-enoát a (*E*)-hex-3-enoát v poměru 65:35. V přítomnosti benzyltriethylamonium-chloridu vzrostl ve dvoufázovém systému podíl methyl-(*E*)-hex-3-enoátu na 75 %. Kyselina sorbová se za zvolených reakčních podmínek vůbec nehydrogenovala<sup>16</sup>. K podobnému výsledku dospěl Alper<sup>17</sup>, který prováděl hydrogenaci kalium-sorbátu a jako katalyzátor fázového přenosu používal  $\beta$ -cyklo-dextrin. Získal (*E*)-hex-2-enoát a (*E*)-hex-3-enoát ve výtěžcích 75, resp. 13 %.

Dále byly pro hydrogenaci kyseliny sorbové za alkalických podmínek použity<sup>18</sup> jako katalyzátory různé rhodiové komplexy za pokojové teploty a tlaku vodíku 0,3 MPa. Zatímco Wilkinsonův katalyzátor  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  i při malých konverzích poskytoval výhradně hexanovou kyselinu, s komplexem  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph}_2\text{POOCH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2)]$  (odvozeným záměnou jednoho  $\text{PPh}_3$  ligandu) byla získána při úplné konverzi kyseliny sorbové směs se složením 52 % (*E*)-hex-4-enové kyseliny a 48 % hexanové kyseliny. Druhý zmiňovaný komplex byl navíc aktivnější. Kyselina

sorbová se koordinovala svou 2,3-dvojnou vazbu k iontu kovu. Další z použitých rhodiových<sup>19</sup> katalyzátorů byl  $[\text{H}_2\text{Rh}^{\text{III}}(\text{Ph}_2\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ . V DMSO byla získána (*E*)-hex-2-enová kyselina společně s malým množstvím (*E*)-hex-3-enové kyseliny. Při teplotě nad 50 °C se (*E*)-hex-2-enová kyselina po úplné konverzi kyseliny sorbové hydrogenovala na hexanovou kyselinu.

Heinen<sup>20</sup> syntetizoval ve vodě rozpustný rutheniový komplex o složení  $\{\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]_2\}$ , který ve dvoufázovém systému voda-ethyl-acetát katalyzoval hydrogenaci kyseliny sorbové se selektivitou 82 % na (*E*)-hex-4-enovou kyselinu. Při jednofázovém provedení reakce bylo dosaženo jen 62% selektivity, zbytek výchozí látky byl hydrogenován až na hexanovou kyselinu.

Hydrogenace methyl-sorbátu na methylester (*Z*)-hex-3-enové kyseliny byla uskutečnitelná<sup>21</sup> za přítomnosti komplexů  $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ,  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{W}(\text{CO})_3]$  a  $[\text{Cr}(\text{aren})(\text{CO})_3]$ . Aktivita různých komplexů se značně odlišovala v závislosti na ligandech, zatímco selektivita byla druhem arenového ligandu ovlivněna jen slabě. Nejlepší TOF (turnover frequency – míra aktivity) vykazoval komplex, který obsahoval methyl-3-methoxybenzoát jako arenový ligand. Dosažené hodnoty selektivity ležely mezi 91,8 a 98,9 % vztaženo na methyl-(*Z*)-hex-3-enoát. Už v této práci<sup>21</sup> bylo zjištěno, že arenový ligand není pro reakci nezbytný, protože komplex  $[\text{Cr}(\text{cykloheptatrien})(\text{CO})_3]$

Schéma 3. Hydrogenace dienů za přítomnosti komplexů  $[\text{Cr}(\text{aren})(\text{CO})_3]$  komplexů;  $\text{X} = \text{CO}_2\text{Me}$ ;  $\text{Y} = \text{aren}$

vykazoval vyšší aktivitu než  $[\text{Cr}(\text{aren})(\text{CO})_3]$  komplexy. Bylo dokázáno<sup>22</sup> (při použití deuteria), že se vodík přenášel přímo na uhlíkové atomy 2 a 5 methyl-sorbátu. 1,2-Adice vodíku a následná isomerace neprobíhala. Na základě těchto výsledků byl formulován reakční mechanismus, který je dodnes obecně přijímán (schéma 3).

Při studiu vlivu substituentů arenu na strukturu a katalytickou aktivitu katalytického komplexu  $[\text{Cr}(\text{aren})(\text{CO})_3]$  bylo zjištěno, že elektronakceptorové substituenty arenu urychlují katalytickou reakci, zatímco elektrondonorové substituenty velkou měrou snižují aktivitu katalyzátoru<sup>23</sup>. Jako modelová reakce při studiu tohoto vlivu sloužila hydrogenace methyl-sorbátu na methyl-(*Z*)-hex-3-enoát. Na většině katalyzátorů s různými substituenty bylo dosaženo 100 % výtěžku methyl-(*Z*)-hex-3-enoátu. Slabě vázaný arenový ligand zvyšoval aktivitu katalyzátoru. Při srovnání arenových komplexů se ukázalo, že čím větší byl rozdíl vazebných délek mezi atomem chromu a uhlíkovými atomy arenového ligandu<sup>24</sup>, tím více probíhala požadovaná disociace. V komplexu  $[\text{Cr}(\text{aren})(\text{CO})_3]$  (aren = 1,2,3-trimethoxybenzen) byla rovina tvořená C-atomy benzenového kruhu obzvláště silně deformovaná<sup>23</sup>, takže tento komplex byl aktivní již při teplotě 80 °C. Ještě výraznější byl tento efekt u komplexů chromu s polyaromatickými sloučeninami jako je naftalen, anthracen nebo fenantren a s oxidem uhelnatým. Zatím neaktivnější sloučeninou byl komplex  $[\text{Cr}(\text{naftalen})(\text{CO})_3]$ , který katalyzoval stereoselektivní hydrogenaci methyl-sorbátu již při teplotě 30 °C a za tlaku vodíku 0,1 MPa. Příčinou této vysoké aktivity bylo pravděpodobně to<sup>26</sup>, že naftalenový komplex v tetrahydrofuranu (THF) přechází na solvatovaný komplex  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{THF})_3]$ . V nejnovějších pracích<sup>27</sup> byl syntetizován komplex chromu s podobně vysokou aktivitou. Byl to  $\eta^2$ -methyl-akrylátový komplex  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3)]$ .

Použití hexakarbonylchromu a  $[\text{Cr}(\text{aren})(\text{CO})_3]$  komplexů má však řadu nevýhod, z nichž nejzávažnější je jejich toxicita, nepříliš vysoká aktivita a nemožnost hydrogenace samotné kyseliny sorbové.

Alternativa ke komplexům chromu byla nalezena Heinenem<sup>28</sup>. Ve vodě rozpustný komplex  $[\text{RuCl}(\text{CO})\text{Cp}^*\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]$  ( $\text{Cp}^*$  = pentamethylcyklopentadienyl) katalyzoval hydrogenaci kyseliny sorbové na (*Z*)-hex-3-enovou kyselinu ve dvoufázovém systému voda-heptan se selektivitou 66 % (konverze 68 %). Hlavním vznikajícím vedlejším produktem byla (se selektivitou 22 %) hexanová kyselina. Jako poměrně vhodný katalyzátor se ukázal kationtový komplex  $[\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3]\text{Tf}$  ( $\text{Tf} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ). Po disociaci acetonitrilových ligandů zde mohl po napojení dienu a vodíku vznikat podobný přechodný stav, jako se tvořil u komplexů chromu. Byl získán vysoce aktivní katalytický systém, který produkoval (*Z*)-hex-3-enovou kyselinu se selektivitou 67 %. Dalšího pokroku bylo dosaženo použitím dvoufázového systému s nitromethanem jako polární fází, protože oproti systému s vodou zůstával katalyzátor v polární fázi a nepřecházel do fáze heptanové. Kyselina sorbová a její ethylester byly hydrogenovány ve dvoufázovém systému nitromethan-heptan se selektivitou 75 % na (*Z*)-hex-3-enovou kyselinu, resp. 84 % na ethyl-(*Z*)-hex-3-enoát. Tento katalytický systém však vykazoval některé nevýhody, a to nízkou aktivitu, selektivitu do 90 %, a nemožnost průmyslového využití z důvodů toxicity a explozivitu rozpouštědla.

Z nepřítomnosti dalších ligandů v komplexu  $[\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3]\text{Tf}$  by mohlo být vyvozeno, že za vysokou stereoselektivitu reakce je zodpovědný pouze kationtový fragment  $\text{RuCp}^*$ . Proto byl navržen následující reakční mechanismus (viz. schéma 4).

Napojení dienového systému, ve kterém se dien vy-

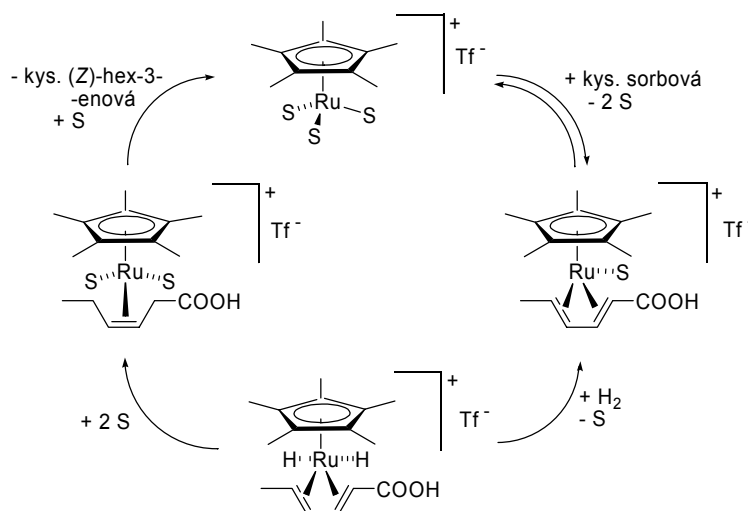


Schéma 4. Postulovaný mechanismus hydrogenace kyseliny sorbové na (*Z*)-hex-3-enovou kyselinu; S – rozpouštědlo

skytuje v *s-cis*-konformaci dvojných vazeb, dokázal Mashima<sup>29</sup> na základě komplexační reakce (*E,E,E,E*)-1,8-difenyl-1,3,5,7-oktatetraenu s  $[\text{RuClCp}^*]_4$ . Také Faganem<sup>30</sup> popsané komplexy  $[\text{RuCp}^*(\text{dien})]$  obsahují dien v *s-cis*-konformaci. Po vzniku  $\pi$ -komplexu s kyselinou sorbovou se oxidačně aduje jedna molekula vodíku. V takto vzniklém hydridovém komplexu jsou pozice 2 a 5 v molekule kyseliny sorbové k oběma hydridovým ligandům přímo natočeny, což činí přenos do těchto pozic velmi pravděpodobným. V konečném stupni katalytického cyklu disociuje vytvořená (*Z*)-hex-3-enová kyselina od rutheniového centra a vzniká solvatovaný komplex  $\text{RuCp}^*$ , na který se znovu může napojit kyselina sorbová. Jedna strana katalyticky aktivního centra je blokována ligandem  $\text{Cp}^*$ , zatímco druhá strana je k dispozici pro reakce s molekulami substrátu.

Proto byly v práci<sup>31</sup> syntetizovány modelové komplexy  $\text{RuCp}^*$ , tj.  $[\text{RuCp}^*(\eta^4\text{-MeCH=CHCH=CHCO}_2\text{H})]^+\text{X}^-$  (kde  $\text{X}^-$  je triflát nebo  $\{\text{B}[\text{3,5-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4\}^-$  (BARF)), které jsou velmi účinnými katalyzátory pro hydrogenaci kyseliny sorbové na (*Z*)-hex-3-enovou kyselinu a hexa-2,4-dien-1-olu (sorbového alkoholu) na (*Z*)-hex-3-en-1-ol za mírných reakčních podmínek v dvoufázovém systému. První z katalyzátorů může být použit v dvoufázovém systému jako je nitromethan-dibutylether, ethylenglykol-MTBE (methyl-*tert*-butylether) nebo sulfolan-MTBE, ve kterých komplex zůstává v polární fázi. Po reakci se komplex snadno separuje dekantací. Získané výsledky ukázaly, že „obnažený“  $[\text{RuCp}^*]^+$  kation je aktivnější než dříve použité rutheniové komplexy. K přezkoušení reakčního mechanismu byly provedeny pokusy<sup>32</sup> s různě značeným vodíkem. V jednom bylo při hydrogenaci použito deuterium, v druhém byly provedeny pokusy s  $\text{H}_2$  obohaceným o paravodík. Bylo zjištěno, že se značený vodík vázal výhradně v pozicích 2 a 5 kyseliny sorbové, což dokazuje mechanismus 1,4-adice vodíku.

### 3. Závěr

V práci jsou shrnuty známé postupy přípravy tzv. listových alkoholů, (*Z*)-hex-3-en-1-olu a (*E*)-hex-2-en-1-olu, vycházející z kyseliny sorbové a jejích derivátů. Oba alkoholy patří mezi vonné látky se značným komerčním využitím. Bylo sledováno využití heterogenních katalyzátorů pro hydrogenaci derivátů kyseliny sorbové. Použitím katalyzátorů na bázi vzácných kovů nanášených na aktivním uhlí bylo dokázáno, že selektivity maximálně 86 % (v případě paladia) při hydrogenaci bylo možné dosáhnout pouze ve směru hydrogenace dvojně vazby v poloze 4 za vzniku methyl-(*E*)-hex-2-enoátu, jehož redukcí lze získat (*E*)-hex-2-en-1-ol.

Pro zvýšení selektivity hydrogenace se přešlo na použití homogenních katalyzátorů. Prvním z velmi selektivních homogenních katalyzátorů byl organokovový komplex na bázi rhodia, který katalyzoval hydrogenaci kyseliny sorbové na (*E*)-hex-2-enovou kyselinu s velmi vysokou selektivitou. Pro přípravu methyl-(*Z*)-hex-3-enoátu lze

použít komplexy typu  $[(\text{aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ . S takovými komplexy bylo možné získat methyl-(*Z*)-hex-3-enoát v téměř 100% výtěžku. Kvůli mnoha nevýhodám komplexů chromu byly hledány jiné katalyzátory. Neaktivnější a nejselektivnější z komplexů typu  $\text{RuCp}^*$  v dvoufázovém systému ethylenglykol-MTBE katalyzoval hydrogenaci kyseliny sorbové na (*Z*)-hex-3-enovou kyselinu se selektivitou až 96 %. Tento postup se dosud jeví jako nejslibnější.

*Autoři děkují Grantové agentuře České republiky za finanční podporu tohoto projektu (203/03/H140 a 104/03/0409).*

### LITERATURA

- Arctander S.: *Perfume and Flavour Chemicals* (Aroma chemicals) II., No. 2053. Montclair, New York 1969.
- Vasilev A. A., Poddubnaya S. S., Cherkaev G. V., Novikov N. A.: Zh. Vses. Khim. Obshch. Im. D. I. Mendelejeva 32, 117 (1987).
- Ingold C. K., Shah L. D.: J. Chem. Soc. 1933, 886.
- Farmer E. H., Hughes L. A.: J. Chem. Soc. 1934, 1929.
- Farmer E. H., Galley R. A. E.: J. Chem. Soc. 1933, 687.
- Červený L., Chloubová I.: Seifen-Öle-Fette-Wachse 116, 549 (1990).
- Klusoň P., Kukula P., Kyslingerová E., Červený L.: React. Kinet. Catal. Lett. 59, 93 (1996).
- Kukula P., Červený L.: Appl. Catal., A 177, 79 (1999).
- Červený L., Fialová E., Růžička V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 54, 101 (1986).
- Freidlin L. Ch., Litvin E. F., Karimov K. G.: Zh. Org. Khim. 44, 2531 (1974).
- De Vries B.: Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.: Proc. Ser. B 63, 443 (1960).
- Kwiatkiewicz J., Mador I. L., Sezler J. K.: J. Am. Chem. Soc. 84, 304 (1962).
- Mabrouk A. F., Dutton H. J., Copan J. C.: J. Am. Oil Chem. Soc. 41, 153 (1964).
- James B. R.: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, str. 305. Pergamon Press, Oxford 1982.
- Reger D. L., Habib M. M.: J. Mol. Catal. 7, 365 (1980).
- Reger D. L., Habib M. M., Fauth D. J.: J. Org. Chem. 45, 3880 (1980).
- Lee J. T., Alter H.: J. Org. Chem. 55, 1815 (1990).
- Iraqi A., Fairfax N. R., Presto S. A., Cupertino D. C., Irvine D. J., Cole-Hamilton D. J.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1991, 1929.
- Kameda N., Igarashi R.: J. Chem. Soc. Jpn. 6, 577 (1994).
- Heinen J., Sandoval M. T., Driessen-Hoelscher B.: Catal. Today 48, 273 (1999).

21. Cais M., Frankel E. N., Rejoan A.: *Tetrahedron Lett.* 1968, 1919.
22. Frankel E. N., Selke E., Glass C. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2446 (1968).
23. Le Maux P., Saillard J. Y., Grandjean D., Jaouen G.: *J. Org. Chem.* 45, 4526 (1980).
24. Shibasaki M., Sodeoka M.: *Synthesis* 1993, 643.
25. Cais M., Frankel D., Weidenbaum K.: *Coord. Chem. Rev.* 16, 27 (1975).
26. Cais M., Yagupsky G.: *Inorg. Chim. Acta* 12, L27 (1975).
27. Kündig E. P., Kondratenko M., Romanens P.: *Angev. Chem.* 40, 590 (1975).
28. Driessen-Hoelscher B., Heinen J.: *J. Organomet. Chem.* 570, 141 (1998).
29. Mashima K., Fukumoto H., Tani K.: *Organometallics* 17, 410 (1998).
30. Fagan P. J., Mahoney W. S., Calabrese J. C., Williams I. D.: *Organometallics* 9, 1843 (1990).
31. Steines S., Englert U., Driessen-Hoelscher B.: *Chem. Commun.* 3, 217 (2000).
32. Niessen H. G., Schleyer D., Wiemann S., Bargon J., Steines S., Driessen-Hoelscher B.: *Magn. Res. Chem.* 38, 747 (2000).

**E. Leitmannová and L. Červený** (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Sorbic Acid and Its Derivatives as a Material for Leaf Alcohol Synthesis**

(*E*)-Hex-2-en-1-ol and (*Z*)-hex-3-en-1-ol are usually referred to as the leaf alcohols. The alcohols are of special interest, as they are used in perfume industry and food processing as powerful additives to flavors and fragrances. The review deals with their synthesis starting from the (*2E,4E*)-hexa-2,4-dienoic acid or its derivatives. One of its problems is the required stereospecificity and regioselectivity. The most selective heterogeneous and homogeneous catalysts for their synthesis are discussed.



**ALS Laboratory Group**  
ANALYTICAL CHEMISTRY & TESTING SERVICES

Největší komerční chemická laboratoř ve střední Evropě hledá pro své rozvojové plány kandidáty/-tky na pozice:

## Manažer divize – laboratoře životního prostředí

Úkolem bude řídit chemické analytické pracoviště zaměřené na analýzu pro oblast životního prostředí. Tvorba plánů. Zodpovědnost za výkon divize, produktové strategie, dodržování kvality, zákaznický přístup, reporting, řízení pracovního týmu.

**Požadavky:** • VŠ chemické • manažerské zkušenosti a dovednosti • orientace v oboru • znalost angličtiny

## Další obsazované pozice:

Manažer divize – laboratoře potravin, Vedoucí laboratoře – organická/ anorganická chemie, Vedoucí laboratoře – farmacie, životní prostředí, ekotoxikologie, Manažer zákaznické podpory

**Požadavky:** • VŠ chemické • praxe v laboratoři • znalost angličtiny

V případě zájmu zašlete svůj strukturovaný životopis s průvodním dopisem, nejpozději do 15.7.2006  
STIMUL, personální poradenství, Palmovka 553/6, 180 00, Praha 8,  
tel/ fax: 284 825 055, 266 312 076, e-mail: cv@stimul.cz



## ANORGANICKÉ KONTAMINANTY V PÔDNOM EKOSYSTÉME

JARMILA MAKOVNÍKOVÁ<sup>a</sup>, GABRIELA BARANČÍKOVÁ<sup>b</sup>, PAVEL DLAPA<sup>c</sup> a KATARÍNA DERCOVÁ<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Výskumný ústav pôdoznavectva a ochrany pôdy Bratislava, Regionálne pracovisko Banská Bystrica, Mládežnícka 36, 974 04 Banská Bystrica, <sup>b</sup>Výskumný ústav pôdoznavectva a ochrany pôdy Bratislava, regionálne pracovisko Prešov, Reimannova 1, 08 001 Prešov, <sup>c</sup>Katedra pedológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, <sup>d</sup>Katedra biochemickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava  
makovnikova.vupop@isternet.sk

Došlo 15.3.04, prepracované 4.11.05, prijaté 11.12.05.

Kľúčové slová: ťažké kovy, mobilita, pH, pôdne minerály, pôdna organická hmota, mikroorganizmy

### Obsah

1. Úvod
2. Zdroje kontaminantov v pôde
3. Chemické a toxikologické vlastnosti kontaminantov
4. Anorganické kontaminanty v pôde
  - 4.1. Vplyv pH na mobilitu kontaminantov
  - 4.2. Vplyv pôdnej organickej hmoty na mobilitu kontaminantov
  - 4.3. Interakcia kontaminantov s minerálnou fázou pôd
  - 4.4. Mikrobiálna sorpcia a akumulácia kovov
5. Potenciály a bariéry kontaminácie vôd a rastlinnej produkcie
6. Záver

### 1. Úvod

Jeden z najvýznamnejších environmentálnych problémov súčasnosti, ktorý zasahuje všetky zložky životného prostredia, predstavuje globálna kontaminácia životného prostredia. Pôdny systém je veľmi špecifická zložka a do istej miery môže účinne detoxikovať rôzne cudzorodé látky. Medzi najzávažnejšie cudzorodé látky v pôde patria aj ťažké kovy.

Viacere kovy a metaloidy pôsobia v ekosystéme toxicky, a to už aj pri nízkych koncentráciách (mg kg<sup>-1</sup> pô-

dy). Toxicita ťažkých kovov je rôzna, klesá v rade: Hg > Cd > Ni > Pb > Cr. Ich toxicita spočíva v substitúcii esenciálnych kovov v enzýmoch a iných životne dôležitých biomolekulách, čím dochádza k inhibícii ich funkcií. Vplyv ťažkých kovov na životné prostredie je zvýraznený ich nedegradovateľnosťou. Ťažké kovy prebiehajú globálnym ekologickým cyklom, v ktorom hlavnú úlohu má pôda a voda. Pôda však nevystupuje ako pasívny akceptor ťažkých kovov, znečistená pôda sa stáva zdrojom znečistenia ostatných zložiek životného prostredia a potravinového reťazca. Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme je preto nevyhnutné posudzovať vo vzájomnej súvislosti s ich obsahom a pohybom vo všetkých sférach životného prostredia.

Cieľom nášho príspevku je podať prehľad o distribúcii anorganických kontaminantov v pôde, interakciách kontaminantov s pôdnymi zložkami ako aj o vplyve pôdnej reakcie, organickej hmoty v pôde a mikrobiálnej sorpcie na rozpustnosť a prístupnosť jednotlivých kontaminantov.

### 2. Zdroje kontaminantov v pôde

K zdrojom kontaminácie pôd ťažkými kovmi patria atmosférická depozícia, hutníctvo, spaľovanie fosilných palív (najmä uhlia), mobilné zdroje (automobilizmus) organické a minerálne hnojivá, vápnenie, pesticídy, kaly čistiarň odpadových vôd, odpady z domácností a priemyslu<sup>1</sup>. Pôdy majú zároveň prirodzený obsah ťažkých kovov uvoľňovaný z materskej horniny v procese pedogenézy<sup>2</sup>. V uvedenom prehľade sa zameriame hlavne na kadmium, olovo, meď a zinok, ktorým je v poslednom období venovaná v odbornej literatúre značná pozornosť.

Prirodzené obsahy kadmia v pôde sa spravidla málo odlišujú od obsahov kadmia v materských horninách, v ktorých sa obsah kadmia pohybuje od 0,2–0,4 % až po 5 % (cit.<sup>3</sup>). K antropogénnym zdrojom kadmia patria spaľovanie a tavenie sulfidov obsahujúcich kadmium, spaľovanie fosilných palív, emisie z energetického, metalurgického a chemického priemyslu, emisie z dopravy, kadmiovanie plechov, výroba elektród pre alkalické akumulátory, aplikácia fosforečných hnojív s vysokým obsahom kadmia na pôdu ako aj aplikácia kalov z čistiarň odpadových vôd. Vstupy kadmia do pôdy z antropogénnych zdrojov sa pohybujú v rozmedzí: vstupy aplikáciou fosforečných hnojív 35–58 %, vstupy atmosférickou depozíciou 39–60 % a vstupy aplikáciou kalov 2–5 % všetkých vstupov<sup>3,4</sup>.

Prirodzené obsahy olova v pôde sú závislé od obsahu olova v materských horninách, ktorého hlavná časť je v živoch a v tmavých horninotvorných mineráloch. Iónový polomer 0,0128 nm umožňuje olovu vstupovať do štruktúrnych mriežok horninotvorných minerálov v pod-



be endokryptnej prímеси a nahrádzať K, Ba, Sr aj Ca (cit.<sup>5</sup>). K hlavným zdrojom kontaminácie pôd olovom patria emisie z hutníckeho priemyslu, emisie z dopravy, emisie z energetického priemyslu, agrochemikálie aplikované na pôdu ako aj aplikácie kalov z čistiarní odpadových vôd. Vstupy olova do pôdy z antropogénnych zdrojov sú najvyššie s atmosférickou depozíciou a predstavujú 80–90 % všetkých vstupov<sup>3,4</sup>. Kontaminácia pôd olovom je ireverzibilným procesom, ktorý prebieha hlavne v povrchovom horizonte pôd a viaceré bilancie poukazujú na fakt, že vstupy olova do pôdy v rámci ekosystému vysoko prevyšujú jeho výstupy.

Prirodzený obsah medi v pôde determinuje jej obsah v materských horninách a pôdotvorné procesy, kedy dochádza k prerozdeleniu medi vo vnútri pôdneho profilu<sup>5</sup>, ako aj výrazná akumulácia medi v povrchovom horizonte pôd vzhľadom na afinitu medi k organickej hmote. Zdrojom kontaminácie pôdy mediou môžu byť agrochemikálie obsahujúce meď ako aj emisie z priemyslu. Vstupy medi do pôdy z antropogénnych zdrojov v jednotlivých krajinách sa pohybujú v rozmedzí: atmosférickou depozíciou 19 %, aplikáciou hnojív a agrochemikálií na pôdu 35 až 45 % všetkých vstupov<sup>3,4,6</sup>.

Zinok patrí medzi sulfofilné prvky a vyskytuje sa hlavne vo forme sfaleritu (ZnS) spolu s galenitom (PbZnS), zriedkavo vo forme zinkitu (ZnO) alebo smithonitu (ZnCO<sub>3</sub>) a v silikátoch môže substituovať železo a horčík. K antropogénnym zdrojom zinku, kontaminujúcim pôdu, patria predovšetkým emisie z priemyslu a aplikácie kalov a agrochemikálií na pôdu. V kaloch sa zinok nachádza prevažne vo forme rozpustných organických komplexov a pri ich aplikácii je preto ľahko prístupný pre rastliny. Vstupy zinku do pôdy z antropogénnych zdrojov v jednotlivých krajinách sa pohybujú v rozmedzí: atmosférickou depozíciou 44 %, aplikáciou hnojív a agrochemikálií na pôdu 15–45 % všetkých vstupov<sup>3,4,6</sup>.

### 3. Chemické a toxikologické vlastnosti kontaminantov

Ťažké kovy sú podľa obvyklej definície kovy, ktoré vykazujú v čistom stave hustotu vyššiu ako 5 g cm<sup>-3</sup>.

Kadmium (Cd) je prvkom skupiny IIB periodickej sústavy, iónový polomer kadmia je 0,097 nm a hustota 8,65 g cm<sup>-3</sup>. Kadmium zaraďujeme medzi sulfofilné prvky s vysokou afinitou k síre. Cd nepatrí k esenciálnym prvkom a pri prekročení koncentrácie špecifickej pre kov a organizmus pôsobí toxicky. Hlavným zdrojom kadmia pre človeka je potrava, depozícia z okolitého prostredia a fajčenie. Cd vyvoláva najzávažnejšie riziká v organizmoch, nakoľko patrí medzi tzv. kumulatívne kovy. 25 % z celkového obsahu prijatého kadmia sa kumuluje v organizme a to hlavne v obličkách a pečeni, pričom detský organizmus resorbuje viac kadmia ako dospelý<sup>1</sup>. Kadmium vykazuje štatisticky preukaznú priamu toxicitu pre ľudský organizmus, má karcinogénny, mutagénny a teratogénny

účink. Negatívny dopad vysokej koncentrácie Cd na rastliny sa prejavuje zníženou fotosyntetickou aktivitou pri zvýšení respiračných procesov, poškodením membránových systémov, chlorózou a nekrotizáciou listov a celkovým poklesom biomasy s potenciálnym znížením výnosov o 5 až 22 %.

Olovo je prvok skupiny IVB periodickej sústavy. Vo valenčnej vrstve má 4 elektróny, pričom prevažne dva z nich sa zúčastňujú na tvorbe väzieb, kým druhá dvojica tvorí inertný pár a zúčastňuje sa na väzbe oveľa zriedkavejšie (napr. pri tvorbe organických zlúčenín (ligandov) – tetrametylolovo). Olovo má vysokú afinitu ku tvorbe komplexných zlúčenín, kde môže vystupovať s oxidačným číslom dva aj štyri. Iónový polomer olova je 0,128 nm a merná hmotnosť 11,35 g cm<sup>-3</sup>. Pb je najrozšírenejším ťažkým kovom a jeho príjem z potravín vzhľadom k toxicite zlúčenín olova patrí k najrizikovejším<sup>1</sup>. Olovo nepatrí k esenciálnym prvkom a je vysoko toxické pre živočíšny aj rastlinný organizmus. Do organizmu vniká hlavne dýchacími cestami, menej kontaminovanou potravou a nepatrne sa môže vstrebávať pokožkou. Časť olova sa z organizmu vylučuje, časť sa ukladá v kostiach a vysoko toxické tetrametylolovo ničí centrálnu nervovú sústavu. Olovo má inhibičný účinok na množstvo životne dôležitých enzýmov v organizme, čo spôsobuje ochorenia s ťažkou identifikáciou príčin<sup>4</sup>. Rastlinami je olovo prijímané len vo veľmi malých množstvách, ukladá sa hlavne v koreňoch, pričom až 80 % Pb akumulovaného v rastlinách môže pochádzať z atmosféry<sup>7</sup>. Fytotoxicky pôsobí olovo až pri extrémne vysokých koncentráciách, niektorí autori udávajú hodnoty od 100 do 500 ppm, preto môžu úspešne prežiť aj rastliny, v ktorých je obsah olova z hygienického hľadiska pre živočíšny organizmus už nepripustný<sup>4</sup>.

Meď (Cu) patrí do skupiny I. B periodickej sústavy prvkov. Patrí k prechodným prvkom, ktoré pri tvorbe väzieb využívajú aj elektróny z orbitálov predvalenčnej vrstvy. Iónový polomer medi je 0,072 nm (Cu<sup>2+</sup>), hustota 8,96 g cm<sup>-3</sup>. Meď má vysokú afinitu ku tvorbe komplexných zlúčenín. V optimálnom koncentračnom rozsahu patrí medzi esenciálne prvky pre rastliny aj živočíchov. Nadmerný príjem medi má negatívny účinok na gastroenterologický i respiračný systém a štatisticky preukazný karcinogénny účinok<sup>8</sup>.

Zinok (Zn) je prvkom skupiny IIB periodickej sústavy prvkov. Na väzbu využíva dva elektróny z valenčnej vrstvy, iónový polomer zinku (Zn<sup>2+</sup>) je 0,074 nm, hustota 7,13 g cm<sup>-3</sup>. V optimálnom koncentračnom intervale patrí zinok k esenciálnym prvkom pre rastlinný aj živočíšny organizmus. Vysoké koncentrácie zinku majú negatívny účinok na gastroenterologický a respiračný systém človeka<sup>8</sup>.

### 4. Kontaminanty v pôde

Tok, kontrolujúci distribúciu ťažkých kovov v ekosystéme, zahŕňa viaceré základné fyzikálne, chemické

Tabuľka I

Celkové obsahy Cd, Pb, Cu a Zn v povrchovom horizonte pôd v mg kg<sup>-1</sup> (cit. <sup>3,5,9</sup>)

Krajina	Prvok			
	Cd	Pb	Cu	Zn
USA	0,005–2,400	10,0–70,0	3–3000	13–300
Veľká Británia	0,270–4,000	15,5–41,0	11–323	20–284
Nemecko	0,300–1,800	15,0–68,0	1–250	16–101
Poľsko	0,100–0,600	5,0–286,0	1–31	3–762
Slovensko	0,002–1,450	9,5–1050,0	1–189	11–1070

a biologické procesy. K najdôležitejším patria adsorpcia a výmenné reakcie, komplexácia, precipitácia/rozpušťanie a oxidačno-redukčné procesy. Ióny ťažkých kovov môžu byť viazané na povrchy minerálov alebo organickej hmoty pri výmenných reakciách alebo komplexáciách. Pri adsorpcii a kationovej výmene konkurujú ťažkým kovom alkalické kovy a kovy alkalických zemín ako aj ich iónové formy (Na, Ca, Mg, Fe(II) a Mn(II) spolu s amoniakom), ktoré sa hlavne pri redukčných podmienkach nachádzajú v pôde v pomerne vysokých koncentráciách. Tento proces sa popisuje ako kationová inhibícia, t.j. kationová výmenná reakcia medzi ťažkými kovmi a konkurenčnými iónmi. Kationová inhibícia je veľmi dôležitá, pretože ťažké kovy nie sú v pôde samotné a nachádzajú sa vždy v kombinácii s ostatnými prvkami.

Celkový obsah kovov v pôde zahrňuje všetky formy, v ktorých sa tento prvok v pôde vyskytuje. Rozptyl celkových obsahov kovov v povrchovom horizonte niektorých krajín uvádza tabuľka I.

Pri predikcii bioprístupnosti ťažkých kovov, ich pohybu v pôdnom profile, ako aj vzájomnej transformácii medzi jednotlivými formami ťažkých kovov v pôde sú nevyhnutné informácie o jednotlivých frakciách, v ktorých sa kovy v pôde vyskytujú. Rôzne frakcie ťažkých kovov v pôde môžu byť stanovené metódou selektívnej sekvencnej extrakcie použitím vhodných extrakčných činidiel<sup>8,10,11</sup>.

Rozpätie percentuálneho zastúpenia jednotlivých frakcií kadmia na jeho celkovom obsahu môže byť nasledovné: ľahko prístupná frakcia 9–66 % z celkového obsahu, výmenná frakcia 7–67 %, frakcia viazaná oxidmi mangánu 5–43 % frakcia viazaná seskvioxidmi 5–25 %, frakcia viazaná organickými látkami 1–43 % a reziduálna frakcia 3,9–40 % z celkového obsahu<sup>8,10–12</sup>. Sorpcia kadmia je predovšetkým funkciou afinity kadmia ako aj jeho fyzikálno-chemických vlastností, selektivity sorbentu a hodnoty pôdnej reakcie<sup>8</sup>.

Olovo patrí k relatívne málo mobilným ťažkým kovom, čo súvisí s nízkou prirodzenou koncentráciou olova v pôdnom roztoku. Frakcie olova viazané na jednotlivé pôdne komponenty sú v rámci rôznych pôdnych typov variabilné, prevažne je olovo viazané s ílovými minerálmi, oxidmi Fe, Mn a Al a s organickou hmotou (ľahko prístupná frakcia 0,32–23,6 % z celkového obsahu, výmenná

frakcia 0,11–13,4 %, frakcia viazaná seskvioxidmi 2 až 47 % , frakcia viazaná organickými látkami 10 až 40,25 % a reziduálna frakcia 7,9–14,43 % z celkového obsahu)<sup>8,10,12,13</sup>.

Pri profilovej diferenciacii sa med' výraznejšie akumuluje v povrchovom horizonte pôd v dôsledku jej vysokej afinity k organickej hmote a bioakumulácii ako aj antropogénnej depozície medi. Stabilita organických komplexov medi stúpa so stúpajúcou hodnotou pH, čo je spojené s konformačnými zmenami v molekule humínových kyselín. Fixácia medi na jednotlivé pôdne komponenty je závislá od adsorpcie, koprecipitácie, organickej chelatizácie, komplexácie a mikrobiálnej fixácie a od hodnoty pôdnej reakcie, pričom chelatizácia a komplexácia patria ku kľúčovým reakciám, ktoré ovplyvňujú distribúciu medi v pôde. Na základe selektívnej sekvencnej extrakcie môžeme stanoviť rozpätie percentuálneho zastúpenia jednotlivých frakcií medi na celkovom obsahu medi nasledovne: ľahko prístupná frakcia 1–5,3 % z celkového obsahu, výmenná frakcia 1–4,8 % , frakcia viazaná seskvioxidmi 10–25 %, frakcia viazaná organickými látkami 8–48 % a reziduálna frakcia 12–28 % z celkového obsahu<sup>6,8,10,12</sup>.

Zinok je prevažne viazaný v silikátoch v reziduálnej frakcii s podstatným zastúpením vo frakcii viazanej dobre kryštalizovanými oxidmi Fe a organickou hmotou (ľahko prístupná frakcia 3–21 % z celkového obsahu, výmenná frakcia 4–34 % , frakcia viazaná seskvioxidmi 14–38 %, frakcia viazaná organickými látkami 3,5–34 % a reziduálna frakcia 5–29 % z celkového obsahu<sup>5,8,12</sup>). Pri sorpcii zinku s oxidmi Fe uvádza Schuman<sup>14</sup> dve aktívne centrá s rôznou afinitou voči zinku. Najpravdepodobnejšou pevnou fázou zinku je vznik zlúčeniny ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (cit.<sup>15</sup>). Sorpcia zinku na oxidy Fe je prvou a najrýchlejšou reakciou a po nej nasleduje pomalá difúzia iónov zinku do hydratovanej vrstvy Fe oxidov a vznik zlúčenín typu feritov.

Mobilita, resp. imobilizácia kovov v pôde úzko súvisí s rozsahom hodnôt takých pôdnych parametrov ako sú pôdna reakcia, obsah a kvalita organickej hmoty, minerálne zloženie pôdy ako aj činnosť pôdnych mikroorganizmov. Vplyv pôdnych faktorov na mobilitu ťažkých kovov a na ich transfer do rastlín vyhodnocovali mnohí autori<sup>2,8,10,12,16,17</sup>. V prípade prvkov s vysokou mobilitou (Mn, Cd, Co, Zn, Ni) boli pri faktorovej analýze v prvom faktore združené hodnoty efektívnej mobility

a nepriamo pH. Významne sa uplatňoval často aj na úrovni prvého faktoru obsah ílu, negatívne korelujúci s mobilitou, menej potom humus. V prípade prvkov s nízkou mobilitou (Pb, As, Cu) sa spojovali mobilné špecie aj zásoby prvku a humus, bez vzťahu k pH. Mobilita jednotlivých prvkov je závislá aj od typu kontaminácie, geogénnej alebo antropogénnej<sup>18</sup>.

#### 4.1. Vplyv pH na mobilitu kontaminantov

V literatúre viacerí autori<sup>3,6,10–13,17,19</sup> uvádzajú hodnotu výmennej pôdnej reakcie (pH v KCl alebo pH v CaCl<sub>2</sub>) ako jeden z najdôležitejších pôdnych parametrov ovplyvňujúci predovšetkým obsah kovov v biopristupnej forme ako aj sorpčné parametre sorbentov, ktorých selektivita voči sorpcii kovu je v rôznych oblastiach pH rôzna. Vysvetlenie tohto javu spočíva v závislosti nábojov pôdnych sorbentov od hodnoty pôdnej reakcie. Pri nízkych hodnotách pH je aj sorpcia ťažkých kovov relatívne nízka vzhľadom na kompetíciu sorpčných miest protónom (H<sup>+</sup>). Mechanizmus ovplyvňovania sorpcie ťažkých kovov hodnotami pH je v rôznych oblastiach pH rôzny, napr. v kyslej oblasti pH je najdôležitejším procesom protónová kompetícia, v oblasti slabo kyslej až neutrálnej sú to zmeny náboja oxidov železa alebo mangánu.

Pohyblivosť kadmia a tým aj jeho biopristupnosť je najvyššia v kyslých pôdach v rozmedzí pH od 4,5 do 5,5, v alkalických pôdach je kadmium prevažne menej pohyblivé. Pri posune pH do alkalického oblasti má kadmium tendenciu precipitovať na povrchu ílových minerálov<sup>8</sup>. Pri pH >7,5 je mobilita kadmia riadená rozpustnosťou CdCO<sub>3</sub> prípadne Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Sorpcia olova na rôzne typy ligandov je závislá od hodnoty pôdnej reakcie a od prítomnosti seskvioxidov.

Rozpustnosť olova klesá s rastúcim obsahom PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> nakoľko nízka rozpustnosť vznikajúceho Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl pravdepodobne obmedzuje koncentráciu olova v pôdnom roztoku. Yong popisuje v kyslých pôdach vysokú afinitu olova k ílovým minerálom typu illitu a smektitu<sup>8</sup> a ku sorpcii na seskvioxidy, v karbonátovej oblasti stúpa jeho afinita ku tvorbe organických komplexov, pričom povrchovo sorbované množstvo olova je relatívne nízke oproti komplexne viazanému.

Rozpustnosť zlúčenín medi je najnižšia v rozmedzí pH 7 až 8. Pri hodnote pH nižšej ako 7 dominujú ióny CuOH<sup>+</sup> a Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, pri hodnote pH vyššej ako 8 sú to ióny CuB(OH)<sub>4</sub><sup>+</sup> a organické komplexy medi.

Faktory riadiace mobilitu zinku v pôdach sú podobné ako v prípade kadmia a medi. Adsorpciu zinku ovplyvňujú dva mechanizmy, v kyslom prostredí je to kationová výmenná kapacita a v alkalickom prostredí je to chemisorpcia závislá na prítomnosti organických ligandov<sup>5</sup>. V neutrálnych vápenatých pôdach sú hlavnými zlúčeninami zinku v pôdnom roztoku Zn<sup>2+</sup>, ZnCl<sup>+</sup>, ZnOH<sup>+</sup>, Zn(OH)<sub>2</sub> a ZnSO<sub>4</sub> (cit.<sup>15</sup>). V kyslých pôdach dominujú ión Zn<sup>2+</sup> a zlúčenina ZnSO<sub>4</sub>, v alkalických podmienkach zlúčeniny a ióny ZnHCO<sub>3</sub> > Zn<sup>2+</sup> > ZnSO<sub>4</sub> > ZnCO<sub>3</sub>.

V pôdach intoxikovaných ťažkými kovmi je možné vápnením znížiť ich mobilitu a transfer z pôdy do rastlín. Jednoznačne bola preukázaná korelácia medzi vápnením kyslých pôd a znížením k obsahu Cd, Zn a Ni v rastlinách s preukaznosťou Zn > Cd > Ni (cit.<sup>20</sup>).

#### 4.2. Vplyv množstva a kvality pôdnej organickej hmoty

Humifikovaná pôdna organická hmota (POH) predstavuje jeden z hlavných faktorov riadiacich fyzikálne, chemické a biologické vlastnosti pôdy a svojím množstvom a zložením ovplyvňuje nielen úrodnostné funkcie pôdy, ale plní aj veľmi významnú úlohu v pôdnej hygiene (imobilizácia ťažkých kovov a organických polutantov). Efektívnosť aplikácie rôznych organických látok na imobilizáciu Cd, Pb a Zn a na ich transfer do rastlín, závisí predovšetkým na kvalite organickej hmoty. Z rôznych organických látok (maštalný hnoj, kompost, slatinná rašelina a kyslá rašelina) sa ako najúčinnější ukázala aplikácia slatinnej rašeliny, ktorá neutralizuje kyslé pôdy a súčasne pôsobí ako vhodný sorbent<sup>21</sup>. Humínové kyseliny (HK) reprezentujú spolu s fulvovými kyselinami (FK) a humínom tri základné frakcie humusu. Je dobre známe, že humínové kyseliny sú mimoriadne aktívne pri interakciách rôznych organických a anorganických kontaminantov, ovplyvňujúc ich mobilitu, biopristupnosť, degradáciu a fytotoxicitu<sup>22</sup>. Excelentné sorpčné vlastnosti HK, ktoré závisia na ich chemickej štruktúre, uvádzajú mnohí autori<sup>23–26</sup>. Donisa<sup>27</sup> však zistila vyššie percento väzby prvkov a stopových prvkov na FK, než na HK, ktoré sa však značne líšilo v závislosti od pôdneho typu.

Kovy majú tendenciu vytvárať rozdielne komplexy s organickou hmotou (humínovými a fulvovými kyselinami) v pôdach v závislosti od charakteru kovov<sup>28</sup>. Napr. med' je viazaná neprístupne, hlavne v dôsledku tvorby komplexov, zatiaľ čo kadmium je vo vymeniteľnej forme a je ľahko prístupné<sup>29</sup>. Zhang<sup>24</sup> zistil signifikantné lineárne korelácie medzi organickou hmotou a všetkými formami Cu a Zn, na základe čoho usudzuje, že tieto kovy majú silnú afinitu k POH. Osterberg<sup>30</sup> uvádza, že HK komplexy s Cu sú charakterizované veľmi pomalou rýchlosťou rozpustnosti, predovšetkým preto, že ióny Cu difundujú do častíc HK a sú viazané na miesta, odkiaľ sa veľmi ťažko uvoľňujú.

Nielen množstvo, ale aj kvalita organickej hmoty (chemická štruktúra) zohráva významnú úlohu pri jej interakciách s kovmi. Významné Spearmanove korelácie medzi mobilnými a potenciálne mobilnými frakciami kovov a optickým kvocientom, ktorý odráža štruktúru HK zistila Makovníková<sup>31</sup>. Preston<sup>32</sup> zasa uvádza, že pík medzi 51 a 54 ppm z <sup>13</sup>C NMR spektier, ktorý patrí alifatickým CH uhlíkom, bol kladne korelovaný s podmienenou konštantou stability pre kadmium. Kladné signifikantné korelácie medzi mobilnou frakciou Cd a alifatickou časťou HK a zároveň záporné korelácie medzi mobilnou frakciou Cd a aromatickou časťou HK, resp. stupňom aromaticity stanovenými z <sup>13</sup>C NMR spektier uvádzajú aj Barančíková

a Makovníková<sup>33</sup>. Na základe týchto zistení sa dá predpokladať, že kadmium je prednostne viazaný na alifatické štruktúry, ktoré prevládajú vo vode rozpustných huminových látkach.

Viacero literárnych zdrojov<sup>24,26,34,35</sup> uvádza, že med' je predovšetkým viazaná na organickú hmotu. Navyše, naše predchádzajúce práce<sup>12,33</sup> potvrdzujú dôležitosť chemického zloženia POH, nakoľko bolo zistené, že štvrtá frakcia medi (med' viazaná na POH) je prednostne viazaná na organickú hmotu s vysokým stupňom humifikácie. Táto skutočnosť bola potvrdená signifikantnými negatívnymi Spearmanovými koreláciami medzi frakciou medi viazenou na organickú hmotu a pomerom H/C, resp. alifatickým uhlíkom a pozitívnymi koreláciami s obsahom uhlíka a stupňom aromaticity HK. Preston<sup>32</sup> tiež uvádza, že väzba kovu na POH sa zvyšuje s vyšším zastúpením aromatických uhlíkov v štruktúre POH.

Významným väzobným miestom kovov na POH je množstvo funkčných skupín, z ktorých najvýznamnejšiu úlohu zohrávajú karboxylové skupiny<sup>36</sup>. Túto skutočnosť potvrdzujú aj mnohí ďalší autori<sup>22,23,37</sup> ako aj naše predchádzajúce výsledky<sup>25,33,38</sup>.

#### 4.3. Interakcia kontaminantov s minerálnou fázou pôd

Bioprístupnosť rizikových prvkov závisí veľmi výrazne od väzby týchto prvkov na minerálne častice. Napr. olovo je menej rozpustné, menej mobilné a menej biodostupné, pokiaľ je prítomné vo forme kryštalických minerálov (galenit PbS alebo pyromorfit  $Pb_5(PO_4)_3(Cl, OH, F)$ ) ako keď je prítomné sorbované na minerálne povrchy, z ktorých môže byť relatívne ľahko desorbované napr. pri znížení pH pôdneho roztoku. Tieto vplyvy dokumentoval Casteel<sup>39</sup>, ktorý namerl  $< 5\%$  bioprístupného olova pre pôdy obsahujúce Pb vo forme galenitu a  $45\%$  v pôdach, kde bolo Pb prítomné sorbované na Fe, Mn-oxidy.

Minerálne povrchy v kontakte s vodnými roztokmi majú bod nulového náboja ( $pH_{pzc}$ ), ktorý predstavuje hodnotu pH, pri ktorom je povrch elektricky neutrálny. Body nulového náboja povrchov silikátov a oxidov sú v intervale od 2–3 ( $SiO_2$ ) do približne 12 (MgO). Pri hodnotách pH nižších ako  $pH_{pzc}$ , je povrch pozitívne nabitý v dôsledku nadbytku protónov na povrchu. Pri hodnotách vyšších ako  $pH_{pzc}$  je na negatívne nabitom povrchu nadbytok  $OH^-$  skupín<sup>40</sup>. Závislosť sorpcie prvkov od pH potom závisí od toho, či je prvok prítomný ako kation, alebo anión. Sorpcia kationov sa bude s narastajúcim pH (so zvyšujúcim sa záporným nábojom na povrchu) zvyšovať. V prípade aniónov bude závislosť opačná.

Veľký vplyv na efektívnosť sorpcie kontaminantov má tiež charakter interakcií s minerálnym povrchom. Ión prvku môže byť relatívne slabšie viazaný prostredníctvom elektrostatickej adsorpcie, pričom si zachováva hydratačný obal. V tomto prípade nevznikajú žiadne chemické väzby medzi iónom a minerálnym povrchom a ióny môžu byť relatívne ľahko desorbované. V iných prípadoch dochádza k chemisorpcii prostredníctvom kovalentných väzieb

a ióny sú relatívne silno viazané a obtiažne desorbovateľné.

Okrem vyššie uvedených typov sorpčných mechanizmov so zvyšujúcim množstvom sorbovaného iónu môže dochádzať k tvorbe povrchových zrazenín. Pokiaľ zrazenina obsahuje chemické zložky odvodené z roztoku aj z rozpúšťania minerálu, hovoríme o koprecipitácii. Tento typ sorpcie je charakteristický napr. pre nikel a kobalt ako sorbáty a pre oxidy hliníka, kaolinit a pyrofylyt ako sorbenty. Sparks a spol.<sup>41</sup> ukázali, že sorpcia Ni, Co a Zn na povrchu ílových minerálov vedie k vytváraniu zrazenín zmiešaných hydroxidov kovov. Podobne môže dochádzať ku koprecipitácii olova s fosforečnanmi, pri ktorej vzniká pyromorfit. Tento proces je možné využiť na imobilizáciu olova v kontaminovaných pôdach.

Mimoriadne významným procesom je adsorpcia na ílové minerály vzhľadom na ich vysokú sorpčnú kapacitu. Povrch ílových minerálov má prevažne permanentný negatívny náboj a menší podiel variabilného náboja na hranách častíc, ktorý závisí od pH. Schopnosť ílových minerálov viazať rizikové prvky prítomné vo forme kationov koreluje s ich kationovou výmennou kapacitou. Kationová výmenná kapacita je pre jednotlivé ílové minerály rôzna a klesá v poradí: montmorillonit = vermikulit  $>$  illit = chlorit  $>$  kaolinit.

Adsorpcia kontaminantov na ílové minerály môže prebehnúť dvoma mechanizmami ako: elektrostatická adsorpcia prebiehajúca na bazálnych plochách ílových minerálov, alebo chemisorpcia na amfoterných ligandoch na hranách ílových minerálov.

Adsorpciu kadmia na terminálne skupiny na hranách smektitov skúmali Zachara a Smith<sup>42</sup>. Zistili pritom, že zvyšovanie pH a iónovej sily roztoku zvyšuje adsorpciu na Al-OH skupinách, ktoré sú prítomné na hranách smektitov. Výsledky makroskopických a mikroskopických štúdií ukázali, že pri sorpcii Pb na montmorillonit sa uplatňuje elektrostatická adsorpcia aj chemisorpcia<sup>43</sup>. Pri nízkej iónovej sile a nízkom pH prevažovala elektrostatická adsorpcia na bazálnych plochách v medzivrstevných priestoroch montmorillonitu. Pri raste iónovej sily a pH sa zvyšoval podiel sorpcie Pb na hranách montmorillonitu, pri ktorej vznikali polyméry Pb.

Typ interakcie medzi kovom a minerálom tiež ovplyvňuje rýchlosť a reverzibilitu sorpcie. Pri elektrostatickej adsorpcii je sorpcia rýchla a vratná, zatiaľ čo pri chemisorpcii býva sorpcia pomalšia a môže byť ireverzibilná.

Pri sorpcii na povrchu hydratovaných oxidov Fe, Mn, Al a amorfných alumosilikátov vznikajú väzby medzi aniónmi a kationmi a skupinami OH, ktoré sa nachádzajú na terminálnych častiach štruktúr. Pretože ide o minerály, ktoré majú prevažne variabilný náboj, faktorom riadiacim povahu väzby je pH. Barrow a Welan<sup>44</sup> sledovali vplyv pH na sorpciu ťažkých kovov na goethit. Zisťovali koncentráciu kovových iónov, potrebnú na vyvolanie rovnakej sorpcie. Vzrast pH o jednotku znížil potrebnú koncentráciu kovových iónov približne  $10\times$  pre Zn,  $7\times$  pre nikel,  $6\times$  pre kobalt a  $4\times$  pre kadmium. Význam hydratovaných oxidov

ako sorbentu pre Cd, Pb a Cu v pôdach rôznej genézy dokumentovali pomocou sekvenčných extrakcií<sup>45</sup>. Dominantnú úlohu pri sorpcii ťažkých kovov mali najmä oxidy železa v oxidačných horizontoch kontaminovaných glejových pôd.

Sorpcia tiež závisí od reaktivity adsorpčných miest na povrchu minerálov. McBride<sup>46</sup> zistil, že sorpcia prebiehala na miestach s rôznou reaktivitou. V prvom kroku prebehla rýchla sorpcia malého množstva Cu na vysoko reaktívnych miestach. Druhá reakcia prebiehala niekoľko týždňov a výsledkom bola väzba väčšieho podielu Cu. Hayes a Leckie<sup>47</sup> a Grossl a spol.<sup>48</sup> merali sorpciu Pb na oxid hlinitý a Cu na goethit a zistili pritom, že sorpcia bola dvojfázová, pričom pomalšia reakcia prebiehala na miestach s nižšou afinitou.

Súčasnú štúdiu využívajúce spektroskopické a mikroskopické techniky (napr. XAFS, EPR, XPS, AES, TEM, SEM a SFM) ukázali, že tvorba povrchových zrazenín a polyjadrových povrchových komplexov sú dôležité sorpčné mechanizmy, ktoré sa uplatňujú na povrchu minerálnych častíc. Tieto sorpčné mechanizmy boli pozorované pri Co, Cr(III), Cu, Ni a Pb na povrchu oxidov a aluminosilikátov<sup>49</sup>. Povrchové zrazeniny boli pozorované v prípadoch, keď množstvo sorbovaného kovu bolo hlboko pod úrovňou teoretického monovrstveného pokrytia povrchu minerálu a v rozsahu hodnôt pH, pri ktorých nedochádza k prekročeniu termodynamického produktu rozpustnosti hydroxidu daného kovu.

Na význam Al pri imobilizácii ťažkých kovov poukázali Lothenbach a spol.<sup>50</sup>. Uvedení autori študovali kinetiku sorpcie Cd, Cu, Pb, Ni a Zn na montmorillonit, Al-montmorillonit a Al<sub>13</sub>-montmorillonit. Dodanie Al zvyšovalo sorpciu Ni a Zn (a sorpcia rástla s časom), zatiaľ čo sorpciu Pb a Cd prídanie Al neovplyvnilo. Takýto rozdiel v správaní môže byť spôsobený rozdielom v iónových polomeroch, kedy príliš veľký iónový polomer Pb<sup>2+</sup> (1,20 pm) a Cd<sup>2+</sup> (0,97 pm) neumožňuje vstup do povrchových zrazenín obsahujúcich Al<sup>3+</sup> (50 pm).

Zníženie mobility a biodostupnosti ťažkých kovov možno dosiahnuť aj aplikáciou anorganických asanačných materiálov. Napr. aplikácia bentonitu znížila dostupnosť Cd (cit.<sup>51</sup>). V prípade pôd s prídavkom čistiarenských kalov bol preukázaný výrazne väčší vplyv vápnenia v porovnaní s aplikáciou bentonitu na zníženie obsahu Cd a Zn v biomase ovsu<sup>19,51</sup>.

#### 4.4. Mikrobiálna sorpcia a akumulácia kovov

Mikroorganizmy významne ovplyvňujú osud toxických kovov vo vodných i pôdnych ekosystémoch. Podieľajú sa na zmene ich rozpustnosti, biodostupnosti a mobility. Bunky mikroorganizmov dokážu využívať širokú paletu mechanizmov pre sorpciu a akumuláciu kovov. Patrí sem aktívny transport, extracelulárna tvorba komplexov, precipitácia, oxidačno-redukčné reakcie, konverzia zlúčenín na prchavé alebo menej toxické formy ťažkých kovov. Za vhodných podmienok je mobilizácia

a imobilizácia kovov uskutočňovaná jedným alebo viacerými z nasledujúcich mechanizmov: *i*) oxidácia – redukcia kovov, ktorá ovplyvňuje ich oxidačné číslo a rozpustnosť; *ii*) zmeny pH, ktoré ovplyvňujú iónový stav kovov a tým ich rozpustnosť; *iii*) rozpúšťanie a extrakcia kovov mikrobiálnymi metabolitmi a rozkladnými produktami; *iv*) volatilizácia alkylačnými reakciami (prevedenie do prchavej formy, napr. biometylácia); *v*) imobilizácia vedúca k tvorbe stabilných minerálov alebo bioakumulácia biomasou a biopolymérmi; *vi*) biotransformácia organokovových komplexov<sup>17,52</sup>.

Mikroorganizmy dokážu akumulovať širokú paletu kovov z vonkajšieho prostredia, napr. pre Pb, Ag, Pt, Pd, Au, Hg, Ga, Cd, Cu a Ni (cit.<sup>52–54</sup>). Schopnosť prijímať a kumulovať kovy majú živé i mŕtve bunky, produkty metabolizmu buniek, extracelulárne polysacharidy a tiež zložky bunkových stien<sup>55</sup>. Mikrobiálny príjem kovov možno rozdeliť do dvoch hlavných fáz. Prvá fáza, ktorú možno pozorovať najmä u mŕtvych buniek, je na metabolizme nezávislé viazanie alebo adsorpcia na bunkové steny alebo iné vonkajšie povrchy. Obyčajne je to proces veľmi rýchly. Druhá, oveľa pomalšia fáza je na metabolizme závislý transport kovu cez bunkovú membránu. V niektorých prípadoch je intracelulárny príjem kovu výsledkom difúzie spôsobenej zvýšenou permeabilitou membrány. U rastúcich buniek môže byť jedna alebo obe fázy pozitívne alebo negatívne ovplyvnené fyzikálno-chemickými faktormi prostredia (koncentrácia kovu, prítomnosť katiónov a aniónov, pH, teplota, iónová sila, absencia zdroja energie, prítomnosť metabolických inhibitorov, exkrécia látok schopných tvoriť komplexy alebo precipitovať kovy, doba trvania sorpcie), fyziologickým a morfológickým stavom buniek (zloženie bunkových stien, tvorba extracelulárnych polysacharidov). Baktérie sú ohraničené bunkovou stenou a membránou, ktoré obsahujú lipidy, proteíny, peptidoglykany a polysacharidy. Bunkový obal má elektronegatívny náboj, preto silne interaguje s kovovými iónmi vo vonkajšom prostredí. Táto interakcia je v niektorých prípadoch taká silná, že bunková stena baktérií je takmer potiahnutá vrstvou kovu, napr. vo forme fosforečnanových solí vyzrážaných na povrchu bunkovej steny<sup>56</sup>. Vo vode nerozpustné soli kovov, vzniknuté činnosťou mikroorganizmov, sa nemusia vždy vyzrážať iba na povrchu bunkových stien. Sirovodík produkovaný sírnymi baktériami reaguje s kovmi za vzniku vo vode nerozpustných kovových sulfidov. Túto činnosť realizujú baktérie z rodu *Desulfovibrio*, ktoré majú význam pri precipitácii uránu, technécia, chrómu alebo rádia<sup>57</sup>. Kombinácia biovýluhovania a bioprecipitácie pôd pomocou sírnych baktérií je považovaná za účinnú technológiu pri odstraňovaní kovov z kontaminovaných pôd<sup>52,58,59</sup>. Podrobnejšie o bioremediáciách kovov pojednáva práca Dercovej a spol.<sup>60</sup>.

Na metabolizme nezávislá adsorpcia kovových iónov bunkovými stenami je obvykle proces veľmi rýchly a sorbované môžu byť pomerne veľké množstvá kovov. Uplatňujú sa ligandy nachádzajúce sa v bunkových stenách ako karboxylové, fosfátové, hydroxylové, thiolové a aminoskupiny<sup>61</sup>. Mnohé kovy sú pre rast a metabolizmus

buniek esenciálne (Cu, Fe, Zn, Co) a mikroorganizmy vlastnia transportné systémy s rôznym stupňom špecificity pre ich akumuláciu z vonkajšieho prostredia. Neesenciálne kovy môžu vniknúť do buniek tými istými transportnými systémami. Množstvo kovu akumulované aktívnym transportom v intracelulárnom priestore bunky môže značne prevyšovať množstvo viazané fyzikálno-chemickými procesmi, i keď existujú výnimky, kde aktívny transport z hľadiska celkovej biosorpcie nehrá významnú úlohu (napr. pri mikroorganizmoch, ktoré produkujú extracelulárne polysacharidy s vysokou biosorpciou). Po prieniku do bunky môžu byť ióny kovov začlenené do vnútrobunkových štruktúr alebo prevedené na menej toxické formy. Najčastejšia odpoveď mikroorganizmu na zvýšenú koncentráciu toxických kovových iónov je produkcia intracelulárnych proteínov schopných viazať kovy, ktoré plnia v podstate detoxifikačnú funkciu. V tejto oblasti sa pozornosť sústreďuje na prípravu geneticky modifikovaných mikroorganizmov, schopných vo zvýšenej miere syntetizovať intracelulárne peptidy viažúce kovy<sup>62</sup>.

Mnohé baktérie produkujú veľké množstvo extracelulárnych polymérov, ktoré tvoria kapsuly alebo agregáty okolo buniek. Najčastejšie ide o polysacharidy s voľnými aniónovými skupinami, ktoré sú schopné viazať kovové kationy<sup>61</sup>. Zložky bunkových stien vláknitých húb, ako sú manany, glukany, fosfomanany, chitín, chitosan, alebo melanín sa môžu vo veľkej miere podieľať na sorpcii ťažkých kovov<sup>61,63</sup>. Bakteriálne steny sú pomerne ľahko dostupným prírodným materiálom, ktorý by mohol byť zaujímavý z hľadiska praktického využitia. Detailnejšie sa interakciami mikroorganizmov s ťažkými kovmi vrátane rádionuklidov zaoberá práca<sup>57</sup>.

## 5. Potenciály a bariéry kontaminácie vôd a rastlinnej produkcie

Pohyb a transport ťažkých kovov v pôde je výsledkom súboru procesov medzi kovmi a pôdnymi komponentami, ktoré zahŕňujú procesy fyzikálnej, chemickej ako aj biologickej povahy.

Cesty potenciálnej kontaminácie ostatných zložiek životného prostredia môžu byť nasledovné:

- príjem kontaminantov rastlinami, kontaminácia potravného reťazca, toxické účinky kontaminantov na rastliny,
- inhalácia pôdy, inhalácia prachu v domácnostiach hlavne v prípade detí,
- vymývanie kontaminantov a ich transfér do podzemných vôd, erózia pôdy a transfér kontaminantov do povrchových vôd, biomagnifikácia kontaminantov,
- prchavosť kontaminantov a transfér s atmosférickou depozíciou<sup>2</sup>.

Toxický efekt ťažkých kovov na pôdny mikrobiálny proces dokumentuje vo svojej práci Giller<sup>64</sup>. Rastliny majú vlastný mechanizmus príjmu a následného transportu polutantov z pôdy do svojich orgánov, ako aj prahovú hodnotu

tohto príjmu, špecifickú pre jednotlivé druhy. Pb môže byť z pôdy sorbované koreňmi rastlín, spravidla sa však netranslokujú do nadzemných orgánov. Zn a Cu patria k esenciálnym prvkom pre rastliny aj živočíchy v optimálnom koncentračnom intervale. Pri vysokých koncentráciách v pôde však pôsobia toxicky. Cd je toxický prvok, ktorý sa vyznačuje potenciálne vysokou biopristupnosťou. Príjem Cd rastlinami sa zvyšuje za prítomnosti Cl v pôde (tvorba ľahko rozpustných chlorokomplexov Cd zvyšuje biopristupnosť Cd)<sup>2</sup>. Naproti tomu, Zn patrí k známym kompetitívnym inhibítorom príjmu Cd rastlinami.

Množstvo kadmia prijatého rastlinami závisí od väzby kovu na pôdne komponenty, od jeho mobility, ako aj od intenzity a špecificity fyziologických procesov v rastline. K hlavným faktorom, ktoré ovplyvňujú príjem kadmia rastlinou, patria obsah kadmia v pôde, pôdna reakcia, obsah uhličitanov, sorpcia kapacita pôdy ako aj genotyp rastliny a distribúcia kadmia v rastline. Kadmium je translokované do rastliny kontaktnou adsorbčnou výmenou iónov medzi aktívnym povrchom koreňových vlásočnic a pôdnym roztokom. Olovo je rastlinami prijímané len v malých množstvách, obsah olova v pôde dobre koreluje práve s obsahom olova v koreňoch rastlín<sup>5</sup>. K hlavným faktorom, ktoré ovplyvňujú príjem olova koreňmi rastlín a jeho translokáciu v rastline patria nízka hodnota pH pôdy, nízky obsah fosforu v pôde a nízky obsah ligandov. Príjem olova rastlinami je vyšší v pôdach s nízkou hodnotou kationovej výmennej kapacity.

Zinok je najprístupnejší v kyslých pôdach chudobných na minerály. Rozpustnosť a tým aj prístupnosť zinku negatívne koreluje s obsahom vápnika a fosforečných zlúčenín. Príjem zinku rastlinami sa uskutočňuje vo forme Zn<sup>2+</sup>. Výraznú inhibíciu príjmu spôsobuje prítomnosť Cu<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> niekedy aj fosforu. Toxicita iónov zinku má pravdepodobne príčinu v jeho schopnosti tvoriť cheláty s transportérmi železa. V rastlinách sa akumuluje prevažne v koreňoch.

Transférocom pôda-rastlina sa zaoberali aj autori Nemeček, Podlešáková a Vácha, ktorí stanovili transférové funkcie pre Cd, Pb, Zn aj Cu (cit.<sup>65,66</sup>).

## 6. Záver

V dôsledku globálnej kontaminácie životného prostredia vzrastá obsah ťažkých kovov aj v pôdnom ekosystéme. Na rozdiel od prirodzených obsahov ťažkých kovov, ktoré sú za vhodných podmienok pomerne neprístupné, ich antropogénne obsahy sú zväčša v mobilnej forme, čo predstavuje značné riziko pre kontamináciu rastlinnej produkcie, resp. podzemných vôd. Heterogénny pôdny systém môže do určitej miery eliminovať mobilitu ťažkých kovov. Vhodná hodnota pH pôdy, dostatočné množstvo kvalitnej pôdnej organickej hmoty s vysokým stupňom humifikácie, ako aj minerálne sorbenty a pôdne mikroorganizmy sú hlavné faktory podieľajúce sa na efektívnej imobilizácii, resp. detoxifikácii rizikových anorganických kontaminantov.

*Autori ďakujú za finančnú podporu z projektu: Štátna úloha výskumu a vývoja 2003 SP 27/028 OD 01/028 OD 01 "Ekologizácia a ekonomická racionalizácia primárnej rastlinnej produkcie, ČU 02: Produkčná a ekonomická výkonnosť systémov rastlinnej produkcie, VE 04: Ekologické a ekonomické aspekty využitia pôd v agrárnych systémoch, SE 02: Degradácia a kultivácia pôd vo vzťahu k primárnej rastlinnej produkcii a projektov VEGA 1/0619/03, 1/2339/05 a 1/2352/05.*

#### Zoznam skratiek

XAFS	(X-ray absorption fine structure) – röntgenová absorpčná spektroskopia jemných štruktúr
XPS	(X-ray photoelectron spectroscopy) – röntgenová fotoelektrónová spektroskopia
AES	(Auger electron spectroscopy) – Augerova elektrónová spektroskopia
TEM	(transmission electron microscopy) – transmisná elektrónová mikroskopia
SEM	(scanning electron microscopy) – skanovacia elektrónová mikroskopia
SFM	(scanning force microscopy) – skanovacia silová mikroskopia

#### LITERATÚRA

- Hronec O., Tóth J., Tomáš J.: *Cudzorodé látky a ich riziká*. Harlequin Quality, Košice 2002.
- Naidu R.: *Proceedings of the First Australia – Pacific Conference on Contaminants and Soil Environment in the Australia-Pacific Region, held in Adelaide, Australia, 18–23 February (1996)*. Str. 323. Contaminants and Soil Environment in the Australia-Pacific Region (Naidu R., Kookana R. S., Oliver D. P., Rogers S., McLaughlin M. J., ed.). Kluwer Academic Publishers, London 1996.
- Alloway B. J.: *Heavy Metal in Soils*. Halsted Press, Wiley, London 1990.
- Beneš S.: *Obsahy a bilance prvku ve sférách ŽP, II. část*. Ministerstvo zemědělství ČR 1994.
- Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Trace Element in Soils and Plants*. CRC Press, London 1992.
- Wilcke W., Dohler H.: *Schwermetalle in der Landwirtschaft*. Arbeitspapier 217. Darmstadt 1995.
- Beneš S.: *Obsahy a bilance prvku ve sférách ŽP, I. část*. Ministerstvo zemědělství ČR 1993.
- Yong R. N., Mohamed A. M. O., Warkentin B.: *Principles of Contaminant Transport in Soils*. Elsevier, London 1992.
- Linkeš V.: *The Results of Partial Monitoring System – Soils as a Part of Environment Monitoring of Slovak Republic*. VÚPÚ, Bratislava 1997.
- Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M.: *Anal. Chem.* 59, 844 (1979).
- Gupta S. K., Vollmer M. K., Krebs R.: *Sci.Total Environ.* 178, 11 (1996).
- Makovníková J.: *Distribúcia kadmia, olova, medi a zinku v pôde a jej hodnotenie so zreteľom na potenciály a bariéry transportu kovov do rastlín*. VÚPOP, Bratislava 2000.
- Zeien H., Brummer G. W.: *Mitt. Dtsch. Bodenkundlichen Gesellschaft* 59, 505 (1989).
- Shuman L. M.: *Soil Sci.* 146, 192 (1988).
- Sadiga M.: *Water, Air, Soil Pollut. Qual.* 19, 366 (1990).
- Podlešáková E., Němeček J.: *Rostl. Výr.* 47, 104 (2001).
- Adriano D. C.: *Trace Elements in Terrestrial Environments*. Springer Verlag, New York 2001.
- Vácha R., Němeček J., Podlešáková E.: *Rostl. Výr.* 48, 441 (2002).
- Balík J., Tlustoš P., Pavlíková D., Száková J., Kaewrahan S., Hanč A.: *Rostl. Výr.* 46, 273 (2000).
- Podlešáková E., Němeček J., Vácha R.: *Rostl. Výr.* 49, 209 (1998).
- Vácha R., Podlešáková E., Němeček J., Poláček O.: *Rostl. Výr.* 48, 335 (2002).
- Clapp C. E., Hayes M. H. B., Senesi N., Bloom P. R., Jardine P. M. (ed.): *Humic Substances and Chemical Contaminants*. Soil Science Society of America, Madison 2001.
- Mestek O., Volka K.: *Chem. Listy* 87, 95 (1993).
- Zhang M., Alva A. K., Li C., Calvert D. V.: *Soil Sci.* 162, 181 (1997).
- Barančíková G., Brečková V., Dluhoš J.: *Rostl. Výr.* 43, 107 (1997).
- Santos A., Bellin I. C., Corbi P. P., Cuin A., Rosa A. H., de Oliveira Resende M. O., Rocha J. C., Melnikov P.: *Humic Substances: Natures's Most Versatile Materials, Proceedings*, str. 271. Northeastern University Boston 2002.
- Donisa C., Mocanu R., Steinne E.: *Geoderma*, 111, 75 (2003).
- Stevenson F. J.: *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*, 2. vyd. Wiley, New York 1994.
- Zalidis G., Barbauiarinis Matsi T.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30, 817 (1999).
- Osterberg R., Wei S., Shirsova L.: *Acta Chem. Scand.* 53, 172 (1999).
- Makovníková J.: *Rostl. Výr.* 46, 289 (2000).
- Preston C. M.: *Soil Sci.* 161, 144 (1996).
- Barančíková G., Makovníková J.: *Plant Soil Environ.* 49, 531 (2003).
- Schalscha E. B., Escudero P., Salgado P., Ahumada I.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30, 497 (1999).
- Pospíšilová L., Laštincová J., Fišera M., Branštetterová E.: *Acta Universitatis Agrriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis* 69, 7 (2000).
- Tan K. H.: *Humic Matter in Soil and the Environment. Principles and Controversies*. Marcel Dekker, New York 2003.
- Cocozza C., Miano T. M.: *Humic Substances: Natures's Most Versatile Materials, Proceedings*, str.

264. Northeastern University Boston 2002.
38. Barančíková G.: Rostl. Výr. 44, 117 (1998).
  39. Casteel S. W., Brown L. D., Dunsmore M. E., Weis C. P., Henningsen G. M., Hoffman E., Brattin W. J., & Hammon T. L.: *Draft Report – Bioavailability of Lead in Soil and Mine Waste from the California Gulch NPL Site*. Leadville 1997.
  40. Brown G. E. Jr., Foster A. L., Ostergren J. D.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 96, 3388 (1999).
  41. Sparks D. L., Scheidegger A. M., Strawn D. G., Scheckel K. G., v: *Mineral-Water Interfacial Reactions*. (Sparks D. L., Grundl T. J., ed.). ACS Symp. Ser. 715, 108 (1999).
  42. Zachara J. M., Smith S. C.: Soil Sci. Soc. Am. J. 58, 762 (1994).
  43. Strawn D. G., Sparks D. L.: J. Colloid Interface Sci. 216, 257 (1999).
  44. Barrow N. J. and Whelan B. R.: Eur. J. Soil Sci. 4, 683 (1998).
  45. Dlapa P., Kubová J., Medved' J., Juráni B., Streško V.: Slovak. Geol. Mag. 6, 27 (2000).
  46. McBride M. B.: Clays Clay Miner. 30, 21 (1982).
  47. Hayes K. F., Leckie J. O., v: *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. (Davis J. A., Hayes K. F., ed.). ACS Symp. Ser. 323, 114 (1986).
  48. Grossl P. R., Sparks D. L., Ainsworth C. C.: Environ. Sci. Technol. 28, 1422 (1994).
  49. Sparks D. L., v: *Soil Physical Chemistry*, 2. vyd., str. 135–192. (Sparks D. L., ed.). CRC Press, Boca Raton 1999.
  50. Lothenbach B., Furrer G., Schulin R.: Environ. Sci. Technol. 31, 1452 (1997).
  51. Tlustoš P., Kaewrahn S., Balík J., Száková J., Hanč A., Pavlíková D.: Rostl. Výr. 47, 554 (2001).
  52. Francis A. J., v kniže: *Bioremediation of Contaminated Soils* (Adriano D. C., Bollag J. M., Frankenberg Jr. W.T., Sims R. C., ed.). str. 239. American Society of Agronomy Inc., Crop Science Society of America Inc., Soil Science Society of America Inc., Madison 1999.
  53. Bolton H., Wildung R. E.: *Proceedings of First Hanford Separation Science Workshop, Richland, USA*. Proceedings, str. 135 (1993).
  54. Tashirev A. B., Shevel V. N.: Mikrobiol. Z. 60, 96 (1998).
  55. Darnall D. W.: *Proceedings of First Hanford Separation Science Workshop, Richland, USA*. Proceedings, str. 131 (1993).
  56. Macaskie L. E., Jeong B. Ch., Tolley M. R.: FEMS Microbiol. Rev. 14, 351 (1994).
  57. Kováčová S., Šturdík E.: Biológia 57, 651 (2002).
  58. Phillips E. J. P., Landa E. R., Lovley D. R.: J. Ind. Microbiol. 14, 203 (1995).
  59. White C. H., Sharman A. K., Gadd M. G.: Nat. Biotechnol. 16, 572 (1998).
  60. Dercová K., Barančíková G., Makovníková J., Žuffa J.: Chem. Listy 99, 682 (2005).
  61. Kratochvíl D., Volesky B.: Trends Biotechnol. 7, 307 (1998).
  62. Chen W., Bruhlmann F., Richins R. D., Mulchandani A.: Curr. Opin. Biotechnol. 10, 137 (1999).
  63. Gadd G.M.: Biotechnology 11, 271 (2000).
  64. Giller K. E., Witter R., Mc Grath S. P.: Soil Biol. Biochem. 30, 1389 (1998).
  65. Němeček J., Podlešáková E, Vácha R.: Rostl. Výr. 47, 425 (2001).
  66. Podlešáková E, Němeček J., Vácha R.: Rostl. Výr. 47, 433 (2001).

**J. Makovníková<sup>a</sup>, G. Barančíková<sup>b</sup>, P. Dlapa<sup>c</sup>, and K. Dercová<sup>d</sup>** (<sup>a</sup> Soil Science and Conservation Research Institute, Banská Bystrica, <sup>b</sup> Soil Science and Conservation Research Institute, Prešov, <sup>c</sup>Department of Pedology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, <sup>d</sup>Department of Biochemical Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic): **Inorganic Contaminants in Soil Ecosystems**

Soil pollution is the cause of severe soil degradation in many parts of the world. The major inorganic pollutants are heavy metals. Heavy metal contaminants in soil decrease the soil quality, affect detrimentally the quality of the biomass produced and impair aquatic environment. The soil processes controlling the fate and distribution of heavy metals in the terrestrial environment include several physical, chemical, and biological processes. pH and the organic matter content in soil show a major influence on the solubility and bioavailability of heavy metals. Microorganisms play important roles in the environmental fate of toxic metals in both aquatic and terrestrial ecosystems by affecting changes in their solubility and mobility. Biosorption and bioaccumulation by biomass, and the use of biopolymers are the most promising technologies for removing toxic metals and remediation of contaminated soils.



## BUNKOVÁ STENA HÚB – VÝZVA PRE VÝSKUM NOVÝCH ANTIMYKOTÍK

MARIÁN MAZÁŇ<sup>a</sup>, KATARÍNA MAZÁŇOVÁ<sup>b</sup>  
a VLADIMÍR FARKAŠ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Chemický ústav, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava, <sup>b</sup> Ústav biochémie a genetiky živočíchov, Slovenská akadémia vied, Moyzesova 61, 900 28 Ivanka pri Dunaji, Slovensko  
Marian.Mazan@savba.sk

Došlo 10.10.05, prijaté 21.12.05.

Kľúčové slová: antimykotiká, huby, kvasinky, bunková stena

### Obsah

1. Úvod
2. Vlastnosti a zloženie bunkovej steny kvasiniek
  - 2.1.  $\beta$ -1,3-Glukán
  - 2.2.  $\beta$ -1,6-Glukán
  - 2.3. Chitín
  - 2.4. Glykoproteíny
3. Záver

### 1. Úvod

Kvasinky sú huby patriace medzi najjednoduchšie eukaryotické organizmy na Zemi. Sú často využívané ako model pre štúdium rôznych životných procesov, ktoré prebiehajú aj u vyšších organizmov. Najčastejšie používaným experimentálnym modelom eukaryotickej bunky je askomycétna kvasinka *Saccharomyces cerevisiae*. Tento jednobunkový chemoheterotrofny organizmus sa používa aj na štúdium biogenézy a funkcie eukaryotických organel.

Bunková stena je najvrchnejšia organela kvasinkovej bunky, udáva jej tvar a tvorí obal chrániaci bunku pred nepriaznivými vplyvmi životného prostredia. Z jej umiestnenia a zloženia vyplývajú mnohé dôležité úlohy. Jednou z hlavných funkcií okrem udržiavania tvaru bunky je jej nevyhnutnosť pri rozmnožovaní, keďže sféropasty (kvasinky s čiastočne odstránenou bunkovou stenou) nie sú schopné pučať a deliť sa. Bunková stena je nositeľom somatických antigénov a mediátorom interakcií bunky s okolím a inými bunkami rovnakého druhu, resp. s bunkami hostiteľa.

Poznanie zloženia a biosyntézy fungálnej bunkovej steny je dôležité z hľadiska boja proti najčastejšie sa vy-

skytujúcim patogénom, akými sú napr. *Candida albicans*, *Cryptococcus neoformans* a *Aspergillus fumigatus*. Je dokázané, že biosyntéza  $\beta$ -1,3-glukánu a chitínu sú esenciálne exocelulárne enzýmové pochody a keďže sa ani jedna z týchto zložiek nenachádza v bunkách cicavcov a rastlín, sú unikátnym terčom pre výskum a vývoj nových antimykotík. Nové špecifické liečivá by mohli byť z tohto dôvodu menej toxické pre cicavčí a rastlinný organizmus. V poslednej dobe sa rapídne zvýšil počet imunokompromitovaných pacientov, či už HIV-pozitívnych, po transplantácii orgánov, alebo po dlhotrvajúcej liečbe antibiotikami, ktorí potrebujú liečbu antimykotikami. Bežnými kvasinkovými ochoreniami, ktoré trápia populáciu, sú povrchové a systémové infekcie. Vznikajú na vlhkých miestach ako napríklad medzi prstami nôh (atletické chodidlo). Ťažší priebeh s ohrozením života majú invazívne fungálne ochorenia vnútorných orgánov.

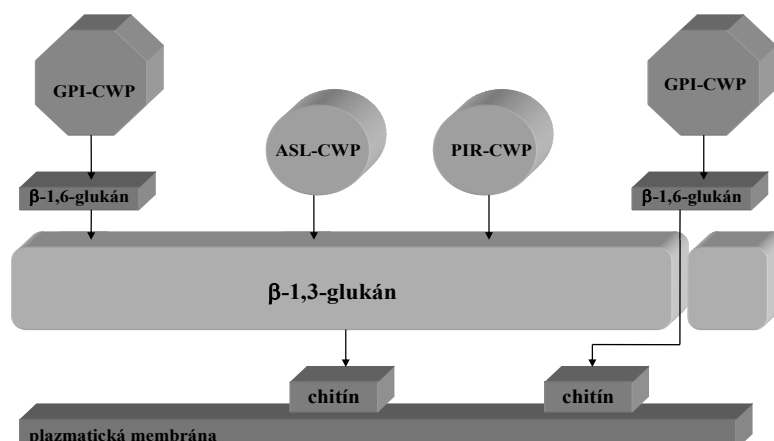
Štúdiom bunkovej steny kvasiniek môžeme získať cenné znalosti o jej presnejšom zložení, biosyntéze a funkciách. V posledných desaťročiach sa získalo mnoho poznatkov o enzýmoch a mechanizmoch biosyntézy polymérnych prekurzorov fungálnych bunkových stien. Najviac poznatkov o zložení a biosyntéze bunkovej steny húb je známych u *Saccharomyces cerevisiae* a ľudských patogénov *Candida albicans* a *Aspergillus fumigatus*.

Tieto znalosti sa zúročili a na trhu pre použitie v humánnej medicíne sa už objavil prvý špecifický antifungálny prostriedok Candidas inhibujúci biosyntézu polysacharidu  $\beta$ -1,3-glukánu.

### 2. Vlastnosti a zloženie bunkovej steny kvasiniek

Bunková stena húb vrátane kvasiniek je masívna povrchová štruktúra, ktorá poskytuje fyzikálnu a osmotickú ochranu bunky. Hrá tiež úlohu pri sexuálnom rozpoznaní medzi bunkami opačného párovacieho typu, flokulácii, sporulácii, odpovedi na stres a je sprostredkovateľom kontaktu medzi patogénnou hubou a hostiteľským organizmom. Z celkovej hmotnosti bunky zaberá približne 25 %. Je esenciálna pre rozmnožovanie buniek; bunky zbavené bunkovej steny už nie sú schopné konjugácie, ani cytokinézy. Bunková stena je komplexom makromolekúl, ktoré obalujú bunku z vonkajšej strany až k plazmatickej membráne, teda zahŕňa i periplazmatický priestor<sup>1</sup>. Bunková stena kvasinky *Saccharomyces cerevisiae* pozostáva hlavne z  $\beta$ -1,3-glukánu,  $\beta$ -1,6-glukánu, chitínu a glykozylovaných proteínov. Na obr. 1 sú znázornené jednotlivé komponenty bunkovej steny a ich vzájomné väzby.

Pozorovaním pod elektrónovým mikroskopom bola určená hrúbka vnútornej elektrónovo transparentnej vrstvy, ktorá je približne 70–100 nm. Jej hrúbka závisí od



Obr. 1. Schématické znázornenie zloženia bunkovej steny kvasiniek s vyznačením vzájomných kovalentných väzieb; GPI-CWP – proteíny bunkovej steny kovalentne zakotvené v bunkovej stene cez glykozylofosfatidylinozitolový zvyšok, PIR-CWP – kovalentne viazané proteíny bunkovej steny obsahujúce vnútorné opakujúce sa úseky aminokyselín, ASL-CWP – kovalentne viazané proteíny cez alkalicky citlivú väzbu. Disulfidové väzby medzi proteínmi nie sú znázornené

rastových podmienok a genetického vybavenia bunky<sup>2</sup>. Vnútrná vrstva zabezpečuje mechanickú odolnosť steny. Pozostáva hlavne z  $\beta$ -1,3-glukánovej siete a chitínu, a reprezentuje približne 50–60 % suchej hmotnosti steny (tab. I). Pozorovala sa aj vonkajšia elektrónovo hustá vrstva. Obsahuje viacnásobne glykozylované manoproteíny vyčnievajúce z povrchu bunky, ktoré majú okrem mnohých iných funkcií i úlohu v rozpoznávaní bunky inou bunkou. Vonkajšia vrstva obmedzuje priepustnosť cudzích enzýmov, akými sú napríklad obranné enzýmy v rastlinných tkanivách schopné degradovať bunkovú stenu<sup>3</sup>. Sacharidové bočné reťazce povrchových proteínov obsahujú viacnásobné fosfodiesterové mostíky, ktoré s voľnými karboxylovými skupinami proteínov prispievajú k početným negatívnym nábojom na bunkovom povrchu pri fyziologickej hodnote pH (cit.<sup>4</sup>). Tieto bočné manánové

reťazce sú zodpovedné za hydrofilné vlastnosti steny a mohli by sa zúčastňovať pri zadržiavaní vody a ochrane pred vysychaním. Vonkajšia proteínová vrstva zaberá okolo 1/3 zo suchej hmotnosti bunkovej steny. Proteíny bunkovej steny sú kovalentne viazané k  $\beta$ -1,3-glukán – chitínovej sieti buď priamo cez alkalicky citlivú väzbu – ASL (alkali sensitive linkage) proteíny, alebo nepriamo cez  $\beta$ -1,6-glukán glykozylofosfatidylinozitolovú (GPI) kotvu.

Navyše proteíny bunkovej steny môžu byť navzájom kovalentne viazané disulfidovými mostíkmi. Okrem toho niektoré proteíny sú zadržiavané v bunkovej stene iónovými a neiónovými interakciami<sup>5</sup>.

Po prenesení kvasiniek do hypertonického prostredia môžu bunky stratiť až 60 % ich pôvodného objemu. Tento proces je vratný. Pružnosť bunkovej steny je pravdepodob-

Tabuľka I  
Zloženie bunkovej steny v *Saccharomyces cerevisiae*<sup>6</sup>

Makromolekula	Hmotnosť sušiny [%]	Miesto syntézy	Základná forma	
			SP	vetvenie
Manoproteíny	35–40	Sekrečná cesta	200 <sup>a</sup>	vysoké
$\beta$ -1,6-Glukán	5–10	(PM)?	140	vysoké
$\beta$ -1,3-Glukán	50–55	PM	1500	stredné
Chitín	1–2	PM	190 <sup>b</sup>	lineárny

<sup>a</sup> N – viazané; <sup>b</sup> chitín zo zárodočnej jazvy; bunková stena známeho patogéna *Candida albicans* má podobné zloženie; SP – stupeň polymerizácie, PM – plazmatická membrána; miesto syntézy  $\beta$ -1,6-glukánu nie je dostatočne preukázané; údaje tu prezentované sa môžu líšiť v závislosti na rastových podmienkach

ne výsledkom vlastností  $\beta$ -1,3-glukánových reťazcov. Pružnosťou steny sa vysvetľuje, prečo je stena živých buniek omnoho viac priepustná ako izolované bunkové steny, ktoré sú priepustné pre molekuly do 720 kDa. Permeabilita steny živých buniek je omnoho vyššia pre molekuly s väčšou molekulovou hmotnosťou hlavne za hypotonických podmienok a tiež závisí od rastových podmienok<sup>7</sup>.

### 2.1. $\beta$ -1,3-Glukán

Hlavnou zložkou vnútornej vrstvy bunkovej steny je  $\beta$ -1,3-glukán, ktorý formuje mikrofibrilárnu kostru, cez ktorú sú naviazané ostatné zložky. Je zodpovedný za mechanickú pevnosť bunkovej steny a najčastejšie sa farbí špecificky s anilínovou modrou.  $\beta$ -1,3-Glukán patrí do takzvanej „rodiny dutej závitnice“, inými slovami má tvar porovnateľný s pružinou, ktorá môže existovať v rôznych stavoch predĺženia. V bunkách zo stacionárnej fázy rastu  $\beta$ -1,3-glukán obsahuje okolo 1500 glukózových jednotiek a je vo vode nerozpustný. Určenie stupňa polymerizácie závisí od veľkej miery od typu kyseliny použitej na jeho extrakciu. Všeobecne stupeň polymerizácie sa mení od podmienok prostredia, od rastovej fázy a zdroja uhlíka<sup>8</sup>. V stacionárnej fáze rastu bunky je  $\beta$ -1,3-glukán mierne rozvetvený a obsahuje okolo 3–4 %  $\beta$ -1,6-viazaných glukózových zvyškov. Aj počet vetvených  $\beta$ -1,6-glukánových zvyškov závisí od rastových podmienok.

Mierny stupeň vetvenia v  $\beta$ -1,3-glukánových molekulách kvasiniek zo stacionárnej fázy predchádza rozsiahlej kryštalizácii, ktorá bola pozorovaná na povrchu regenerujúcich sa protoplastov. Údaje z röntgenovej analýzy izolovaných bunkových stien potvrdili nízku úroveň vetvenia kryštalického  $\beta$ -1,3-glukánu. Molekuly  $\beta$ -1,3-glukánu sú navzájom spevnené množstvom slabých vodíkových väzieb, ktoré umožňujú stabilnú štruktúru závitnic i trojrozmernej siete. Fibrily  $\beta$ -1,3-glukánu v izolovaných bunkových stenách už nie sú schopné sa predĺžiť, kým póry v glukánovej vrstve živej bunky sú schopné sa rozšíriť, čo umožňuje priepustnosť vnútornej vrstvy i pre menšie molekuly proteínov.

V kvasinkách sa našli dva  $\beta$ -1,3-glukánsyntázové komplexy, ktoré obsahujú buď Fks1p alebo Gsc2/Fks2p katalytickú podjednotku v závislosti od rastovej fázy a podmienok prostredia a regulačnú podjednotku Rho1p, ktorý viaže GTP. Súčasná delécia oboch  $\beta$ -1,3-glukán syntáz je letálna. Tieto proteíny s viacnásobnými transmembránovými doménami sú preto nepostrádateľné pre syntézu  $\beta$ -1,3-glukánu. Zodpovedné gény sú dobre konzervované vo všetkých hubách<sup>3</sup>. Je všeobecne známe, že Fks1p a Gsc2/Fks2p reprezentujú katalytické podjednotky, hoci im chýba typické UDP-Glc viažuce miesto (K/RXGG) nájdené v glykogénsyntáze a v  $\alpha$ -1,3-glukánsyntáze u *Schizosaccharomyces pombe*.

Doteraz nie je dostatočne preukázané, či rast  $\beta$ -1,3-glukánových reťazcov v kvasinkách prebieha na ich redukujúcom, alebo neredukujúcom konci. U huby *Sclerotium rolfii* bolo zistené, že  $\beta$ -1,3-glukán sa predlžuje na nere-

dukujúcom konci. Ten istý predpoklad je tiež u bakteriálnej celulózy, chitínu z rias a galakturonanu z rastlín. Z toho vyplýva, že redukujúci koniec predlžujúceho sa reťazca by mohol byť ihneď dostupný pre spojenie s ďalšími zložkami bunkovej steny.

Ďalšie enzýmy potenciálne zapojené v syntéze  $\beta$ -1,3-glukánovej siete sú Gas1p endotransglykozidáza, ktorá štiepi a znovuprestavuje  $\beta$ -1,3-glukánové reťazce<sup>9</sup>, Bgl2p, endotransglykozidáza, ktorá štiepi  $\beta$ -1,3-glukán a zavádza vo vnútri reťazca  $\beta$ -1,6-väzby<sup>10</sup>, a podobnú funkciu by mohli mať tiež enzým Crh1p (cit.11) a niektoré enzýmy z rodiny SUN (cit.12).

Použitie inhibitorov  $\beta$ -glukánsyntáz vedie k morfológickému poškodeniu bunkovej steny. Najznámejšie inhibitory sú glykolipid papulakandín a lipopeptidy echinokandín a pneumokandín nekompetitívne inhibujúce  $\beta$ -1,3-glukánsyntázu<sup>13</sup>. Z tejto triedy prešiel všetkými klinickými skúškami derivát echinokandínu B<sub>0</sub>, ktorý firma Merck ponúka pod obchodným názvom Candidas<sup>®</sup>. Je účinný hlavne tam, kde sa už vyčerpali všetky možnosti liečby klasickými antimykotikami a jeho použitie je sprevádzané iba s minimálnym vplyvom nežiaducich účinkov na pacienta v porovnaní s klasickými antimykotikami.

### 2.2. $\beta$ -1,6-Glukán

$\beta$ -1,6-Glukán je značne vetvený, vo vode rozpustný polymér, ktorý obsahuje priemerne okolo 130–150 glukózových jednotiek. Nie je známe, či  $\beta$ -1,6-glukán je syntetizovaný ako vo vode nerozpustný polymér podobne ako  $\beta$ -1,3-glukán, alebo vo vode rozpustná vetvená molekula  $\beta$ -1,3- /  $\beta$ -1,6-glukánu ako u *Sclerotium rolfii*. Považuje sa za kľúčový komponent, pretože navzájom viaže ostatné zložky bunkovej steny. V bunkovej stene slúži na spájanie GPI viazaných proteínov s  $\beta$ -1,3-glukánom a chitínom. V stresových podmienkach výstavby bunkovej steny, kedy prebieha zvýšená syntéza chitínu, slúži ako akceptorové miesto pre novo vznikajúci chitín<sup>14</sup>. Bolo objavených niekoľko génov, ktoré ovplyvňujú hladinu  $\beta$ -1,6-glukánu<sup>15</sup>. Rôzne proteíny lokalizované v endoplazmatickom retikule, Golgiho aparáte a na povrchu steny silne ovplyvňujú obsah  $\beta$ -1,6-glukánu v bunkovej stene.

Montijn a spol. (1999)<sup>16</sup> neobjavili žiadny intracelulárny  $\beta$ -1,6-glukán použitím protilátok označených koloidným zlatom, naopak vezikuly plazmatickej membrány a izolovaná bunková stena reagovali veľmi silno. Toto zistenie bolo nedávno potvrdené, pretože sa prvýkrát úspešne stanovila enzýmová aktivita  $\beta$ -1,6-glukánsyntázy *in vitro* v kvasinke *Saccharomyces cerevisiae*<sup>17</sup>. Jednotlivé kroky biosyntézy  $\beta$ -1,6-glukánu nie sú doteraz vyriešené, preto stále nepoznáme odpoveď, aký je enzýmový mechanizmus jeho tvorby.

### 2.3. Chitín

Chitín sa vyskytuje vo forme lineárnych reťazcov v chitínovom kruhu okolo krčku pukov, v okolí zárodočnej

jazvy i v primárnom septe. Približne 10 % z jeho celkového množstva je rovnomerne rozptýlené po celom obvode steny bunky<sup>18</sup>. Chitín izolovaný zo zárodočných jaziev obsahuje približne 200 *N*-acetylglukózamínových monomérov viazaných  $\beta$ -1,4-glykozidovou väzbou, ale nie je známe, či tento počet platí i pre chitín v obvodovej stene. Calcofluor white je fluorescentné aniónové farbivo, ktoré sa prednostne viaže na  $\beta$ -1,4-glukopyranózové reťazce, nachádzajúce sa v chitíne, chitosane a celulóze. V menšej miere sa viaže aj na  $\beta$ -1,3-glukány. V *Saccharomyces cerevisiae* sa často používa na vizualizáciu chitínu. Chitín primárneho septa sa vyskytuje predovšetkým v kryštalickej forme, zatiaľ čo amorfný podiel je viazaný v komplexe s glukánom a proteínmi v obvodovej stene.

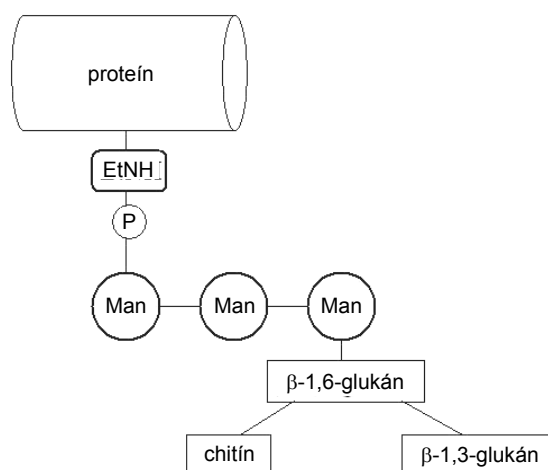
Za normálnych podmienok dochádza k rozloženiu chitínu v obvodovej stene po cytokinéze s výsledným obsahom 0,1–0,2 % v obvodovej stene a 1–2 % v jazvičkách. V bunkách s geneticky zoslabnutou stenou alebo ako odpoveď bunky na poškodenie vonkajšími vplyvmi sú chitínsyntázy zapojené v záchrannom mechanizme a obsah chitínu môže presiahnuť až 20 % zo suchej hmotnosti steny<sup>12</sup>. Zvýšený obsah chitínu má aj aberantná bunková stena vytvorená počas regenerácie kvasinkových protoplastov.

Syntéza chitínu prebieha pomocou viacerých chitínsyntáz. Najlepšie preštudované sú Chs1p, Chs2p a Chs3p, ktoré sú prísne regulované<sup>18</sup>. Rýchlosť syntézy nie je rovnaká v priebehu bunkového cyklu. Je najvyššia v štádiu tesne pred pučaním a počas tvorby primárneho septa. Chitínsyntázy húb sú procesné enzýmy s rozpoznávacou oblasťou D,D,D,QRRRW (cit.<sup>19</sup>). U riasy rozsievky chitínsyntáza predlžuje rastúci chitínový reťazec na neredukujúcom konci použitím UDP-GlcNAc ako substrát. Za predpokladu, že sa fungálne chitínsyntázy správajú podobne, redukujúci koniec chitínového reťazca je priamo k dispozícii pre spojenie na akceptorové miesta  $\beta$ -1,3- a  $\beta$ -1,6-glukánov, keď prejdú cez póry plazmatickej membrány.

Najznámejšie kompetitívne inhibitory chitínsyntáz sú nikkomycín a polyoxín, ktoré sa zatiaľ v klinickej medicíne nepoužívajú<sup>20</sup>.

#### 2.4. Glykoproteíny

Glykozylované manoproteíny tvoria vonkajšiu vrstvu bunkovej steny. Biotinylácia neporušených buniek s použitím sulfátovaných derivátov biotínu, ktorý neprechádza cez plazmatickú membránu, je vhodným nástrojom pre rozlíšenie medzi autentickými stenovými a cudzorodými proteínmi<sup>21</sup>. Manoproteínová vrstva je omnoho menej priepustná pre makromolekuly ako vnútorná fibrilárna vrstva. Je to prevažne zapríčinené prítomnosťou dlhých a veľmi vetvených bočných sacharidových reťazcov, ktoré sú viazané *N*-glykozidovou väzbou na asparagínový zvyšok proteínu a početnými disulfidovými mostíkmi v proteínoch. Serínové a treonínové zvyšky proteínu môžu niesť krátke *O*-glykozidovou väzbou viazané oligomanozylové reťazce. Vďaka fosfodiesterovým mostíkom v oboch *N*-



Obr. 2. Schématické znázornenie väzby GPI proteínu na glukánový matrix

a *O*-viazaných manozylovaných bočných reťazcoch má bunkový povrch kvasiniek množstvo negatívnych nábojov<sup>22</sup>. Citlivosť kvasiniek na antifungálny rastlinný proteín osmotin, ktorý má vysoký izoelektrický bod, takže je pozitívne nabitý pri fyziologickom pH, závisí od prítomnosti manozylových fosfátových skupín na bunkovom povrchu<sup>23</sup>. Fosfodiesterové skupiny môžu byť zviditeľnené použitím farbiva Alcian Blue.

Poznáme dve hlavné skupiny proteínov, ktoré sú kovalentne viazané na polysacharidy bunkových stien. GPI-CWP (glycosylphosphatidylinositol-anchored covalently linked cell wall protein) sú proteíny kovalentne nepriamo viazané na  $\beta$ -1,3-glukán cez  $\beta$ -1,6-glukánový bočný reťazec glykozylfosfatidylinozitolovou (GPI) kotvou, ako je znázornené na obr. 2. Druhou skupinou sú ASL-CWP (alkali sensitive linkage).

V genóme *Saccharomyces cerevisiae* bolo identifikovaných približne 60–70 GPI-proteínov<sup>24</sup>. Približne 40 z nich majú miesto určenia plazmatickej membrány, kým ostatné po odštiepení z plazmatickej membrány sa cez ich cukorný zvyšok stanú kovalentne viazané na  $\beta$ -1,6-glukán<sup>25</sup>. Tieto proteíny často obsahujú opakujúce sa oblasti bohaté na serín a treonín a sú vysoko *O*- a *N*-glykozylované. Najlepšie preštudovaným GPI-CWP je Sag1p, ktorý je zapojený v sexuálnom rozmnožovaní<sup>26</sup>. Dozreté proteíny majú iba časť z pôvodnej GPI-kotvy, ktorá je ukotvená v plazmatickej membráne a celá štruktúra pozostáva z: NH<sub>2</sub>-Proteín-CO-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-P<sub>1</sub>-6Man $\alpha$ 1-2Man $\alpha$ 1-6Man $\alpha$ 1-4GlcN $\alpha$ 1-6myo-Inozitol-P<sub>1</sub>-Glycerol-acyly mastných kyselín. Základné jadro tohto zvyšku je tvorené etanolamín-P<sub>1</sub>-(Man)<sub>3</sub>- a je pravdepodobne substituovaný pridaním etanolamín fosfátových skupín<sup>27</sup>. Zistilo sa, že  $\beta$ -1,6-glukán po extrakcii horúcou octovou môže obsahovať nepatrné množstvo galaktózy. Jej prítomnosť v bunkovej stene *Saccharomyces cerevisiae* je

v súlade s dôkazom UDP-galaktózového transportéra v droždi<sup>28</sup>. Niektoré GPI-proteíny sa tiež uvoľňujú použitím slabých zásad. Z toho vyplýva, že by sa mohli viazať priamo na  $\beta$ -1,3-glukán cez alkalicky citlivú väzbu.

ASL-CWP (alkali sensitive linkage) sú proteíny kovalentne viazané na glukánovú sieť cez doteraz neidentifikovanú „alkalicky citlivú väzbu“, pretože sa izolujú použitím miernych alkálií.

Hlavnou skupinou sú PIR-CWP (Proteins with internal repeats covalently linked cell wall proteins) proteíny pravdepodobne priamo viazané na  $\beta$ -1,3-glukán. Typ väzby môžeme hypoteticky predpokladať, keďže PIR proteíny sa uvoľňujú z bunkovej steny pôsobením miernych alkalických roztokov, sú vysoko *O*-glykozylované a podľa spôsobu izolácie sa mení ich stupeň glykozylácie. PIR proteíny majú vo svojej aminokyselinovej sekvencii pravidelne sa opakujúce oblasti s vysokým zastúpením glutamínu, podľa čoho je odvodení i ich názov.

*U. S. cerevisiae* bola objavená rodina štyroch takýchto proteínov: Pir1p, Pir2/Hsp150p, Pir3p a Pir4/Cis3p (cit.<sup>21</sup>). Ich aminokyselinová sekvencia je podobne organizovaná. Hlavné charakteristiky proteínov Pir sú: a) syntéza ako pre-pro peptidy a ich pro úsek proteínu je odštiepený serínovou proteázou v Golgiho aparáte, b) ich aminokyselinová sekvencia obsahuje signálny peptid, Kex2 miesto, nasledujú opakujúce sa regióny obsahujúce glutamín a vysoko konzervovaný karboxy-koniec so štyrmi cysteínovými zvyškami, ktoré sa označujú ako cysteínová doména<sup>29</sup>. Tieto proteíny boli lokalizované v bunkovej stene imunologicky<sup>30</sup>.

U niektorých ďalších proteínov, ako napríklad Pau1p a jeho homológov a Sps100p sa predpokladá, že prispievajú k dozretiu steny dcérskej bunky, rovnako ako proteín Ygp, ktorý je indukovaný pri nedostatku živín.

Expresia génov PIR je zvýšená v podmienkach stresu bunkovej steny, čo by mohlo znamenať, že môžu byť zapojené v procese spevnenia bunkovej steny. Vyštiepenie všetkých štyroch génov PIR1, PIR2, PIR3 a PIR4 spôsobilo zoslabnutie bunkovej steny, kvasinky mali zväčšený objem a rástli o niečo pomalšie. Tiež boli viac citlivé na farbivá Calcofluor white a Congo red, čo naznačuje, že bunková stena bola skutočne zoslabnutá<sup>31</sup>. Je pozoruhodné, že pri nadexprimovaní génu PIR2 sú bunky viac odolné na rastlinný antifungálny proteín osmotin, pričom ak bunkám súčasne chýbajú gény PIR1, PIR2 a PIR3, tak sú na tento proteín viac citlivé. Rozdielna odolnosť na osmotin sa pozorovala iba na bunkách s neporušenou bunkovou stenou, pretože po vytvorení sféroplastov boli všetky rovnako citlivé. Preto sa predpokladá, že Pir-CWP spôsobujú menšiu priepustnosť osmotínu a iných proteínov.

Ďalšou skupinou patriacou do tejto triedy sú proteíny, ktoré sa síce uvoľňujú v miere alkalickom prostredí, ale nemajú opakujúce sa aminokyselinové sekvencie charakteristické pre proteíny PIR. V tejto skupine sa doteraz identifikovali tieto stenové proteíny: Scw4p-b-1,3-glukanáza, Scw10p-b-1,3-glukanáza (rodina glukozylhydroláz 17) a Tos1p.

Stenové proteíny, ako napríklad Bar1 proteáza, Aga2p aktívna podjednotka sexuálneho aglutinínového

Tabuľka II  
Známe a zaujímavé vlastnosti proteínov bunkovej steny<sup>6</sup>

Funkcia	Gény
<i>Prítomnosť mananových reťazcov</i>	CCW12, YDR134C
Priepustnosť bunkovej steny	
Zadržiavanie vody	
<i>Adhézia</i>	
Párenie	SAG1, AGA1, AGA2, FIG2
Flokulácia	FLO1, FLO5, FLO9, FLO10
Invazívny pseudohýfálny rast	FLO11
Tvorba biofilmu	FLO11
<i>Procesy v bunkovej stene</i>	
Prestavba glukanu	CRH1, CRH2, CRR1, FIG2 (špekulatívne), BGL2
Bunková separácia	EGT2, PRY3, CTS1, DSE2, DSE4, SCW11
Zpevnenie bunkovej steny	CWP1, PIR1, PIR2/HSP150, PIR3, PIR4/CIS3
<i>Izotropický rast</i>	PIR1, PIR2/HSP150, PIR3, PIR4/CIS3
<i>Rastové podmienky</i>	
Sporulácia	SPO1
Stacionárna fáza	SED1, SPI1
Anaerobický rast	DAN1, DAN4, TIP1, TIR1-4
Nízka teplota	TIP1, TIR1, TIR2, TIR4
<i>Metabolizmus</i>	
Esteráza	TIP1
<i>Absorbcia železa</i>	FIT1, FIT2, FIT3

komplexu v MAT<sub>a</sub> bunkách, Pir4/Cis3p a niektoré potenciálne známe glykanázy bunkovej steny ako napríklad San4/Scw3p, môžu byť získané z intaktných buniek použitím redukujúcich činidiel. To nás vedie k predpokladu, že by mohli byť disulfidovo viazané na iné proteíny bunkovej steny. Redukujúcimi činidlami by sa mohli uvoľňovať i rozpustné intermediátne formy GPI-CWP.

Okrem vyššie spomenutých metód sa na izoláciu stenových proteínov používa extrakcia s SDS, pri ktorej sa uvoľní množstvo proteínov. Avšak iba dva proteíny transglukozidáza Bgl2p a chitináza Cts1p izolované touto metódou sú pravé stenové proteíny. Zvyšok proteínov nachádzajúcich sa v extrakte sú kontaminanty z membránových fragmentov<sup>32</sup>.

Proteíny rodiny Hsp (heat shock protein), početné glykolytické enzýmy ako Tdh1-3p, sa často nachádzajú na povrchu stien. Dajú sa extrahovať s merkaptoetanolom

v slabo alkalickom roztoku. Z toho vyplýva, že sú buď zachytené vo vnútri stien, alebo iónovo viazané na proteíny bunkového povrchu. Pravdepodobne pochádzajú z lyzovaných buniek, alebo ako sa často tvrdí, sú exportované nekonvenčným sekrečným mechanizmom<sup>33</sup>. Hsp boli tiež nájdené v médiu regenerujúcich sa sféroplastov.

Proteíny bunkovej steny môžu mať rôzne funkcie, ktoré sú zhrnuté v tabuľke II. V mnohých prípadoch ich presná funkcia nie je známa.

### 3. Záver

Napriek novým publikovaným výsledkom o povahe a tvorbe bunkovej steny, stále ostáva veľa nevyriešených otázok. Medzi ne patrí: *i*) identifikácia štruktúry a jednotlivých väzieb medzi zložkami bunkovej steny; *ii*) stanovenie, izolácia a analýza štruktúry enzýmov, ktoré sa zúčastňujú posledných krokov biosyntézy bunkovej steny t.j. enzýmov, ktoré katalyzujú tvorbu väzieb medzi jednotlivými „stavebnými blokmi“ z vonkajšej strany plazmatickej membrány; *iii*) zistenie, ako sú jednotlivé gény zapojené do tvorby bunkovej steny, ako sa vzájomne ovplyvňujú a ako je ich expresia koordinovaná pôsobením špecifických kultivačných podmienok.

Zatiaľ, čo existujúce antimykotiká boli objavené viac menej náhodne, antimykotiká novej generácie budú navrhované na základe poznania štruktúry enzýmov podieľajúcich sa na biosyntéze bunkovej steny. Súčasná metóda proteomiky umožňujú izolovať jednotlivé enzýmy, exprimovať ich v dostatočnom množstve a vyriešiť štruktúru ich aktívnych centier. Pomocou kvantovo-chemických výpočtov sa na základe trojrozmernej štruktúry komplexov enzýmov so substrátom navrhnu mimetiká tranzitných stavov, ktoré by mohli účinkovať ako ireverzibilné inhibítory enzýmov. Je teda možné *in silico* projektovať štruktúry látok schopných nevratne interagovať s aktívnym centrom príslušného enzýmu a vyradiť ho z činnosti.

Novou metódou je i analýza génovej expície húb po vystavení účinku antimykotík, ktorá by mohla byť kľúčom k nájdeniu účinných a selektívnych inhibítorov procesov biosyntézy bunkovej steny. Rovnako je dôležité prihliadať i na možný vznik rezistencie na inhibítory neskôr využívané ako antimykotiká v humánnej medicíne.

### LITERATÚRA

1. Arnold W. N.: *The Yeasts*. Academic Press, New York and London 1990.
2. Osumi M.: *Micron* 29, 207 (1998).
3. De Nobel H., van den Ende H., Klis F. M.: *Trends Microbiol.* 8, 344 (2000).
4. Jigami Y., Odani T.: *Biochim. Biophys. Acta* 1426, 335 (1999).
5. Rast D. M., Baumgartner D., Mayer Ch., Hollestein G. O.: *Phytochemistry* 64, 339 (2003).
6. Klis F. M., Mol P., Hellingwerf K., Brul S.: *FEMS Microbiol. Rev.* 26, 239 (2002).
7. De Nobel J. G., Barnett J. A.: *Yeast* 7, 313 (1991).
8. Cabib E., Drgoňová J., Drgoň T.: *Annu. Rev. Biochem.* 67, 307 (1998).
9. Popolo L., Vai M.: *Biochim. Biophys. Acta* 1426, 385 (1999).
10. Goldman R. C., Sullivan P. A., Zakula D., Capobianco J. O.: *Eur. J. Biochem.* 227, 372 (1995).
11. Garcia-Rodriguez L. J., Duran A., Roncero C.: *J. Bacteriol.* 182, 2428 (2000).
12. Mouassite M., Camougrand N., Schwob E., Demaison G., Laclau M., Guerin, M.: *Yeast* 16, 905 (2000).
13. Beauvais A., Latgé J. P.: *Drug Resist. Update* 4, 1 (2001).
14. Kollár R., Reinhold B. B., Petráková E., Yeh H. J., Ashwell G., Drgoňová J., Kapteyn J. C., Klis F. M., Cabib E.: *J. Biol. Chem.* 272, 17762 (1997).
15. Shahinian S., Bussey H.: *Mol. Microbiol.* 35, 477 (2000).
16. Montijn R. C., Vink E., Muller W. H., Verkleij A., van den Ende J., Henrissat H. B., Klis F. M.: *J. Bacteriol.* 181, 7414 (1999).
17. Vink E., Rodriguez-Suarez R. J., Gerard-Vincent M., Ribas J. C., de Nobel H., van den Ende H., Duran A., Klis F. M., Bussey H.: *Yeast* 21, 1121 (2004).
18. Cabib E., Roh D. H., Schmidt M., Crotti L. B., Varma A.: *J. Biol. Chem.* 276, 19679 (2001).
19. Saxena I. M., Brown R. M.: *Cellulose* 4, 33 (1997).
20. Herrera R. J., San-Blas G.: *Curr. Drug Targets Infect Disord.* 3, 77 (2003).
21. Mrša V., Seidl T., Gentsch M., Tanner W.: *Yeast* 13, 1145 (1997).
22. Jigami Y., Odani T.: *Biochim. Biophys. Acta* 1426, 335 (1999).
23. Ibeas J. I., Lee H., Damsz B., Prasad D. T., Pardo J. M., Hasegawa P. M., Bressan R. A., Narasimhan M. L.: *Plant J.* 23, 375 (2000).
24. Caro L. H., Tettelin H., Vossen J. H., Ram A. F., van den Ende H., Klis F. M.: *Yeast* 13, 1477 (1997).
25. Hamada K., Fukuchi S., Arisawa M., Baba M., Kitada, K.: *Mol. Gen. Genet.* 258, 53 (1998).
26. Chen M. H., Shen Z. M., Bobin S., Kahn P. C., Lipke P. N.: *J. Biol. Chem.* 270, 26168 (1995).
27. Imhof I., Canivenc-Gansel E., Meyer U., Conzelmann A.: *Glycobiology* 10, 1271 (2000).
28. Kainuma M., Chiba Y., Takeuchi M., Jigami Y.: *Yeast* 18, 533 (2001).
29. Yin Q. Y., Groot P. W. J., Dekker H. L., Jong L., Klis F.M., Koster Ch. G.: *J. Biol. Chem.* 280, 20894 (2005).
30. Kapteyn J. C., Hoyer L. L., Hecht J. E., Muller W. H., Andel A., Verkleij, A. J., Makarow M., Van Den Ende H., Klis F. M.: *Mol. Microbiol.* 35, 601 (2000).
31. Mrša V., Tanner W.: *Yeast* 15, 813 (1999).
32. Klis F. M., De Groot P., Hellingwerf, K.: *Med. Mycol.* 39, 1 (2001).
33. Delgado M. L., O'Connor J. E., Azorin I., Renau-Piqueras J., Gil M. L., Gozalbo D.: *Microbiology* 147, 411 (2001).

**M. Mazáň<sup>a</sup>, K. Mazáňová<sup>b</sup>, and V. Farkaš<sup>a</sup>**  
(<sup>a</sup> *Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava,* <sup>b</sup> *Institute of Biochemistry and Genetics of Animals, Slovak Academy of Sciences, Ivanka pri Dunaji, Slovakia*): **Fungal Cell Wall – Challenge for the Search of New Antimycotics**

The microorganism cell wall is a solid but dynamic structure, which is essential for the life of cells in a chang-

ing environment. Chemical composition of the fungal cell wall differs from those of surface structures of mammalian cells and plant cell walls; hence, the fungal cell wall is an ideal target organelle for a new generation of more efficient and less toxic antimycotics. For that reason it is important to know the composition of fungal cell wall, how its components are synthesized and how their biosynthesis is regulated. The review summarizes the present state of knowledge of the yeast cell wall and its biosynthesis.

# KLASTROVÁ BORANOVÁ ANALOGA CYKLOPENTADIENYLOVÉHO ANIONTU A FERROCENU

BOHUMIL ŠTÍBR A BOHUMÍR GRÜNER

Ústav anorganické chemie AV ČR, Akademie věd České republiky, 250 68 Řež  
stibr@iic.cas.cz

Došlo 13.6.05, přepracováno 6.12.05, přijato 25.1.06.

Klíčová slova: bor, borany, karborany, metalakarborany, fosfakarborany, metalafosfakarborany

## Obsah

1. Úvod
2. Trikarboranová a fosfadikarboranová analoga cyklopentadienylového aniontu s jedenácti klastrovými vrcholy
3. Ferratrikarbollidová analoga ferrocenu
4. Prvá syntetická využití ferratrikarbollidů
5. Ferrafosfadikarbollidová a ferradifosfakarbollidová analoga ferrocenu
6. Závěr a výhledy

## 1. Úvod

Téměř 40 let již uplynulo od převratného objevu M. F. Hawthorna (USA)<sup>1</sup>, který zjistil, že přechodné kovy mohou vytvářet sendvičové komplexy s dikarbollidovým dianiontem  $[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$ , jak je pro jednoduchý případ Fe sendvičů  $[\text{CpFeC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$  a  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  znázorněno ve schématu 1.

Pohled na jejich struktury nabízí určité analogie: ligand  $[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$  připomíná cyklopentadienylový anion ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$ ) tím, že má otevřenou pětiúhelníkovou část molekuly schopnou dodat magických 5 elektronů na  $\pi$ -vazbu k centrálnímu kationtu  $\text{Fe}^{3+}$ . Přesto však oba dva zobrazené sendviče nemohou být pravými analogy ferrocenu ( $\text{Cp}_2\text{Fe}$ ). Této analogii odporuje dvojnásobný záporný náboj koordinovaného aniontu a také trojnásobnost Fe v obou sloučeninách. Které látky mohou tedy být nazývány klastrovými analogy Cp aniontu? Odpověď je nasnadě: takové sloučeniny musí mít pouze jeden záporný náboj a otevřenou pětiúhelníkovou část v jejich struktuře. Teorie boranových klastrů nás učí, že takové podmínky mohou vyhovovat pouze monoanionty s klastrovou *nido* konstitucí, t.j. sloučeniny, které obsahují  $2n + 4$  klastrových elektronů ( $n$  je počet vrcholů ve strukturním polyedru). Měly by to tedy být sloučeniny obecného vzorce  $[\text{E}_3\text{B}_{n-3}\text{H}_8]^-$ , kde

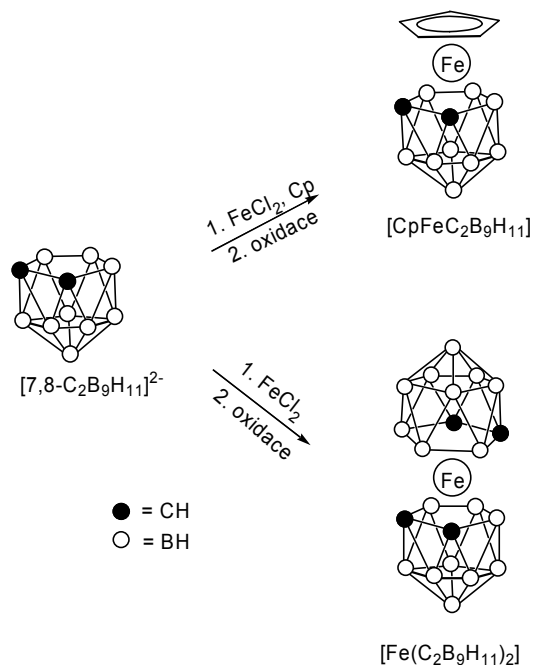


Schéma 1. Tvorba Hawthornových sendvičových sloučenin železa s dikarbollidovým ligandem

E je atom nebo skupina schopná dodat 3 elektrony do klastrové vazby, například CH a P. Nejjednodušším takovým případem jsou jedenáctivrcholové triheteroborany obecného vzorce  $[\text{E}_3\text{B}_8\text{H}_8]^-$  (kde E jsou CH, P nebo jejich kombinace). Přes více než dvacetileté snahy boranových chemiků se prvé zástupce takových sloučenin podařilo připravit v naší skupině až v roce 1995, kdy jsme připravili anion  $[7,8,9\text{-C}_3\text{B}_8\text{H}_{11}]^-$  a jeho aminosubstituované deriváty<sup>2</sup>. Tento významný objev podnítil rozsáhlý výzkum, jak v oblasti jedenáctivrcholové trikarboranové (trikarbollidové) chemie, tak i na poli strukturně podobných fosfakarboranových sloučenin. A právě tyto oblasti jsou předmětem tohoto stručného přehledu. Částečné přehledné referáty o této typické doméně české boranové chemie byly uveřejněny v některých zahraničních zdrojích<sup>3–5</sup> a cílem tohoto referátu je informovat domácí chemickou veřejnost v mnohem ucelenější podobě, která zahrnuje i poslední výsledky.

## 2. Trikarboranová a fosfadikarboranová analoga cyklopentadienylového aniontu s jedenácti klastrovými vrcholy

Chemické cesty, které úspěšně vedly k jedenáctivrcholovým klastrovým boranovým analogům cyklopentadi-



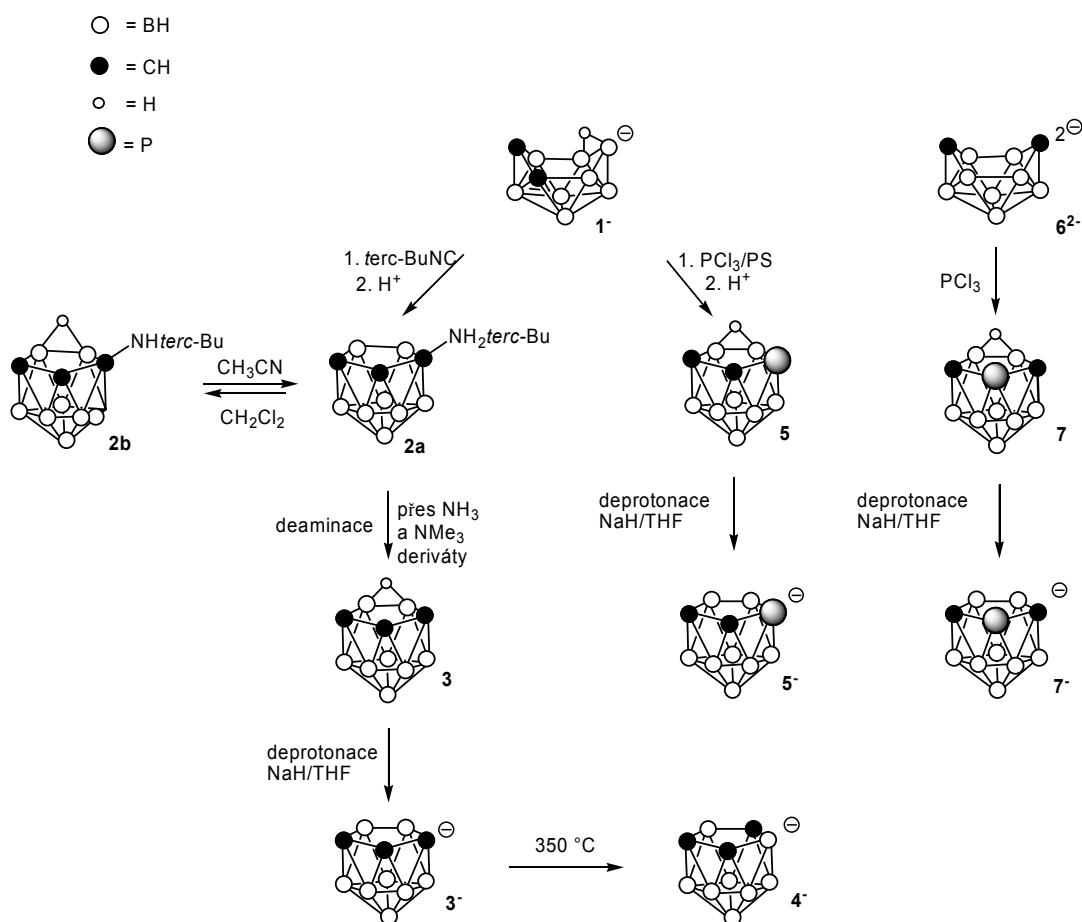


Schéma 2. Trikarbaboranová a fosfadikarbaboranová analoga cyklopentadienylového aniontu s jedenácti klastrovými vrcholy

enylového aniontu, jsou ukázány ve schématech 2 a 3. Jak je patrné ze schématu 2, syntéza sloučenin trikarbollidové řady je založena na reakci mezi aniontem [*nido*-5,6- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{11}$ ] $^-$  (**1<sup>-</sup>**)<sup>6-8</sup> a isonitrilem *tert*-BuNC (uhlíkový atom isonitrilové skupiny je zde zdrojem dalšího klastrového vrcholu). Reakce pak vede po oxyselení k izolaci zwitteriontové sloučeniny 7-*tert*-BuNH<sub>2</sub>-7,8,9- $\text{C}_3\text{B}_8\text{H}_{10}$  (**2a**) v 90% výtěžku<sup>2,9</sup>. Zcela překvapivá je kvantitativní přeměna sloučeniny **2a** na její tautomer *tert*-BuNH-7,8,9- $\text{C}_3\text{B}_8\text{H}_{11}$  (**2b**) pouhým rozpuštěním v dichlormethanu – jedná se totiž o v chemii zcela ojedinělý případ absolutní tautomerie a strukturální duality. Sloučenina **2b** přejde zpět na zwitteriontový tautomer **2a** v prostředí acetonitrilu. Oba tautomery se dramaticky liší fyzikálně-chemickými vlastnostmi (např. b. t., NMR spektra) a lze je hladce izolovat v čisté formě<sup>10</sup>. Látka **2a** lze přeměnit na 7- $\text{H}_3\text{N}$ - a 7- $\text{Me}_3\text{N}$ -deriváty reakcí s bezvodým  $\text{AlCl}_3$  ve vroucím benzenu následovanou methylací aminoderivátu<sup>11</sup> (výtěžek 77 %). Deaminace methylderivátu kovovým sodíkem ve

vroucím THF nebo kapalném amoniaku<sup>2,11,12</sup> pak vede k odštěpení  $\text{Me}_3\text{N}$  skupiny ve 62% výtěžku a k izolaci základních sloučenin trikarbollidové řady – neutrálního trikarbaboranu 7,8,9- $\text{C}_3\text{B}_8\text{H}_{12}$  (**3**) a následně aniontu (**3<sup>-</sup>**) po odštěpení protonu v otevřené části molekuly reakcí s NaH v THF (cit.<sup>2,12</sup>). Jak je též uvedeno na schématu 2, anion **3<sup>-</sup>** podléhá termické isomerisaci při  $350\text{ }^\circ\text{C}$  a poskytuje anion [*nido*-7,8,10- $\text{C}_3\text{B}_8\text{H}_{11}$ ] $^-$  (**4<sup>-</sup>**) ve výtěžku 63 %. Ten má ve srovnání s anionem **3<sup>-</sup>** odlišnou konfiguraci klastrových uhlíkových atomů v otevřené části molekuly<sup>12,13</sup>. Teoretické aspekty tohoto přesmyku byly diskutovány spolu s návrhem možné reakční cesty<sup>14</sup>.

Fakt, že fosfor v boranových skeletech obecně poskytuje do skeletového vazebného schématu 3 elektrony (zbylé 2 elektrony tvoří exoedrický volný elektronový pár), je důvodem skutečnosti, že skeletový P-vrchol je isolobální se skupinou CH. Tato úvaha dala podnět k syntéze fosfaanalogu shora diskutovaných trikarbollidů a, jak vyplývá ze schématu 2, takové sloučeniny bylo možno bez

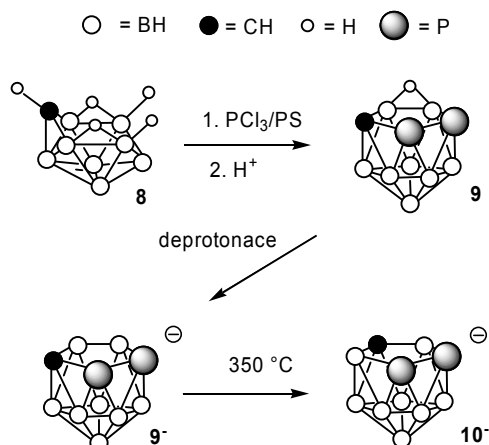


Schéma 3. Příprava difosfakarbaboranových analogů cyklopentadienylového aniontu s jedenácti klastrovými vrcholy

větších problémů připravit. Reakce mezi aniontem  $1^-$  a  $\text{PCl}_3$  v dichlormethanu vedla ve výtěžku 38 % k fosfadi-karbaboranu (fosfadi-karbollidu)  $7,8,9\text{-PC}_2\text{B}_8\text{H}_{11}$  (**5**), který působením NaH nebo PS (PS je protonová houba, 1,8-bis (dimethylamino)naftalen) podléhá deprotonaci za vzniku aniontu  $[7,8,9\text{-PC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}]^-$  ( $5^-$ )<sup>15</sup>. Schéma 2 též ukazuje přípravu isomerního fosfadi-karbollidového klastrového systému. Syntéza založena na reakci mezi dvojsodnou solí dianiontu  $[\text{nido-6,9-C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}]^{2-}$  ( $6^{2-}$ )<sup>16</sup> a  $\text{PCl}_3$  v dimethoxyethanu<sup>17</sup> a jejím výsledkem je izolace neutrální sloučeniny  $7,8,11\text{-PC}_2\text{B}_8\text{H}_{11}$  (**7**) ve výtěžku 35 %. Látka **7** pak může být kvantitativně převedena na anion  $[7,8,11\text{-PC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}]^-$  (**7**) reakcí s NaH nebo PS.

Úspěšné byly i pokusy o přípravu difosfakarbollidových analogů cyklopentadienylového aniontu. Jak ukazuje schéma 3, syntéza vychází z devítivrcholového karboranu  $4\text{-CB}_8\text{H}_{14}$  (**8**) (cit.<sup>18–20</sup>), který reaguje v roztoku  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  s  $\text{PCl}_3$  a PS. Po hydrolyze reakční směsi je jako hlavní produkt izolována neutrální látka  $7,8,9\text{-P}_2\text{CB}_8\text{H}_{10}$  (**9**) s výtěžkem 34 %. Tu lze opět standardně deprotonovat reakcí s PS v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nebo působením NaH v etheru za vzniku aniontu  $[7,8,9\text{-P}_2\text{CB}_8\text{H}_9]^-$  (**9**). Tepelný přesmyk sodné soli při 350 °C vede k isomernímu symetrickému aniontu  $[7,8,10\text{-P}_2\text{CB}_8\text{H}_9]^-$  (**10**<sup>-</sup>), který je izolován jako jediný produkt (výtěžek 86 %) v důsledku regiospecifického přesmyku uhlíkového vrcholu v otevřené části molekuly<sup>21</sup>.

### 3. Ferratrikarbollidová analoga ferrocenu

Otevřené pětiúhelníkové části monoaniontových sloučenin znázorněných na schématech 2–3 vyzývaly k pokusům o přípravu analogů ferrocenu, které byly také již od prvního pokusu úspěšné. Nedávno jsme zjistili, že fotolytická reakce mezi aniontem  $3^-$  ( $\text{NMe}_4^+$  sůl) a  $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$  generuje při laboratorní teplotě ferratrikarbollid  $[1\text{-Cp-1,2,3,4-FeC}_3\text{B}_8\text{H}_{11}]$  (**11**) ve výtěžku 40 % (schéma 4). Tento komplex se zahříváním na 115 °C přemění kvantitativně na isomerní sloučeninu  $[1\text{-Cp-1,2,3,5-FeC}_3\text{B}_8\text{H}_{11}]$  (**12**) a ta podléhá při 160 °C další isomerisaci na  $[1\text{-Cp-1,2,4,10-FeC}_3\text{B}_8\text{H}_{11}]$  (**13**). Teoretické DFT výpočty prokazují, že isomer **13** je o 8,5 kcal mol<sup>-1</sup> stabilnější než **12** a o 25,8 kcal mol<sup>-1</sup> stabilnější než isomer **11**. Pro příslušné isomerizační přeměny byl též navržen odpovídající mechanismus. Komplex **12** též hladce vzniká s výtěžkem 62 %

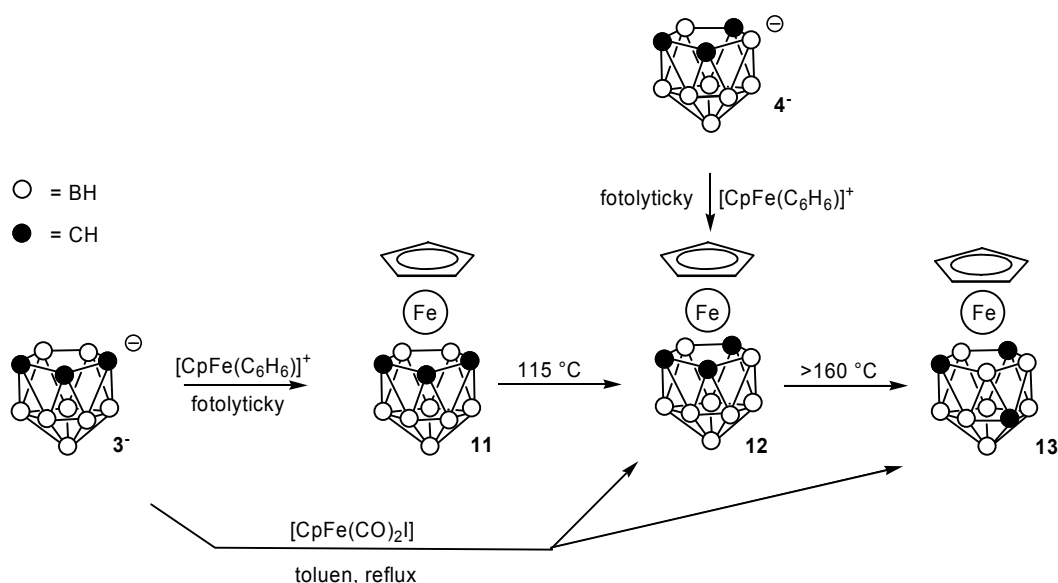


Schéma 4. Vznik trikarbollidových analogů ferrocenu s jedním cyklopentadienylovým ligandem

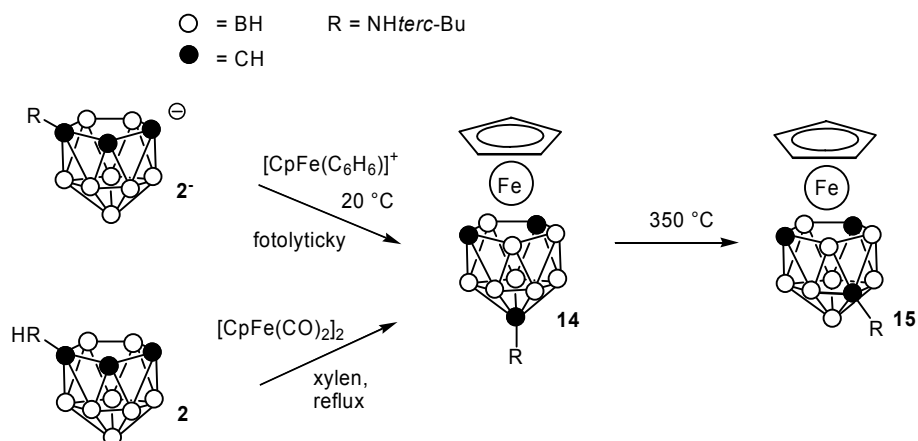


Schéma 5. Příprava aminosubstituovaných trikarbollidových analogů ferrocenu obsahujících jeden cyklopentadienylový ligand

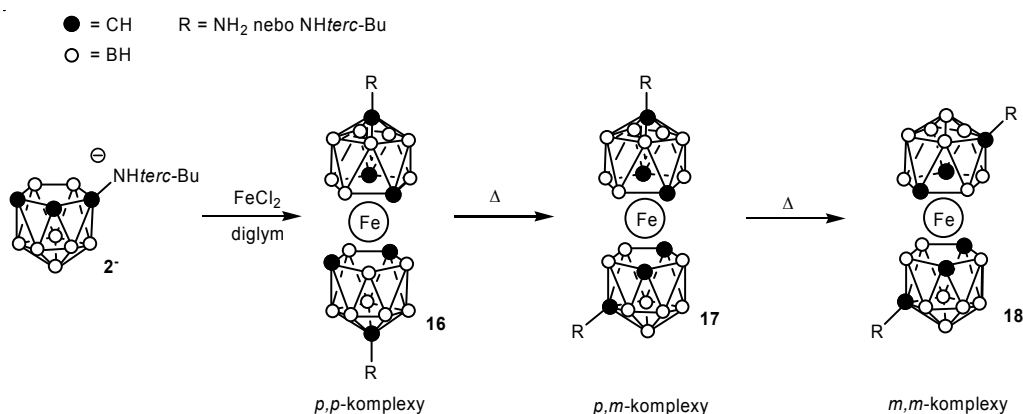


Schéma 6. Reakce vedoucí k aminosubstituovaným dvouklastrovým ferratrickarbollidům

fotolytickou reakcí aniontu 4<sup>-</sup> (PPh<sub>4</sub><sup>+</sup> sůl) s [CpFe(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> při laboratorní teplotě<sup>22</sup>. Je nutno ještě dodat, že reakce mezi aniontem 3<sup>-</sup> (TI<sup>+</sup> sůl) a [CpFe(CO)<sub>2</sub>I] ve vroucím toluenu generuje směs isomerů 12 a 13, stádium méně stabilního komplexu 11 při ní nebylo zachyceno vzhledem k vysoké reakční teplotě. Tato reakce byla prvním případem izolace tak dlouho očekávaných metallatrickarbollidů<sup>23</sup>. Směs látek 12 a 13 též vzniká reakcí neutrálního karboranu 3 s [CpFe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> v diglymu<sup>22</sup> při teplotě kolem 150 °C. Ve všech případech, kdy se používají karbonylové sloučeniny jako zdroje fragmentu CpFe<sup>+</sup>, je nutno provádět příslušné reakce při poměrně vysokých teplotách, aby se dosáhlo eliminace ligandů CO.

Na rozdíl od komplexačních reakcí uvedených ve schématu 4 obdobné reakce substituovaných aniontů [7-R-7,8,9-C<sub>3</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>]<sup>-</sup> (2<sup>-</sup>) (kde R = H<sub>2</sub>N a *terc*-BuNH) (viz

schéma 5) musí probíhat jiným mechanismem. Jejich reakce s [CpFe(CO)<sub>2</sub>I] ve vroucím toluenu totiž dávají jako jediný produkt odpovídající komplexy typu [1-Cp-12-R-1,2,4,12-FeC<sub>3</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>] (14). Podobné klastrové isomery (pro R = H<sub>2</sub>N, Me<sub>2</sub>N, *terc*-BuNH a *terc*-Bu(Me)N) též vznikají ve výtěžcích okolo 50 % při reakcích mezi zwitterionty typu 7-HR-7,8,9-C<sub>3</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub> (2) a [CpFe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ve vroucím xylenu<sup>24</sup>. Vynikající metodou přípravy aminosubstituovaných komplexů konstituce 14 je fotolytická reakce mezi aniontem 2<sup>-</sup> (TI<sup>+</sup> sůl, pro R = *terc*-BuNH) a [CpFe(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> při normální teplotě<sup>25</sup> (výtěžek 82 %). Všechny komplexační reakce ve schématu 5 jsou tedy doprovázeny rozsáhlým přesmykem klastrových atomů uhlíku, při kterém se aminosubstituovaný uhlíkový vrchol dostává do *para* polohy vzhledem ke kovovému centru. V tomto kontextu je třeba zmínit důležitý fakt, že komplexy typu 14 podléhají

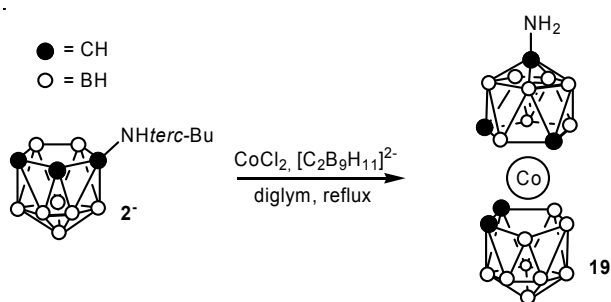


Schéma 7. Vznik kobaltakarbollidů se směsnými di- a trikarbollidovými ligandy

regiospecifické isomerisaci při 350 °C na termodynamicky stabilnější komplexy struktury [1-Cp-10-R-1,2,4,10-FeC<sub>3</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>] (**15**) (pro R = H<sub>2</sub>N, Me<sub>2</sub>N, *terc*-BuNH, a *terc*-Bu(Me)N) (cit.<sup>26</sup>).

Dvouklastrová analoga ferrocenu, jako první zástupci dvouklastrové ferratrikarbollidové řady, byla připravena tak, jak je ve velmi zjednodušené podobě znázorněno ve schématu 6 (cit.<sup>27,28</sup>). Nejlepší cestou k jejich získání je reakce mezi vysoce čistým FeCl<sub>2</sub> a aniontem 2<sup>-</sup>, která, v závislosti na reakčních podmínkách (rozpuštědlo, teplota), poskytuje ve středních výtěžcích jako hlavní produkty komplexy typu *para-para* (*p,p*), [*como*-1-Fe-(12-R-2,4,12-C<sub>3</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) (kde R = *terc*-BuHN nebo H<sub>2</sub>N). Vyšší teplota podporuje vznik isomerních komplexů typu *para-meta* (*p,m*) (**17**) nebo *meta-meta* (*m,m*) (**18**) v nižších výtěžcích. Reakce jednotlivých *terc*-BuNH-derivátů s AlCl<sub>3</sub>

obecně přeměňují tento substituent na skupinu H<sub>2</sub>N eliminací isobutylenu.

Jak ukazují první výsledky<sup>29</sup>, H<sub>2</sub>N-substituované komplexy, zvláště typu *p,p*, jsou perspektivními klastrovými systémy pro cílenou chemickou konstrukci lineárně orientovaných oligomerních, vysoce stabilních, metallatrikarbollidových molekulárních tyčí, v nichž jsou skupiny NH<sub>2</sub> propojeny vhodnými organickými spojkami.

Zdařilo se připravit i unikátní sendvičové komplexy, které obsahují dva rozdílné karbollidové ligandy. Jak ukazuje schéma 7, reakce mezi aniontem 2<sup>-</sup>, dikarbollidovým aniontem [7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>2-</sup> a CoCl<sub>2</sub> ve vřoucím diglymu vedla k izolaci tmavě oranžového neutrálního komplexu [*closo*-(9-H<sub>2</sub>N-1,7,9-C<sub>3</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)-*como*-2,(3')-Co-(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)] (**19**) ve výtěžku 20 % a reakce tedy probíhá s eliminací isobutylenu. Methylace komplexu **19** vede ke vzniku příslušného Me<sub>2</sub>N-derivátu a lze tedy očekávat i vznik dalších derivátů aminoskupiny s celou řadou organických substituentů<sup>30</sup>.

#### 4. Prvá syntetická využití ferratrikarbollidů

Ve schématu 8 je znázorněna příprava prvních zástupců třináctivrcholové dimetalatrikarboranové řady. Reakce ferratrikarbollidového komplexu **14** se sodíkem v dimethoxyethanu (DME), následovaná reakcí vzniklého produktu expanze polyedru s [CpFe(CO)<sub>2</sub>I], vedla v nízkých výtěžcích (2 %, 2 % a 14 %) k izolaci tří fialových komplexů, které obsahují dva fragmenty CpFe<sup>+</sup> v *m*-polohách třináctivrcholového trikarboranového klastru.

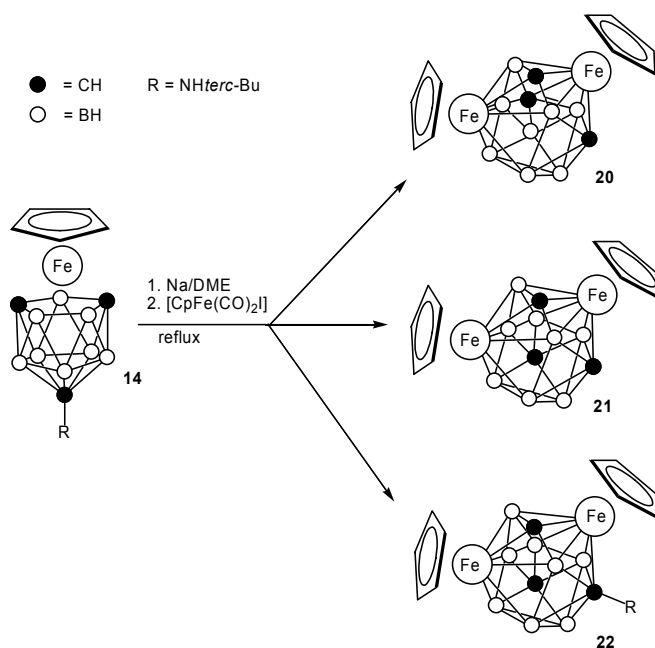


Schéma 8. Příprava prvních zástupců třináctivrcholové dimetalatrikarboranové serie

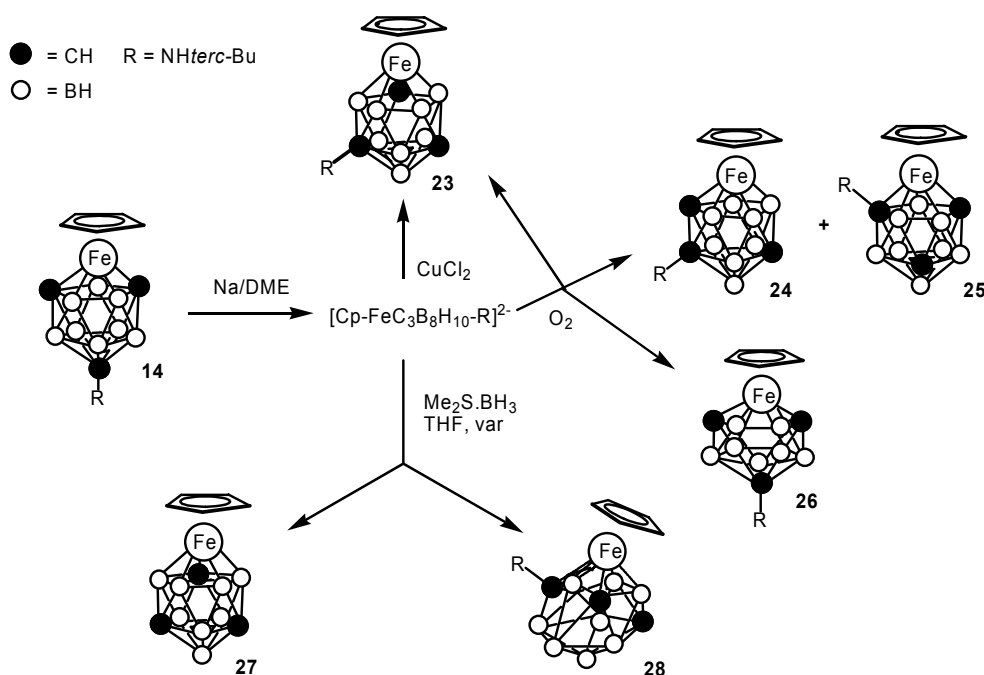


Schéma 9. Syntézy založené na polyedrické expanzi ferratrikarbolidového skeletu

Rentgenová difrakce dokázala, že tyto paramagnetické látky jsou isomerní *subcloso* (27 klastrových elektronů) komplexy obecného vzorce  $[(\text{CpFe})_2\text{C}_3\text{B}_8\text{H}_{11}]$  (**20** a **21**) a látka **22** je *terc*-BuNH-derivátem komplexu **21**. Paramagnetické vlastnosti všech tří látek byly určeny ESR spektroskopii<sup>31</sup>.

Zajímavé expanze polyedru **14** reakcí se sodíkem bylo využito i při dalších syntézách zobrazených ve schématu 9 a již prvé experimenty ukazují na velký potenciál, která tato syntetická strategie nabízí. Látka **14** reakcí se sodíkem v DME poskytuje tmavě rudý, labilní dvanáctivrcholový anion  $[\text{nido-Cp}'\text{FeC}_3\text{B}_8\text{H}_{10}\text{-NHBu}]^{2-}$  (dosud charakterizován pouze <sup>11</sup>B NMR), který může být v závislosti na reakčních podmínkách přeměněn na tři nové isomery dvanáctivrcholové *closo* ferratrikarbolidové řady. Jeho oxidace účinkem  $\text{CuCl}_2$  vede k uzavření skeletu a izolaci žlutého komplexu  $[\text{1-Cp-8-terc-BuNH-1,2,8,10-FeC}_3\text{B}_8\text{H}_{10}]$  (**23**) (82 %). Látka **23** vzniká též oxidací vzduchem (32 %), ale v tomto případě je provázána dalšími dvěma isomery,  $[\text{1-Cp-7-terc-BuNH-1,2,7,9-FeC}_3\text{B}_8\text{H}_{10}]$  (**24**) (žlutý, 8%), a  $[\text{1-Cp-2-terc-BuNH-1,2,4,10-FeC}_3\text{B}_8\text{H}_{10}]$  (**25**) (žlutooranžový, 2 %), a nakonec i jedenáctivrcholovou sloučeninou  $[\text{1-Cp-10-terc-BuNH-1,2,3,10-FeC}_3\text{B}_7\text{H}_9]$  (**26**) (fialová, 9%)<sup>32</sup>.

Další dramatická variace syntézy, založené na vzniku výše zmíněného labilního dianiontu, spočívá v jeho reakci s  $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$  (THF, 60 °C). Tato reakce generuje *closo* komplexy  $[\text{1-Cp-1,2,8,10-FeC}_3\text{B}_8\text{H}_{11}]$  (**27**) (žlutý, 6 %) a  $[\text{1-Cp-2-terc-BuNH-1,2,4,11-FeC}_3\text{B}_9\text{H}_{11}]$  (**28**) (oranžový, 11 %). Poslední sloučenina je prvním známým třináctivrcholovým monometalatrikarboranem. Při této syntéze

vznikají ve výtěžcích 13 % a 27 % ještě dva další žluté isomerní komplexy dosud nikdy nepopsané třináctivrcholové *nido* struktury, obecného vzorce  $[\text{CpFeC}_3\text{B}_9\text{H}_{13}\text{-NH-terc-Bu}]$ . Na jejich dokonalé strukturální charakterizaci se ještě pracuje<sup>32</sup>.

## 5. Ferrafosfadikarbolidová a ferradifosfakarbolidová analoga ferrocenu

Vznik fosfadikarbolidových komplexů reakcí neutrální látky 7,8,9- $\text{PC}_2\text{B}_8\text{H}_{11}$  (**5**) s  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  a jinými přeměnami je znázorněn ve schématu 10. Na rozdíl od podobných reakcí trikarbolidových ligandů probíhá vznik fosfadikarbolidových komplexů přes stadium dvou  $\sigma$ -komplexů obecné konstituce  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{-nido-PC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}]$ . Ty podléhají plně  $\eta^5$ -komplexaci až při vyšších teplotách. Jak je ukázáno ve schématu 10, reakce mezi látkou **5** a  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  ve vřoucí benzen poskytuje komplex  $[\text{7-CpFe}(\text{CO})_2\text{-7,8,9-PC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}]$  (**29**) (38 %), zatímco stejná reakce ve vřoucí xylenu je spojena s přesmykem za vzniku isomerní sloučeniny  $[\text{7-CpFe}(\text{CO})_2\text{-7,9,10-PC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}]$  (**30**) (28 %) a dvou  $\eta^5$ -komplexů,  $[\text{1-Cp-1,2,4,5-FePC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}]$  (**31**) (30 %) a  $[\text{1-Cp-1,2,4,8-FePC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}]$  (**32**) (5 %). Oba karbonylové komplexy **29** a **30** zahříváním ve vřoucí xylenu ztrácejí oba ligandy CO a poskytují sendvičové komplexy **31** (46 % a 52 %) a **32** (4 % a 5%)<sup>33</sup>.

Jak je naznačeno ve schématu 11, zahřívání ferrafosfadikarbolidového komplexu **31** při 350 °C vedlo ke vzni-

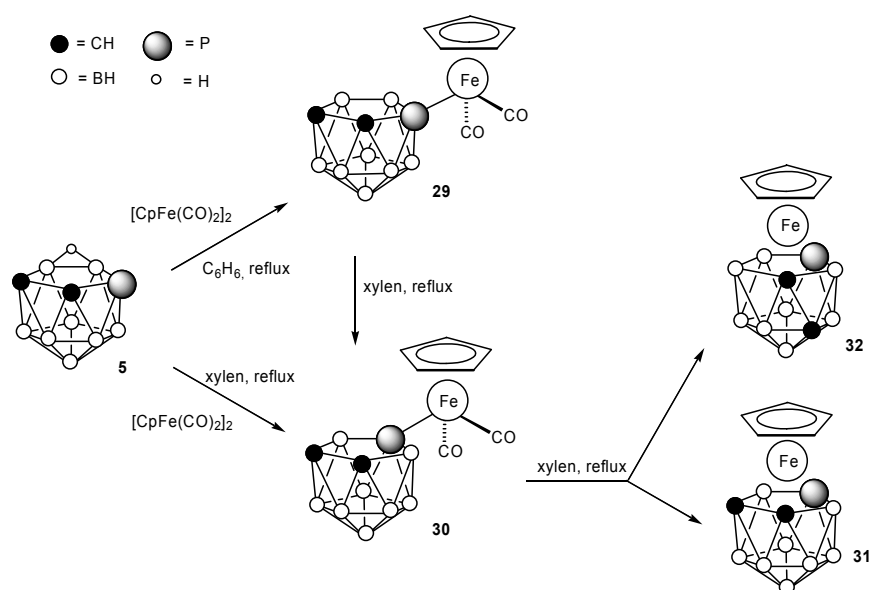


Schéma 10. Reakce vedoucí k ferrafosfadikarbolidům

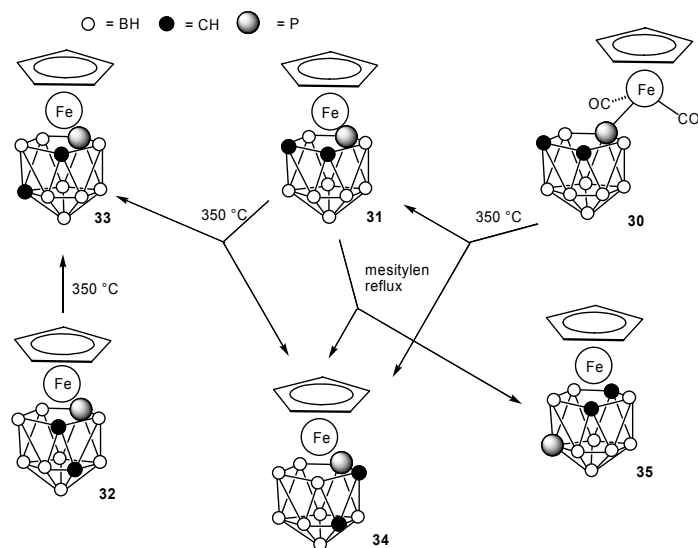


Schéma 11. Tepelné přeměny ferrafosfadikarbolidů

ku dalších dvou isomerních sloučenin, [1-Cp-1,2,4,10-FePC<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>] (**33**) (23 %) a [1-Cp-1,2,3,8-FePC<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>] (**34**) (52 %). Posledně jmenovaná látka byla též izolována spolu s dalším isomerem [1-Cp-1,10,2,4-FePC<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>] (**35**) (výťažky 15 a 13 %) po zahřívání komplexu **31** ve vroucím mesitylenu. Komplex **33** rovněž vzniká zahříváním tuhého isomeru **32** na 350 °C a termolýza  $\sigma$ -komplexu **30** za stejných podmínek vede k látkám **31** (52 %) a **34** (23 %)<sup>34</sup>. V řadě [CpFePC<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>] je tedy dosud známo pět klastro-

vých isomerů, ve srovnání se čtyřmi dosud izolovanými klastrovými isomery v isoelektronové [CpFeC<sub>3</sub>B<sub>8</sub>H<sub>11</sub>] řadě ferratrikarbolidů (viz schéma 4 a citace<sup>22</sup>).

Schéma 12 ukazuje, že i difosfakarbolidové ligandy lze též s úspěchem využít k přípravě příslušných komplexů, které jsou analogické ferrocenu. Reakce aniontu [7,8,9-P<sub>2</sub>CB<sub>8</sub>H<sub>9</sub>]<sup>-</sup> (**9**<sup>-</sup>) (Ti<sup>+</sup> sůl) s [CpFe(CO)<sub>2</sub>I] ve vroucím mesitylenu vede k jednoznačné tvorbě komplexu [1-Cp-1,2,3,4-FeP<sub>2</sub>CB<sub>8</sub>H<sub>9</sub>] (**36**) ve výtěžku 63 %. Isomer-

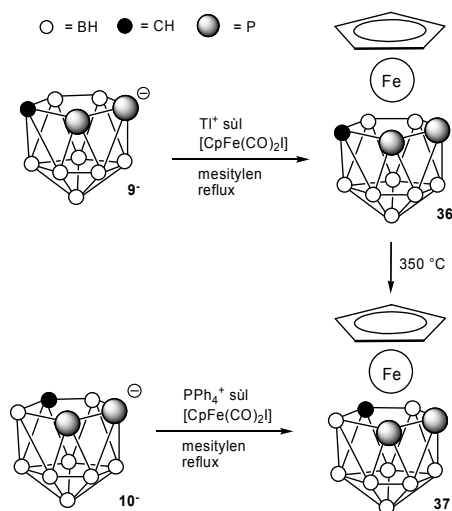


Schéma 12. Reakce vedoucí k isomerním cyklopentadienyl ferradifosfakarbolidům

ní anion  $[7,8,10\text{-P}_2\text{CB}_8\text{H}_9]^-$  ( $10^-$ ) ( $\text{PPh}_4^+$  sůl) reaguje za stejných podmínek za vzniku isomerního ferradifosfakarbolidového komplexu  $[1\text{-Cp-}1,2,3,5\text{-FeP}_2\text{CB}_8\text{H}_9]$  ( $37$ ) (56 %) a tento isomer byl rovněž získán ve výtěžku 52 % zahříváním komplexu  $36$  v argonové atmosféře při cca  $350\text{ }^\circ\text{C}$  (cit.<sup>35</sup>).

## 6. Závěr a výhledy

Struktury diskutovaných sloučenin byly v převážně většině určeny rentgenograficky a u mnoha látek byla provedena geometrická optimalizace. V referátu jsou shrnuty výsledky, které vedly k izolaci tak dlouho očekávaných karboranových a fosfakarboranových analogů cyklopentadienylového aniontu. Dosud se podařilo připravit jedenáctircholové monoanionty obecné klastrové konstituce  $[\text{nido-E}_3\text{B}_8\text{H}_8]^-$  (kde E = CH nebo kombinace CH a P), avšak samotný anion  $[\text{nido-P}_3\text{B}_8\text{H}_8]^-$  se zatím připravit nezdařilo. Tyto látky mohou být využity pro přípravu celých řad strukturálních analogů ferrocenu – směsných sendvičů typu  $[\text{closo-CpFeE}_3\text{B}_8\text{H}_8]$  a k syntéze dvouklastrových aminosubstituovaných sendvičů obecného vzorce  $[\text{closo-Fe(C}_3\text{B}_8\text{H}_{10}\text{-NR}_2)_2]$ , které se zatím zdařilo připravit pouze v trikarboranové řadě. Nesubstituované látky tohoto typu se však dosud nepodařilo připravit, stejně tak jako dvouklastrové komplexy na bázi fosfakarboranů. Je zjevné, že vzhledem k rozsáhlým možnostem isomerie ferratriheteroboranových klastrů slibuje tato chemie daleko větší strukturální flexibilitu než je tomu v případě ferrocenu. Rozsáhlé a dosud málo zkoumané jsou možnosti substituční chemie těchto komplexních sloučenin. Její rozvinutí slibuje vstup do chemie sloučenin s plánovanou architekturou, molekulárních tyčů, kapalných krystalů a biologicky aktivních látek na bázi nesmírně stabilních metalaborano-

vých systémů. Na tomto poli by jistě přinesla výsledky spolupráce s organickými chemiky a věříme, že tento článek k ní pomůže. Diskutovaná problematika je zcela originálním příspěvkem české chemie k rozvoji chemie hydridů boru ve světě, která má před sebou rozsáhlé perspektivy dalšího vývoje a využití.

*Autoři děkují AV ČR (výzkumný záměr AV0 Z 403 20502) za podporu. Na experimentální činnosti se podíleli J. Holub, M. Bakardjiev, D. Hnyk, J. Bačkovský, L. Mikulášek, Z. Plzák a J. Fusek (ÚACH AV ČR). Některé části problematiky byly předmětem spolupráce s Ústavem materiálové chemie Bellaterra (Španělsko, F. Teixidor), INEOS Moskva (A. R. Kudinov), Universitou Bayreuth (B. Wrackmeyer) a Universitou Leeds (J. D. Kennedy).*

## LITERATURA

- Hawthorne M. F., Young D. C., Andrews T. D., Howe D. V., Pilling R. L., Pitts A. D., Reintjes M., Warren L. F., Wegner P. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 879 (1968).
- Štíbr B., Holub J., Teixidor F., Viñas C.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 795 (1995).
- Štíbr B., Holub J., Teixidor F.: v *Advances in Boron Chemistry*, str. 333–340, (Siebert W., ed.). Royal Society of Chemistry, Cambridge 1997.
- Štíbr B.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **67**, 843 (2002).
- Štíbr B.: *Proc. Ind. Natl. Acad. Sci.* **68A**, 487 (2003).
- Plešek J., Heřmánek S.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **39**, 821 (1974).
- Štíbr B., Plešek J., Zobačová A.: *Polyhedron* **1**, 824 (1982).
- Janoušek Z., Kaszynski P., Kennedy J. D., Štíbr B.:

- Collect. Czech. Chem. Commun. 64, 986 (1999).
9. Štíbr B., Holub J., Císařová I., Teixidor F., Viñas C., Fusek J., Plzák Z.: *Inorg. Chem.* 35, 3635 (1996).
  10. Bakardjiev M., Holub J., Hnyk D., Císařová I., Londesborough M. G. S., Perekalin D. S., Štíbr B.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 44, 6222 (2005).
  11. Štíbr B., Holub J., Plešek J., Jelínek T., Grüner B., Teixidor F., Viñas C.: *J. Organomet. Chem.* 582, 282 (1999).
  12. Holub J., Štíbr B., Hnyk D., Fusek J., Císařová I., Teixidor F., Viñas C., Plzák Z., Schleyer P.V. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 119, 7750 (1997).
  13. Štíbr B., Holub J., Císařová I., Teixidor F., Viñas C.: *Inorg. Chim. Acta* 245, 129 (1996).
  14. Rousseau R., Lee S., Canadell E., Teixidor F., Viñas C., Štíbr B.: *New J. Chem.* 20, 277 (1996).
  15. Štíbr B., Holub J., Bakardjiev M., Hnyk D., Tok O. L., Milius W., Wrackmeyer B.: *Eur. J. Inorg. Chem.* 2320 (2002).
  16. Štíbr B., Plešek J., Heřmánek S.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 38, 335 (1973).
  17. Holub J., Ormsby D. L., Kennedy J. D., Greatrex R., Štíbr B.: *Inorg. Chem. Commun.* 3, 178 (2000).
  18. Štíbr B., Baše K., Heřmánek S., Plešek J.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 150 (1976).
  19. Baše K., Štíbr B., Dolanský J., Duben J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 46, 2345 (1981).
  20. Brelloch B., Bačkovský J., Štíbr B., Jelínek T., Holub J., Bakardjiev M., Hnyk D., Hofmann M., Císařová I., Wrackmeyer B.: *Eur. J. Inorg. Chem.* 3605 (2004).
  21. Bakardjiev M., Holub J., Štíbr B., Hnyk D., Wrackmeyer B.: *Inorg. Chem.* 44, 5826 (2005).
  22. Holub J., Perekalin D. S., Golovanov D. G., Lyssenko K. A., Petrovskii P. V., Kudinov A. R., Štíbr B.: *Organometallics* 24, 4387 (2005).
  23. Štíbr B., Holub J., Teixidor F., Viñas C.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60, 2023 (1995).
  24. Holub J., Grüner B., Císařová I., Fusek J., Plzák Z., Teixidor F., Viñas C., Štíbr B.: *Inorg. Chem.* 38, 2775 (1999).
  25. Holub J., Perekalin D. S., Golovanov D. G., Lyssenko K. A., Petrovskii P. V., Kudinov A. R., Štíbr B.: *Inorg. Chem.* 44, 1655 (2005).
  26. Grüner B., Lehtonen A., Kivekäs R., Sillanpää R., Holub J., Teixidor F., Viñas C., Štíbr B.: *Inorg. Chem.* 39, 2577 (2000).
  27. Grüner B., Teixidor F., Viñas C., Sillanpää R., Kivekäs R., Holub J., Štíbr B.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 337 (1999).
  28. Grüner B., Bačkovský J., Sillanpää R., Kivekäs R., Císařová O., Teixidor F., Viñas C., Štíbr B.: *Eur. J. Inorg. Chem.* 1402 (2004).
  29. Grüner B., Bačkovský J., Císařová I., Štíbr B.: *J. Organomet. Chem.* 690, 2850 (2005).
  30. Grüner B., Teixidor F., Viñas C., Sillanpää R., Kivekäs R., Holub J., Lehtonen A., Štíbr B.: *Inorg. Chem. Commun.* 2, 411 (1999).
  31. Grüner B., Štíbr B., Kivekäs R., Sillanpää R., Stopka P., Teixidor F., Viñas C.: *Chem. Eur. J.* 9, 6115 (2003).
  32. Grüner B., Mikulášek L., Císařová I., Štíbr B.: *J. Organomet. Chem.* 690, 2853 (2005).
  33. Štíbr B., Holub J., Bakardjiev M., Pavlík I., Tok O. L., Císařová I., Wrackmeyer B., Herberhold M.: *Chem. Eur. J.* 9, 2239 (2003).
  34. Štíbr B., Holub J., Bakardjiev M., Pavlík I., Tok O. L., Wrackmeyer B.: *Eur. J. Inorg. Chem.* 2524 (2003).
  35. Bakardjiev M., Holub J., Carr M. J., Kennedy J. D., Štíbr B.: *Dalton Trans* 909 (2005).

**B. Štíbr and B. Grüner** (*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež*): **Cluster Borane Analogues of Cyclopentadienyl Anion and Ferrocene**

A review on cluster borane analogues of the cyclopentadienyl anion (Cp) and ferrocene is presented. The analogues of Cp are the eleven-vertex triheteroboranes of general structure  $[nido-E_3B_8H_8]^-$  (E is CH or CH and P) were used as effective ligands for the preparation of half- and full-sandwich complexes  $[CpFeE_3B_8H_8]$  and  $[Fe(C_3B_8H_{10}-NR_2)_2]$  (R is H or alkyl) – analogues of ferrocene. Advances in the area of phosphadiborollides, diposphacarbollides, and their iron complexes are discussed.



## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ ALIZARINOVÉ CHROMOVÉ ČERNI PT S VYUŽITÍM KOMPOZITNÍCH ELEKTROD

SVĚTLANA ŠEBKOVÁ

Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR,  
Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika  
navratil@jh-inst.cas.cz

Došlo 13.6.04, přepracováno 11.3.05, přijato 7.4.05.

Klíčová slova: stříbrná kompozitní elektroda, grafitová kompozitní elektroda, voltametrie, alizarinová chromová čern PT

#### Úvod

Ideální pracovní elektroda by měla mít nízký odpor, chemickou a elektrochemickou inertnost v širokém rozsahu pracovních potenciálů, vysoké vodíkové a kyslíkové přepětí, snadné obnovování elektrodového povrchu, nízkou cenu a měla by být netoxická. Kromě posledního bodu všechny tyto předpoklady bezesporu splňuje rtuťová elektroda (např. rtuťová kapková elektroda – DME, visící rtuťová kapková elektroda – HMDE nebo rtuťové filmové elektrody – MFE), ale vzhledem k faktu, že ekologické a bezpečnostní předpisy zaváděné jak ve světě (např. Švédsko), tak i v České republice zakazují nebo podstatným způsobem komplikují používání rtuťových elektrod, objevují se tendence tyto elektrody nahradit jinými pevnými materiály. Proto byla v posledních letech věnována velká pozornost vývoji pevných nertuťových pracovních elektrod. Do této skupiny elektrod patří i kompozitní elektrody, tzn. elektrody vytvořené z materiálu představujícího směs minimálně jednoho izolátoru (ceresinový vosk, teflon, polyethylen, epoxidové a metakrylátové pryskyřice atd.) a jednoho vodiče (uhlík, práškové kovy aj.)<sup>1–9</sup>. Tyto elektrody mají atraktivní elektrochemické, fyzikální a mechanické vlastnosti. Jsou velmi stabilní, mechanicky odolné, lze je leštit, mají dlouhou životnost, lze je používat ve velmi pozitivních potenciálových oblastech atd.

Stříbrná kompozitní elektroda je složena ze směsi stříbrného a grafitového prášku, která je rozptýlena v metakrylátové pryskyřici. Vodivost takového materiálu je srovnatelná s vodivostí klasického kovového vodiče, i když množství vodivých částic je zde relativně malé. Tento efekt je vysvětlen tzv. perkolační teorií<sup>1,10–11</sup>. Grafi-

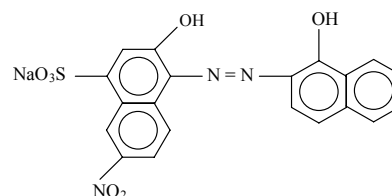
tová kompozitní elektroda je oproti stříbrné kompozitní elektrodě složena pouze z grafitového prášku, který je smíchán s epoxidovou pryskyřicí.

První uplatnění našly kovové kompozitní a grafitové kompozitní elektrody v anodické rozpouštěcí voltametrii (ASV), resp. při voltametrické analýze iontů kovů. K jejich stanovení je často využíván efekt „underpotential deposition“ (UPD)<sup>12–18</sup>. Vedle analytických aplikací<sup>9–24</sup> a výzkumu efektu UPD je na těchto elektrodách pozornost věnována i vzájemným interakcím kovů na povrchu elektrod<sup>13,25</sup>.

Časté polarografické a voltametrické studie azosloučenin souvisí s důležitostí této skupiny v barvářském průmyslu, ale i s použitím azosloučenin pro nepřímé stanovení elektroneaktivních kovů<sup>26–28</sup>. Syntetická barviva mohou významně znečišťovat odpadní vody a díky své struktuře jsou odolná vůči biodegradaci za aerobních podmínek<sup>29–31</sup>. Značná pozornost byla věnována studiu redukčních mechanismů azobarviv<sup>27</sup> převážně na rtuťových elektrodách (např.<sup>32–34</sup>). Mechanismus polarografické redukce, popsáný např. v monografiích<sup>35–36</sup>, bývá ovlivněn řadou různých substituentů na aromatických kruzích azosloučenin a je také podmíněn reakčním prostředím<sup>26,27,31–33</sup>. Redukce azosloučenin zahrnuje čtyřelektronovou redukci azoskupiny na hydrazoskupinu a následnou dvouelektronovou redukci hydrazoskupiny na aminoskupinu<sup>26</sup>.

Alizarinová chromová čern PT (C.I.: mordant black 11;  $M_r = 461,38$ ) (obr. 1) patří mezi průmyslově vyráběná azobarviva<sup>37</sup> (reaktivní azobarviva představují asi 80 % všech vyráběných reaktivních barviv). Možné genotoxické účinky ji řadí mezi barviva, která mohou mít negativní dopad na životní prostředí, zejména v okolí výrobních center. Proto neustále roste poptávka po citlivých a selektivních metodách jejího stanovení.

Z výše uvedených důvodů byla alizarinová chromová čern PT vybrána jako modelová sloučenina pro stanovení na stříbrné kompozitní (CAg20) a grafitové kompozitní (CE30) elektrodě a pro porovnání byla provedena měření i na HMDE, na které se běžně azosloučeniny stanovují. Na základě přítomnosti  $\pi$ -elektronových systémů (aromatické kruhy a heteroatomy v molekule), nenasycených vazeb



Obr. 1. Strukturální vzorec alizarinové chromové černi PT

v molekule (azoskupina), ale i s ohledem na velikost molekuly (čím větší je molekula, tím větší je adsorptivita) bylo totiž možno očekávat výraznou povrchovou aktivitu.

## Experimentální část

### Přístroje

Pro voltametrická měření byl použit počítačem řízený Eco-Tribo Polarograf PC ETP s příslušenstvím (POLARO-SENSORS, Praha)<sup>38</sup> s programem Polar Pro v. 4.0. pro Windows 95/98/ME/2000/XP. Jako referenční byla použita argentchloridová elektroda s 1 mol l<sup>-1</sup> KCl a jako pomocná elektroda byla použita platinová elektroda (obojí Elektrochemické detektory, Turnov).

Všechna měření probíhala za pokojové teploty (298±2 K), po vyublení vzdušného kyslíku dusíkem o čistotě 99,999 % (Linde, Praha). Polarografická nádobka a všechny skleněné součásti byly čištěny methanolem a následně byly důkladně promyty redestilovanou vodou.

Veškerá měření byla prováděna metodou katodické rozpouštěcí diferenční pulzní voltametrie (CSDPV). Rychlost polarizace byla 20 mV s<sup>-1</sup>, výška pulzu -95 mV a šířka pulzu byla 100 ms při prodlevě mezi pulzy 200 ms.

K měření pH byl použit digitální pH/mV metr MPH 61 (Monokrystal, Turnov) s kombinovanou elektrodou TYP 01-29 (Elektrochemické detektory, Turnov).

### Chemikálie

Stříbrný prášek pro konstrukci elektrod (čistota 99,9 %, J. Matthey, Inc., USA) měl zrnitost 5–10 μm. Jako pojivo byl používán Superakryl plus<sup>®</sup> (směs polymethylmetakrylátu, methylmetakrylátu, glykoldimetakrylátu a dibutylftalátu) (Spofa, Praha) a epoxidová pryskyřice (Ceys, Španělsko). Grafitový prášek (Merck, Praha) měl zrnitost pod 50 μm. Leštění povrchu elektrod bylo prováděno na leštící polyuretanové podložce suspenzí aluminu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Elektrochemické detektory, Turnov) o zrnitosti 1,1 μm a následně 0,5 μm.

Jako základní elektrolyt byl použit Brittonův-Robinsonův pufr v rozsahu pH 2–12: zásaditá složka 0,2 mol l<sup>-1</sup> NaOH (Lachema, Neratovice), kyselá složka 0,04 mol l<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (Reanal, Maďarsko), 0,04 mol l<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Lachema, Neratovice), 0,04 mol l<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COOH (Lachema, Neratovice).

Zásobní roztok Alizarinové chromové černi PT (0,001 mol l<sup>-1</sup>) (Ostacolor, Pardubice) byl připraven rozpuštěním této látky v methanolu (p. a., Lachema Neratovice). Tento roztok byl dále ředěn redestilovanou vodou v poměru 1:10.

### Příprava elektrod

#### Kompozitní elektrody

Příprava grafitové kompozitní elektrody probíhala obdobně jako příprava stříbrné kompozitní elektrody, jejíž postup výroby byl již publikován v literatuře<sup>19–20,25</sup>. Jako

pouzdro pro elektrodu byl použit plexisklový váleček o délce 90 mm a vnějším průměru 12 mm, průměr aktivní plochy činil 1 mm. Grafitový prášek byl smíchán s epoxidovou pryskyřicí. Vznikla tak plastická kompozitní hmota, která byla ponechána 5 min na vzduchu a pak byla vtlačena do elektrodového těla. Elektroda byla ponechána 6 h v klidu při teplotě 60–70 °C, aby mohla proběhnout polymerizace. Další krok zahrnoval vyplnění části vnitřního prostoru elektrodového pouzdra (nad kompozitním materiálem) práškovým grafitem, do něhož byl zasunut elektrický kontakt tvořený měděným drátkem. Poté byl elektrodový povrch broušen na smirkových papírech o různé zrnitosti a leštěn na alumině.

Byly použity tyto typy kompozitních elektrod (všechna procenta jsou hmotnostní):

- typ CAg20 byl připraven ze 60 % metakrylátové pryskyřice (Superacryl plus<sup>®</sup>) s 20 % stříbrného prášku a 20 % grafitového prášku,
- typ CE30 byl připraven ze 70 % epoxidové pryskyřice se 30 % grafitového prášku.

#### Příprava elektrod pro měření

Po mechanickém obnovení povrchu elektrody jemným přešetřením na alumině je nutno elektrodu aktivovat v základním elektrolytu asi 100 až 200 DC cykly mezi +350 až -950 mV, s rychlostí polarizace 500 mV s<sup>-1</sup> v případě měření se stříbrnou kompozitní elektrodou. V případě měření s grafitovou kompozitní elektrodou je možné cyklovat mezi +1200 až -950 mV, s rychlostí polarizace 500 mV s<sup>-1</sup>. Toto cyklování je vhodné provést i na začátku každého pracovního dne. Kromě této úpravy povrchu lze aplikovat ještě některé režimy elektrochemické předúpravy elektrodového povrchu, jako vložení čistících cyklů nebo čistícího potenciálu před vlastní měření. Jako optimální se ukázalo zařazení 50 a více čistících cyklů (+350 mV na dobu 0,1 s a -950 mV na dobu 0,1 s v případě stříbrné kompozitní elektrody nebo +1200 mV na dobu 0,1 s a -950 mV na dobu 0,1 s v případě grafitové kompozitní elektrody) před začátkem měření každého nového vzorku. Před akumulací při zvoleném potenciálu byl také vždy na dobu 5 s aplikován výše zmíněný čistící potenciál, který byl ve všech případech rovný počátečnímu potenciálu.

## Výsledky a diskuse

Za použití DC voltametrie byly piky hůře vyhodnotitelné, protože měly charakter protáhlých vln anebo nebyly vůbec ze záznamu měření odečitatelné. Proto byla veškerá měření prováděna metodou katodické rozpouštěcí diferenční pulzní voltametrie.

#### Stříbrná kompozitní elektroda CAg20

Pro polarografická nebo voltametrická stanovení organických sloučenin je vhodné použít základní elektrolyt,

Tabulka I

Chemometrická charakterizace výsledků stanovení alizarinové chromové černi PT na CAg20, CE30 a HMDE o koncentraci  $1 \mu\text{mol l}^{-1}$  (HMDE a na CAg20), či  $2 \mu\text{mol l}^{-1}$  (CE30).

15 opakovaných měření v případě DPV na CAg20 a CE30 a 11 opakovaných měření v případě DPV na HMDE

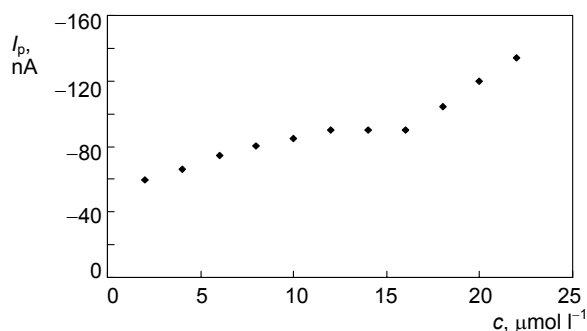
Parametr	CAg20	CE30	HMDE
Aritmetický průměr, nA	-7,5	-39,2	-11,4
Interval spolehlivosti, nA – $L_{1,2}(0,95)$	0,7	0,9	0,5
Medián, nA	-7,3	-39,9	-11,4
Směrodatná odchylka, nA	1,4	1,6	0,8
Relativní směrodatná odchylka, %	17,99	3,95	6,90
Šikmost	-0,01	-1,30	-0,32
Špičatost	1,69	3,57	2,96
Kritická úroveň, $\mu\text{mol l}^{-1}$	0,55	0,23	0,21
Limit detekce, nA	4,1	4,7	2,4
Limit detekce, $\mu\text{mol l}^{-1}$	1,77	0,41	1,05
Limit stanovení, $\mu\text{mol l}^{-1}$	8,76	8,92	4,26

kteří zajišťuje stálou koncentraci vodíkových iontů v elektrodové dvojvrstvě. Proto byl pro stanovení alizarinové chromové černi PT na základě studie vlivu pH zvolen jako základní elektrolyt Brittonův-Robinsonův pufr o pH 7. Toto pH bylo nejvýhodnější z hlediska hodnoty proudové odezvy, linearity koncentrační závislosti i z hlediska tvaru píku.

Protože při měření závislosti výšky píku na době akumulace nedocházelo k žádnému výraznému zvýšení měřeného signálu, byla veškerá měření prováděna bez akumulace. Závislost výšky píku (u potenciálu  $-750 \text{ mV}$ ) na koncentraci alizarinové chromové černi PT v rozsahu koncentrací  $1 \cdot 10^{-5} - 10 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  byla lineární a lze ji aproximovat rovnicí (1) s korelačním koeficientem 0,9959. V oblasti vyšších koncentrací docházelo k rozštěpení píku.

$$i_p \text{ (nA)} = -18,19 c \text{ (}\mu\text{mol l}^{-1}\text{)} - 62,16 \quad (1)$$

Naopak v oblasti nízkých koncentrací  $2 \cdot 10^{-6} - 22 \cdot 10^{-6}$



Obr. 2. Koncentrační závislost alizarinové chromové černi PT na stříbrné kompozitní elektrodě CAg20; měřeno technikou DPV, Brittonův-Robinsonův pufr pH 7, rychlost polarizace  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{\text{poč}} = -100 \text{ mV}$ , koncentrace alizarinové chromové černi PT [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]: 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16; 18; 20; 22

$\text{mol l}^{-1}$  došlo k zajímavému jevu, kdy koncentrační závislost měla atypický průběh (obr. 2), což lze vysvětlit několika způsoby. Do koncentrace  $12 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  byla tato závislost téměř lineární – analyt se adsorboval na povrchu elektrody a difuzní proud byl velice nízký. Když již byla koncentrace velká tak, že povrch elektrody byl obsazen stanovovanou látkou, k nárůstu nedocházelo a byla udržována konstantní hodnota výšky píku. Od koncentrace  $16 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  byla opět koncentrační závislost alizarinové chromové černi PT lineární. Souhrnné statistické výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

#### Grafitová kompozitní elektroda CE30

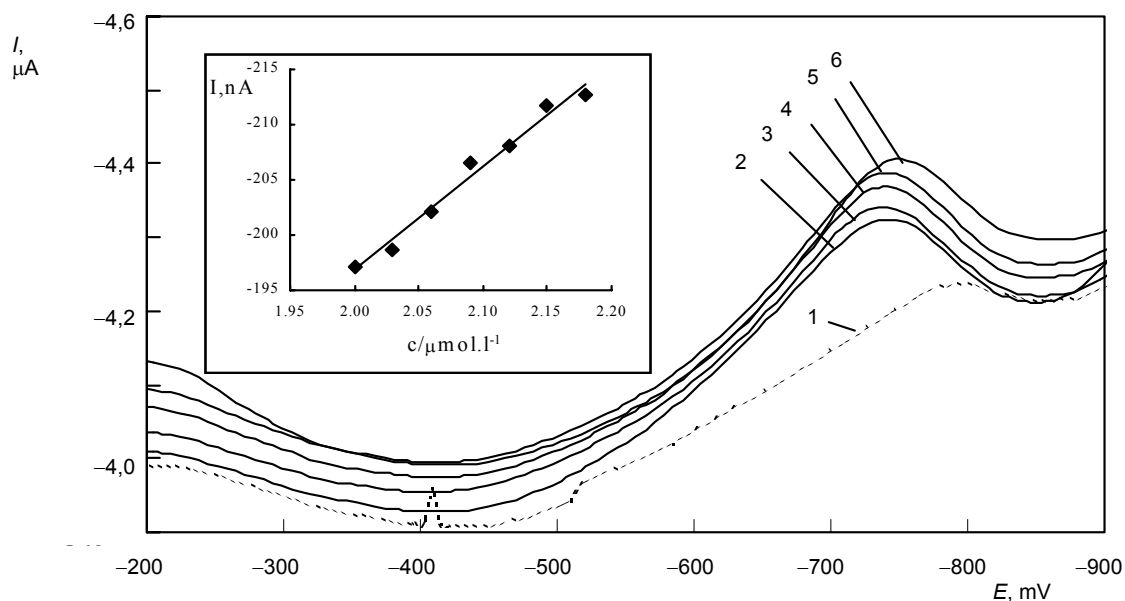
V tomto případě byl jako optimální základní elektrolyt zvolen na základě studie vlivu pH Brittonův-Robinsonův pufr o pH 8 a byly proměřeny závislosti výšky píku na koncentraci v rozsahu  $2 \cdot 10^{-6} - 16 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  (obr. 3) a v rozsahu  $1 \cdot 10^{-5} - 10 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ . Veškerá měření byla opět prováděna bez akumulace. Koncentrační závislost byla v intervalu  $2 \cdot 10^{-6} - 16 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  lineární (rovnice 2) s korelačním koeficientem 0,9994. Pík se vyskytoval u potenciálu  $-750 \text{ mV}$  stejně jako v případě CAg20, avšak s rostoucí koncentrací docházelo k posunu píku směrem k negativnějším potenciálům.

$$i_p \text{ (nA)} = -1,81 c \text{ (}\mu\text{mol l}^{-1}\text{)} - 108,88 \quad (2)$$

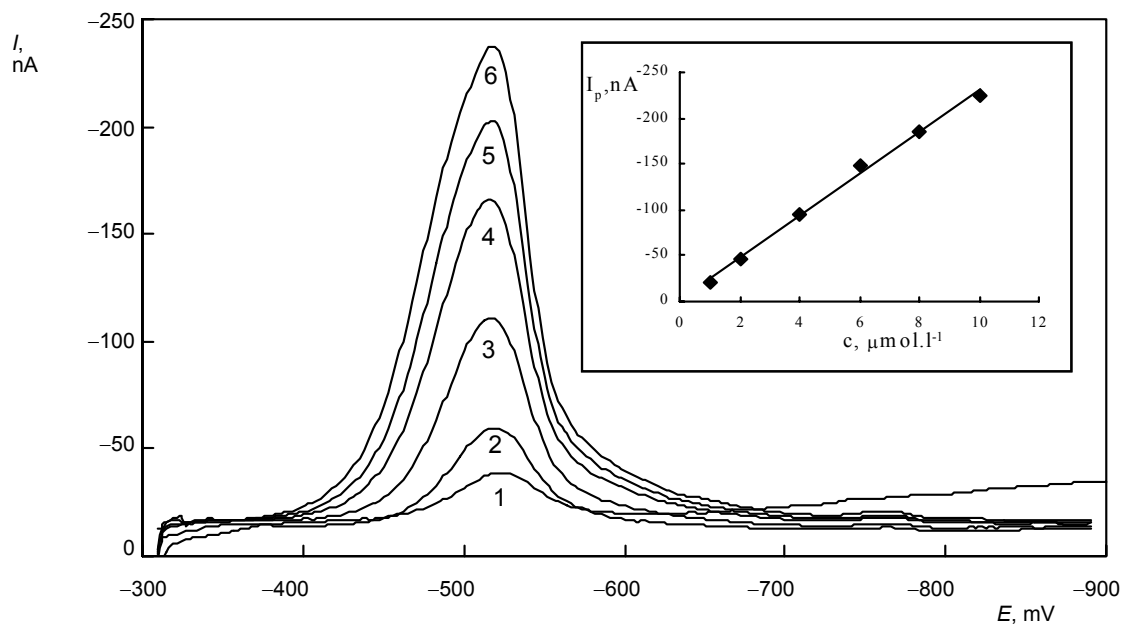
V oblasti vysokých koncentrací (od  $7 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) docházelo k zakřivení původně lineární koncentrační závislosti a ke vzniku druhého píku u potenciálu  $-380 \text{ mV}$ . Souhrnné statistické výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

#### Visicí rtuťová kapková elektroda HMDE

Pro srovnání byla měření provedena i na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE), na které se obvykle dosa-



Obr. 3. Voltamogramy alizarinové chromové černi PT na uhlíkové kompozitní elektrodě CE30; měřeno technikou DPV, Brittonův-Robinsonův pufr pH 8, rychlost polarizace  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{\text{poč}} = -200 \text{ mV}$ , koncentrace alizarinové chromové černi PT [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]: 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6), 12 (7), 16 (8)



Obr. 4. Voltamogramy alizarinové chromové černi PT na HMDE; měřeno technikou DPV, Brittonův-Robinsonův pufr pH 10, rychlost polarizace  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{\text{poč}} = -300 \text{ mV}$ , koncentrace alizarinové chromové černi PT [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]: 1 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) a 10 (6)

huje daleko vyšších citlivostí, a to nejen v případě stanovení organických sloučenin. V Brittonově-Robinsonově pufru o pH 10, který byl na základě studie vlivu pH zvolen

jako optimální základní elektrolyt, byl proměřen koncentrační interval  $1 \cdot 10^{-7} - 10 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ . Měření potvrdila výsledky získané na kompozitních elektrodách. V oblasti

vyšších koncentrací (od  $7 \cdot 10^{-5}$  mol  $l^{-1}$ ) docházelo k zakřivení koncentrační závislosti a opět docházelo k posunu píku od potenciálu  $-550$  mV směrem k negativnějším potenciálům a ke vzniku druhého píku u potenciálu  $-680$  mV. Závislost výšky píku na koncentraci alizarinové chromové černi PT v celém rozsahu  $1 \cdot 10^{-7}$  –  $10 \cdot 10^{-6}$  mol  $l^{-1}$  byla lineární (rovnice 3) s korelačním koeficientem 0,9973 a její část v rozsahu  $1 \cdot 10^{-6}$  –  $10 \cdot 10^{-6}$  mol  $l^{-1}$  je uvedena na obr. 4. Souhrnné statistické výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

$$i_p \text{ (nA)} = -17,04 c \text{ (}\mu\text{mol } l^{-1}\text{)} - 1,22 \quad (3)$$

#### Reprodukovatelnost a opakovatelnost výsledků

Opakovatelnost byla sledována na základě opakovaných měření roztoků alizarinové chromové černi PT (o koncentraci  $1 \mu\text{mol } l^{-1}$  na HMDE a na CAg20,  $2 \mu\text{mol } l^{-1}$  na CE30) za výše zmíněných podmínek (15 opakovaných měření v případě DPV na CAg20 a CE30 a 11 opakovaných měření v případě DPV na HMDE). Kritické úrovně, limity detekce a limity stanovení<sup>39–40</sup> byly vypočítány z kalibračních křivek těchto roztoků v koncentračním rozsahu 2 až  $10 \mu\text{mol } l^{-1}$  na CAg20, CE30 i na HMDE. Souhrnné statistické výsledky pro všechny tři typy elektrod jsou uvedeny v tabulce I.

#### Závěr

Výše popsaná měření dokumentují možnost stanovení alizarinové chromové černi PT na dvou typech kompozitních elektrod (grafitová kompozitní elektroda CE30, stříbrná kompozitní elektroda CAg20) v porovnání s visící rtuťovou kapkovou elektrodou (HMDE).

Jak již bylo výše zmíněno, veškerá stanovení probíhala bez použití akumulace. Na základě získaných výsledků je možné říci, že kompozitní elektrody jsou vhodnými senzory pro voltametrické stanovení azosloučenin. Jejich příprava je jednoduchá a levná, aktivace povrchu je snadná, elektrody jsou stabilní a je možné je považovat za rovnocenné jiným pevným (např. amalgámovým<sup>41–44</sup>) elektrodám. Při porovnání limitů detekce stanovení alizarinové chromové černi PT na HMDE, CAg20 a CE30 je možné konstatovat, že limity detekce jsou srovnatelné a pohybují se v desetinách až jednotkách  $\mu\text{mol } l^{-1}$ .

*Autoři děkují za finanční podporu projektu MPO ČR č. 1H-PK/42.*

#### LITERATURA

- Tallman D. E., Petersen S. L.: *Electroanalysis* 2, 499 (1990).
- Petersen S. L., Tallman D. E.: *Anal. Chem.* 60, 82 (1988).
- Céspedes F., Alegret S.: *Trends Anal. Chem.* 19, 276 (2000).
- O'Hare D., Macpherson J. V., Willows A.: *Electrochem. Commun.* 4, 245 (2002).
- Moreno-Baron L., Merkoci A., Alegret S.: *Electrochim. Acta* 48, 2599 (2003).
- Céspedes F., Martínez-Fábregas E., Alegret S.: *Trends Anal. Chem.* 15, 296 (1996).
- Wang J., Varughese K.: *Anal. Chem.* 62, 318 (1990).
- Wang J., Ozsoz M.: *Electroanalysis* 2, 647 (1990).
- Wollenberger U., Wang J., Ozsoz M., González-Romero E., Scheller F.: *Bioelectrochem. Bioenerg.* 26, 287 (1991).
- Milliaris A., Turner D. T.: *J. Appl. Phys.* 42, 614 (1971).
- Krista J.: Ph.D. Disertační práce. Karlova Univerzita, Praha 2001.
- Kolb M.: *Advances in Electrochemistry & Electrochemical Engineering* (Gerischer H., Tobias C. W., ed.). Vol. 11, str. 125. John Wiley, New York 1978.
- Navrátil T., Kopanica M.: *Chem. Listy* 96, 111 (2002).
- Navrátil T., Kopanica M.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 153 (2002).
- Shen H., Mark J. E., Seliskar C. J., Mark Jr. H. B., Heineman W. R.: *J. Solid State Electrochem.* 1, 241 (1997).
- Kolb D. M., Przasnyski M., Grischer H.: *J. Electroanal. Chem.* 54, 25 (1974).
- Brand M., Eshkenazi I., Kirowa-Eisner E.: *Anal. Chem.* 69, 4660 (1997).
- Bonfil Y., Kirowa-Eisner E.: *Anal. Chim. Acta* 457, 285 (2002).
- Šebková S.: *Chem. Listy* 97, 201 (2003).
- Šebková S., Navrátil T., Kopanica M.: *Anal. Lett.* 36, 2767 (2003).
- Krista J., Kopanica M., Novotný L.: *Electroanalysis* 12, 3 (2000).
- Navrátil T., Kopanica M., Krista J.: *Chem. Anal.* 48, 265 (2003).
- Šebková S., Navrátil T., Kopanica M.: *Anal. Lett.*, 37, 603 (2004).
- Navrátil T., Šenholdová Z., Shanmugam K., Berek J.: *Electroanalysis* 18, 201 (2006).
- Navrátil T., Šebková S., Kopanica M.: *Anal. Bioanal. Chem.* 379, 294 (2004).
- Menek N., Topcu S., Ucar M.: *Anal. Lett.* 34, 1733 (2001).
- Menek N., Basaran S., Turgut G., Odabasoglu M.: *Dyes Pigments* 61, 85 (2004).
- Abollino O., Sarzanini C., Mentasti E.: *Talanta* 41, 1107 (1994).
- Pinheiro H. M., Touraud E., Thomas O.: *Dyes Pigments* 61, 121 (2004).
- Muruganandham M., Swaminathan M.: *Dyes Pigments* 62, 271 (2004).
- Fogg A. G., Zaroni M. V. B., Yusoff A. R. H. M., Ahmad R., Berek J., Zima J.: *Anal. Chim. Acta* 362,

- 235 (1998).
32. Zanoní M. V. B., Fogg A. G., Barek J., Zima J.: *Anal. Chim. Acta* 349, 101 (1997).
33. Barek J., Fogg A. G., Moreira J. C., Zanoní M. V. B., Zima J.: *Anal. Chim. Acta* 320, 31 (1996).
34. Barek J., Fogg A. G.: *Analyst* 117, 751 (1992).
35. Thomas F. G., Botto K. G.: *The Chemistry of the Hydrazo, Azoxy and Azo Compounds* (Patai S., ed.), str. 443. Wiley, Chichester 1975.
36. Stradyns J., Glezer V.: *Encyclopedia of the electrochemistry of Elements* (Bard A. J., Lunds H., ed.), str. 163. M. Dekker, New York 1979.
37. <http://xerius.jergym.hiedu.cz/~canovm/barva/azor.html>, staženo 28. 5. 2004.
38. Dřevínek M., Trojánek F.: *Chem. Listy* 95, 231 (2001).
39. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. Edice Plus, Praha 1994.
40. Eckschlager K.: *Chemometrie*. Karolinum, Praha 1991.
41. Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1733 (2002).
42. Yosypchuk B., Novotný L.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 141 (2002).
43. Fadrná R., Yosypchuk B., Fojta M., Navrátil T., Novotný L.: *Anal. Lett.* 37, 399 (2004).
44. Barek J., Dodova E., Navrátil T., Yosypchuk B., Novotný L., Zima J.: *Electroanalysis* 15, 1778 (2003).

**S. Šebková** (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic*): **Voltammetric Determination of Alizarine Chrome Black PT Using Composite Electrodes**

Metallic composite electrodes and a newly developed graphite composite electrode are suitable sensors for analytical purposes, which could successfully replace mercury-containing electrodes. Alizarine Chrome Black PT, a substance with genotoxic effects, was chosen as a model substance. All measurements were made by differential pulse voltammetry. The obtained limits of detection using the graphite composite electrode (30 % graphite powder and 70 % epoxide resin) were comparable with those obtained using the hanging mercury drop electrode and silver composite electrode (20 % silver powder, 20 % graphite powder and 60 % epoxide resin).

## VYUŽITÍ FTIR A MULTIKOMPONENTNÍCH METOD PŘI STANOVENÍ VLHKOSTI, POPELA A PRCHAVÉ HOŘLAVINY V ČERNÉM UHLÍ

MICHAL RITZ a KATEŘINA SLAVINSKÁ

*Katedra analytické chemie a zkoušení materiálu, VŠB-Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33, Ostrava-Poruba  
michal.ritz@vsb.cz*

Došlo 20.6.05, přijato 6.12.05.

**Klíčová slova:** analýza uhlí, infračervená spektroskopie, multikomponentní analýza, PLS

### Úvod

Vzhledem ke značnému významu uhlí nejen jako paliva, ale i jako důležité suroviny<sup>1</sup>, bude v budoucnu kladen stále větší důraz na rychlou, efektivní a kvalitní analýzu uhlí. Drtivá většina metod používaných při základní analýze uhlí je normována a u značné části metod se jedná o normy ISO či EN. Metody uváděné v normovaných postupech jsou sice poměrně jednoduché, nicméně často bývají relativně časově náročné. Například stanovení popela v uhlí trvá (po úpravě vzorku) přibližně 4 h. Jednou z variant pro zkrácení a zjednodušení metod používaných při analýze uhlí je použití infračervené spektroskopie.

Infračervená spektroskopie se při analýze uhlí využívá již řadu let. Zvláště cenné jsou její odpovědi na otázky týkající se strukturního složení uhlí<sup>2,3</sup>. Značná komplexnost uhelné matrice však bránila masivnějšímu využití infračervených spekter uhlí při kvantitativních aplikacích. Ačkoli se při kvantitativním využití infračervené spektroskopie běžně používá Lambert-Beerův zákon, vzhledem ke složitosti infračervených spekter uhlí je jeho aplikace při analýze uhlí výrazně omezena.

Problém složitosti infračervených spekter uhlí je však možno obejít použitím multikomponentních statistických metod, jako je např. metoda PLS (Partial Least-Squares) – metoda částečně nejmenších čtverců. Metoda PLS byla vyvinuta v 70. letech Hermanem Woldem pro použití v sociálních vědách a poměrně záhy byla využita i v chemických či spektrálních aplikacích<sup>4,5</sup>. Velmi často se tato metoda využívá ve spojitosti s infračervenou spektroskopií<sup>6–12</sup>, neboť nám umožňuje komprimovat obsahovou matici spektrálních dat. Při tomto úkonu využívá metoda PLS vícerozměrný, vzájemně ortogonální prostor. Ve spektrální datové matici je počet spektrálních proměnných převeden

na mnohem menší počet tzv. „faktorů“. Dojde tak k odstranění balastních spektrálních informací. Poté je provedena transformace komprimované spektrální matice na matici latentních proměnných. Stejná úprava je provedena i v matici kvantitativních dat a mezi oběma maticemi latentních proměnných je hledána regresní závislost. Podrobnější popis metody je uveden např. ve studii<sup>13</sup>. Na obdobném principu pracuje i další metoda multikomponentní analýzy – metoda PCR (Principal Component Regression). Multikomponentní metody je vhodné použít v případech, kdy matrice analyzovaných vzorků není přesně definovaná, nebo kdy dochází k překrytí spektrální pásů. Dalšími výhodami multikomponentních metod je možnost stanovit více analytů z jednoho spektra. Jejich nevýhodou je poměrně složitý matematický aparát a rovněž potřeba značného množství standardů nutných k vytvoření spolehlivého kalibračního modelu.

Při použití multikomponentních metod jsou potřebné dvě skupiny standardů; standardy kalibrační a validační. Kalibrační standardy jsou použity pro konstrukci kalibračního modelu a validační standardy pro zjištění predikčních schopností tohoto modelu. Optimální je použít alespoň deset kalibračních standardů na každý analyt, který chceme ze spektra stanovit. Počet validačních standardů by měl tvořit pětinu až třetinu počtu standardů kalibračních. Obsah jednotlivých stanovovaných analytů (komponent) v kalibračních a validačních standardech nesmí vykazovat závislost, nelze tedy připravovat standardy pouhým nařazením z jednoho nebo několika zásobních standardů. Dalším důležitým požadavkem při přípravě metody je, aby všechny standardy obsahovaly všechny stanovované analyty.

Vzhledem k uvedeným podmínkám je velmi obtížné získat dostatečné množství standardů se známými hodnotami vyšetřovaných analytů. Proto se jako standardy používají reálné vzorky, které je zapotřebí nejprve analyzovat na obsah hledaných analytů referenční metodou. Získané hodnoty se použijí jako vstupní kvantitativní data. Naměřená infračervená spektra kalibračních a validačních standardů a získané kvantitativní hodnoty se použijí pro konstrukci kalibračního modelu. Výstupem u metody PLS je lineární regrese mezi vloženými kvantitativními hodnotami a hodnotami vypočtenými kalibračním modelem. Při vhodně vypracovaném kalibračním modelu by tato regrese měla mít jednotkovou směrnici se statisticky nevýznamným absolutním členem. Parametry charakterizujícími kvalitu vytvořeného kalibračního modelu jsou korelační koeficient zmiňované lineární regrese a dále směrodatná chyba kalibrace (Standard Error of Calibration – SEC), která je dána vztahem

$$SEC = \sqrt{\sum_{i=1}^m (C_{i,e} - C_{i,r})^2 / m_c}$$

kde  $C_{i,e}$  je vypočtená koncentrace  $i$ -tého kalibračního standardu,  $C_{i,r}$  zadaná hodnota  $i$ -tého kalibračního standardu a  $m_c$  počet použitých kalibračních standardů. Vytvořený kalibrační model je použit pro výpočet obsahu analytů ve validačních standardech. Tyto výsledky slouží k výpočtu

směrodatné chyby predikce (Standard Error of Prediction – SEP), což je parametr kvality predikční schopnosti vytvořeného kalibračního modelu:

$$SEP = \sqrt{\sum_{i=1}^m (C_{i,e,v} - C_{i,r,v})^2 / m_v}$$

kde  $C_{i,e,v}$  je vypočtená koncentrace  $i$ -tého validačního standardu,  $C_{i,r,v}$  zadaná hodnota  $i$ -tého validačního standardu a  $m_v$  počet použitých validačních standardů.

Další diagnostické a hodnotící nástroje využívané u metody PLS jsou již nad rámec tohoto textu a je možno se s nimi seznámit v článcích podrobněji popisujícími tuto metodu, např.<sup>4,5,9,13–16</sup>.

## Experimentální část

### Použitá přístroje a softwarové vybavení

Pro měření infračervených spekter vzorků uhlí byl použit FTIR spektrometr NEXUS 470 firmy Thermo Nicolet (USA). Spektra byla měřena jednak technikou bromidových tablet a jednak technikou difuzní reflexe. Pro zpracování naměřených spekter metodou PLS byl použit software TQ Analyst firmy Thermo Nicolet (USA). Pro statistické zhodnocení predikovaných dat byl použit software QC Expert firmy TriloByte (ČR).

### Použitá vzorky a chemikálie

Pro tvorbu kalibračních modelů na stanovení obsahu vlhkosti, popela a prchavé hořlaviny byly použity reálné vzorky uhlí získané z pěti dolů ostravsko-karvinské oblasti. Jednalo se o důl Lazy, důl ČSA, důl Paskov, důl Darkov (patřící společnosti OKD a.s.) a o důl ČSM (patřící společnosti ČMD a.s.). Vzorky pocházely z různých slojí jednotlivých dolů a byly vybrána tak, aby měly co největší variabilitu stanovených analytů.

Pro přípravu bromidových tablet a pro naředění vzorků při měření difuzně reflexních spekter byl použit KBr – Uvasol od firmy Merck.

### Pracovní postupy

#### Příprava analytického vzorku uhlí

Vzorky uhlí byly po odebrání zpracovány na tzv. laboratorní vzorek (zrnitost menší než 2 mm) a poté na tzv. analytický vzorek (zrnitost menší než 0,2 mm). Analytický vzorek byl následně používán pro klasické analýzy i pro měření na spektrometru FTIR.

#### Analýza vzorků uhlí klasickými metodami

Obsah vlhkosti byl stanoven sušením analytického vzorku uhlí v sušárně při teplotě  $105 \pm 5$  °C do konstantní hmotnosti<sup>17</sup>. Obsah popela byl stanoven žiháním analytického vzorku uhlí v muflové peci při teplotě  $500 \pm 5$  °C po

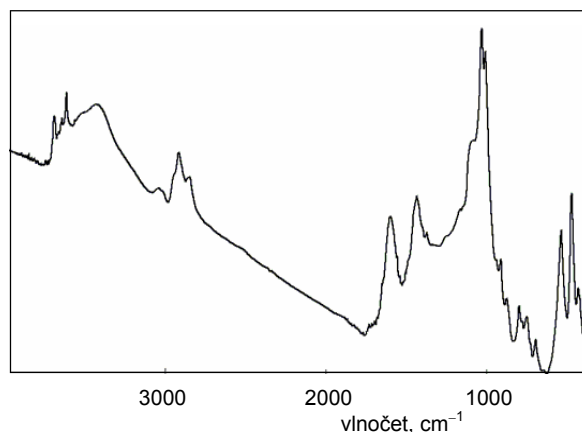
dobu 1 h a poté při teplotě  $815 \pm 5$  °C po dobu 1,5 h (cit.<sup>18</sup>). Obsah prchavé hořlaviny byl stanoven žiháním analytického vzorku uhlí v muflové peci při teplotě  $900 \pm 5$  °C po dobu 7 min (cit.<sup>19</sup>).

Všechna tato stanovení byla prováděna v dubletu a jako výsledek byl brán aritmetický průměr paralelních stanovení. Výsledky analýz jsou uvedeny v tabulce I. Hodnoty výsledků všech tří stanovených analytů jsou přepočteny na analytický vzorek.

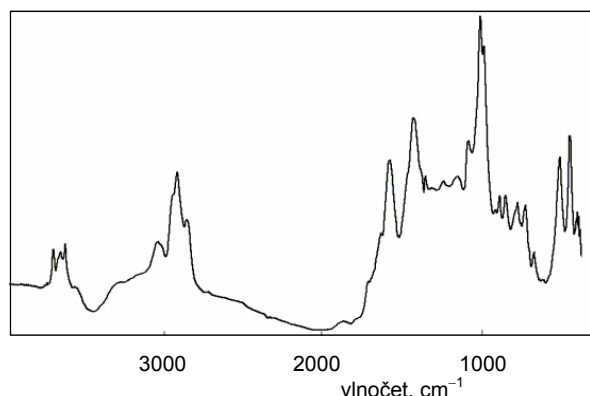
#### Měření infračervených spekter

Pro přípravu bromidové tablety byla používána navážka cca 5 mg analytického vzorku uhlí a cca 300 mg vysušeného KBr. Spektra byla měřena ve střední infračervené oblasti ( $4000$ – $400$   $\text{cm}^{-1}$ ) při rozlišení  $4$   $\text{cm}^{-1}$  a 64 skenech. Pro difuzní reflexi byla používána navážka cca 12 mg analytického vzorku uhlí a cca 350 mg vysušeného KBr. Spektra byla měřena ve stejném vlnočtovém rozsahu při rozlišení  $4$   $\text{cm}^{-1}$  a 128 skenech.

Infračervené spektra všech vzorků uhlí pro obě měřící



Obr. 1. Ukázka infračerveného spektra černého uhlí naměřené technikou bromidových tablet



Obr. 2. Ukázka infračerveného spektra černého uhlí naměřené technikou difuzní reflexe



Tabulka I  
Výsledky analýz vzorků uhlí klasickými metodami

Č. vzorku	Původ vzorku	Vlhkost [hm.%]	Popel [hm.%]	Prchavá hořlavina [hm.%]
1	důl Lazy	0,58	38,55	24,01
2	důl Lazy	0,45	18,45	24,89
3	důl Lazy	0,62	6,25	29,92
4	důl Lazy	0,63	16,23	27,66
5	důl Lazy	0,83	6,20	33,60
6	důl Lazy	0,81	25,23	28,08
7	důl Lazy	0,71	28,20	24,02
8	důl Lazy	0,56	42,20	19,14
9	důl Lazy	0,60	7,12	26,83
10	důl Lazy	0,60	34,49	22,72
11	důl Lazy	0,39	28,82	21,99
12	důl Lazy	0,84	14,36	30,33
13	důl ČSA	0,79	3,64	27,09
14	důl ČSA	0,63	6,34	24,17
15	důl ČSA	0,83	10,16	26,60
16	důl ČSA	0,58	36,00	20,70
17	důl ČSA	0,55	2,15	22,89
18	důl ČSA	0,76	11,04	25,07
19	důl ČSA	0,77	6,09	32,52
20	důl ČSA	0,77	4,49	27,73
21	důl ČSA	0,42	4,53	26,46
22	důl ČSA	1,06	2,11	34,97
23	důl ČSA	0,81	21,55	22,81
24	důl Darkov	0,68	4,26	25,27
25	důl Darkov	0,67	39,07	18,31
26	důl Darkov	0,61	4,94	28,69
27	důl Darkov	0,67	7,05	25,13
28	důl Darkov	0,63	5,30	25,89
29	důl Darkov	0,58	7,12	24,58
30	důl Darkov	0,45	3,64	26,46
31	důl Darkov	0,53	5,59	24,34
32	důl Darkov	0,42	27,78	21,16
33	důl Darkov	0,52	3,23	25,21
34	důl Paskov	0,42	5,25	15,52
35	důl Paskov	0,45	9,13	19,63
36	důl Paskov	0,46	3,05	21,20
37	důl Paskov	0,46	6,54	18,08
38	důl Paskov	0,44	2,56	18,44
39	důl ČSM	0,66	7,29	25,64
40	důl ČSM	0,73	6,17	25,17
41	důl ČSM	0,69	7,18	25,68
42	důl ČSM	0,50	6,43	25,54
43	důl ČSM	0,64	6,18	25,51
44	důl ČSM	0,59	6,55	26,03
45	důl ČSM	0,63	7,04	25,27
46	důl ČSM	0,60	5,71	25,21
47	důl ČSM	0,62	6,17	25,60
48	důl ČSM	0,71	5,55	25,89

techniky byla měřena v dubletu. Z paralelních spekter byla vypočtena spektra průměrná, která byla použita pro tvorbu kalibračních modelů. Ukázky infračervených spekter uhlí naměřených technikou bromidových tablet i technikou difuzní reflexe jsou uvedeny na obr. 1 a 2.

## Výsledky a diskuse

### Vyhodnocení infračervených spekter metodou PLS

Do statistického programu TQ Analyst byla vložena průměrná infračervená spektra vzorků uhlí a hodnoty vyšetřovaných analytů zjištěné klasickými metodami. Před samotnou tvorbou kalibračních modelů byla infračervená spektra v programu testována na odlehlost a odlehlá spektra byla ze souboru dat vyloučena. Dále bylo provedeno testování nezávislosti kvantitativních dat (hodnot zjištěných klasickými metodami). U dat nebyla nalezena závislost. Poté byly programem TQ Analyst vytvořeny kalibrační modely pro všechny tři analyty (vlhkost, popel a prchavá hořlavina). Pro vytvoření kalibračních modelů nebyla použita celá naměřená oblast infračerveného spektra, ale pouze dvě její části: od 4000  $\text{cm}^{-1}$  do 2650  $\text{cm}^{-1}$  a od

2000  $\text{cm}^{-1}$  do 400  $\text{cm}^{-1}$ . Oběma vybranými oblastmi byla proložena dvoubodová základní linie.

Validační standardy byly vybrány softwarem při tvorbě kalibračního modelu. Kalibrační modely byly vytvořeny jednak pro spektra získaná z bromidových tablet a jednak pro difuzně reflexní spektra.

Pro hodnocení kvality vytvořených kalibračních modelů vypočetl program TQ Analyst korelační koeficient vložených a vypočtených dat ( $r$ ), směrodatnou chybu kalibrace (SEC) a směrodatnou chybu predikce (SEP). Hodnoty těchto parametrů pro jednotlivé kalibrační modely jsou uvedeny v tabulce II.

### Hodnocení kalibračních modelů

Z hodnot uvedených v tabulce II vyplývá, že téměř vždy bylo dosaženo lepších kalibračních parametrů při zpracování spekter bromidových tablet než difuzně reflexních spekter. Tato skutečnost je úzce spojena se znalostí hodnoty délky optické dráhy (tzv. „pathlength“) při výpočtu kalibračních modelů. V případě obou měřících technik byla jako parametr charakterizující délku optické dráhy použita navážka vzorku uhlí (v tabletě či ve směsi pro difuzní reflexi). U bromidových tablet je délka optické dráhy dána tloušťkou tablety a je proto možné ji vyjádřit

Tabulka II

Kalibrační a predikční parametry jednotlivých kalibračních modelů získaných metodou PLS

Technika měření	Vlhkost			Popel			Prchavá hořlavina		
	$r^a$	SEC <sup>b</sup>	SEP <sup>c</sup>	$r^a$	SEC <sup>b</sup>	SEP <sup>c</sup>	$r^a$	SEC <sup>b</sup>	SEP <sup>c</sup>
Bromidové tablety	0,84703	0,07	0,09	0,99687	0,86	1,18	0,99347	0,44	1,57
Difuzní reflexe	0,79977	0,08	0,13	0,99050	1,54	1,69	0,95734	1,12	1,67

<sup>a</sup>  $r$  – Korelační koeficient, <sup>b</sup> SEC – směrodatná chyba kalibrace, <sup>c</sup> SEP – směrodatná chyba predikce

Tabulka III

Výsledky analýz validačních standardů (klasické metody a metoda PLS – bromidové tablety)

Číslo vzorku	Vlhkost [hm.%]		Popel [hm.%]		Prchavá hořlavina [hm.%]	
	ČSN <sup>a</sup>	PLS <sup>b</sup>	ČSN <sup>a</sup>	PLS <sup>b</sup>	ČSN <sup>a</sup>	PLS <sup>b</sup>
5	0,83	0,79	6,2	7,4	33,6	34,0
6	0,81	0,87	25,2	26,9	28,1	31,1
10	0,60	0,65	34,5	36,1	22,7	23,6
15	0,83	0,69	10,2	8,8	26,6	27,2
17	0,55	0,58	2,2	2,2	22,9	25,2
24	0,68	0,54	4,3	3,3	25,3	24,2
35	0,45	0,45	9,1	9,2	19,6	20,9
47	0,62	0,49	6,2	7,4	25,6	24,6

<sup>a</sup> ČSN – výsledky získané klasickými metodami, <sup>b</sup> PLS – výsledky získané metodou PLS

Tabulka IV

Výsledky analýz validačních standardů (klasické metody a metoda PLS – difuzní reflexe)

Č. vzorku	Vlhkost [hm.%]		Popel [hm.%]		Prchavá hořlavina [hm.%]	
	ČSN <sup>a</sup>	PLS <sup>b</sup>	ČSN <sup>a</sup>	PLS <sup>b</sup>	ČSN <sup>a</sup>	PLS <sup>b</sup>
U3	0,62	0,68	6,3	6,0	29,9	27,0
U6	0,81	0,76	25,2	23,4	28,1	27,3
U15	0,83	0,65	10,2	6,5	26,6	25,4
U20	0,77	0,59	4,5	2,5	27,7	25,5
U21	0,42	0,58	4,5	3,5	26,5	28,6
U23	0,81	0,63	21,6	22,3	22,8	22,1
U33	0,52	0,58	3,2	2,7	25,2	24,9
U47	0,62	0,60	6,2	6,8	25,6	24,3

<sup>a</sup> ČSN – výsledky získané klasickými metodami, <sup>b</sup> PLS – výsledky získané metodou PLS

i prostřednictvím návážky vzorku. U difuzní reflexe je optická dráha závislá na jemnosti pomletí měřené směsi a na umístění (upěchování) této směsi v měřicím zařízení. Je proto nutné snažit se zachovávat tyto parametry při všech měřeních stejné. Poté lze použít návážku vzorku k určení přibližné hodnoty délky optické vrstvy. I přes snahu o zachování shodnosti podmínek přípravy vzorku pro difuzně reflexní měření je skutečná hodnota délky optické dráhy u každého vzorku jiná. To mělo za následek horší kalibrační výsledky u metody PLS aplikované na difuzně reflexní spektra.

Při hodnocení parametrů kalibrace a predikce jednotlivých analytů je zřejmé, že mnohem horší parametry byly dosaženy při stanovení vlhkosti než při stanovení popela a prchavé hořlaviny. Důvodem mohou být nejen velmi nízké hodnoty vlhkosti ve vzorcích černého uhlí, ale i značná hydroskopičnost bromidu draselného. Právě ta (vzhledem k zmiňovaným nízkým obsahům vlhkosti v použitém černém uhlí) může do značné míry zkreslovat výsledky analýz. Kalibrační modely pro stanovení popela a prchavé hořlaviny vykazují velmi podobné parametry. Parametry při stanovení popela by bylo možno ještě zlepšit snížením použitého koncentračního rozsahu. Námi vybraný rozsah byl zvolen s ohledem na co největší možnou použitelnost kalibračního modelu.

#### Porovnání metod

Pro porovnání shodnosti klasických metod stanovení vlhkosti, popela a prchavé hořlaviny a metody PLS byly použity výsledky analýz validačních standardů. Ukázky těchto výsledků jsou uvedeny v tabulce III a IV. Pro porovnání statistické shodnosti výsledků metod klasických a multivariačních byly použity Youdenova metoda<sup>20</sup>, párový test a porovnání dvou výběrů<sup>21</sup>. U infračervených spekter bromidových tablet bylo testy jednoznačně prokázáno, že výsledky získané klasickými metodami a metodou PLS jsou pro všechny tři analyty shodné. Nepatrně jiná byla

situace u difuzně reflexních spekter. Pro stanovení popela a prchavé hořlaviny byly použitými testy prokázány statisticky shodné výsledky s klasickými metodami. Pro stanovení vody byla shodnost prokázána párovým testem a porovnáním dvou výběrů. Naopak výsledky Youdenovy metody poukázaly na statistickou rozdílnost výsledků. Tato skutečnost byla pravděpodobně zapříčiněna velmi malým koncentračním rozpětím výsledků. Vzhledem k tomu, že párový test i porovnání dvou výběrů potvrdily shodnost výsledků, byly výsledky poskytnuté metodou PLS aplikovanou na difuzně reflexní spektra považovány za shodné s výsledky klasických metod i pro stanovení vlhkosti.

Obecně lze říci, že výsledky získané z infračervených spekter naměřených technikou bromidových tablet prokazovaly větší shodu s výsledky klasických metod, než výsledky z difuzně reflexních spekter. Tato skutečnost opět souvisí s délkou optické dráhy, která může být (při nezachování stejných podmínek přípravy vzorku) u difuzní reflexe značně proměnlivá.

#### Odhad nejistoty stanovení

Pro odhad nejistoty stanovení byla opakovaně naměřena infračervená spektra vybraného vzorku uhlí technikou bromidových tablet i difuzní reflexí. Bylo provedeno 20 opakovaných měření pro každou měřicí techniku. Výsledky získané vyhodnocením naměřených spekter metodou PLS byly testovány na homogenitu a poté z nich byl vypočítán normální a robustní odhad nejistoty stanovení – viz tabulka V.

Překvapivě bylo zjištěno, že nejistota stanovení je nižší u difuzně reflexních spekter. Z tohoto lze usoudit, že při měření difuzně reflexních spekter byly zachovány velmi podobné podmínky přípravy vzorku (jemnost pomletí i umístění směsi v měřicím kalíšku) a nižší hodnota odhadu nejistoty stanovení u difuzně reflexních spekter vyplývá z podstatně jednodušší přípravy vzorků pro jejich měření než tomu je při přípravě bromidových tablet.

Tabulka V  
Odhady nejistoty stanovení při použití metody PLS

Nejistota stanovení	Bromidové tablety			Difuzní reflexe		
	vlhkost	popel	prchavá hořlavina	vlhkost	popel	prchavá hořlavina
Normální, %	7,7	5,7	4,7	4,1	2,7	3,6
Robustní, %	9,0	9,3	6,8	6,3	3,9	5,1

Vzhledem k tomu, že u všech naměřených souborů dat byla potvrzena normalita, je možno použít normální odhad nejistoty stanovení. Takto odhadnutá nejistota stanovení je samozřejmě menší než nejistota odhadnutá z parametrů robustních. Rozdíly nicméně nejsou nijak velké.

Odhady nejistoty stanovení při aplikaci metody PLS na infračervená spektra uhlí jsou sice větší než nejistoty stanovení běžně dosahované u klasických gravimetrických metod (0,5–2 %). Je však nutno brát v potaz značnou časovou úsporu, kterou použití metody PLS přináší.

## Závěr

Na reálných vzorcích černého uhlí z ostravsko-karvinského regionu byla ověřena možnost využití infračervené spektroskopie při stanovení vlhkosti, popela a prchavé hořlaviny. Nejprve byla u vzorků uhlí stanovena vlhkost, popel a prchavá hořlavina klasickými (normalizovanými) postupy. Infračervená spektra vzorků uhlí byla naměřena dvěma technikami: technikou bromidových tablet a technikou difuzní reflexe. Vyhodnocení infračervených spekter bylo provedeno multikomponentní statistickou metodou „částečně nejmenších čtverců“ (PLS). Výsledky získané použitím metody PLS na infračervená spektra validačních vzorků byly porovnány třemi různými statistickými postupy s výsledky získanými klasickými metodami. Účelem tohoto testování bylo zjistit, zda porovnávané metody poskytují shodné výsledky. Testováním byla zjištěna statistická shodnost porovnávaných metod. Z opakovaného měření vybraného validačního standardu byly vypočteny odhady nejistoty stanovení pro stanovení vlhkosti, popela a prchavé hořlaviny v černém uhlí metodou PLS aplikovanou na infračervená spektra uhlí.

Ukázalo se, že je možno použít infračervenou spektroskopii ve spojitosti s metodou PLS pro stanovení analytické vody, popela a prchavé hořlaviny v černém uhlí. Nejistoty stanovení jsou sice o něco vyšší než u klasických metod. Nicméně obrovskou výhodou metody PLS a infračervené spektroskopie je značné zkrácení doby potřebné pro vyšetření uvedených parametrů v uhlí. Zatímco při použití klasických metod trvá analýza těchto parametrů cca 4–5 h, při použití infračervené spektroskopie je výsledek možno získat během 5–10 min. Nevýhodou zůstává nutnost provedení důkladné kalibrace a validace, kdy je zapotřebí shromáždit značné množství vzorků (použitých jako kalibrační a validační standardy). Po provedení kalib-

rační a validační fáze je však metoda schopna podávat kvalitní výsledky ve velmi krátkém čase.

Při porovnání shody výsledků klasických metod a metody PLS aplikované na infračervenou spektroskopii nebyly nalezeny statisticky významné rozdíly. Menší shody bylo dosaženo při použití difuzně reflexních spekter než při použití spekter z bromidových tablet. Na druhou stranu byla při použití difuzně reflexních spekter zjištěna větší přesnost. Další výhodou difuzní reflexe je i jednodušší a rychlejší příprava vzorku než u techniky bromidových tablet.

## LITERATURA

1. Roubíček V., Buchtele J.: *Uhlí – zdroje, procesy, užití*. Montanex, Ostrava 2002.
2. Painter P. C., Snyder R. W., Starsinic M., Coleman M. M., Kuehn D. W., Davis A.: *Appl. Spectr.* 35, 475 (1981).
3. Supaluknari S., Larkins F.P., Redlich P., Jackson W.R.: *Fuel Process. Technol.* 18, 147 (1988).
4. Haaland D. M., Thomas E. V.: *Anal. Chem.* 60, 1202 (1988).
5. Frank I. E., Kalivas J. H., Kowalski B. R.: *Anal. Chem.* 55, 1800 (1983).
6. Johansson E., Person J. A., Albano C.: *Fuel* 66, 22 (1987).
7. Alciaturi C. E., Escobar M. E., Vallejo R.: *Fuel* 75, 491 (1996).
8. Fredericks P. M., Moxon N. T.: *Fuel* 65, 1531 (1986).
9. Fuller M. P., Ritter G. L., Draper C. S.: *Appl. Spectr.* 42, 217 (1988).
10. Fuller M. P., Ritter G. L., Draper C. S.: *Appl. Spectr.* 42, 228 (1988).
11. Martens M., Martens H.: *Appl. Spectr.* 40, 303 (1986).
12. Haaland D. M., Thomas E. V.: *Anal. Chem.* 60, 1202 (1988).
13. Geladi P., Kowalski B. R.: *Anal. Chim. Acta* 185, 1 (1986).
14. Frank I. E., Feikema J., Constantine N., Kowalski B. R.: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 24, 20 (1984).
15. Marbach R., Heise H. M.: *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 9, 45 (1990).
16. Lorber A., Kowalski B. R.: *Appl. Spectr.* 8, 1572 (1988).
17. ČSN 44 1377: *Tuhá paliva – Stanovení obsahu vody* (březen 2004).

18. ČSN ISO 1171: *Tuhá paliva – Stanovení popela* (září 2001).
19. ČSN ISO 562: *Tuhá paliva – Stanovení prchavé hořlaviny* (únor 2001).
20. Eckschlager K., Horsák I., Kodejš Z.: *Vyhodnocování analytických výsledků a metod*. SNTL, Praha 1980.
21. Meloun M., Militký J.: *Statistická analýza experimentálních dat*. Academia, Praha 2004.

**M. Ritz and K. Slavinská** (*Department of Analytical Chemistry and Material Testing, Technical University, Ostrava*): **Application of FTIR and Multicomponent Partial Least-Squares Methods for Determination of Water, Ash and Volatile Matter in Bituminous Coal**

FTIR spectroscopy together with multicomponent partial least-squares (PLS) method was used for the determination of moisture content, ash and volatile combustible in coal. For forty-eight coal samples from five mines in the Ostrava-Karviná region, the parameters were first determined by standard procedures. IR spectra of coal samples measured in KBr tablets and by diffuse reflectance were used for construction of calibration models by the PLS method. The classical and PLS methods gave the same results. Uncertainties in the above determinations were found by repeated measurements of IR spectra using the PLS method.

## STOPOVÉ PRVKY V UHELNÝCH A NEUHELNÝCH SEDIMENTECH SEVEROČESKÉ PÁNVE A ZEMINÁCH REKULTIVOVANÝCH LOKALIT

MARCELA ŠAFÁŘOVÁ a MICHAL ŘEHOR

*Výzkumný ústav pro hnědé uhlí, a.s., Budovatelů 2830,  
434 37 Most  
safarova@vuhu.cz; rehor@vuhu.cz*

Došlo 12.1.05, přepracováno 23.5.05, přijato 30.6.05.

Klíčová slova: stopové prvky, uhlí, atomová absorpční  
spektrometrie, plamenová technika

### Úvod

Z hlediska ochrany životního prostředí jsou důležité stopové prvky, jejichž sloučeniny mohou být hodnoceny jako toxické již při velmi nízkých koncentracích. Emise těchto prvků jsou spjaty s některými průmyslovými odvětvími, zejména pak se spalováním uhlí v energetických a teplárenských zdrojích. Uhlí je tedy jedním ze zdrojů přenosu stopových prvků do životního prostředí. Protože spotřeba uhlí je velká, je třeba s ním i při relativně malém obsahu stopových prvků počítat. Zájmy ochrany životního prostředí vyžadují, aby průmyslové emise stopových prvků byly minimalizovány. Prvním krokem k řešení je získání informací o obsahu, původu a vazbách stopových prvků v uhlí.

Druhým zdrojem úniku stopových prvků jsou pak skrývkové zeminy. Obsah stopových prvků v jednotlivých typech skrývkových zemin povrchových dolů severočeské hnědouhelné pánve je dosud poměrně málo zmapován. Avšak opominutí této problematiky při plánování rekultivačních prací by mohlo způsobit škody, jejichž náprava v budoucnu by byla velmi obtížná.

### Původ stopových prvků v uhlí

Stopové prvky mohly být akumulovány v uhlí v průběhu růstu rostlin, rozkladu rostlinné matrice, mineralizace a také ve stadiu sedimentace<sup>1</sup>. Vazby těchto prvků v uhlí jsou složité. Každý prvek se pravděpodobně vyskytuje v několika různých formách podobně jako síra (síra pyritická, organická, síranová), přičemž každá forma představuje jiný typ chemické vazby. Výskyt stopových prvků v různých formách je ovlivněn několika faktory. V první řadě je to primární forma, v jaké se prvek dostával do třetího uhlího močálu (v organické hmotě,

v podobě klastických prachových částic, v roztoku apod.), ve druhé řadě pak jsou to chemické procesy, které probíhaly při přeměně organické hmoty na rašelinu a uhlí, a při kterých mohlo docházet ke změně chemických vazeb. Dalším faktorem jsou procesy probíhající v uhlí v průběhu diagenese (procesy, probíhající v sedimentu po jeho uložení a před jeho zpevněním), kdy mohlo docházet k mobilizaci prvku a jeho zpětnému vysrážení za možné dotace prvky z podzemních vod, prolínajících uhelnou slojí. Posledním faktorem jsou procesy probíhající při zvětrávání uhelné slaje, kdy může docházet ke změně chemické vazby.

### Původ stopových prvků ve skrývkových horninách

Jednoznačné určení zdrojů stopových prvků v horninách severočeské pánve představuje velmi náročný úkol. Pro vytypování potenciálně nebezpečných hornin je však třeba vzít v úvahu pravděpodobné zdroje kontaminace. Na základě studia starších prací<sup>2,3</sup> jsou uvažovány jako významné následující zdroje stopových prvků. Prvním z nich je přenos toxických látek vznikajících při spalování uhlí z atmosféry do pedosféry. V podmínkách zdejší průmyslové aglomerace jde o logický a jednoznačný zdroj. Uplatňuje se však pouze při povrchu terénu a zatím zjištěné koncentrace nejsou příliš významné. V oblasti severočeské pánve tvoří významný zdroj stopových prvků procesy vyluhování při skladování produktů spalování uhlí. Kontaminace stopovými prvky je však vázána na poměrně blízké okolí skládky, v poslední době jsou však bezpečnostní opatření při zakládání skládek na takové úrovni, že nebezpečí kontaminace okolí je velmi malé. Pravděpodobně nejvýznamnějším zdrojem stopových prvků v zeminách určených pro rekultivační účely je přítomnost uhelné hmoty a na ní vázaných minerálů (např. sulfidů železa). Tento fakt je třeba vzít v úvahu při plánování rekultivačních prací. Zvýšené obsahy stopových prvků v horninách rekultivovaných lokalit severočeské pánve mohou mít původ i v materiálech používaných pro zlepšení rekultivační využitelnosti zájmových ploch. V úvahu přicházejí zejména slínovce, spraše, bentonity, celulosové kaly a některá hnojiva. Potenciálně by mohlo jít o velmi významný zdroj stopových prvků.

Splachy z metamorfovaných hornin Krušných hor se projevují pouze místně na některých lokalitách v blízkosti svahů Krušných hor a jejich vliv na znečištění těžkými kovy není zcela jednoznačně prokázán. V určitých oblastech (např. v sedimentech Komořanského jezera) je však zvýšený obsah stopových prvků jiným způsobem velmi obtížně vysvětlitelný.

Terciární vulkanismus se v období ukládání skrývkových hornin uplatňoval jen místně a na distribuci stopových prvků má pravděpodobně jen malý vliv. Vulkanického původu je patrně tzv. „crandallitový proplástek“ (poloha v nadložním souvrství o mocnosti cca 0,3 m) zjištěný především na dole Libouš. Je tvořen minerály crandallitové řady s obsahem 2–4 % ba-

rya a stroncia (goerceixit  $\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})\text{OH}_6$  a goyazit  $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

## Experimentální část

### Získávání vzorků

Obsah stopových prvků byl stanoven u souboru cca 600 uhelných vzorků severočeské hnědouhelné pánve, jejichž odběr byl prováděn z vrtných jader (vzorek horniny ve tvaru válce získaný jádrovým vrtáním) v rámci geologického průzkumu realizovaného na jednotlivých těžebních lokalitách (Doly Bílina, Doly Nástup Tušimice, Velkolom Československé armády, Lom Vršany) v letech 1995 až 2004. Při odběru vzorků skrývkových hornin a rekultivačně využitelných zemin byly zohledněny všechny významnější lokality severočeské pánve, mezi které se řadí výsypka Radovesice jako nejrozsáhlejší výsypka v ČR rekultivovaná aplikací slínu, výsypka Střimice (aplikace bentonitu) a výsypky Růžodol, Václav, Fučík, Jirásek a Březno s přímou biologickou rekultivací. Důraz byl kladen zejména na to, aby byly prověřeny všechny horninové typy rekultivovaných lokalit a všechny využívané antropogenní profily s aplikací všech dostupných zúrodnitelných zemin. Srovnávací lokalitou je lokalita Koštice se zemědělsky využívanou půdou.

### Mineralizace vzorků

Vzorky uhlí byly mineralizovány v mikrovlnné peci Milestone 1200 MEGA roztokem koncentrovaných kyselin  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  a  $\text{HF}$  (4+1+1). Rozklad vzorku hornin a zemin byl proveden lučavkou královskou v souladu s vyhláškou MŽP ČR č. 13/1994 Sb., o ochraně zemědělského půdního fondu.

### Analytické metody

Stopové prvky byly stanoveny metodou atomové absorpční spektrometrie (AAS) na přístrojích Varian SpectrAA-300A a SpectrAA 220. Stanovení As a Se bylo provedeno hydridovou technikou, stanovení Co, Cu, Ni, Zn, Cr a V plamenovou technikou, a to jak v plameni acetylén-vzduch (Co, Cu, Zn), tak v plameni acetylén-oxid dusný (Cr, Ni, V) a Pb bylo stanoveno elektrotermickou atomizací (ETA). Stanovení Hg bylo provedeno na jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrometru AMA 254. Postup mineralizace a stanovení stopových prvků byl ověřen analýzou certifikovaných referenčních materiálů.

Obsah popela, celkové síry a forem síry (pyritová, síranová, organická) v uhlí byl stanoven v souladu s platnými technickými normami pro tuhá paliva (ČSN 44 1378 Tuhá paliva. Stanovení popela, ČSN 44 1379 Tuhá paliva. Stanovení veškeré síry metodou Eschka, ČSN ISO 157 Tuhá paliva. Stanovení forem síry).

Orientační obsahy hlavních minerálů v uhlí byly zjištěny metodou RTG difraktometrie na přístroji Siemens D5000.

## Výsledky a diskuse

### Postup zpracování výsledků

Průměrné, minimální a maximální koncentrace stopových prvků nalezené ve vzorcích hnědého uhlí jsou přehledně uvedeny v tabulce I. Průměrný obsah stopových prvků charakterizujících aktuální lokalitu severočeské pánve rekultivované s využitím všech dostupných zúrodnitelných hornin uvádí tabulka II.

Výsledky analýz byly zpracovány statisticky<sup>4</sup>. Byly hodnoceny závislosti každého stopového prvku na obsahu popela ( $A^d$ ), obsahu celkové síry, případně jednotlivých forem síry a na obsahu dalších prvků, pokud se tyto závislosti daly z chemického hlediska předpokládat na základě chemických vlastností stopového prvku (na jeho postavení v periodické tabulce prvků, na schopnosti tvorby určitých chemických sloučenin, na převládajícím typu chemické vazby atd.). K popisu vzájemných závislostí byla použita obecná rovnice přímky (jednoduchá lineární regrese). Byl zjišťován korelační koeficient  $R$  jako míra lineární závislosti mezi obsahem jednotlivých stopových prvků a obsahem popela, síry, příp. forem síry. Závislost je tím těsnější, čím více se  $R$  blíží k hodnotě 1. K prokázání korelace bylo použito jednoduchých kritérií:

- nevýznamná korelace (velmi volný vztah)  $R < 0,4$
- významná korelace (prokázáný vztah)  $0,4 < R < 0,85$
- silná korelace (velmi těsný vztah)  $0,85 < R < 1$

Dále byly zkoumány vazby vybraných stopových prvků na nejvýznamnější minerály vyskytující se v popelovinách uhelné hmoty. U 30 vzorků uhelných jílovců a uhlí byly zjištěny obsahy vybraných stopových prvků a metodou RTG difraktometrie orientační obsahy hlavních minerálů. Možné vazby některých prvků k minerální matici popela běžného složení (kaolinit, illit, křemen, siderit, pyrit, sádrovec) byly studovány na základě závislosti mezi obsahy prvků a intenzitami vybraných difrakčních linií jednotlivých minerálů. Významnější souvislost byla nale-

Tabulka I

Obsah stopových prvků v severočeském hnědém uhlí

Prvek	Obsah stopových prvků [mg kg <sup>-1</sup> ]		
	průměr	minimum	maximum
As	14,6	0,1	1290
Cu	34	5	208
Ni	41	1	280
Pb	13,6	< 0,05	74,5
Hg	0,26	0,03	1,84
Co	14,6	2	109
Zn	60	1	329
Cr	55	9	133
Se	3,07	< 0,1	9,6
V	102	15	435

Tabulka II  
Průměrný obsah vybraných stopových prvků ve skrývkových horninách

Lokalita odběru vzorků	Obsah stopových prvků [mg kg <sup>-1</sup> ]									
	Cu	Zn	Hg	Pb	As	V	Se	Cr	Co	Ni
Střimice	4,8	9,6	0,003	0,05	3,64	101	4,1	2,1	4,4	4,2
Růžodol	7,5	5,7	–	0,05	4,77	123	6,1	3,0	4,9	2,5
Václav	5,5	9,3	0,005	0,05	4,11	218	11,5	3,5	3,8	1,3
Fučík	6,7	13,7	0,009	0,07	3,92	26	17,2	4,5	3,6	0,1
Radovesice	4,9	11,0	0,005	0,10	2,75	20	11,2	1,8	2,6	5,6
Jirásek	6,0	24	0,005	0,05	7,2	46	6,5	2,5	3,7	0,1
Březno	3,2	7,7	–	0,45	3,25	7,5	7,1	3,5	1,8	3,3
Radovesice	3,9	8,2	0,005	0,09	3,14	16	13,3	3,9	2,1	2,9
Košnice	4,3	8,5	0,004	0,37	5,83	63	2,1	1,8	2,4	2,6

zena mezi jílovými minerály (především kaolinitem) a prvky Cr, Cu, V a Zn. Zajímavý je náznak vazby Cr na křemen v případném komplexu kaolinit – křemen – Cr. Výrazná souvislost byla zjištěna mezi přítomností sideritu a obsahem Mn.

#### Arzen

Arzen se jako výrazně chalkofilní prvek v přírodě vyskytuje hlavně ve formě siričných sloučenin. Je pro něj charakteristická výrazná vazba na železo, o čemž svědčí i tvorba nejrozšířenějšího minerálu arzenopyritu FeAsS. Dalšími minerály arzeny jsou auripigment As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, realgar As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> a arzenidy některých kovů (např. nikelin NiAs). V severočeské hnědouhelné pánvi byly popsány realgar a auripigment, vznikající patrně následně ze sulfidů s příměsí arzeny. Sírniky arzeny a arseničnany se celkem běžně vyskytují v krystaliniku Krušných hor<sup>5</sup>. Koncentrace arzeny nalezené ve vzorcích severočeského uhlí jsou v širokém rozmezí hodnot od desetin mg kg<sup>-1</sup> do několika set mg kg<sup>-1</sup>, průměrný obsah je 14,6 mg kg<sup>-1</sup>. Prokázané závislosti obsahu arzeny na obsahu síry dokládají, že se v převážné míře vyskytuje v uhlí jako příměs v sulfidech železa. Korelační koeficient *R* uvedené závislosti má hodnotu 0,67, resp. 0,63 pro závislost arzeny na pyritové síře. Zajímavé skutečnosti vyplynuly z hodnocení závislosti obsahu arzeny na obsahu selenu s korelačním koeficientem *R* = 0,54, které ukazují na jejich vzájemnou vazbu. Tuto skutečnost lze vysvětlit tím, že atom selenu je chemicky velmi podobný atomu síry (má podobné vazbové možnosti vzhledem k analogické elektronové konfiguraci valenční vrstvy) a podobně jako síra může vystupovat jako donor v koordinačních sloučeninách.

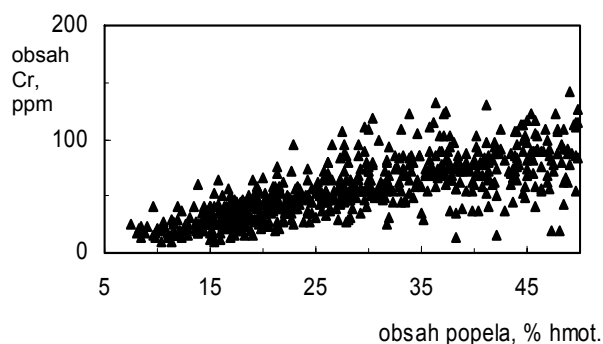
#### Chrom

Chrom se vyskytuje v zemské kůře hlavně jako minerál chromit FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. V severočeské hnědouhelné pánvi nebyly minerály chromu popsány. Jedinou výjimkou je

lokalita Ahníkov v předpolí dolu Merkur, kde byla zjištěna zrna hořečnaté varianty chromitu o velikosti cca 1 cm v druhotně prokřemenělé ultrabazické hornině<sup>6</sup>. Průměrný obsah chromu v analyzovaných vzorcích severočeského hnědého uhlí je 55 mg kg<sup>-1</sup>. Dále byly ověřovány závislosti obsahu chromu na obsahu popela a na obsahu dalších stopových prvků. Z provedených statistických výpočtů vyplývá výrazná závislost obsahu chromu na obsahu popela (viz. obr. 1) s korelačním koeficientem *R* = 0,7. Z této skutečnosti vyplývá, že chrom je přednostně vázán na anorganickou hmotu uhlí, tj. popeloviny.

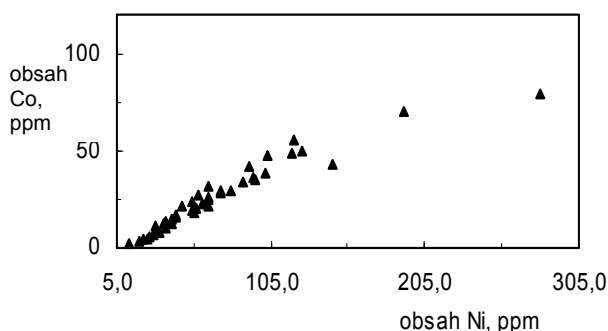
#### Kobalt

Kobalt se v přírodě vyskytuje v minerálech arzeny, síry, selenu a nejčastěji železa. Příkladem může být pentlandit (Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, kobaltin CoAsS a smaltin CoAs<sub>2</sub>. V severočeské hnědouhelné pánvi nebyly minerály kobaltu popsány. Průměrný obsah kobaltu v analyzovaných vzorcích severočeského hnědého uhlí je 14,6 mg kg<sup>-1</sup>. Z hlediska vazebných vlastností se kobalt projevuje jako typic-



Obr. 1. Závislost obsahu Cr na obsahu popela





Obr. 2. Závislost obsahu kobaltu na obsahu niklu

ký přechodný kov, jeho vazba s jinými prvky má převládající kovalentní charakter a kobalt tvoří velký počet různých komplexních sloučenin. Na základě těchto skutečností byly sledovány možné vazby kobaltu na popel, síru a další stopové prvky, hlavně chalkofilní. Byla prokázána nevýrazná závislost obsahu kobaltu na obsahu celkové síry s korelačním koeficientem  $R = 0,49$  a na obsahu síry pyritové s  $R = 0,52$ . Lze usuzovat, že kobalt v uhlí je vázán jako chalkofilní prvek na síru, a to převážně na síru pyritovou. Vzhledem k chemické podobnosti kobaltu s niklem byla sledována závislost obsahu kobaltu na obsahu niklu. Z provedených statistických výpočtů vyplývá, že existuje závislost kobaltu na niklu s korelačním koeficientem  $R = 0,64$  (viz. obr. 2).

#### Měď

Měď se v přírodě nachází ve formě minerálů, hlavně ve sloučeninách se sírou, neboť je prvkem výrazně chalkofilním. Mezi nejrozšířenější minerály patří kovelín  $\text{CuS}$ , chalkozín  $\text{Cu}_2\text{S}$ , chalkopyrit  $\text{CuFeS}_2$  a bornit  $\text{Cu}_3\text{FeS}_3$ . Vyskytuje se také v podobě oxidů a hydroxyuhlíčanů, příkladem je kuprit  $\text{Cu}_2\text{O}$ , malachit  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  a azurit  $2 \cdot \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ . Minerály mědi poměrně snadno podléhají zvětrávání a dochází tak k uvolňování iontů mědi, zejména v kyselém prostředí. V severočeské hnědouhelné pánvi nebyly minerály mědi popsány. Průměrný obsah mědi v analyzovaných vzorcích severočeského hnědého uhlí je  $34 \text{ mg kg}^{-1}$ . V rámci práce byla ověřována závislost obsahu mědi na obsahu popela a celkové síry. Bylo zjištěno, že existuje závislost obsahu mědi na popelu s korelačním koeficientem  $R = 0,67$ . I když se všeobecně předpokládá, že měď jako chalkofilní prvek se bude vázat hlavně se sírou, tato závislost nebyla prokázána.

#### Nikl

Nikl jako prvek výrazně chalkofilní se v podobě minerálů nejčastěji vyskytuje se sírou, arzenem a antimonem, např. pentlandit  $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ , gersdorfit  $\text{NiAsS}$ . Často také nahrazuje železo ve sloučeninách sedimentů a může být

také sorbován na povrchu karbonátů, fosfátů a silikátů. V severočeské hnědouhelné pánvi minerály niklu nebyly popsány. Průměrný obsah niklu v analyzovaných vzorcích severočeského hnědého uhlí je  $41 \text{ mg kg}^{-1}$ . V rámci práce byly ověřovány vazby niklu na síru a další stopové prvky, hlavně chalkofilní. Byla prokázána výrazná závislost obsahu niklu na obsahu celkové síry s korelačním koeficientem  $R = 0,77$  a na obsahu selenu s  $R = 0,83$ , z nichž lze usuzovat, že nikl v uhlí je vázán jako chalkofilní prvek na síru a příp. selen.

#### Olovo

Hlavní formou výskytu tohoto chalkofilního prvku v zemské kůře je galenit  $\text{PbS}$ . Anglezit  $\text{PbSO}_4$  a ceruzit  $\text{PbCO}_3$  jsou sekundární nerosty vznikající zvětráváním galenitu. V severočeské hnědouhelné pánvi nebyly minerály olova popsány. Zjištěný průměrný obsah olova ve vzorcích uhlí je  $13,6 \text{ mg kg}^{-1}$ . Dále byly ověřovány vazby olova na síru, popel a další stopové prvky, hlavně chalkofilní. Výpočty byla prokázána závislost obsahu olova na obsahu popela s korelačním koeficientem  $R = 0,65$ . Závislost olova na síře nebyla prokázána. Olovo v uhlí je tedy převážně vázáno na popel, tj. anorganickou matici uhlí.

#### Rtuť

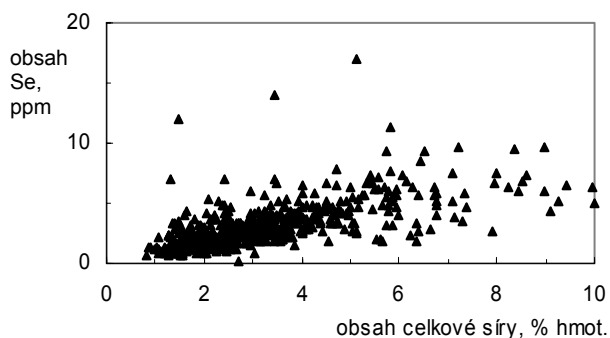
Nejčastěji se vyskytuje jako sulfid cinabarit  $\text{HgS}$ . V severočeské hnědouhelné pánvi nebyly minerály rtuti popsány. Průměrný obsah rtuti v analyzovaných vzorcích uhlí je  $0,26 \text{ mg kg}^{-1}$ . Z hodnocení výsledků obsahu rtuti v uhlí vyplývá, že rtuť je vázána převážně na síru, závislost má korelační koeficient  $R = 0,55$ .

#### Zinek

Nejčastěji se vyskytuje jako minerál sfalerit  $\text{ZnS}$ , také se může vyskytovat jako uhlíčan smithsonit  $\text{ZnCO}_3$  a oxid zinkit  $\text{ZnO}$ . V severočeské hnědouhelné pánvi nebyly minerály olova popsány. Jedinou výjimkou je zatím nález sfaleritu v ploché pelokarbonátové konkreci při bázi uhelné sloje na dole Bílina<sup>7</sup>. Minerál zde tvoří jednotlivé černé krystaly o velikosti 1 mm. Průměrný obsah zinku v analyzovaných vzorcích severočeského hnědého uhlí je  $60 \text{ mg kg}^{-1}$ . V rámci práce byly sledovány vazby zinku na síru, popel a další stopové prvky. Výpočty byla prokázána závislost obsahu zinku na obsahu popela s korelačním koeficientem  $R = 0,50$ . Závislost zinku na síře nebyla prokázána. Zinek v uhlí je tedy převážně vázán na anorganickou matici uhlí.

#### Selen

Selen je svými vlastnostmi velmi podobný síře a také jí v přírodě velmi často doprovází. Většina minerálů obsahuje selen ve formě selenidů, jako jsou např. clausenthalit  $\text{PbSe}$  a berzelianit  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . V severočeské hnědouhelné pánvi nebyly minerály selenu popsány. Průměrný obsah



Obr. 3. Závislost obsahu selenu na obsahu síry

selenu ve vzorcích severočeského uhlí je  $3,07 \text{ mg kg}^{-1}$ . Byly ověřovány možné vazby selenu na síru a další, hlavně chalkofilní stopové prvky. Byla prokázána výrazná závislost obsahu selenu na obsahu celkové síry s korelačním koeficientem  $R = 0,63$  (viz. obr. 3) a dále na obsahu kobaltu, niklu a arzenu, které byly již diskutovány.

#### Vanad

Vyskytuje se pouze rozptýlený a to v podobě asi 60 minerálů, z nichž nejdůležitějším je polysulfid patronit  $\text{VS}_4$ . Obvykle netvoří vlastní minerály, ale nahrazuje jiné atomy (hlavně železa, titanu, hliníku) v krystalových mřížkách. V severočeské hnědouhelné pánvi nebyly minerály vanadu popsány. Bylo zjištěno, že průměrný obsah vanadu ve vzorcích severočeského uhlí je  $102 \text{ mg kg}^{-1}$ . Dále bylo prokázáno, že existuje závislost vanadu na popelu s korelačním koeficientem  $R = 0,54$ . Z provedených prací vyplývá, že vanad je přednostně vázán na popeloviny uhlí.

#### Závěr

Z hodnocení výsledků provedených analýz vzorků hnědého uhlí ze severočeské pánve je zřejmé, že prvky Cu, Cr, Pb, V, Zn se přednostně vážou na anorganickou matici (popeloviny) uhlí a prvky As, Co, Ni, Hg, Se se přednostně vážou na sloučeniny síry.

Na základě výsledků analýz skrývkových hornin a rekultivačních aditiv lze konstatovat, že koncentrace rizikových stopových prvků na rekultivovaných lokalitách severočeské pánve nedosahují limitních hodnot dle vyhlá-

ky MŽP č. 13/1994 Sb. o ochraně zemědělského půdního fondu. Pozitivním zjištěním je rovněž fakt, že ve slínovcích, bentonitech a spraších využívaných pro úpravu svrchního horizontu rekultivovaných lokalit nebyly zjištěny zvýšené obsahy stopových prvků. Zjištěné koncentrace jsou zcela srovnatelné s výsledky kontrolních odběrů na zemědělsky využívaných půdách lounské oblasti.

*Autoři děkují Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy ČR za finanční podporu v rámci výzkumného záměru MSM 4456918101.*

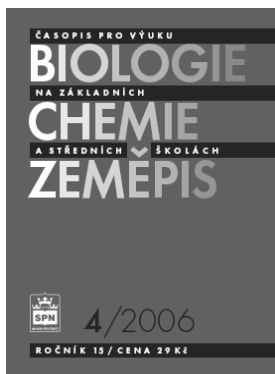
#### LITERATURA

1. Bouška V., Jakeš P., Pačes T., Pokorný J.: *Geochemie*. Academia, Praha 1980.
2. Šefrna L.: *Výzkumná zpráva Rizikové prvky v půdách severočeské hnědouhelné pánve a přilehlé části Krušných hor*. Landinfo, Praha 1994.
3. Kozák J.: *Antropozemě výsypek dolu Bílina*. Pedologická studie. Česká zemědělská univerzita, Praha 1996
4. Eckschlager K., Doerffel K.: *Optimální postup chemické analýzy*. SNTL, Praha 1985.
5. Bouška V., Dvořák Z.: *Nerosty severočeské hnědouhelné pánve*. Nakladatelství Dick, 1997.
6. Dvořák Z., Řehoř M.: Bulletin mineralogicko-petrografického oddělení Národního muzea v Praze 4-5, 183 (1997).
7. Dvořák Z.: Bulletin mineralogicko-petrografického oddělení Národního muzea v Praze 6, 70 (1998).
8. Šafářová M., Řehoř M., Lang T., Novák V.: *8<sup>th</sup> Conference on Environment and Mining Processing, 24.–26.6.2004, Ostrava*. (Fečko Peter, ed.), díl 1, str. 313. VŠB-TU, Ostrava 2004.

**M. Šafářová and M. Řehoř** (*Brown Coal Research Institute, Most*): **Trace Elements in Coal and Non-coal Sediments from the North Bohemian Brown Coal Basin and in Soils from Recultivated Localities**

Selected trace elements were determined in brown coal and spoil rocks by AAS. The analyses show the preferential modes of bonding of trace elements in coal. The trace element contents in spoil rocks do not exceed the legal limits.

## VÝUKA CHEMIE



### Časopis BIOLOGIE– CHEMIE–ZEMĚPIS

Do 15. ročníku vstoupil letos časopis BIOLOGIE–CHEMIE–ZEMĚPIS, který pro učitele na základních a středních školách vydává nyní SPN – pedagogické nakladatelství, akciová společnost.

Časopis má za sebou jen krátkou minulost ve srovná-

ní s Chemickými listy, které letos slaví sté výročí. Slovo chemie však není ve středu jeho názvu jen z hlediska abecedy.

Poté, co v roce 1990 přestal vycházet známý časopis Přírodní vědy ve škole, podílel se na vytváření našeho prvního – průzkumového – čísla a následně koncepce časopisu docent Karel Holada z Katedry chemie a didaktiky chemie Pedagogické fakulty UK v Praze (témata – Informatizovaná společnost, Informatizace pedagogiky chemie, dále seriál Fousaté pokusy aj.). Do časopisu pak zaslali příspěvky další spolupracovníci z pedagogických a přírodovědeckých fakult našich univerzit – především z Brna, Olomouce, Ostravy a Hradce Králové (chemici, biologové, geologové, ekologové, geografové), přispěvateli se také stali specialisté z různých ústavů Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, Ostravě, pracovníci některých chemicky zaměřených průmyslových závodů a samozřejmě učitelé.

Touto informací bychom nejen chtěli poděkovat všem chemikům, kteří si našli čas pro spolupráci s časopisem bez impakt factoru, ale současně vyzvat ke spolupráci ještě širší „chemickou veřejnost“. Jde nám všem nejen o podnícení a udržování zájmu dětí a mládeže o chemii jako obor, ale i o bourání falešných představ o chemizaci, vyvolávaných deformovanými informacemi a klamnou reklamou. Směr našeho úsilí vyjádřený třeba heslem – od chemofobie k chemizaci – by měl jasnými argumenty prokazovat, že chemizaci chápeme jako rozumné pronikání nejen chemických přípravků, ale i chemic-

kých metod, vědomostí a dovedností do všech oborů lidských činností i do soukromého života lidí.

Dnes, v době uvolněné kreativity učitelů a škol v souvislosti s vytvářením školních vzdělávacích programů (ŠVP), jsou zvláště přínosné názory chemiků na to, co by mělo zůstat ve vyučovacím předmětu chemie zejména na základní škole, co by se naopak mohlo vyřadit, jakou funkci by tu chemie měla mít, jak ji koncipovat. Přispěli bychom tím k větší oblíbenosti chemie, která si to vzhledem ke svému významu zaslouží.

Nesnadnost tohoto „úkolů“ (a není to úkol právě nový) je zvláště v tom, že „obsah“ chemie je nutné zkoordinovat zejména s fyzikou a ještě více s přírodopisem (biologií, ekologií) – řečeno módními termíny – dosáhnout integrace v rámci environmentálního vzdělávání.

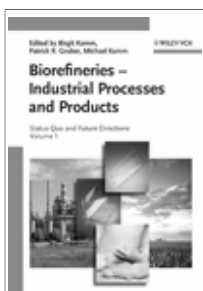
Obecně se o tom dá dobře mluvit i psát, ale konkrétně je to horší. Stačí příklad DNA – co všechno se musí žák naučit, aby dosáhl požadované kompetence? (nebo to brát jako nové „slovičko“ v cizím jazyce?)

V časopisu usilujeme o koordinaci z hlediska výkladu „mezipředmětových“ pojmů, použitých termínů (včetně pravopisu) po celou dobu jeho existence, ale rozpory více či méně přetrvávají. Odborníci si rozumějí, a tak se dítěti předkládá určitý pojem v různých předmětech v několika slovních podobách. Je to nezbytné? Konkrétním příkladem jsou třeba chemické názvy organických sloučenin podle posledního doporučení IUPAC i jejich pravopis v chemii a biologii. V tomto směru zástupci chemických a biologických společností (i jazykového ústavu) nekomunikují – zřejmě by se nedohodli, škoda času. Nežádoucí heterogenita pro žáky v této oblasti přetrvává, i když se jí snaží alespoň zmírnit někteří autoři učebnic nebo redaktoři.

Doufáme, že tato informace inspiruje k odezvě alespoň některé čtenáře Chemických listů. Články do časopisu B–CH–Z lze zaslat na adresy: SPN – pedagogické nakladatelství, a. s., Ostrovní 30 110 00 Praha 1, [spn@spn.cz](mailto:spn@spn.cz) nebo předem do redakce zavolat (č. tel.: 224 931 448). Autor článku připojí své nacionále, adresu bydliště (také e-mailovou adresu), rodné číslo a po zařazení článku č. účtu pro zaslání „symbolického“ honoráře.

*PaedDr. Miloslava Svobodová,  
redaktorka časopisu*

## RECENZE



Brigit Kamm, Patrick R. Gruber a Michael Kamm (ed.):

**Biorefineries – Industrial Processes and Products**

Status Quo and Future Directions

Vydaná Wiley-VCH, Weinheim v roce 2006.

Knih je rozdělena do 2 dílů, první díl má 475 stran, včetně předmluvy a díl druhý 533 stran.

Doporučená cena: 299.- Euro / 472.- SFR

ISBN: 3-527-31027-4

Jde o originální a značně rozsáhlé dílo, které sumari-  
zuje poznatky o zpracování celé řady biologických surovin  
(biomasy) na další cenné produkty a energii a to jak za  
použití chemických, tak biologických metod (procesů).

Základní otázkou je význam slova „biorefinery“. Jed-  
ná se o poměrně nový termín, který se začal v odborných  
kruzích používat v nedávné době pro konverzi  
(zpracování) biomasy, případně dalších biomateriálů na  
hodnotné produkty a výrobky s vysokou přidanou hodno-  
tou s využitím procesů a technologií, které jsou šetrné  
k životnímu prostředí a jsou energeticky úsporné. Jde  
o novou éru průmyslového zpracování v přírodě obnovitel-  
ných surovin, která přichází cca 150 let po té, co se začal  
rozvíjet chemický průmysl využívající uhlí, a 50 let od  
počátku průmyslového chemického zpracování ropy. Roz-  
voj moderních zpracovatelských technologií a výstavba  
nových průmyslových objektů budou v 21. století přeori-  
entovány z chemických procesů založených na zpracování  
fosilních zdrojů na komplexní využití obnovitelných suro-  
vin (biomasy), kde budou klíčovou roli hrát poznatky che-  
mických a biologických věd, zejména na molekulární  
úrovni.

Na zpracování této obsáhlé knihy se podílelo celkem  
85 autorů, kteří napsali 33 kapitol, ty jsou tématicky začle-  
něny do 7 částí (4 v 1. dílu a 3 ve 2. dílu): „1) Background  
and Outline – Principles and Fundamentals“, „2) Biorefin-  
ery Systems“, „3) Biomass Production and Primary Biore-  
fineries“, „4) Biomass Conversion: Processes and Tech-  
nologies“, „5) Biobased Product Family Trees“, „6) Bio-  
based Industrial Products, Materials and Consumer Prod-  
ucts“ a „7) Biobased Industry: Economy, Commercializa-  
tion and Sustainability“.

Přestože jde o knihu, na jejímž zpracování se podílel  
velký soubor autorů, podařilo se díky pečlivé práci editorů  
čtenářům předložit dílo, které působí ucelenou formou.  
V jednotlivých kapitolách je dodržována jednotná struktu-  
ra. Kniha je bohatě vybavena obrázky a ilustracemi. Každá  
z kapitol navíc poskytuje velké množství odkazů na re-

centní literární zdroje.

Knih je vydařeným dílem, odkrývá základní otázky  
a ukazuje cesty vedoucí k vybudování tzv. udržitelné spo-  
lečnosti, ve které jsou v přírodě obnovitelné suroviny,  
bioprodukty a bioproceny základními pilíři její ekonomiky.  
Čtenář je v knize seznámen s problematikou udržitelného  
růstu a naléhavostí jejího řešení. Autoři zde diskutují neje-  
nom o důležitosti vědeckých a technických poznatků, ale  
zabývají se i aspekty ekonomickými, ochrany životního  
prostředí, infrastrukturou a bezpečností, které jsou nezbyt-  
nými předpoklady pro transformaci stávajících výrobních  
průmysl založený na využívání „zelené“ chemie a biotech-  
nologii.

*Karel Melzoch*

E. Paleček, F. Scheller, and J. Wang (ed.)

**Electrochemistry of Nucleic Acids and Proteins:  
Towards Electrochemical Sensors for Genomics  
and Proteomics, Perspectives in Bioanalysis (Vol. 1)**

Vydal Elsevier v roce 2005, 1. vydání, stran 808,

cena 267 EUR

ISBN: 0-444-52150-X

Knih se zabývá elektroanalytickou chemií nukleo-  
vých kyselin, peptidů a proteinů. Ve dvaceti kapitolách  
jsou probrány základní poznatky oboru (elektrická a povr-  
chová aktivita DNA a proteinů) a využití elektrochemie  
pro analytické účely (senzory, biosenzory, technologie  
mikročipů, nanotechnologie). V krátkosti jsou také nasti-  
něny historické spojitosti, které vedly k rozvoji elektroche-  
mie biopolymerů. Obecně je více prostoru věnováno DNA  
než tématice peptidů a proteinů.

Úvodní kapitoly jsou zaměřeny na elektrochemii  
nukleových kyselin a jejich složek. Dále se autoři věnují  
elektrochemickým senzorům a mikročipům. Následující  
kapitoly pojednávají o fotoelektrochemické analýze, vyu-  
žití elektrochemie pro studium hybridizace DNA a aplikaci  
nano- a mikro-částic v elektroanalýze nukleových kyselin.  
Biopolymery interagují ze širokým spektrem nízkomole-  
kulárních látek, čehož lze využít ke značení DNA nebo  
proteinů redoxními indikátory a interkalátory. Takto zna-  
čené molekuly mohou být detekovány ve výrazně nižších  
koncentracích než molekuly nativní. Této problematice je  
věnována desátá kapitola knihy. V dalších kapitolách se  
může čtenář seznámit s nejnovějšími přístupy  
v elektrochemické detekci poškození DNA, senzory pro  
detekci oxidativního poškození nukleových kyselin a vyu-  
žití elektrochemie ve výzkumu mutagenese a karcinogene-  
ze.

Zbylých sedm kapitol je věnováno elektrochemii proteinů. Zde je pozornost autorů soustředěna na elektrochemické imunotesty, které slouží ke specifické detekci proteinů pomocí imobilizovaných protilátek na povrchu elektrody. Jedna z kapitol také popisuje vývoj elektrochemických senzorů pro stanovení aktivity a dalších biochemických či biofyzikálních parametrů týkajících se enzymových reakcí. V závěru knihy je věnován prostor katalytickému vylučování vodíku na rtuťových elektrodách. Tohoto jevu se dá využít pro detekci nízkých koncentrací proteinů a studiu jejich strukturních změn. Jedna ze závěrečných

kapitol je zaměřena na využití elektrochemie v biomedicině.

V knize jsou detailně popsány reakce nukleových kyselin a proteinů na kovových elektrodách a elektrodách vyrobených z uhlíku a jeho modifikací. Autoři jednotlivých kapitol jsou významnými odborníky v oboru - navýše je potěšující, že řada z nich jsou výzkumníci z Akademie věd České republiky. Meritum této nové publikace je v popisu nejnovějších aplikací bioelektrochemického výzkumu a jejich využití v genomice a proteomice.

*Jan Vacek  
Biofyzikální ústav AV ČR v Brně*



# EuCheMS

May 2006

## NEWSLETTER

Dear Readers,



Europe is composed of many countries of very diverse size, with different cultures, languages, social and political systems. Each country has its own chemical society (sometimes more than one) and additional non-profit professional organisations, with their own publications, conferences and activities. The European Association for Chemical and Molecular Sciences (EuCheMS) wants to bring European chemists together, and its registration in Belgium as an "Association internationale sans but lucratif" is aimed at providing a legal framework that can operate in a sustainable fashion to help to increase European interaction in the field of chemical and molecular sciences.

EuCheMS puts European chemistry as an entity on the map, very much as the American Chemical Society does for its continent. It aims to be a voice for chemistry in Europe, both inside and outside the European Union. In August of this year, EuCheMS will run its 1st European Chemistry Congress in Budapest, to gather chemists from across Europe and overseas in a single venue. It will be a showcase of chemistry in Europe but it will also provide a real chance for communication, interaction, innovation and starting of new projects. The Congress, taken together with many other initiatives (including the

Newsletter), is intended to create a more coherent chemical community in Europe.

In Brussels we need to speak one voice, otherwise chemistry could be bypassed. European chemists have to develop their own field and generate new knowledge in core chemistry. However, they must also pay attention to new emerging chemistry, especially at the interfaces with physics and biology; such interface areas are becoming more and more important.

EuCheMS must assess the direction chemistry will be taking during the next decades, promote the views of the chemical and molecular sciences community within key bodies of the European Parliament and Commission, and negotiate at all levels emerging legislation, regulation and initiatives that may impact the chemical science community.

European chemistry is marching forward and the launching of the Newsletter can greatly assist in this process. The Newsletter, prepared and produced by the Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh, German Chemical Society), will initially be published four times a year and will report on the activities of EuCheMS and its Divisions and Working Parties. In addition, it will inform about developments on the European level that are relevant for the chemical and molecular sciences. We are indebted to the Gesellschaft Deutscher Chemiker, Ernst Guggolz, editor-in-chief of *Nachrichten aus der Chemie*, and Alexander Lawson for the enthusiasm they have put in this initiative.

Warm thanks to all contributors, and to everyone: enjoyable reading!

**Giovanni Natile**  
President of the European Association for  
Chemical and Molecular Sciences

Welcome to the EuCheMS  
Newsletter!

At its last General Assembly in Nicosia/Cyprus the European Association for Chemical and Molecular Sciences (EuCheMS) decided to establish a EuCheMS



Newsletter. This newsletter will be the prime source of communication between the EuCheMS Divisions and Working Parties, the Executive Committee and other EuCheMS bodies on the one side and you, the members of the EuCheMS member organisations on the other side. In addition the newsletter will report on developments and initiatives at the political level, relevant to the chemical and molecular sciences. In particular it will be a source of information about chemistry related activities emerging from the European Union, such as the research framework programs, the European Research Council, the SusChem Technology Platform and themes such as the new chemistry legislature (REACH) and related topics. The newsletter will offer the individual members of the EuCheMS member societies an overview of what EuCheMS is doing for their benefit and the benefit of chemistry in Europe and will provide a genuine European perspective.

As decided in Nicosia, the newsletter will be produced and coordinated by the Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh, German Chemical Society). It will initially appear four times a year with at least four pages per issue. The overall coordination rests with Alexander Lawson who will be supported by the editorial staff of the GDCh membership magazine *Nachrichten aus der Chemie*.

If you have comments or want to get in touch with the newsletter team, please send an email to Alexander Lawson (a.lawson@euchems.de).

**Wolfram Koch**  
GDCh Executive Director



Photo: Bayer

## ERA Chemistry awards

ERA-Chemistry, a co-operative venture supported within the European Commission's Framework Programme 6, includes national science organisations from Austria, Belgium, Finland, France, Germany, Hungary, Ireland, The Netherlands, Poland, Portugal, Spain and Switzerland that seek to develop a European funding instrument for the chemical sciences. A first call for proposals resulted in nine being selected for funding by a panel of European experts. The long term ambition of the network is to establish a European Research Area for the chemical sciences.

[www.erachemistry.net](http://www.erachemistry.net)

## EuCheMS Divisions, Working Parties and Committees

Divisions and Working Parties in EuCheMS represent specific subject areas and are coordinated by the Executive Committee (24 members), which in turn represents the EuCheMS General Assembly, from 50 National Societies.

The current Divisions and Working Parties (WP) are:

- Analytical Chemistry
- Chemical Education
- Chemistry and the Environment
- Chemistry in Life Sciences
- Electrochemistry
- Food Chemistry
- Organometallic Chemistry
- WP Chemistry in Microsystems
- WP Computational Chemistry
- WP History of Chemistry
- WP Inorganic Chemistry
- WP Nuclear and Radiochemistry

Further Committees include the ProChemE Standing Committee (educational, professional and ethical issues) and the European Chemist Registration Board (maintains and awards the designation "European Chemist" as a common standard across Europe).

Details of the Divisions and Working Parties may be found at [www.euchems.org/Divisions/](http://www.euchems.org/Divisions/)

# European Technology Platform "Food for life"

European Technology Platforms, ETPs, are initiatives of the European Commission to stimulate industrial innovation. The intention is to unite stakeholders in a specific economic sector into a public-private partnership to better define the activities required. The goals are to first develop a "road map" addressing key challenges, and then to put it into practice so as to stimulate growth and thus benefit both employment and consumers in the community.

The Technology Platform "Food for life" ([www.ciaa.be](http://www.ciaa.be)) involves chemists in six areas of food science. Recently, expert groups met to define thematic research requirements, and the resultant "road map" (Stakeholder Strategic Research Agenda, SSRA) will be delivered to the European Commission to inform the agenda of Framework Programme 7 (2007–2013).

The ETP Board is chaired by Peter van Bladeren (Research Director, Nestlé) and its Secretary is Daniela Israeliwichi (Confederation of Food and Drink Organisations of Eu-



Photo: CIAA

rope, CIAA). The support and commitment of all food chain stakeholders across all of Europe is needed to maximise the impact of the ETP "Food for life". The SSRA "road map" will therefore be available for national-, regional- and web consultation until early 2007.

Further information on ETP "Food for life" is available from Willem deVos ([willem.devos@wur.nl](mailto:willem.devos@wur.nl)) or Roger Fenwick (Secretary EuCheMS Food Chemistry Division, [roger.fenwick@bbsrc.ac.uk](mailto:roger.fenwick@bbsrc.ac.uk)).

## Working Parties

The Working Party on Chemistry in Microsystems currently has eleven members representing nine countries and covers a broad range of chemical and biochemical interests. To date the main interest of the Working Party focuses on micro reactor and "lab on a chip" methodology, but the Working Party is keen to hear from people with other areas of interest in this growing subject area. In order to stimulate current interests and welcome new collaborators the Working Party is planning a special semi-



nar on the afternoon of 30th August at the 1st European Chemistry Congress entitled "The application of micro- and nanofluidics to (bio-) chemical analysis and processing".

Steve Haswell, Chairman of the Working Party on Chemistry in Microsystems  
[s.j.haswell@hull.ac.uk](mailto:s.j.haswell@hull.ac.uk)

The Working Party on Computational Chemistry (WPCC) is devoted to promoting research and education in computational chemistry. The WPCC currently has delegates from 19 member societies of EuCheMS. The main activity of WPCC is to organise conferences and workshops on computational chemistry, but the working party is also active in the development of European Masters- and Ph. D. programmes in theoretical and computational chemistry.

Tore Brinck, Chairman of the WPCC  
[tore@physchem.kth.se](mailto:tore@physchem.kth.se)

## Chemists meet in Hungary

The 1st European Chemistry Congress (Budapest, 27th to 31st August 2006) will undoubtedly be the major chemistry event of the year in Europe. Besides the six plenary lectures delivered by Nobel laureates (Paul J. Crutzen, Jean-Marie Lehn, George A. Olah, John E. Walker, Kurt Wüthrich, Ahmed H. Zewail), the meeting will run in parallel sessions covering 17 Special Topic Symposia:

- New Developments in Theoretical and Computational Chemistry
- Cutting Edge Spectroscopy
- New Concepts and Methods in Catalysis
- Frontiers in Supramolecular Chemistry
- New Frontiers in Medicinal Chemistry
- 3D Chemical Imaging in Analysis
- Materials and Nano-Materials for Devices
- Environmental Chemistry
- Chemistry, Food and Health
- Chemistry Meets Biomolecules
- Teaching Chemistry
- Green and Sustainable Chemistry and Processes



- Polymer Architecture – From Structure to Functional Control
- New Frontiers in Organic Synthesis
- Novel Multifunctional Ligands in Coordination Chemistry
- Structure and Function of Biomolecules
- Nuclear- and Radiochemistry

Prior to and after the conference a series of satellite events will be organised, a list of which is available at the conference website. The European Chemistry Congress will be held every two years. The second Congress will take place in Turin (Italy) in September 2008.

[www.euchems-budapest2006.hu](http://www.euchems-budapest2006.hu)

### EuCheMS Award

In recognition of his contributions to European cooperation Reto Battaglia will receive the EuCheMS Award for Service during the 1st European Chemistry Congress. Reto Battaglia has



made an exceptional contribution to the transformation of the former Federation of European Chemical Societies (FECS) into EuCheMS. A Past President of FECS and a member of the EuCheMS Executive Committee, Reto Battaglia has also held office as Chair of the FECS Food Chemistry Division. He is the Director of Swiss Quality Testing Services, the quality control laboratories owned by Migros. He is a member of the Board of the Swiss Chemical Society and lectures at ETH Zurich.

### EuCheMS Lecture

Dieter Seebach will deliver the 2006 EuCheMS Lecture on "Do beta-peptides have a biomedical potential?" at the 1st European Chemistry

Congress. The EuCheMS Lecture forms part of the symposium *New frontiers in medicinal chemistry*. Dieter Seebach is Emeritus Professor of Chemistry at ETH Zurich. The EuCheMS Lecture honours outstanding achievements by a European chemist. It rotates among EuCheMS member societies and is delivered at a scientific event outside the lecturer's own country.

### Young Chemist Award

On behalf of EuCheMS, several Younger Chemists representatives from different European chemical societies (Muriel Hissler/SFC, Stefan Picker/GDCh, Bruno Pignataro/SCI, Clare Viney/RSC, Tamas Kovacs/MKE) have organised a competition for the 2006 European Young Chemist Award. A number of finalists will deliver a talk at the European Young Chemists Award Competition Session during the 1st European Chemistry Congress. A panel of judges will then decide on the winners. The Italian Chemical Society has sponsored the medals. The gold medal winner will receive 1800 Euro, the two silver medal winners will each receive 800 Euro.

### African Societies

Simon Campbell, President of the RSC, delivered congratulations from the EuCheMS President Giovanni Natile to the President of the new Federation of African Societies of Chemistry (FASC), Temechegn Engida, at the inaugural event in Addis Ababa in February. In wishing FASC every success, Natile stressed the promotion of the chemical sciences by worldwide collaboration and creating educational opportunities for young people.

### The nascent ERC

The creation of a European Research Council (ERC) took a major step forward with the EU Scientific Council, but the final structure of the ERC is still unclear. The ERC should be operational in 2007. The Initiative for Science in Europe, a platform of European learned societies and scientific organisations, urges the ERC budget to be at least 1 to 2 billion Euro p.a. for the seven-year Framework Programme.

[www.initiative-science-europe.org](http://www.initiative-science-europe.org)

### A new legal status for EuCheMS

EuCheMS has signed an agreement with the European Chemical Industry Council (CEPIC) which will strengthen the existing excellent cooperation between the two European organisations. In support of the new legal status of EuCheMS, confirmed by Royal Decree in Belgium in March, EuCheMS will have its registered office in the CEPIC headquarters. "The agreement will strengthen relationships between industry and academia", said Alain Perroy, Director General of CEPIC, who signed the agreement together with Giovanni Natile, EuCheMS President. Following the Royal Decree, EuCheMS has the status of an "Association internationale sans but lucratif" (international non-profit making association).



EuCheMS has signed an cooperation agreement with CEPIC: Reto Battaglia, Evelyn McEwan, Alain Perroy, Giovanni Natile, Colin Humphris (from left).





## EuChemS Newsletter

**Newsletter coordinator:** Alexander Lawson  
Please send all correspondence and manuscripts to [a.lawson@euchems.de](mailto:a.lawson@euchems.de)

**Editors:** Ernst Guggolz, Uta Neubauer  
Frankfurt am Main

**Layout:** Jürgen Bugler, Frankfurt am Main

**Production:** Nachrichten aus der Chemie

**Publisher:** Gesellschaft Deutscher Chemiker  
on behalf of EuChemS  
Postfach 900440  
D-60444 Frankfurt am Main  
[euchems@gdch.de](mailto:euchems@gdch.de)



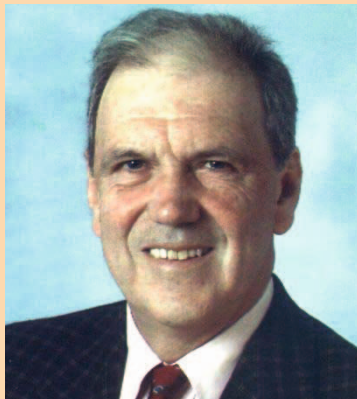
**EuChemS General Secretary:** Evelyn McEwan,  
c/o RSC, Burlington House, Piccadilly, London  
W1J 0BA, UK  
[mcewane@rsc.org](mailto:mcewane@rsc.org), [www.euchems.org](http://www.euchems.org)

EuChemS is registered as "Association internationale sans but lucratif" (AISBL, international non-profit association)  
AISBL-Registered office: Avenue E. Van Nieuwenhuysse 4, B-1160 Brussels

## Newsletter Coordinator

Alexander Lawson is an organic chemist, born and educated in Scotland, but has worked in Germany for over thirty years, principally in Information Science applied to organic chemistry. He is known as the inventor of the Lawson Number in the Beilstein Database, and was instrumental in the creation of the CrossFire system. Alexander Lawson is currently Director of R & D at Elsevier MDL (Frankfurt), is an IUPAC Fellow and a member of the GDCh.

Contact: [a.lawson@euchems.de](mailto:a.lawson@euchems.de)



Alexander Lawson

## Events

### 4 – 8 June, Lisboa/Portugal

Healthy Buildings 2006, [paginas.fe.up.pt/hb2006/html/hb2006.html](http://paginas.fe.up.pt/hb2006/html/hb2006.html)

### 11 – 16 June, Bratislava/Slovakia

Advanced Polymeric Materials,  
[www.upoldber.sav.sk/](http://www.upoldber.sav.sk/)

### 9 – 13 July, Bergen/Norway

EUCHEM Conference on Organic Free Radicals,  
[www.euchem-radicals.uib.no/](http://www.euchem-radicals.uib.no/)

### 30 July – 4 August, Karlsruhe/Germany

Humic Substances – Linking Structure to Functions,  
[www.rz.uni-karlsruhe.de/~ihss2006/](http://www.rz.uni-karlsruhe.de/~ihss2006/)

### 24 – 26 August, Szeged/Hungary

2nd International Szent-Gyorgyi Symposium,  
[www.jgytf.u-szeged.hu/~eu6sciorg](http://www.jgytf.u-szeged.hu/~eu6sciorg)

### 27 – 31 August, Budapest/Hungary

1st European Chemistry Congress,  
[www.euchems-budapest2006.hu/](http://www.euchems-budapest2006.hu/)

### 31 August – 3 September, Gödöllő/Hungary

History of the Food Chain: From Agriculture to Consumption and Waste,  
[www.chemhistory2006.mke.org.hu](http://www.chemhistory2006.mke.org.hu)

### 3 – 7 September, Tale/Slovakia

6th European Conference on Computational Chemistry,  
[www.fns.uniba.sk/~eucocc6/index.html](http://www.fns.uniba.sk/~eucocc6/index.html)

### 10 – 13 September, Ohrid/Macedonia

5th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries (ICOSEC 5) & The XIX Congress of the Chemists and Technologists of Macedonia,  
[www.hemija.net/icosecs5/registration.php](http://www.hemija.net/icosecs5/registration.php)

### 10 – 15 September, Dresden/Germany

1st International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry,  
[www.gdch.de/vas/tagungen/tg/5559.htm](http://www.gdch.de/vas/tagungen/tg/5559.htm)

### 10 – 15 September, Wroclaw/Poland

2nd Workshop Modelling & Design of Molecular Materials,  
[www.mml.ch.pwr.wroc.pl/workshop/](http://www.mml.ch.pwr.wroc.pl/workshop/)

### 13 – 15 September, Oxford/UK

10th International Symposium on Environmental Radiochemical Analysis,  
[www.rsc.org/era2006](http://www.rsc.org/era2006)

### 16 – 22 September, Hammamet/Tunisia

EUCHEM Conference on Molten Salts & Ionic Liquids, [iusti.polytech.univ-mrs.fr/EUCHEM2006/](http://iusti.polytech.univ-mrs.fr/EUCHEM2006/)

### 29 September – 1 October, Lund/Sweden

EUCHEM Conference on RNA Chemistry meets Biology, [agneta@chemsoc.se](mailto:agneta@chemsoc.se)

### 9 – 12 October, Stuttgart/Germany

Pigments in Food PF 2006,  
[pigmentsinfood2006.uni-hohenheim.de/](http://pigmentsinfood2006.uni-hohenheim.de/)

## Computational Chemistry

The Working Party on Computational Chemistry (WPCC) is sponsoring three upcoming events.

First, the V. A. Fock Meeting will be held on 3rd to 7th July near Kazan in Russia. With support from the WPCC, the Fock Meeting is now an international event and includes an educational part for younger researchers, with a few scholarships available for European students (see: [www.intas.be/](http://www.intas.be/)).

The 6th European Conference on Computational Chemistry (Euco-CC6) will take place on 3rd to 7th September in Tale, Slovakia, jointly organised with Comenius University (Bratislava), including theoretical, biological, medicinal aspects. A special section on GRID-computing is also planned.

Finally, the WPCC is sponsoring the workshop on Modelling and Design of Molecular Materials 2006 (MDMM 2006) on 10th to 15th September in Wroclaw, Poland. The workshop will be devoted to presenting contemporary

computational methods and their application in molecular modelling and the design of molecular materials.

[www.qcc.ru/~fock/](http://www.qcc.ru/~fock/)

[www.fns.uniba.sk/~eucocc6/index.html](http://www.fns.uniba.sk/~eucocc6/index.html)

[mml.ch.pwr.wroc.pl/workshop/](http://mml.ch.pwr.wroc.pl/workshop/)

## Sustainable Chemistry

The European Technology Platform for Sustainable Chemistry (SusChem) is an initiative of the European Chemical Industry Council and the European Biotechnology Industry Association. It seeks to boost chemical research, development and innovation in Europe. SusChem has identified three key technology areas: industrial biotechnology, materials technology, and the design of reactions and processes, while a fourth area deals with a horizontal approach to innovation. The 4th SusChem Stakeholder event will be held on 27th August in Budapest.

[www.suschem.org](http://www.suschem.org)



Česká společnost chemická  
Sekretariát a redakce Chemických listů  
Novotného lávka 5  
116 68 Praha 1  
tel./fax: 222 220 184, redakce tel. 222 221 778  
e-mail: chem.spol@csvts.cz  
<http://www.csch.cz>

## Proč se stát členem České společnosti chemické

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

- celosvětově uznávanou příslušnost k jedné z nejstarších profesních organizací v chemii na světě,
- možnost zapojení se do práce a komunikace v jedné z místních či odborných poboček ČSCH,
- kontakty, informace, služby, možnosti, uplatnění...
- podstatné slevy u vložného na sjezdech a konferencích, jejichž oficiálním pořadatelem je ČSCH,
- možnost dostávat 4× ročně zdarma tzv. „bulletinové číslo“ Chemických listů,
- možnost objednání předplatného Chemických listů s významnými slevami,
- možnost objednání „osobního balíku předplatného“ Chemických listů a časopisů konsorcia EUChemSoc,
- členské informace o nových knihách, produktech a službách i o připravovaných odborných akcích na celém světě, informace o dění v evropských chemických strukturách
- možnost zažádání o evropskou nostrifikaci chemického vzdělání a odborné praxe spojenou s udělením titulu Eurchem, platného v celé EU,
- přístup ke službám a slevám poskytovaným členskými organizacemi EuCheMS 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.

Asociace českých chemických společností  
a Asociácia slovenských chemických  
a farmaceutických spoločností  
*ve spolupráci se společností*

Spolek pro chemickou a hutní výrobu a.s.

a

Univerzitou J. E. Purkyně v Ústí nad Labem  
*pořádají*

## 58. Sjezd chemických společností

4.–8. září 2006, Ústí nad Labem

### Odborný program proběhne v následujících sekcích:

1. Analytická a fyzikální chemie
2. Anorganická a materiálová chemie
3. Organická a farmaceutická chemie
4. Petrochemie a polymery
5. Výuka, informatika a historie chemie
6. Chemie životního prostředí
7. Chemie potravin a biotechnologie
8. Průmyslová chemie – CHEMPROGRESS

Plenární příspěvky dosud potvrdili následující přednášející:  
C. Näther (Heyrovského-Ilkovičova-Nernstova přednáška)  
J. Moravcová (Šantavého přednáška)

Přednášky k 80. narozeninám doc. K. Bláhy:  
J. Vičar, P. Maloň, M. Flegel

VIP přednášky:  
P. Zuman, F. Tureček, V. Větvicka, V. Křen, V. M. Král,  
J. B. Šmidrkal

Hlavní přednášky v příslušných sekcích:  
M. Navrátil, D. Berek, S. Schmidt, P. Kutschy, P. Szolcsányi,  
K. Jesenak, K. Florián, P. Silny, M. Remko.

### Temíny:

Druhý oběžník na webu	18.3.2006
Registrace za standardní poplatek	15.5.2006
Zaslání abstraktu pro sborník	15.5.2006

**Kontakt pro zaregistrované účastníky:** [info@orgit.cz](mailto:info@orgit.cz)  
**Adresa pro písemný styk:** Česká společnost chemická,  
Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1  
**Další informace na adrese:** <http://www.sci.ujep.cz/sjezd>



Sjezd se koná v Ústí nad Labem, významném středisku českého chemického průmyslu v roce, kdy Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s., oslaví 150. výročí svého založení. Koná se také v roce, kdy Česká společnost chemická vydává stý ročník časopisu „Chemické listy“. A v neposlední řadě je konání sjezdu v Ústí n. L. i reflexí toho, že na Univerzitě Jana Evangelisty Purkyně byla nově zřízena Přírodovědecká fakulta, teprve druhá v Čechách, a byla tak posílena i pozice chemických oborů v regionu.

**Účastnický poplatek** se skládá z následujících položek (fakturovaných separátně):

- vlastní registrační poplatek, zahrnující veškeré organizační náklady, doprovodné akce a sborník sjezdu – 8. číslo Chemických listů,
- ubytování dle individuální objednávky. Ubytování je zajištěno na kolejích UJEP – jedná se o jednolůžkové pokoje s vlastním sociálním zařízením, cena za noc je 230 CZK,
- stravné dle individuálních objednávek, cena oběda či večeře je 75 CZK, snídaně je zahrnuta v ceně ubytování a nevyúčtovává se.

Registrační poplatek pro člena některé ze společností asociace je 2600 CZK v řádném termínu, 3200 CZK za pozdní registraci (řádným termínem se rozumí přihlášení do 15.5.2006). Registrační poplatek pro nečleny je 3100 CZK v řádném termínu a 3500 CZK po termínu. Studentům bude poskytnuta sleva cca 700 CZK z tohoto registračního poplatku (poplatek činí 1900 CZK v řádném termínu a 2500 CZK po termínu). Studentský poplatek je podmíněn členstvím v některé ze společností asociace.

OBSAH		CONTENTS	
ÚVODNÍK	417	EDITORIAL	417
REFERÁTY		REVIEW ARTICLES	
Kyselina sorbová a její deriváty jako suroviny pro přípravu listových alkoholů E. Leitmannová a L. Červený	418	Sorbic Acid and Its Derivatives as a Material for Leaf Alcohol Synthesis E. Leitmannová and L. Červený	418
Anorganické kontaminanty v půdním ekosystému J. Makovnicková, G. Barančíková, P. Dlapa a K. Dercová	424	Inorganic Contaminants in Soil Ecosystems J. Makovnicková, G. Barančíková, P. Dlapa, and K. Dercová	424
Bunková stena húb – výzva pre výskum nových antimykotík M. Mazáň, K. Mazáňová a V. Farkaš	433	Fungal Cell Wall – Challenge for the Search of New Antimicrobials M. Mazáň, K. Mazáňová, and V. Farkaš	433
Klastrová boranová analoga cyklopentadienylového aniontu a ferrocenu B. Štíbr a B. Grüner	440	Cluster Borane Analogues of Cyclopentadienyl Anion and Ferrocene B. Štíbr and B. Grüner	440
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY		LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Voltametrické stanovení alizarinové chromové černi PT s využitím kompozitních elektrod S. Šebková	449	Voltammetric Determination of Alizarine Chrome Black PT Using Composite Electrodes S. Šebková	449
Využití FTIR a multikomponentních metod při stanovení vlhkosti, popela a prchavé hořlaviny v černém uhlí M. Ritz a K. Slavinská	455	Application of FTIR and Multicomponent Partial Least-Squares Methods for Determination of Water, Ash and Volatile Matter in Bituminous Coal M. Ritz and K. Slavinská	455
Stopové prvky v uhelných a neuhelných sedimentech severočeské pánve a zeminách rekultivovaných lokalit M. Šafářová a M. Řehoř	462	Trace Elements in Coal and Non-coal Sediments from the North Bohemian Brown Coal Basin and in Soils from Recultivated Localities M. Šafářová and M. Řehoř	462
VÝUKA CHEMIE	467	EDUCATION IN CHEMISTRY	467
RECENZE	468	BOOK REVIEWS	468

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 100 (2006), čís./no. 6 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 130, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 116 • 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 • REDAKTORI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hettflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), V. Větvička (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. Štibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/ MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel/fax +420 222 220 184, e-mail: chem.spol@csvts.cz, simanek@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://chemicke-listy.vscht.cz> • TISK: České Tiskárny, s.r.o., Ráby 14, 533 52 Staré Hradiště; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2004 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 147 Kč, roční plně předplatné 2006 (12 čísel) 1512 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 756 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 80 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 60 EUR (doručování via SCHS), 225 EUR (individuální doručování) • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2006 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Dáno do tisku 26.5.2006.