



MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ
ČESKÉ REPUBLIKY

Toto číslo, věnované vztahu chemie, zemědělství a potravinářství, navazuje na čísla 7/2003, 7/2002 a 10/2001. Stejně jako uvedená předchozí čísla je vydáváno za finanční podpory Ministerstva zemědělství České republiky.

Nový úkol pro chemický průmysl – zpracování pšenice na technický ethanol

Technický ethanol vyráběný ze zemědělských produktů je někdy označován názvem „bioethanol“, podobně, jako jsou složky motorové nafty vyráběné z řepkového oleje nazývány „bionafta“. Bioethanol má být použit jako složka motorových benzínů či jako chemická surovina, má tedy nahrazovat produkty běžně vyráběné z ropy. Současná výroba bioethanolu ve světě je odhadována na 500 mil tun za rok. Hlavní surovinou je kukuřice a pšenice. Ekonomické a sociální důvody a hlediska ochrany životního prostředí vedou k zvyšování tlaku na výrobu bioethanolu. Státem, o němž je známo, že využívá ethanol jako pohonnou hmotu, je Brazílie, ale i v USA je v současné době v 67 závodech vyráběno okolo 4,5 mil tun ethanolu za rok, což odpovídá průměrné výrobní kapacitě jednoho závodu 70 000 t za rok, tj. asi 200 t za den.

Tlak na výrobu bioethanolu roste i v Evropě. Podle direktivy EU jsou členské státy vázány zvyšovat postupně podíl ethylalkoholu nebo přísad odvozených od ethylalkoholu v motorovém benzínu, a to tak, aby bylo k 1. lednu 2006 dosaženo minimální hodnoty 2 %, v roce 2010 podíl 5,75 % a roku 2020 podíl 20 %. Česká republika přistoupila k plnění závazku tak, aby v roce 2006 byl podíl 5 %, 2010 10 % a 2020 20 %. Surovinou bude přebytečná produkce pšenice, pro kterou není využití v potravinářském průmyslu a ve výrobě krmiv.

Na výběr procesu pro výrobu jsou kladeny vysoké požadavky. Výrobu není účelné řešit využitím klasických postupů výroby potravinářského ethanolu, kdy hlavním cílem je dosažení žádané kvality potravinářského ethanolu a aspekty úspor energie a recyklování vody jsou méně významné. Výroba ethanolu ve výrobní kapacitě, která je nutná pro splnění uvedených hodnot, je svým charakterem blíže výrobám základních chemických a petrochemických produktů, je proto účelné na ni nahlížet jako na velkokapacitní výrobu.

Ze skutečnosti, že jsou zpracovávána velká množství, plynou požadavky na postup výroby:

Využití všech složek suroviny. Při velké kapacitě i malý podíl odpadu představuje velká množství odpadu. Neškrobové součásti zrn (otruby, klíčky, vláknina, atd.) musí být proto zpracovány na krmivo. Protože krmivo bude produkováno velké množství, musí být krmivo dlouhodobě skladovatelné, tj. suché. Biomasa kvasinek musí být zpracována na krmné droždí. Speciální součásti pšenice je lepek, který představuje cennou surovinu pro potravinářský průmysl. Lepek z pšenice může být buď izolován, sušen a prodáván jako potravinářská surovina nebo ponechán ve směsi a veden do krmiva. V USA se jako surovina pro výrobu bioethanolu používá kukuřice nebo tvrdá pšenice s obsahem lepku okolo 3 %. Proto se lepek často neizoluje. Druhy pšenice pěstované v České republice obsahují okolo 13 % lepku a izolace lepku může být účelná, i když zvyšuje energetické nároky výroby.

Recyklování procesní vody. Specifickým problémem výroby je práce se silně zředěnými vodnými roztoky. Produktem fermentace je asi 10% roztok ethanolu, což znamená, že na 1 kg ethanolu prochází zařízením asi 10 kg vody. Významným problémem je tedy systém recyklování procesní vody, např. s využitím membránových technologií.

Recyklování tepla. Důležitým kritériem výroby je energetická účinnost. V procesu je nutné ohřívat, chladit a rektifikovat velké objemy zředěných roztoků. Podobné problémy byly již řešeny v rafinériích ropy. Řešením je instalace výměňkových sítí a propojení procesů, kde jsou horké proudy využity k ohřevu jiných proudů nebo k odpařování kapalin. Jinou možností jak zvýšit tepelnou účinnost procesu je instalace tepelných čerpadel. Při výrobě bioethanolu je účelné tyto metody využít. Metody regenerace tepla jsou snáze aplikovatelné v kontinuálním procesu. Ve vsádkovém procesu je využití tepla horkých výstupních

proudů k ohřevu proudů studených složitější, někdy neschůdné. Výroba však může mít kombinovanou strukturu, např. fermentace může být vedena vsádkovým způsobem v sérii fermentorů, které pracují ve střídavém taktu. Rektifikace může pak být řešena kontinuálně. Toto řešení má tu výhodu, že vsádková fermentace se snáze řídí než fermentace kontinuální.

Bilance oxidu uhličitého. Jedním z argumentů, jímž je zdůvodňována účelnost výroby bioethanolu, je skutečnost, že uhlík v bioethanolu pochází z atmosférického oxidu uhličitého, který byl zachycen během růstu rostliny. Z tohoto hlediska se tedy zdá, že spalováním bioethanolu není nepříznivě ovlivněna bilance oxidu uhličitého, protože oxid uhličitý odebraný z ovzduší se do něj po spálení vrací. Toto zdůvodnění není tak zcela oprávněné. Naznačuje to analýza spotřeby energie na výrobu 1 kg ethanolu zahrnující všechny fáze výroby, obdělávání půdy, pěstování pšenice, sklizeň a dopravu a pak vlastní výrobní proces. Ve všech těchto fázích se spotřebovává energie, dodávaná zpravidla spalováním fosilních paliv. Odhady spotřeb energie na výrobu 1 kg bioethanolu naznačují, že při běžně vedeném výrobním procesu výroby bioethanolu je energie vložená do výroby srovnatelná s energií získatelnou spálením bioethanolu. Což znamená, že spálením ethanolu se

sice uvolní jen oxid uhličitý oddělený z atmosféry, ale během výroby byl do atmosféry uvolněn oxid uhličitý spalováním fosilních paliv. Aplikací pokročilých metod separace, metod recyklování tepla, přečerpávání tepla je možné dosáhnout stavu, kdy je proces spojen s jistým energetickým ziskem. Energetický přínos může dosahovat až 25 % vložené energie.

Krajinotvorná a sociální funkce zemědělství. Asi každý z nás si v současné době uvědomuje, že zdrojem tvorby úhledné české krajiny byla skutečnost, že o každý kout půdy někdo pečoval, že všechny louky, včetně horských, byly pravidelně koseny, že chalupníci vyhledávali zdroje sena, vysekávali louky kolem vod, cest. Nyní zájem o seno poklesl a kolem vod, lesů v méně přístupných lokalitách vznikají plochy nesekaných a neobdělávaných ploch, na kterých časem vyroste jakási džungle. Nепrostupná, nevzhledná, která je zdrojem semen plevelů pro okolní pole. Kvalita půdy na neobdělávaných plochách se mění. Výroba bioethanolu představuje jednu z možností, jak podpořit zaměstnanost v zemědělství a jak zajistit, aby byla půda obdělávána. Tuto skutečnost je asi nezbytné si uvědomovat i při výstavbě výroben bioethanolu.

Josef Horák

BÍLKOVINY HLÍZ BRAMBORU (*SOLANUM TUBEROSUM* L.) – KLASIFIKACE, CHARAKTERISTIKA, VÝZNAM

JAN BÁRTA^a a VLADISLAV ČURN^b

^aKatedra rostlinné výroby, ^bBiotechnologické centrum, Zemědělská fakulta, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Studentská 13, 370 05 České Budějovice
barta@zf.jcu.cz

Došlo 17.9.03, přepracováno 12.2.04, přijato 24.2.04.

Klíčová slova: brambor hlíznatý, bílkoviny, patatin, inhibitory proteas

Obsah

1. Úvod
2. Klasifikace hlízových bílkovin
3. Patatinový komplex
 - 3.1. Základní charakteristika
 - 3.2. Genová exprese
 - 3.3. Fyziologické vlastnosti
 - 3.4. Izolace patatinu a potenciální uplatnění
4. Inhibitory proteas
5. Nutriční hodnota bramborových bílkovin
6. Závěr

1. Úvod

Hlízy bramboru hlíznatého (*Solanum tuberosum* L.) jsou obecně považovány za rostlinný produkt mající význam hlavně v lidské výživě a pro zpracovatelský průmysl. V obou uvedených případech je význam bramborové hlízy spojen s obsahem škrobu jako hlavní zásobní látkou v hlíze a v případě přímé lidské výživy též jako významný zdroj vitamínu C. Význam dusíkatých látek včetně bílkovin je pro jejich poměrně nízký obsah v čerstvé hmotě konzumentem – laikem často opomíjen. Obvykle je uváděna střední hodnota obsahu dusíkatých látek (nebo-li hrubých bílkovin) v čerstvé hmotě hlíz cca 2 %, tzn. kolem 10 % v sušině hlíz^{1,2}. Podíl bílkovin v obsahu dusíkatých látek však může kolísat vlivem genotypu a podmínek prostředí v poměrně značném rozpětí od 34 do 70 % (cit.^{3,4}). Při 50% zastoupení v obsahu celkových dusíkatých látek jsou nebílkovinné dusíkaté látky členěny⁵ na volné aminokyseliny (15 %), amidy asparagin a glutamin (23 %) a ostatní dusíkaté látky (12 %).

2. Klasifikace hlízových bílkovin

V minulosti byla více preferována klasifikace hlízových bílkovin podle rozpustnosti – rozdělení na albuminovou, globulinovou, prolaminovou a glutelinovou frakci. Autoři se shodovali na výrazném zastoupení obou snadno rozpustných frakcí (albuminů a globulinů). Prvotně byla za hlavní frakci hlízových bílkovin považována globulinová frakce, která byla pojmenována tuberin⁶. Později byl pohled na tuberin přehodnocen, byla provedena jeho přesnější kvantifikace a uvažovalo se, že tuberin tvoří 70 % a tzv. tuberinin (albuminová frakce) 30 % obsahu hlízových bílkovin⁷. Na přelomu 50. a 60. let byla „hlízová bílkovina“ znovu klasifikována⁸ na albuminy (50 %), globuliny (26 %) a zbytek (22 %). Data z počátku 80. let pak udávají poměr 60 % pro albuminovou a 20 % pro globulinovou frakci⁹.

S rozvojem elektroforetických a chromatografických technik koncem šedesátých let začala být preferována, a v současné době převažuje, klasifikace bílkovin podle molekulové hmotnosti. Na jejím základě lze spektrum hlízových bílkovin členit na tři hlavní skupiny^{10–12}:

- patatin neboli patatinový komplex či rodina patatinových bílkovin,
- bramborové inhibitory proteas,
- ostatní bílkoviny, hlavně bílkoviny s enzymovou účastí na syntéze škrobu.

První dvě skupiny představují přes dvě třetiny obsahu bílkovin v bramborových hlízách a díky svým vlastnostem jsou předmětem poměrně rozsáhlého výzkumu, který je shrnut v následujícím přehledu.

3. Patatinový komplex

Skupinu (rodinu) patatinových bílkovin poprvé izolovali Racusen a Foote¹³ pomocí iontovýmenné a afinitní chromatografie a zřejmě se jedná o tutéž skupinu proteinů, kterou izolovali Kosier a Desborough¹⁴ frakcionací na HPLC s původním názvem tuberin. Později uvádí Desborough¹⁵ název tuberin jako nesprávný a potvrzuje identitu těchto bílkovin s patatinovými. Patatinový komplex představuje skupinu imunologicky identických glykoproteinů s původně zjištěnou molekulovou hmotností 40 000 Da (cit.^{16,17}). Dalším studiem bylo zjištěno, že patatin je pravděpodobně *in vivo* syntetizován jako „větší“ prekurzor s molekulovou hmotností 43 kDa a následně je „upravován“ odštěpením signálního peptidu, který je tvořen 23 aminokyselinami^{18,19}. V novějších publikacích je uváděna molekulová hmotnost těchto bílkovin v rozmezí 40–43 kDa (cit.^{20–23}). Patatin je zřejmě přítomný ve všech odrůdách brambor včetně příbuzných divokých diploidů ze skupiny „Andigena“ a „Phureja“^{15,16}.

3.1. Základní charakteristika

Glykoprotein patatin tvoří 20–40 % rozpustných bílkovin bramborových hlíz^{24–28}, ale byl uveden ještě vyšší podíl – až 60 % (cit.¹⁰). V nativní formě je považován za dimer s přibližnou molekulovou hmotností 80 kDa (cit.²⁹), resp. 88 kDa (cit.³⁰). Aminokyselinová sekvence monomeru čítá 366 aminokyselin³¹. Pozitivně a negativně nabitě postranní zbytky jsou náhodně rozloženy po celé sekvenci, stejně tak jsou v makromolekule přítomné jak oblasti α -helikální, tak oblasti s β -řetězcovou strukturou³². Pots a spol.³² odhaduje, že 33 % představují α -helikální oblasti a 46 % oblasti s β -řetězcovou strukturou. Navázání sacharidové části na bílkovinnou část makromolekuly je uskutečněno prostřednictvím dvou zbytků asparaginu (v pozicích 60. a 90. aminokyseliny od *N*-konce řetězce). Podíl sacharidové části představuje asi 4 % z relativní hmotnosti makromolekuly²¹.

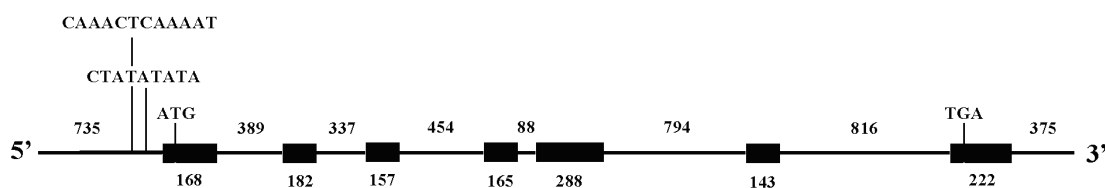
Přestože jsou jednotlivé isoformy patatinu imunologicky identické, byla mezi nimi na úrovni odrůd zjištěna rozdílná nábojová heterogenita. Při elektroforetické separaci bílkovin hlízy (SDS-PAGE) může být v „patatinové oblasti“ zjišťován rozdílný počet pruhů¹⁶. Existuje až 15 imunologicky identických glykoproteinových isoform

s podobnou hodnotou *pI* a přibližnou molekulovou hmotností monomeru 40 kDa (cit.^{30,33}). Isoformy patatinu, detailně studované u odrůdy Bintje (tabulka I), byly rozděleny do čtyř skupin A, B, C, D, přičemž isoforma A zaujímala 62 %, isoforma B 26 % a isoformy C a D zaujímaly 5 % a 7 % (cit.²²).

3.2. Genová exprese

Studiu a charakterizaci genů patatinových bílkovin bylo věnováno poměrně mnoho úsilí. Rosahl a spol.³⁴ izolovali a charakterizovali patatinový gen sekvenováním klonu cDNA a genomového fragmentu o velikosti 5,3 kb. U obou byl nalezen otevřený čtecí rámec (ORF) čítající 1158 nukleotidů. V genomové sekvenci je tento ORF přerušen šesti introny. ORF kóduje bílkovinu o velikosti 43 kDa, nicméně ta je ve finální podobě o 2,5 kDa kratší (posttranslačně upravený patatin).

Za normálních podmínek, kdy rostlina aktivně vytváří hlízy, se patatin vyskytuje ve významných množstvích jen v hlízách. V listech, stoncích a kořenech se vyskytuje pouze ve stopových množstvích (obr. 2), což je charakteristické pro zásobní bílkoviny hlíz⁴. Z hlediska genové exprese tak existují dvě třídy genů kódující patatinové bílkoviny.



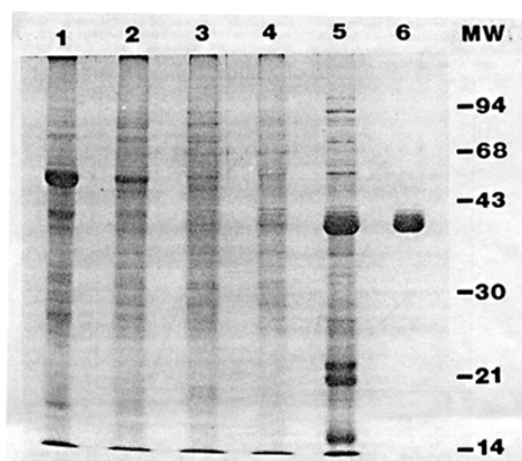
Obr. 1. Schématický diagram patatinového genu. Gen je tvořen sedmi exony (černé obdélníčky), šesti introny (spojnice mezi obdélníčky) a regulačními oblastmi, délka jednotlivých částí je uvedena v bp (převzato a upraveno z lit.³⁴)

Tabulka I

Biochemické vlastnosti rodiny patatinových bílkovin a isoform A, B a D u odrůdy Bintje²²

Analytická technika	Rodina patatinových bílkovin	Isoforma		
		A	B	D
SDS-PAGE	43 kDa	43 kDa	43 kDa	43 kDa
IEF	6 pruhů pH 4,6–5,2	2 pruhy pH 5,0; 5,2	2 pruhy pH 4,6; 4,7	1 pruh pH 4,7
PAGE (nativní elektroforéza)	2 pruhy	1 pruh (horní)	1 pruh (dolní)	1 pruh (dolní)
MALDI-TOF MS ^a	40 354 Da 41 590 Da	40 405 Da 41 631 Da	40 330 Da 41 599 Da	40 473 Da 41 703 Da
LAH-aktivita ^b	3,72 ± 0,14	3,66 ± 0,08	3,55 ± 0,12	3,80 ± 0,14

^aMALDI-TOF MS měření bylo provedeno ve třech opakováních; ^bspecifická aktivita v $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ proteinu ± standardní odchylka



Obr. 2. SDS-PAGE celkové extrahovatelné bílkoviny z různých pletiv odrůdy Superior¹⁷. Vzorky listů (1), stonků (2) a kořenů (3) pocházely z rostlin pěstovaných na poli, které vytvářely hlízy. Vzorky stolonových špiček (4) pocházely z netuberizujících rostlin. Vzorek 5 představuje spektrum zralé hlízy a vzorek 6 purifikovaný patatin (MW je marker molekulové hmotnosti)

Multigenová rodina třídy I je exprimována výhradně v hlízách (v 50–100krát vyšších hladinách), zatímco multigenová rodina třídy II je exprimována v nízkých hladinách v celé rostlině^{35,36}. Obě uvedené třídy genů se strukturálně liší přítomností (třída I) či nepřítomností (třída II) sekvenční o délce 22 bází v 5' netranskribované oblasti³⁷. Počet kopií „patatinového“ genu na haploidní genom je 10 až 18 v závislosti na odrůdě³⁸.

3.3. Fyziologické vlastnosti

Patatin je v hlízách brambor považován za hlavní zásobní bílkovinu^{13,34} a je uložen ve vakuolách parenchymu²⁵. V průběhu skladování hlíz a při jejich klíčení dochází k postupnému snižování obsahu patatinových bílkovin^{10,39}, což logicky potvrzuje funkci zásobní bílkoviny. Úloha zásobní bílkoviny není patrně jediná fyziologická role patatinu. Hned od počátečních výzkumů byla u této bílkoviny objevena aktivita nespécifické lipid acyl hydrolasy (esterázová aktivita) jak pro tvorbu voskových esterů, tak i pro deacylaci lipidů^{30,40}. Nedávno byla patatinu připsána aktivita enzymu acyl transferasa⁴¹ a také aktivita kyselého β -1,3-glukanasy⁴². Ta obecně přispívá k obraně rostlin proti houbovým patogenům hydrolyzou β -1,3-glukanů buněčných stěn hyf⁴³. Někteří autoři^{44,45} došli k závěru, že cytosolová fosfolipasa A₂ (PLA₂; EC 3.1.1.4), která katalyzuje hydrolyzu esterové vazby mastných kyselin v pozici *sn*-2 u diacylfosfolipidů, má stejné vlastnosti (molekulová hmotnost 40 kDa, pI 4,75 a vysoká homologie *N*-koncevé sekvenční polypeptidového řetězce) jako patatin a považují tak hlízový enzym s PLA aktivitou za patatin. Zajímavé je to, že fosfolipasa A₂ se účastní na signální transdukcii, vyvolávající rezistentní reakci v bramborových buňkách při inokulaci inkompatibilní rasou houbového patogena *Phytophthora infestans* nebo při kontaktu

s elicitorem komponent stěn hyf tohoto patogena⁴⁶. Předpoklad účasti patatinu na obranných reakcích ve spojitosti s produkcí fytoalexinů uvedli Andrews a spol.⁴⁷. Účast patatinu na obranných reakcích rovněž naznačuje jeho inhibiční efekt na růst larev brouků rodu *Diabrotica*, které byly jím krmené. Tento efekt byl vysvětlen cytotoxickou oxidací mastných kyselin hydrolyzovaných patatinem⁴⁸. U patatinu byla také zjištěna významná antioxidační aktivita – mezi antioxidačními látkami brambor je významem řazen na druhé místo za kyselinu askorbovou⁴⁹. Seppälä a spol.⁵⁰ prokázali alergenní schopnost patatinu (reakce s imunoglobuliny třídy IgE) prostřednictvím pozitivních „skin-prick“ testů u alergických dětí. Alergenicitu patatinu je snižována tepelnou úpravou brambor, nikoliv však jako následek jeho denaturace, ale spíše jako následek agregace s ostatními hlízovými proteiny.

Uvedený přehled fyziologických vlastností patatinu dokumentuje, že původní role zásobní bílkoviny hlíz není jediná a že hydrolytické enzymové aktivity se s největší pravděpodobností podílejí na obranném systému hlízy (rostliny) proti houbovým patogenům a hmyzím škůdcům.

3.4. Izolace patatinu a potenciální uplatnění

V současné době je výzkum patatinových bílkovin zaměřen zejména na studium vlastností souvisejících s jejich „šetrnou“ izolací (nepoškozující jejich biologickou hodnotu) z hlízové vody (potato fruit juice), která vzniká jako odpad při zpracování brambor na škrob. Doposud velkovýrobně užívané způsoby (na bázi tepelné a kyselý precipitace) jsou z hlediska zachování biologických vlastností bílkovin nevyhovující. Prostřednictvím nových studií bylo zjištěno, že strukturální integrita molekuly je zachována až do pH 6 a teploty do 28 °C (cit.^{21,32,51}). V prostředí pH 5 je terciární struktura patatinu nevratně poškozena precipitací, podobně teplotní rozmezí 55–75 °C způsobuje „rozbalování“ patatinu i ostatních bílkovin hlíz¹². Podle práce Pots a spol.⁵² má nativní patatin cylindrický tvar s průměrem 5 nm a délkou 9,8 nm. Perspektivní, s ohledem na zachování opětovné rozpustnosti precipitovaných hlízových bílkovin, je precipitace prostřednictvím nízkomolekulárních aditiv (různé kyseliny, soli kovů, organická rozpouštědla) a prostřednictvím efektu iontové síly. S ohledem na výtěžnost precipitace a stupeň opětovné rozpustnosti se jeví jako nejvhodnější precipitace ethanolem⁵³. Další možnost izolace patatinu z hlízové vody vznikající při zpracování brambor na škrob představuje využití separačních systémů na principu adsorpční chromatografie²⁵.

Pomineme-li poměrně neekonomické použití izolovaných patatinových bílkovin pro krmivářství, nabízí se možnost uplatnění těchto bílkovin v potravinářství, zejména při produkci instantních polévek, omáček, sušených výrobků z brambor (vylepšování výživné hodnoty, zvýraznění chuti atd.) nebo jako surovina pro tvorbu potravinářsky stabilních pěn¹⁵. Počítá se rovněž s využitím enzymových vlastností nativního patatinu v biotechnologických

výrobních procesech, např. pro syntézu speciálních monoacylglycerolů^{26,54}.

4. Inhibitory proteas

Kvantitativně neméně významnou skupinou bílkoviny bramborových hlíz jsou inhibitory proteas. Inhibitory proteas hrají obecně u rostlin významnou roli v obranných mechanismech proti atakujícímu hmyzu a mikroorganismům inhibicí jejich specifických proteas, přičemž aktivitu vlastních proteas inhibují zřídka⁵⁵. U rostlinných druhů z čeledi *Solanaceae* bylo charakterizováno několik proteasových inhibitorů. Jde o inhibitory Bowmanova-Birkova typu s molekulovou hmotností v rozmezí 6–10 kDa vykazující specifitu vůči trypsinu a chymotrypsinu⁵⁶, inhibitory cathepsinu D (cit.⁵⁷), inhibitory Kunitzova typu s molekulovou hmotností 18–24 kDa, které primárně vykazující specifitu vůči trypsinu^{56,58,59} a cystatinové inhibitory⁶⁰. Syntéza všech těchto proteasových inhibitorů v listech rostlin je indukovatelná poraněním^{58,61}, zatímco v zásobních orgánech (hlízy brambor) se akumulují jako zásobní bílkoviny^{31,60,62}.

Inhibitory proteas představují 20–30 % extrahovatelných bílkovin hlíz brambor¹⁰. Pouvreau a spol.²⁸ našli u odrůdy Elkana asi 50 % podíl inhibitorů proteas z celkových rozpustných bílkovin hlízové šťávy. Hlízové inhibitory proteas jsou děleny do tří podtříd. Podtřída I

obsahuje bílkovinu s molekulovou hmotností 8,1 kDa, podtřída II obsahuje mimo jiné bílkovinu s Mr = 12,3 kDa (cit.⁶³) a třetí podtřída obsahuje inhibitory proteas o různé molekulové hmotnosti^{64,65}. Nověji byly proteasové inhibitory hlíz klasifikovány do sedmi odlišných skupin²⁸: bramborový inhibitor I (PI-1), bramborový inhibitor II (PI-2), cystein proteasový inhibitor (PCPI), aspartát proteasový inhibitor (PAPI), proteasový inhibitor brambor typu Kunitz (PKPI), karboxypeptidasový inhibitor (PCI) a ostatní serinové inhibitory.

Jedním z nejznámějších inhibitorů proteas brambor je inhibitor typu Kunitz o Mr = 22 kDa, který se syntetizuje jako preproteín o Mr = 27 kDa. Přítomnost preproteínové formy byla nejpočetnější v poraněných listech (lokální odpověď) a dále také v neporaněných listech (systemická odpověď). S využitím protilátky proti „zralé“ formě byly v hlízové bílkovině detegovány bílkoviny v rozmezí 22–24 kDa, zatímco v listech poraněných listů byly detegovány bílkoviny s vyšší molekulovou hmotností (27–28 kDa). Z uvedeného vyplývá, že genová exprese rodiny inhibitorů brambor o Mr = 22 kDa (typ Kunitz) je pod diferencovanou posttranslační kontrolou v závislosti na místě výskytu (listy, hlízy). Toto zjištění patrně potvrzuje rozdílné funkce uvedených bílkovin v listech (indukce po poranění, součást obranného mechanismu) a hlízách (zásobní bílkovina)⁶⁶. Navíc bylo zjištěno, že kyseliny jasmonová a arachidonová aktivují akumulaci chymotrypsinových inhibitorů v hlízách jako odezvu na stres při poranění hlízy, zatímco kyselina salicylová tento aktivační proces inhibuje⁶⁷.

Tabulka II

Obsah esenciálních aminokyselin v bílkovinách bramborových hlíz (v %)

Aminokyselina	Schuphan, Weinmann (1959)*	Joseph a spol. (1963)*	Heisler a spol. (1972)*	Kapoor a spol. (1975)*	Knorr (1980)*	Van Gelder, Vonk (1980)*	Van Gelder (1981)*	průměr*	Standard - vaječná bílkovina**	AAS ^a (%)
Isoleucin	6,9	4,5	4,6	4,2	5,2	5,3	4,8	5,1	6,3	81,0
Leucin	6,7	5,8	7,9	8,0	8,5	10,3	9,8	8,1	8,8	92,0
Lysin	6,2	6,2	5,4	7,1	6,8	7,6	7,1	6,6	7,0	94,3
Methionin + cystein	2,0	3,2	– ^b	– ^b	– ^b	3,7	2,4	2,8	5,8	48,3
Fenylalanin + tyrosin	– ^b	– ^b	9,4	– ^b	10,0	12,1	11,7	10,8	10,1	106,7
Threonin	4,1	4,8	4,9	3,3	4,9	5,4	5,5	4,7	5,1	92,2
Tryptofan	1,6	1,1	n.d. ^c	1,3	n.d. ^c	n.d. ^c	1,8	1,5	1,6	93,8
Valin	5,3	5,2	4,7	4,7	6,2	6,4	6,1	5,5	6,8	80,9
Histidin	2,0	1,5	1,9	1,5	2,1	2,1	1,8	1,9	2,4	79,2

^aTabulka byla doplněna o hodnoty aminokyselinového skóre AAS (poměr obsahu esenciální aminokyseliny v hodnocené bílkovině ku obsahu esenciální bílkoviny ve referenční bílkovině, pro výpočty byly použity průměrné hodnoty a jako standard aminokyselinové spektrum celovaječné bílkoviny). Z těchto dat byl zjištěn index esenciálních aminokyselin EAAI, který dosáhl 83,7 % standardu; ^b obsah neuveden; ^c nedetegovatelné; * převzato a upraveno podle Ralet a Gueguen¹¹, ** převzato z Velišek a spol.⁵⁶

5. Nutriční hodnota bramborových bílkovin

Bílkoviny hlíz brambor patří mezi nutričně nejhodnotnější bílkoviny rostlinného původu^{5,15,68}. Nutriční hodnota bílkovin je určována zejména aminokyselinovou skladbou. Pozornost je věnována hlavně obsahu esenciálních aminokyselin v hodnocené bílkovině, jejichž případný nedostatek limituje průběh proteosyntézy u konzumenta – člověka. V tabulce II je uveden obsah esenciálních aminokyselin hlízových bílkovin z několika publikací.

Jako limitující jsou v bílkovinách hlíz uváděny sirné aminokyseliny (zejména methionin). Potenciálně je také limitující isoleucin^{11,69}. Značný význam má u bramborových bílkovin, na rostlinné bílkoviny poměrně vysoký, obsah lysinu. Pro udržování dusíkaté bilance dospělých lidí má bramborová bílkovina dokonce vyšší nutriční hodnotu než hovězí maso či maso tuňáka. Pouze vaječná bílkovina převyšuje nutriční kvalitu bramborových bílkovin⁵. Nicméně studie bílkovinné výživy malých dětí ukázala, že ve srovnání s kaseiny (hlavní bílkoviny mléka) mají bramborové bílkoviny nižší retenci dusíku⁷⁰.

6. Závěr

Bílkoviny jsou významnou složkou bramborové hlízy i přes jejich nízkou koncentraci v čerstvé hmotě. Největší podíl bílkovin hlíz představují patatin a inhibitory proteas. Obě tyto složky jsou považovány za zásobní bílkoviny hlíz, ale na rozdíl od typických zásobních bílkovin rostlin disponují významnými biologickými aktivitami, které jsou spojené s obranným systémem rostliny. Zejména patatin nabízí díky svým enzymovým (nespecifická acyl hydrolasa, fosfolipasa A₂, β-1,3-glukanasa) a fyzikálně-chemickým vlastnostem uplatnění v biotechnologiích (produkce speciálních acylglycerolů, potenciální biopesticid) a v potravinářství (produkce stabilních pěn). Hlízové bílkoviny patří z nutričního hlediska mezi nejvyšší bílkoviny rostlinného původu a mají významný podíl na výživě obyvatel států s vysokou konzumací brambor – např. průměrný roční příjem bramborových bílkovin na hlavu je v ČR přibližně dvakrát vyšší, než bílkovin pocházejících z luštěnin. V současné době je také využíván genotypový polymorfismus hlízových bílkovin pro identifikaci odrůd brambor či při ověřování jejich pravosti v rámci obchodování s bramborami.

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky a Ministerstvu zemědělství České republiky za finanční podporu na řešení dané problematiky (grant GA ČR č. 521/03/P036, grant NAZV QF4030).

LITERATURA

1. Debre F., Brindza J.: Rostl. Vyroba 42, 509 (1996).
2. Kolbe H., Stephan-Beckmann S.: Potato Res. 40, 135

- (1997).
3. Li S. H., Sayre K. D.: Am. Potato J. 52, 341 (1975).
4. Shewry P. R.: Ann. Bot. 91, 755 (2003).
5. Markakis P., v knize: *Protein Nutritional Quality of Foods and Feeds* (M. Friedman, ed.), díl 2, str. 471. Dekker, New York 1975.
6. Osborne T. B.: *The Vegetable Proteins*. Longmans Green, London 1924.
7. Groot E. H., Janssen L. W., Kentie A., Oosterhuis H. K., Trop H. J. L.: Biochem. Biophys. Acta 1, 410 (1947).
8. Lindner K., Jaschik S., Korpaczky I.: Qual. Plant Mater. Veg. 7, 289 (1960).
9. Desborough S. L., v knize: *Isozymes in Plant Genetics and Breeding* (S. D. Tanksley and T. J. Orton, eds.), díl B, str. 167. Elsevier, Amsterdam 1983.
10. Pots A. M., Gruppen H., Diepenbeek van R., Lee van der J. J., Boekel van M. A. J. S., Wijngaards G., Voragen A. G. J.: J. Sci. Food Agric. 79, 1557 (1999).
11. Ralet M.-Ch., Gueguen J.: Sci. Aliments 19, 147 (1999).
12. Koningsveld van G. A., Gruppen H., Jongh de H. H. J., Wijngaards G., Boekel van M. A. J. S., Walstra P., Voragen A. G. J.: J. Agric. Food Chem. 49, 4889 (2001).
13. Racusen D., Foote M.: J. Food Biochem. 4, 43 (1980).
14. Kosier T., Desborough S. L.: Plant Physiol. 67, 9 (1981).
15. Desborough S. L., v knize: *Potato Physiology*, kap. 10. Academic Press, New York 1985.
16. Lee L., Hannapel D., Mignery G., Shumway J., Park W., v knize: *Plant Molecular Biology* (Goldberg R. B., ed.), str. 355. UCLA Symp., Alan R. Liss, New York 1983.
17. Paiva E., Lister R. M., Park W. D.: Plant Physiol. 71, 161 (1983).
18. Mignery G. A., Pikaard C. S., Hannapel D. J., Park W. D.: Nucleic Acids Res. 12, 7987 (1984).
19. Kirschner B., Hahn H.: Planta 168, 386 (1986).
20. Rajapakse D. P., Imai T., Ishige T.: Potato Res. 34, 285 (1991).
21. Pots A. M., Jongh de H. H. J., Gruppen H., Hessing M., Voragen A. G. J.: J. Agric. Food Chem. 46, 2546 (1998).
22. Pots A. M., Gruppen H., Hessing M., Boekel van M. A. J. S., Voragen A. G. J.: J. Agric. Food Chem. 47, 4587 (1999).
23. Pinsiroadom P., Parkin K. L.: J. Agric. Food Chem. 48, 155 (2000).
24. Park W. D.: Plant Mol. Biol. Report 1, 61 (1983).
25. Straetkvern K. O., Schwarz J. G., Wiesenborn D. P., Zafirakos E., Lihme A.: Biosepar. 7, 333 (1999).
26. Macrae A. R., Visicchion J. E., Lanot A.: J. Am. Oil Chem. Soc. 75, 1489 (1998).
27. Ralet M. C., Gueguen J.: Lebensm.-Wiss. U.-Technol. 34, 266 (2001).
28. Pouvreau L., Gruppen H., Piersma S. R., Broek van den L. A. M., Koningsveld van G. A., Voragen A. G.

- J.: *J. Agric. Food Chem.* **49**, 2864 (2001).
29. Racusen D., Weller D. L.: *J. Food Biochem.* **8**, 103 (1984).
 30. Racusen D.: *Can. J. Bot.* **62**, 1640 (1984).
 31. Stiekema W. J., Heidekamp F., Dirkse W. G., Beckum van J., Haan de P., Bosch ten C., Louwerse J. D.: *Plant Mol. Biol.* **11**, 255 (1988).
 32. Pots A. M., Jongh de H. H. J., Gruppen H., Hamer R. J., Voragen A. G. J.: *Eur. J. Biochem.* **252**, 66 (1998).
 33. Höfgen R., Willmitzer L.: *Plant Sci.* **66**, 221 (1990).
 34. Rosahl S., Schmidt R., Schell J., Willmitzer L.: *Mol. Gen. Genet.* **203**, 214 (1986).
 35. Pikaard C. S., Brusca J. S., Hannapel D. J., Park W. D.: *Nucleic Acids Res.* **15**, 1979 (1987).
 36. Liu X.-Y., Rocha-Sosa M., Hummel S., Willmitzer L., Frommer W. B.: *Plant Mol. Biol.* **17**, 1139 (1991).
 37. Mignery G. A., Pikaard C. S., Park W. D.: *Gene* **62**, 27 (1988).
 38. Twell D., Ooms G.: *Mol. Gen. Genet.* **212**, 325 (1988).
 39. Kumar G. N. M., Houtz R. L., Knowles N. R.: *Plant Physiol.* **119**, 89 (1999).
 40. Racusen D.: *Can. J. Bot.* **64**, 2104 (1986).
 41. Jimenez M., Escribano J., Perez-Gilabert M., Chazarra S., Cabanes J., Garcia Carmona F.: *Lipids* **36**, 1169 (2001).
 42. Tonón C., Daleo G., Oliva C.: *Plant Physiol. Biochem.* **39**, 849 (2001).
 43. Shewry P. R., Lucas J. A., v knize: *Advances in Botanical Research* (J. Callow, ed.), sv. 26, str. 135. Academic Press, London 1997.
 44. Senda K., Yoshioka H., Doke N., Kawakita K.: *Plant Cell Physiol.* **37**, 347 (1996).
 45. Hirschberg H. J. H. B., Simons J.-W. F. A., Dekker N., Egmond M. R.: *Eur. J. Biochem.* **268**, 5037 (2001).
 46. Senda K., Doke N., Kawakita K.: *Plant Cell Physiol.* **39**, 1080 (1998).
 47. Andrews D. L., Beames B., Summers M. D., Park W. D.: *Biochem. J.* **252**, 199 (1988).
 48. Strickland J. A., Orr G. L., Walsh T. A.: *Plant Physiol.* **109**, 667 (1995).
 49. Al-Saikhan M. S., Howard L. R., Miller Jr. J. C.: *J. Food Sci.* **60**, 341 (1985).
 50. Seppälä U., Alenius H., Turjanmaa K., Reunala T., Palosuo T., Kalkkinen N.: *J. Allergy Clin. Immunol.* **103**, 165 (1999).
 51. Pots A. M., Gruppen H., Jongh de H. H. J., Boekel van M. A. J. S., Walstra P., Voragen A. G. J.: *J. Agric. Food Chem.* **47**, 4593 (1999).
 52. Pots A. M., Grotenhuis ten E., Gruppen H., Voragen A. G. J., Kruif de K. G.: *J. Agric. Food Chem.* **47**, 4600 (1999).
 53. Koningsveld van G. A., Gruppen H., Jongh de H. H. J., Boekel van M. A. J. S., Walstra P., Voragen A. G. J.: *J. Sci. Food Agric.* **82**, 134 (2001).
 54. Anderson C., Pinsirodom P., Parkin K. L.: *J. Food Biochem.* **26**, 63 (2001).
 55. Keil M., Sanchez-Serrano J., Schell J., Willmitzer L.: *Nucleic Acids Res.* **14**, 5641 (1986).
 56. Velišek J. (ed.): *Chemie potravin*, 1. díl. OSSIS, Tábor 1999.
 57. Herbers K., Prat S., Willmitzer L.: *Plant Mol. Biol.* **26**, 73 (1994).
 58. Suh S.-G., Stiekema W. J., Hannapel D. J.: *Planta* **184**, 423 (1991).
 59. Ishikawa A., Ohta S., Matsuoka K., Hattori T., Nakamura K.: *Plant Cell Physiol.* **35**, 303 (1994).
 60. Walsh T. A., Strickland J. A.: *Plant Physiol.* **103**, 1227 (1993).
 61. Hansen J. D., Hannapel J. D.: *Plant Physiol.* **100**, 164 (1992).
 62. Hannapel D. J.: *Am. Potato J.* **68**, 179 (1991).
 63. Sanchez-Serrano J., Schmidt R., Schell J., Willmitzer L.: *Mol. Gen. Genet.* **203**, 15 (1986).
 64. Brzin J., Popovic T., Drobnic-Kosorok M., Kotnik M., Turk V.: *Biol. Chem. Hoppe-Seyler* **369**, 233 (1988).
 65. Ritonja A., Krizaj I., Mesko P., Kopitar M., Lucovnik P., Strukelj B., Pungercar J., Buttle D. J., Barret A. J., Turk V.: *FEBS Lett.* **267**, 13 (1990).
 66. Suh S.-G., Moon Y.-S., Hannapel D. J.: *J. Plant Physiol.* **154**, 498 (1999).
 67. Valueva T. A., Revina T. A., Gvozdeva E. L., Gerasimova N. G., Ilinskaya L. I., Ozeretskovskaya O. L.: *Appl. Biochem. Microbiol.* **37**, 512 (2001).
 68. Nestares T., Lopez-Jurado M., Sanz A., Lopez-Frias M.: *J. Agric. Food Chem.* **41**, 1282 (1993).
 69. Rexen B.: *Potato Res.* **19**, 189 (1976).
 70. Lopez de Romana G., MacLean Jr. W. C., Placko R. P., Graham G. G.: *J. Nutr.* **111**, 1766 (1981).

J. Bárta^a and V. Čurn^b (^a*Department of Plant Production, ^bBiotechnological Centre, Faculty of Agriculture, University of South Bohemia, České Budějovice*): **Potato (*Solanum tuberosum* L.) Tuber Proteins – Classification, Characterization, Importance**

This short review is focused on potato tuber proteins - their classification, importance, and potential application in practice. A new approach to classification of tuber proteins by molecular weight is mentioned. The main and most important component of tuber proteins is patatin proteins. These are a heterogeneous group of protease inhibitors and other proteins. Patatin proteins are a family of immunologically identical glycoproteins with monomer molecular weights of ca. 40–43 kDa. Multiple enzymatic activities were found in patatin proteins, but their lipid acyl hydrolase activity is predominant. Enzymatic and other biochemical properties of patatin proteins determine their future practical application in food industry. In general, potato tuber proteins are high-quality plant proteins with an excellent nutritional and biological value.

PRINCIP KARCINOGENEZE A PŘÍRODNÍ KARCINOGENNÍ SLOUČENINY V POTRAVINÁCH

PAVEL STRATIL A VLASTIMIL KUBÁŇ

*Ústav chemie a biochemie, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno
stratil@mendelu.cz*

Došlo 5.6.02, přepracováno 29.2.04, přijato 3.3.04.

Klíčová slova: karcinogeneze, přírodní karcinogeny, potraviny

Obsah

1. Úvod
2. Význam kvality potravin a složení stravy pro prevenci nádorových onemocnění
3. Stručný princip karcinogeneze a vliv výživových a jiných faktorů
4. Vliv potravy na vznik nádorově specifických genetických poruch
5. Metabolismus karcinogenních sloučenin
6. Karcinogenní látky a jejich původ v potravě
7. Významné organické karcinogenní sloučeniny v potravinách
 - 7.1. Přírodní složky potravin s mutagenním a karcinogenním potenciálem
 - 7.2. Karcinogenní kontaminanty metabolicky a mikrobiálně vznikající v potravinách
8. Karcinogenní mykotoxiny
9. Závěr

1. Úvod

Nádorová onemocnění jsou v ekonomicky vyspělých státech druhou nejčastější příčinou úmrtí. V roce 1990 vzniklo na světě přes osm milionů nových případů těchto onemocnění (v témž roce zemřelo přes 5 milionů) a odhaduje se, že v roce 2000 to bylo o dva miliony více¹. Podle Národního onkologického registru² bylo v České republice v roce 2000 nově hlášeno přes 56 tisíc (28 tisíc u mužů a 28 tisíc u žen) nádorových onemocnění (dlouhodobější trend). Průměrně u nás tedy každý den na následky této diagnózy zemře okolo 76 pacientů, tj. ročně přes 27 tisíc

osob. Ze všech příčin úmrtí u nás zemřelo v roce 1997 na zhoubné nádory 24 % mužů a 20 % žen, tj. více než každý pátý občan. Vedle lidského utrpení to přináší obvykle i velkou ekonomickou ztrátu pro rodinu a v mnoha případech i pro stát.

V samotných Spojených státech, které mají nejvyšší incidenci nádorů, byly odhadnuty celkové náklady vynaložené v roce 1990 v souvislosti s nádorovými onemocněními na více než 100 mld dolarů a každoročně se zvyšují³. Na základě současných vědeckých poznatků by bylo možné významně počet těchto onemocnění snížit dobrou životosprávou.

Při vzniku zhoubných nádorů se uplatňují různé vnitřní a vnější faktory, z nichž vnější značně převažují. Vnější faktory se mohou u lidí spolupodílet na vzniku až 90 % nádorů⁴. Zatímco při experimentální karcinogenezi u zvířat se používají vysoké dávky karcinogenních sloučenin⁵, u lidí obvykle spolupůsobí více karcinogenních (i antikarcinogenních) faktorů v malých množstvích po dlouhou dobu (desítky let) a jejich účinek se vzájemně sčítá nebo násobí, jako např. při vlivu kouření a alkoholu.

Možnost maligní přeměny je u každé tkáně, avšak frekvence této přeměny je u jednotlivých tkání velmi rozdílná. Každá tkáň má jiné histologické složení, různou intenzitu dělení buněk a metabolismu, odlišné regulační mechanismy, některé odlišné enzymové systémy nebo isoenzymy (např. u detoxikačních enzymů), a tím i různou schopnost aktivovat nebo vylučovat karcinogenní látky. Proto některé karcinogenní sloučeniny působí jen na určité tkáni nebo orgán. Každá tkáň je také jinak poškozována nepříznivými vnějšími faktory jako jsou infekce, chronické záněty, patologické změny, špatná výživa apod. Nejvíce jsou vystaveny nepříznivým faktorům právě tkáně kryjící vnitřní povrchy orgánů a kůže, tj. epitelu, jejichž malignizací vznikají karcinomy (tvoří více než 80 % ze všech nádorů).

2. Význam kvality potravin a složení stravy pro prevenci nádorových onemocnění

Z příčin vzniku nádorových onemocnění u lidí v hospodářsky vyspělých státech bylo rozlišeno dvanáct nejvýznamnějších faktorů podílejících se na incidenci nádorových onemocnění. Jsou to (podíl na incidenci v %): strava (40–60), kouření (25–35), hormonální status (~6), infekce (1–10), pracovní prostředí (2–8), sexuální chování

Poznámka k terminologii: ve vědeckých publikacích se obecně používá termín karcinogen pro faktor vyvolávající zhoubné nádorové (onkologické, maligní) onemocnění a termín karcinogeneze pro proces vedoucí ke vzniku nádoru. V české odborné literatuře jsou termíny karcinogen a karcinogeneze vymezeny pro nádory epitelálního původu (karcinomy). Pro nádory i z jiných tkání, např. pojivových, byl zaveden širší termín kancerogen a kancerogeneze. Avšak oba typy termínů se jak ve vědeckých publikacích, tak i v učebnicích onkologie používají často jako synonyma. Proto budou v této publikaci užívány běžnější termíny karcinogen a karcinogeneze.

(1–5), alkohol (2–4), životní prostředí (1–5), ionizační záření (2–4), geografické faktory (2–4), genetické faktory (1–3), léky (<1) a jiné málo známé nebo neznámé příčiny^{4,6,7}.

Incidence nádorů většiny lokalit narůstá s věkem^{8,9}, tj. s kumulací genových poruch v průběhu života. Incidence nádorů se také mezi některými státy světa mnohonásobně liší (až 300×) v důsledku působení různých rizikových faktorů a jejich rozdílné intenzitě. Zatímco v rozvojových zemích se na vzniku nádorů nejvíce podílejí chronické infekce virové, mikrobiální a parazitární (celosvětově vyvolávají 20–25 % všech nádorů)¹⁰, v hospodářsky vyspělých státech je to hlavně strava, složená převážně z rafinovaných potravin s převahou tuku, cukru, výrobků z bílé mouky, velkého podílu živočišných potravin a malého podílu přirozených rostlinných potravin (zejména celozrnných produktů, luštěnin, zeleniny a ovoce). Navíc některé výrobní postupy a způsoby přípravy potravin vedou ke ztrátě ochranných látek nebo vzniku karcinogenních látek. Mnohé složky rostlinných potravin mohou významně snižovat karcinogenní působení rizikových faktorů, zejména zánětlivých procesů, volných kyslíkových radikálů a chemických mutagenních a karcinogenních sloučenin. Už samotné omezení energetického příjmu nebo bílkovin, nebo celkového množství stravy (o 20–40 % proti množství *ad libitum*) u zvířat významně snižuje incidenci nádorů indukovaných karcinogeny¹¹. I obezita u lidí, která obvykle vzniká v důsledku nadměrného příjmu energie potravou, nevhodné skladby stravy a nedostatku fyzické aktivity, zvyšuje celkově incidenci nádorů, a to u některých orgánů několikanásobně, např. u nádorů endometria, čípku děložního, žlučníku (u žen) a prostaty¹². Potrava má tedy svou skladbou, obsahovými látkami i celkovým množstvím rozhodující vliv na vznik nádorů u zvířat i u lidí.

3. Stručný princip karcinogeneze a vliv výživových a jiných faktorů

Podle současných poznatků je karcinogeneze postupný mnohastupňový proces, při němž dochází ke kumulaci poruch (mutací aj.) určitých genů, vedoucích k porušení normální funkce jimi kódovaných proteinů podílejících se zejména na regulaci dělení a diferenciace buňky a stabilitě genomu¹³. Pro karcinogenezi jsou významné poruchy jen poměrně malého počtu genů. Jejich počet se odhaduje na několik set, což je méně než 0,1 % z celého genomu. Nejzávažnější jsou poruchy genů pro proteiny, které se podílejí na přenosu signálů, kontrole exprese genů, kontrole správnosti replikace DNA a chromosomů, regulaci buněčného cyklu, dělení a diferenciace buněk, mezibuněčné komunikace a přirozeného zániku (apoptózy) poškozených nebo nesprávně diferencovaných buněk. Vznik určitých poruch v několika kritických genech může vést k maligní transformaci buňky. Čím více je člověk exponován karci-

nogenním činitelům (co do počtu a množství), tím dříve a více poruch DNA vzniká a tím je i větší riziko onkologického onemocnění. Je-li již porucha některého z těchto genů vrozená, může být karcinogeneze značně urychlena. Lokalizace vznikajících poruch DNA je náhodná a musí vzniknout poruchy dvou a více kritických genů v určité kombinaci. Vznik genových poruch však může být významně snižován ochrannými látkami v rostlinných potravinách.

4. Vliv potravy na vznik nádorově specifických genetických poruch

Poruchy určitých genů, jejichž produkty mají obecnější vliv na regulaci buněčného cyklu, mohou zvyšovat incidenci nádorů různých orgánů, např. porucha Rb genu (RB protein je klíčový v regulaci buněčného cyklu), p53 genu (protein P53 kontroluje správnost replikace DNA) apod. Vrozené genetické poruchy byly např. prokázány u více než 15 tumor-supresorových genů. Výskyt vrozených nádorově specifických genetických poruch byl dosud prokázán jen u nádorů malého počtu orgánů, a to zejména u některých nádorů kůže, slinivky břišní, tlustého střeva, prsu a prostaty (tab. I). Jejich podíl na incidenci nádorů uvedených orgánů nepřesahuje obvykle 10 %. Samotná vrozená porucha genu se vztahem k malignizaci buněk určité tkáně není obvykle dostatečným předpokladem pro vznik nádoru. Teprve vznik poruch dalších genů vede k malignizaci buňky. V mnoha případech je proto možné omezením kumulace dalších genových poruch (nízkým příjmem karcinogenních látek a dostatečným příjmem ochranných látek) vývoj nádoru zpomalit a oddálit do pozdějšího věku, případně i zcela zamezit. Např. u vrozených poruch genu FAP (familiární adenomatózní polypózy tlustého střeva) vznikají ve státech s vysokým podílem tuku ve stravě nádory u téměř sto procent postižených, zatímco ve státech s nízkou konzumací tuků vznikají vzácně¹⁷.

5. Metabolismus karcinogenních sloučenin

Většina exogenních chemických karcinogenních sloučenin není aktivní ve své nativní formě. Ve tkáních jsou přeměňovány oxidačními enzymy, zejména mikrosomálními cytochromy P-450, na reaktivní elektrofilní formy schopné reakce s nukleofilními skupinami nukleových kyselin (zejména genomovou DNA) a vytvářet kovalentní adukty. Jiné enzymové systémy, jako mnohé transferasy, např. glutathion-*S*-transferasy, UDP-glukuronyltransferasy a sulfotransferasy, se podílejí na odstraňování oxidovaných forem karcinogenů. Tyto enzymové systémy mohou být potencovány různými přírodními látkami. Např. β-naf-toflavon výrazně zvyšuje aktivitu enzymu monoxygenasy. Druhové, rasové, etnické a individuální rozdíly v enzymovém a isoenzymovém metabolismu jednotlivých sloučenin rozhodují o tom, zda určitá sloučenina bude pro

Tabulka I
Odhadnutý podíl vrozených genetických poruch na celkové incidenci nádorů

Lokalizace nádoru	Asociovaný genetický faktor	Procenta případů
Kůže	rodinná historie melanomu ¹⁴	10
	rodinná historie nemelanomového nádoru kůže (velmi malý vliv),	?
Jícen	Tylosis ¹⁵ (velmi malý vliv)	?
Slinivka břišní ¹⁶	–	5
Tlusté střevo, konečník	FAP ^a , porucha u 1/10 000 obyvatel ¹⁷	0–50
	HNPCC ^b , cit. ¹⁸	<5 ^c
Ledviny	rodinná historie nádorů ledvin ¹⁹ (velmi malý vliv)	?
	Wilsonův nádor u dětí 10/100 000 dětí ²⁰	<5
Prs	rodinný výskyt BRCA ^d 1 a/ nebo BRCA 2, ATM ^e , cit. ²¹	<5 ^c
Prostata ²²	–	9

^aFAP – familiární adenomatózní polypóza; ^bHNPCC – hereditární nepolypózní karcinom tlustého střeva; ^cu pravověrných židů (Aškenázy) častější, HNPCC u pravověrných židů až do 20 %; ^dBRCA – breast cancer antigen – nádorově specifický antigen u nádorů prsu, ale i vaječníků; ^eATM – ataxia telangiectasia mutace

Tabulka II
Významné isoformy cytochromu P-450 v lidských játrech, jejich variabilita, polymorfismus a funkce²³⁻²⁸

Označení	Relativní obsah [%]	Variabilita v množství	Genetický polymorfismus	Etnická variabilita	Metabolizuje sloučeniny
CYP 1A1	1	100 ×	+	+	polycyklické aromatické uhlovodíky, dioxiny, steroidy
CYP 1A2	12	40 ×	+		heterocyklické aminy, arylaminy, steroidy
CYP 2A6	4	30 ×	+	+	nitrosaminy, kumarin, steroidy
CYP 1B1	–	–			steroidy
CYP 2B2	–	–			steroidy
CYP 2B6	1	50 ×	?		nikotin
CYP 2C9/19	20	20 ×	+	+	
CYP 2D6	4	1000 ×	+	+	aminy
CYP 2E1	6	20 ×	+	+	nitrosaminy, benzen, halogenuhlovodíky, ethanol
CYP 3A4	30	60 ×	–		aflatoxin, dihydrodioly, pyrrolizidinové alkaloidy, některé arylaminy, polycyklické uhlovodíky
CYP 3A7	1	?			steroidy

určitý druh, skupinu či jednotlivce karcinogenní a jak silný bude karcinogen. U některých enzymů existuje genetická variabilita, meziorganová variabilita, polymorfismus a etnická specifita (tab. II). To má za následek např. specifické působení některých karcinogenních látek jen na určitý orgán nebo tkáň, různou odolnost jedinců nebo určitých etnických skupin ke karcinogennímu působení určitých karcinogenních sloučenin. Např. osoby s pomalou *N*-acetylací (s isoenzymem NAT 1) měly v močovém měchýři i v urotheliálních buňkách více aduktů DNA s karcinogeny než osoby rychle acetylující (s isoenzymem NAT 2). Naopak u rychle *N*-acetylujících osob bylo prokázáno zvýšené riziko rakoviny tlustého střeva²⁶. U detoxikačních enzymů byly prokázány také některé vrozené poruchy zvyšující vnímavost jedince k určitým karcinogenům^{29–32}.

V rostlinách jsou obsaženy desítky sloučenin (zejména fytoalexinů), které při podávání experimentálním zvířatům ve větších dávkách mohou být karcinogenní, avšak v nízkých dávkách často naopak snižují incidenci nádorů. V pokusech na zvířatech celkově převládá u rostlinných potravin běžně používaných ve vyspělých státech inhibice karcinogeneze³³.

6. Karcinogenní látky a jejich původ v potravě

Karcinogenní látky jsou obvykle anorganické nebo organické sloučeniny, které jsou zpravidla schopny přímo nebo po metabolické přeměně vytvářet adukty s DNA, případně jejich metabolismem vznikají volné kyslíkové radikály reagující s DNA. Vznik DNA aduktů v množství $\sim 1/10^5$ až $1/10^6$ nukleotidů účinkem určitých sloučenin (benzo[*a*]pyren, aromatické aminy) je silně mutagenní a karcinogenní. Dosud bylo identifikováno přes 3000 karcinogenních sloučenin, z nichž se většina užívá v průmyslu a dostává se tak do životního prostředí. Do lidského těla se mohou dostat potravou, pitnou vodou, dýcháním i přes kůži.

V potravinách se může objevit většinou jen malý počet karcinogenních látek, a to obvykle jako přirozené složky, kontaminanty různého původu nebo vzniknou při tepelné úpravě potravin. Karcinogenní látky přijímané potravou ve významnějším množství jsou uvedeny v tabulce III. Další kontaminanty a rezidua ze zemědělské výroby obvykle přispívají ke vzniku nádorů málo. Karcinogenní potenciál látek u zvířat se vyjadřuje hodnotou TD_{50} (množství látky přijaté zvířetem na kg tělesné hmotnosti a den indukující nádor u poloviny zvířat).

7. Významné organické karcinogenní sloučeniny v potravinách

U organických sloučenin je karcinogenní schopnost často spojena s určitou strukturou sloučeniny nebo s určitými charakteristickými skupinami. Významné organické karcinogeny převážně přísluší k následujícím skupi-

Tabulka III

Nejzávažnější skupiny karcinogenních látek u lidí a odhadnutý počet jimi indukovaných nádorů (v závorce) na milion obyvatel³⁴

Ethanol (< 4 000)	Alkylační činidla
<i>N</i> -Nitrososloučeniny (135)	Mykotoxiny (zejména aflatoxin B ₁) (5–20)
Ethyl-karbamát (100)	Steroidní hormony
Aromatické aminy (15–150)	Kovy (As, Cd, Hg, Pb, Ni, Cr, Be)
Polycyklické aromatické uhlovodíky (6–14)	Azbestová vlákna, minerální prach
Monocyklické aromatické uhlovodíky	Jiné sloučeniny (nejméně 50 dalších)
Alkyl- a arylhalogenidy	

nám sloučenin³⁵: 1) kondenzované aromatické uhlovodíky (4–6 cyklů) a jejich heterocyklické *N*-, *O*-, a *S*- analogy, 2) *N*-nitrososloučeniny (R^1R^2N-NO), 3) aromatické aminy ($-NH_2$), nitrososloučeniny ($-NO_2$) a azosloučeniny ($-N=N-$), 4) alifatické hydraziny $R^1R^2N-NH_2$, $R^1HN-NHR^2$, azosloučeniny ($R^1N=NR^2$) a azoxysloučeniny ($RN(O)=NR$), 5) některé alkylující a další sloučeniny, jako CCl_4 , $CHCl_3$, $CH_2=CHCl$, $CH_2=CCl_2$, $CH_2=CH-CHO$, $CH_3-CH=CH-CHO$, CH_3CONH_2 , CH_3CSNH_2 , $CS(NH_2)_2$.

Z nich se mohou v potravinách vyskytovat zejména kondenzované aromatické uhlovodíky, kondenzované dusíkaté heterocyklické sloučeniny a *N*-nitrososloučeniny.

7.1. Přírodní složky potravin s mutagenním a karcinogenním potenciálem

Mutagenní schopnost látek je většinou provázána i karcinogenní schopností. Mutagenní látky, které současně nepůsobí proliferaci buněk (na základě toxického nebo jiného účinku), mohou mít karcinogenní schopnost, avšak obvykle až při poměrně vysokém příjmu (při němž se již uplatňuje i cytotoxický efekt), který je z přirozených potravin u nás nepravděpodobný. Při vyšším příjmu mohou být pro karcinogenezi u lidí závažně následující sloučeniny:

- Rostlinné fenoly jako flavonoidy, třísloviny a hydroxy-9,10-antrachinony a jejich glykosidy, jsou poměrně rozšířené v mnoha rostlinách. Mnohé mají příznivý účinek (spasmolytický, protizánětlivý, antikarcinogenní, estrogenní). Obvykle jen některé jsou ve vysokých dávkách karcinogenní. Flavonoidy a třísloviny jsou běžně obsaženy v ovoci, zelenině, luštěninách, léčivých rostlinách, čaji a kávě a jsou běžně přijímány potravou. Denní příjem flavonoidů ve vyspělých státech se odhaduje na 1g/osobu. V obvykle přijímaném množství působí spíše pozitivně jako antioxidanty a antikarcinogeny. Deriváty anthrachinonů obsahuje

- řada rostlin užívaných jako léčivé byliny nebo potraviny (mořena barvířská, reveň, aloe, třezalka a pohanka). Různá antrachinonová barviva jsou užívaná v potravinářství³⁶.
- Hydraziny se vyskytují v některých jedlých houbách. Většina testovaných hydrazinů je mutagenní a karcinogenní. V plodnicích ucháče obecného (*Gyromitra esculenta*), jehož konzumace je v Evropě značně rozšířená, je obsaženo 11 hydrazinů, z nichž tři jsou známé karcinogeny. Nejvíce je obsažen *N*-formyl-*N*-methylhydrazon acetaldehydu nazývaný gyromitrin, který je obsažen i v některých dalších druzích ucháčů. Gyromitrin je poměrně nestálý a je provázen dalšími *N*-formyl-*N*-methylhydrazony odvozenými od butanalu, methylbutanalu, pentanalu, hexanalu, oktanalu a oktenalu. Obsah gyromitrinu v ucháči obecném činí 1,6–3 g.kg⁻¹ čerstvě zakonzervovaných hub³⁷. Gyromitrin je provázen *N*-formyl-*N*-methylhydrazinem (až 0,5 g.kg⁻¹) a *N*-methylhydrazinem (do 0,35 g.kg⁻¹), které vznikají jeho rozkladem³⁸. Působí hepatotoxicky a jsou karcinogenní. *N*-Formyl-*N*-methylhydrazin vyvolává v extrémně nízkém množství (20 µg/myš/den) nádory plic³⁹. TD₅₀ *N*-formyl-*N*-methylhydrazinu pro myš je 0,745 mg.kg⁻¹.den⁻¹ (cit.⁴⁰). Houba po uvaření nebo usušení je jedlá. Její častá konzumace však působí neurotoxicky a hepatotoxicky.
 - Agaritin, 1-(γ-L-glutamyl)-2-[(4-(hydroxymethyl)fenyl)hydrazin se vyskytuje jen v žampionech (*Agaricus sp.*). V komerčně nejvíce využívané houbě *Agaricus bisporus* je obsaženo 330–1730 mg.kg⁻¹ (cit.⁴¹). Má potenciálně karcinogenní účinek⁴². V žampionech byl také prokázán (4-karboxyfenyl)hydrazin (10 mg.kg⁻¹) a 1-(γ-L-glutamyl)-2-(4-karboxyfenyl)hydrazin (40 mg.kg⁻¹). Část agaritinu je v houbě metabolicky přeměněna na vysoce karcinogenní diazoniový derivát (už jedna dávka 400 ng.g⁻¹ hmotnosti indukuje nádory žaludku u 30 % myši)³⁹. Vyšší množství agaritinu je obsaženo v mladých plodnicích a v kloboučích. Potenciálně škodlivé je však jen požívání houby v syrovém stavu, protože agaritin je velmi nestálý. Skladováním při 2–12 °C po dobu 5 dnů nebo zmrazením a rozmrazením se odbourá okolo 70 % agaritinu, konzervováním se degraduje 90 % a vařením se rozkládá zcela³⁷.
 - Safrol a isosafrol mají hepatokarcinogenní účinek. Safrol (1-allyl-3,4-(methylendioxy)benzen) je obsažen v silici ze stromu *Sassafras albidum*. Sassafrasový olej obsahuje 80 % safrolu. Safrol se používal ve Sponěných státech k aromatizaci piva a alkoholických nápojů. Safrol je také složkou silice muškátového květu a ořechu (asi 1 g.kg⁻¹), černého pepře (0,1 g.kg⁻¹), anýzu, skořice a některých dalších koření. Příjem safrolu u nás je malý. Karcinogenní jsou až poměrně velké dávky. TD₅₀ pro potkana je 340 mg.kg⁻¹, pro myš 27 mg.kg⁻¹ (cit.⁴⁰). Safrol se metabolizuje na 1-hydroxyderivát, který je ještě silnější hepatokarcinogen. Také isosafrol je složkou mnoha silic, např. hřebíčkové a vavřínové³⁶. Extrakt z černého pepře v ekvivalentu 160 mg suchého pepře na kg hmotnosti a den vyvolává u myši nádory různých míst za 3 měsíce. Odhadnutý průměrný příjem u lidí po celou dobu života činí okolo 2 mg.kg⁻¹.den⁻¹ (cit.³⁹).
 - Estragol (4-allylanisol), methyleugenol a asaron (4-allyl-3-methyl-anisol) se vyskytují v některých kořenech a léčivých rostlinách. Estragol je obsažen v estragonové silici, methyleugenol je v silici hřebíčkové a banánové, asaron je v puškvorcovém kořeni (*Acorus calamus*, používaném jako léčivá bylina) a některých dalších (kopytníku evropském, *Asarum europeum* aj.)³⁶. TD₅₀ estragolu pro myš je 51,8 mg.kg⁻¹.den⁻¹ (cit.⁴⁰).
 - Pyrrolizidinové alkaloidy jsou rozsáhlou skupinou zhruba 250 alkaloidů produkovaných asi 6000 rostlinnými druhy. Vyskytují se v množství do 10 g.kg⁻¹ sušiny jako komplexní směs více než 10 různých sloučenin. Nejdůležitější rostliny patří do čeledi brtnákovitých, bobovitých, hvězdicovitých, otočnickovitých a řešetlákovitých. Patří k nim některé evropské léčivé byliny jako kostival lékařský, brtnák lékařský, pilát lékařský, hadinec obecný, užanka lékařská, podběl obecný, devěsíl lékařský a řešetlák počistivý. Mohou se také dostávat do medu, např. z hadince. Většina rostlin obsahujících pyrrolizidinové alkaloidy je toxická pro člověka i domácí zvířata. Pyrrolizidinové alkaloidy jsou hepatotoxické a hepatokarcinogenní. Za toxický účinek jsou zodpovědné v játrech z nich metabolicky vznikající pyrrolové struktury, uplatňující se jako alkylační činidla DNA (cit.^{36,43,44}).
 - Parasorbóvá kyselina, (*S*)-6-methyl-5,6-dihydro-2*H*-pyran-2-on, je ve formě glykosidu obsažena v plodech jeřabiny ptačí. Používá se na výrobu kompotů, šťáv, marmelád, likérů apod. Má karcinogenní a mutagenní účinek⁴⁵. Ohřevem z ní vzniká kyselina sorbová, která již nemá mutagenní a karcinogenní působení.
 - Cyklopropenové mastné kyseliny (malvalová, sterkulová a α-hydroxysterkulová) jsou hepatokarcinogenní⁴⁶. Jsou však termolabilní. Vyskytují se např. v bavlníkovém oleji (0,5–2,1 % malvalové a sterkulové kyseliny), v oleji z indického tragantu (*Sterculia foetida*) (11,3–30,2 % sterkulové, 5,1–5,8 % malvalové a 0,5–0,9 % dihydrosterkulové kyseliny). V oleji slezovitých rostlin *Pavonie sepium* je obsaženo 3,6 % malvalové a sterkulové kyseliny, *Pavonie aquitica* obsahuje 12,8 % α-hydroxysterkulové kyseliny. Při zkrmování semen se mohou dostávat do ryb, drůbeže, vajec a mléka.
- ### 7.2. Karcinogenní kontaminanty metabolicky a mikrobiálně vznikající v potravinách
- Hydroperoxydy, epoxidy a nenasycené aldehydy jsou mutagenní a mohou vznikat z nenasycených tuků při

- zahřívání na vyšší teplotu (nad 200 °C) nebo působením světla⁴⁷.
- Malonaldehyd (HOOC-CH₂-CHO) je jeden z produktů autoxidace mastných kyselin. Má karcinogenní účinek. Vyskytuje se v tucích i v jiných potravinách, např. zelenině, oříškách i pomerančové esenci. V syrovém mase byl zjištěn obsah 1–14 mg.kg⁻¹, v tepelně upraveném mase 0,3–40 mg.kg⁻¹ (cit.⁴⁸). TD₅₀ pro potkana je 67,7 mg.kg⁻¹.den⁻¹ a pro myš 14,1 mg.kg⁻¹.den⁻¹ (cit.⁴⁰).
 - Akrolein (akrylaldehyd) a jiné nízkomolekulární aldehydy vznikají degradací tuků při smažení potravin již při teplotách kolem 180 °C. Jsou poměrně těkavé a částečně těkají do ovzduší. Vzniká také endogenně. Je to vysoce toxická látka (LD₅₀ pro králíka 7,1 mg.kg⁻¹). Je mutagenní v testech s *S. typhimurium* a *E. coli*⁴⁹. Vytváří adukty s deoxyguanosinem v DNA a indukuje substituci bází G→T a G→A v HeLa buňkách a buňkách xeroderma pigmentosum⁵⁰.
 - Ethyl-karbamát (urethan) (H₂NCOOCH₂CH₃). Odhadnutý podíl na incidenci nádorů je 100 případů na milion obyvatel. Ethyl-karbamát je hepatotoxický a má karcinogenní, mutagenní a teratogenní účinky. TD₅₀ pro potkana je 41,3, pro myš 5,91 mg.kg⁻¹.den⁻¹ (cit.⁴⁰). Vzniká zejména v produktech, při jejichž výrobě se uplatňují fermentační procesy, a to při metabolismu pyrimidinových nukleotidů a purinových bází nebo z močoviny v ornithinovém cyklu. Nejvyšší koncentrace karbamátu se nacházejí v některých ovocných destilátech, v nichž vzniká navíc z kyanogenních glykosidů, zejména amygdalinu a prunasinu v peckách. Odhadnutý průměrný příjem ethyl-karbamátu u lidí je 1,1 μg.kg⁻¹.den⁻¹ (cit.⁵¹). Tolerovatelná dávka (TDI) je 20 ng.kg⁻¹ hmotnosti a den, což pro osobu s hmotností 70 kg činí 1,4 μg na den, tj. roční příjem do 520 μg (cit.⁵²). Tato dávka může být snadno překročena, zejména u konzumentů vyššího množství alkoholu. Za jeho genotoxické, mutagenní a karcinogenní účinky jsou zodpovědné jeho metabolické intermediáty ethyl-N-hydroxykarbamát, vinyl-karbamát a epoxid vinyl-karbamátu vznikající oxidací cytochromem P-450 (CYP2E1). Epoxid vinyl-karbamátu reaguje s DNA za vzniku etheno-DNA aduktů^{53,54}. Při fermentační výrobě sojové omáčky a chleba vzniká ethyl-karbamát v malém množství. Výskyt v potravinách (průměrný obsah v μg.kg⁻¹, cit.^{52,55}): chléb (1–12), jogurt, sýry (0–3), čaj, citrusové džusy (0,1–2), sójová omáčka (7–18), pivo (1,0), víno (10–12), destiláty – rum (13–27), whisky (32–51), ovocné brandy (21–1116). V destilátech z peckového ovoce jeho obsah vlivem světla významně roste, např. v destilátu slivovice vzrostl obsah z 1 na 7 mg.l⁻¹ a meruňkovice z 1 na 3 mg.l⁻¹ za 110 dnů.
 - Isothiokyanáty. Vznikají hydrolýzou glukosinolátů, které se nacházejí v křížokvětých rostlinách a jsou biologicky indiferentní. Alyllisothiokyanáty vznikají enzymatickou hydrolýzou sinigrinu (je obsažen ve

většině běžně konzumovaných křížokvětých zeleninách s výjimkou brokolice, čínské zelí a ředkvičky) mají mutagenní a karcinogenní účinek⁵⁶. Množství vznikajícího alyllisothiokyanátu při konzumaci křížokvěté zeleniny je malé a naopak křížokvěté zeleniny mají svým celkovým působením protinádorový účinek.

8. Karcinogenní mykotoxiny

Mykotoxiny jsou sekundární metabolity mnoha obecně se vyskytujících plísní, mající nepříznivý vliv na lidské zdraví (alergie, imunosuprese, karcinogeneze aj.). Nejvýznamnější jsou mykotoxiny plísní rodu *Aspergillus*, *Penicillium* a *Fusarium*. V rozvojových zemích v tropických oblastech jsou mykotoxiny nejzávažnější potravinové karcinogeny. Nejvíce mykotoxinů bývá obsaženo v kukuřici, která se hojně využívá jako potravina i krmivo. Ke karcinogenním nebo potenciálně karcinogenním mykotoxinům je možné řadit aflatoxiny, sterigmatocystin, ochratoxin A, cyklopiazonovou kyselinu, citrinin, penicillovou kyselinu, trichotheceny, fumonisiny, altertoxiny, fusarium C a patulin. Vyskytují se převážně v plísněmi napadených zrninách a patulin v plísní napadeném ovoci a zelenině. Zejména mykotoxiny aflatoxin, ochratoxin A, zearalenon a citrinin vytvářejí adukty s DNA. U patulinu, trichothecenů, fumonisinů a fusaria C není tvorba aduktů DNA jednoznačně prokázána⁵⁷.

Z celosvětového hlediska je nejzávažnějších pět mykotoxinů, a to aflatoxiny, ochratoxin A, některé trichotheceny, zearalenon a fumonisiny. Tyto mykotoxiny jsou produkovány pouze několika druhy plísní (*Aspergillus*, *Penicillium* a *Fusarium*) v omezeném počtu potravinových komodit. Kontaminace potravin patulinem a penicillovou kyselinou je většinou zanedbatelná.

Aflatoxiny jsou silné karcinogeny, produkované zejména plísní *Aspergillus flavus* a *A. parasiticus* na kukuřici, obilovinách, ořechách a různých olejnatých semenech. Z hlediska celosvětového je nejzávažnější kontaminace aflatoxiny (B₁, B₂, M₁, G₁), zejména aflatoxinem B₁, který je silný hepatokarcinogen. Je to produkt plísně *A. flavus*, *A. parasiticus* aj., které jsou primárně půdními mikroorganismy. Plísně produkující aflatoxin rostou na všech potravinách při zvýšené teplotě a vlhkosti. Vyvolávají u lidí nádory jater a u potkanů i nádory tlustého střeva a ledvin. U potkanů je TD₅₀ 0,932 μg.kg⁻¹.den⁻¹ (cit.⁴⁰). V testech je aflatoxin silně mutagenní a indukuje chromosomové abnormality u savců. Je genotoxický a po metabolické aktivaci vytváří adukty s DNA. Největší jeho příjem je v některých státech v tropických oblastech. Odhadnutý průměrný příjem např. v Keni, Thajsku a Svazijsku je většinou do 10 ng.kg⁻¹ tělesné hmotnosti za den (tj. přibližně 0,6 μg na osobu), v některých oblastech až do 45 ng.kg⁻¹, v Mozambiku až 220 ng.kg⁻¹. Podíl na indukcii nádorů je úměrný jeho příjmu. Příjem okolo 3 ng.kg⁻¹ v těchto státech zvyšuje incidenci hepatomů přibližně o 1 případ na 100 000 obyvatel, 5 ng.kg⁻¹ o 2 případy, 10 ng.kg⁻¹

o 4 případy, $40\text{--}45 \text{ ng.kg}^{-1}$ o 6–9 případů a 220 ng.kg^{-1} o 13 případů⁵⁸. Ve vyspělých státech je příjem aflatoxinu nízký a sporadický, a to především z kontaminovaných ořechů a zrnin (většinou do $1 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$, ojediněle do $4 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$, výjimečně až několik set $\mu\text{g.kg}^{-1}$). V některých vzorcích v méně vyspělých státech byla zjištěna množství aflatoxinu až $1\text{--}2 \text{ mg.kg}^{-1}$ (cit.⁵⁸). V tropických oblastech Afriky, Číny a v určitých oblastech Asie byl zjištěn příjem aflatoxinu přibližně $5\text{--}10 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ potravy. Hepatocelulární karcinomy jsou zde také jedny z nejčastějších nádorových onemocnění, vznikajících zejména za současného působení zde časté hepatitidy typu B, která indukuje zvýšenou proliferaci hepatocytů⁵⁹. Obchodem s potravinami a krmivy se mohou dostat aflatoxinem kontaminované produkty i do hospodářsky vyspělých států. V živočišných produktech (maso, mléko) může být obsažen aflatoxin M₁, metabolit aflatoxinu B₁ přijatého v kontaminovaném krmivu. Přechodový faktor do masa a mléka je však velmi nízký ($1000\text{--}14\,000$).

Přímý karcinogenní účinek aflatoxinu potvrzuje skutečnost, že aflatoxin B₁ působí v genu p53 mutace typu G:C→T:A transverze a G:C→A:T transice (záměna purinových a pyrimidinových bází). Nejčastěji působí mutace v kodonu 249, která je i nejčastější mutací v lidských hepatomech. Ve vyspělých státech se hepatomy tvoří převážně v ostrůvkách při cirhotické přestavbě (při alkoholismu, hepatitidě apod.) působením chronického zánětu⁶⁰.

Sterigmatocystin je příbuzný aflatoxinům a bývá považován za jejich prekurzor při biosyntéze. Je obdobně hepatokarcinogenní a má i obdobný výskyt. TD₅₀ pro potkana je $0,0825$ a pro myš $0,689 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{den}^{-1}$ (cit.⁴⁰). Je produkován hlavně plísněmi *Aspergillus versicolor*, *A. flavus* a *A. parasiticus*. Karcinogenní účinek asi spočívá v porušení kontrolního bodu v G 1 fázi buněčného cyklu zprostředkovaného regulačním proteinem P-53 (tj. poškozením genu p-53)⁶¹.

Cyklopiazonová kyselina může provázet aflatoxiny. Jejimi významnými producenty jsou plísně *Aspergillus flavus*, *Penicillium commune* a *P. griseofulvum*. Byla prokázána v kukuřici, slunečnicových semenech, arašidech, v sýrech zrajících s bílou plísní na povrchu a v různých krmivech. Je potenciálně karcinogenní a působí nekrozu jater, gastrointestinálního traktu i nekrotické změny koster-ní svaloviny⁵².

Ochratoxin A je nejtoxičtější mykotoxin ze skupiny ochratoxinů. V teplých oblastech je produkován plísní *Penicillium verrucosum*, *Aspergillus carbonarius*, *A. ochraceus* v obilovinách, v hroznech, vínech a kávových bobech. Jeho nejvýznamnějším producentem v chladnějších pásmech Evropy je *Penicillium viridicatum*. Ochratoxin se u živočichů koncentruje zejména v ledvinách a játrech. Je nefrotoxický, hepatotoxický, imunotoxický, genotoxický a karcinogenní⁵². TD₅₀ pro potkana je $0,0579$ a pro myš $3,53 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{den}^{-1}$ (cit.⁴⁰). Podílil se na vzniku tzv. balkánské endemické nefropatie, která vede k ledvinovému selhání a tvorbě nádorů ledvin. Samotný ochratoxin A působí vznik parenchymatických karcinomů

jen u myších samců. Předpokládá se, že nádory vznikají na principu indukce proliferace buněk a vzniku nekrozy papilárního epitelu asociované s produkcí volných kyslíkových radikálů⁶².

Patulin je produkován zejména plísněmi *Penicillium patulinum* a *P. expansum*. Vyskytuje se v mnoha druzích nahnilého a zaplesnivělého ovoce (jablka, hrozny, pomeranče aj.) a zelenin (zejména rajská jablka aj.). Může se proto objevovat ve výrobcích z těchto druhů ovoce a zeleniny. Je genotoxický, mutagenní, teratogenní a karcinogenní⁶³. Vyskytuje se obvykle v poměrně nízkých koncentracích (do $100 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$). Navržený limit WHO je $50 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ potravin.

Citrinin je produkován plísní *Penicillium citrinum* a *P. verrucosum*. Je hlavní kontaminant tzv. žluté rýže. V mírném klimatickém pásmu se může vyskytovat v obilovinách s ochratoxinem A. Je silně nefrotoxický, hepatotoxický, teratogenní, mutagenní a karcinogenní⁵². TD₅₀ pro potkana je $5,28 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{den}^{-1}$, u myši nebyl testován⁴⁰.

Fusarin C produkuje plíseň *Fusarium moniliformis* parazitující především na kukuřici. Byl však prokázán i v dalších obilovinách⁵². Je to silný mutagen podobně jako aflatoxin B a sterigmatocystin, a tedy i potenciální karcinogen.

Trichotheceny jsou produkovány zejména plísněmi rodu *Fusarium*, nejvíce *F. graminearum* a *F. semitectum*. Mohou kontaminovat zrniny (pšenice, kukuřice) i olejiny. Jsou vysoce imunosupresivní. Nejzávažnější je T-2 toxin. Je mutagenní a potenciálně karcinogenní⁵².

Fumonisin jsou produkovány pouze v kukuřici plísní *Fusarium moniliformis* a *F. proliferatum*. Mohou působit vznik rakoviny jícnu⁶⁴.

9. Závěr

V potravinách se může nacházet poměrně velký počet přírodních mutagenních a karcinogenních sloučenin, které se jako individuální látky vyskytují většinou ve velmi malém množství. Jejich jednotlivě přijímaná množství obvykle nepředstavují významnější riziko pro vznik nádorů u lidí. Při indukci mutací DNA, které v konečném důsledku mohou vést k maligní přeměně buňky a vzniku nádoru, se uplatňuje kumulativní efekt, tj. účinek i podprahových množství jednotlivých karcinogenních látek se počítá, poruchy na DNA se postupně hromadí a nezáleží na tom, jakou látkou byly způsobeny. Proto při hodnocení karcinogenního rizika látek v potravinách nestačí hodnotit přijímaná množství jednotlivých karcinogenních látek, ale je potřeba sečítat dílčí (podle přijatého množství) karcinogenní potenciál všech přijímaných látek.

Tato práce vznikla za finanční podpory grantu MŠMT ČR reg. č. 432100001.

LITERATURA

1. Parkin D. M., Bray F., Ferlay J., Pisani P.: *Int. J. Cancer* 94, 153 (2001).
2. <http://www.uzis.cz/cz/nor/norindx.htm>, staženo dne 1.10.2003.
3. Brown M. L.: *J. Natl. Cancer Inst.* 23, 1811 (1990).
4. Doll R., Peto R.: *J. Natl. Cancer Inst.* 66, 1191 (1981).
5. Stratil P., Doležalová V., Němeček R.: *Neoplasma* 25, 171 (1978).
6. McKenna R. J.: *Cancer* 61, 2365 (1988).
7. McKenna R. J.: *Cancer* 61, 2404 (1988).
8. Newell G. R., Spite M. R., Sider J. G.: *Semin. Oncol.* 16, 3 (1989).
9. Hill M. J., Caygill C. P., v knize: *Epidemiology of Diet and Cancer* (Hill J., Giacosa A., Caygill C. P. J., eds), kap. 5. Ellis Horwood Limited, Chichester 1994.
10. Parsonnet J.: *Cancer Res.* 57, 3620 (1997).
11. Kritchevsky D.: *Cancer* 58, 1830 (1986).
12. La Vecchia C. v knize: *Epidemiology of Diet and Cancer* (Hill J., Giacosa A., Caygill C. P. J., eds). Ellis Horwood Limited, Chichester 1994.
13. Hussain S. P., Harris C. C.: *Cancer Res.* 58, 4023 (1998).
14. Cannon-Albright L., Kamb A., Sholnik M.: *Semin. Oncol.* 23, 667 (1996).
15. Blot W. J.: *Semin. Oncol.* 21, 403 (1994).
16. Lynch H. T., Smyrk T.: *Cancer* 78, 1149 (1996).
17. Ron E., Lubin F.: *Front. Gastrointest. Res.* 10, 1 (1986).
18. Lynch H. T., Smyrk T., Kern S. E., Hruban R. H., Lightdale C. J., Lemon S. J., Lynch J. F., Fusaro L. R., Fusaro R. M., Ghadirian P.: *Semin. Oncol.* 23, 251 (1996).
19. Motzer K. J., Bander N. H., Nanus D. M.: *New Engl. J. Med.* 335, 865 (1996).
20. Breslow N. E., Olson J., Moksness J., Beckwith J. B., Grundy P.: *Med. Pediatr. Oncol.* 27, 398 (1996).
21. Miki Y., Swensen J., Shattuck-Eidens D., Futreal P. A., Harshman K., Tovitgian S., Lin Q., Cochran C., Bennett L. M., Ding W.: *Science* 266, 66 (1994).
22. Carter B. S., Beaty T. H., Steinberg G. D., Childs B., Walsh P. C.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 89, 3367 (1992).
23. Guengerich F. P.: *J. Pharmacokin. et Biopharm.* 24, 521 (1996).
24. Wilkinson G. R.: *J. Pharmacokin. et Biopharm.* 24, 475 (1996).
25. Wrighton S. A., Van den Branden M., Ring B. J.: *J. Pharmacokin. et Biopharm.* 24, 461 (1996).
26. Perera F. P.: *J. Natl. Cancer Inst.* 88, 496 (1996).
27. Guengerich F. P., Shimada T.: *Chem. Res. Toxicol.* 4, 391 (1991).
28. Guengerich F. P., Shimada T., v knize: *Human Drug Metabolism: From Molecular Biology to Man* (Jeffrey E. H., ed.). CRC Press, Boca Raton 1993.
29. Burchell B., Coughtrie W. H.: *Environ. Health Perspect.* 105, 739 (1997).
30. Hong J-Y., Yang C. S.: *Environ. Health Perspect.* 105, 759 (1997).
31. Pelkonen O., Raunio H.: *Environ. Health Perspect.* 105, 767 (1997).
32. Marchand L. L., Sivaraman, L., Pierce L.: *Cancer Res.* 58, 4858 (1998).
33. Guengerich F. P.: *Drug Metab. Dispos.* 21, 1 (1993).
34. Hill M. J., v knize: *Epidemiology of Diet and Cancer* (Hill J., Giacosa A., Caygill C. P. J., eds), kap. 18. Ellis Horwood Limited, Chichester 1994.
35. Rademacher P.: *Chemie Unserer Zeit* 3, 79 (1975).
36. Velíšek J., v knize: *Chemie potravin*, kap. 8. OSSIS, Tábor 1999.
37. Davidek, J., v knize: *Natural Toxic Compounds of Foods*, str. 268. CRC Press, Boca Raton 1995.
38. Velíšek J., v knize: *Chemie potravin*, kap. 10. OSSIS, Tábor 1999.
39. Ames B. N.: *Science* 221, 1256 (1983).
40. Gold L. S., Manley N. B., Slone T. H., Garfinkel G. B., Ames G. B., Rohrbach L., Stern B. R., Chow K.: *Environ. Health Perspect.* 103, Suppl.8, 3 (1995).
41. Andersson H. C., Slanina P., Ceka E., v knize: *Proceedings of the IV International Euro Food Toxicol. Conference*. Olsztyn 1994.
42. Culvender C. C. J.: *Food Australia* 44, 73 (1992).
43. Miller J. A., Miller E. C.: *Federation Proc.* 35, 1316 (1976).
44. Miller E. C., Miller J. A.: *Cancer* 58, 1795 (1986).
45. Suhaj M., Kovač M.: *Prírodné toxikanty a antinutričné látky v potravinách*, kap. A 6. Výzkumný ústav potravinársky, Bratislava 1996.
46. Hendricks J. D., Sinnhuber R. O., Loveland P. M., Pawlowski N. E., Nixon J. E.: *Science* 208, 309 (1980).
47. Ames B. N., Gold L. S., Willett W. C.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 92, 5258 (1995).
48. Suhaj M., Kovač M.: *Prírodné toxikanty a antinutričné látky v potravinách*, kap. D 3. Výzkumný ústav potravinársky, Bratislava 1996.
49. Yang I. Y., Johnson F., Grollman A. P., Moriya M.: *Chem. Res. Toxicol.* 15, 160 (2002).
50. Parent R. A., Caravello H. E., San R. H. C.: *J. Appl. Toxicol.* 16, 103 (1996).
51. Schlatter J., Lutz W. K.: *Food Chem. Toxicol.* 28, 205 (1990).
52. Velíšek J., v knize: *Chemie potravin*, kap. 12. OSSIS, Tábor 1999.
53. Dahl G. A., Miller E. C., Miller J. A.: *Cancer Res.* 40, 1194 (1980).
54. Kim S. G., Surh Y. J., Sohn Y., Yoo J. K., Lee J. W., Liem A., Miller J. A.: *Carcinogenesis* 19, 687 (1998).
55. Reddy N. R., Pierson M. D.: *Food Res. Int.* 27, 281 (1994).
56. Suhaj M., Kovač M.: *Prírodné toxikanty a antinutričné látky v potravinách*, kap. A 1. Výzkumný ústav potravinársky, Bratislava 1996.
57. Dirheimer G.: *Rev. Med. Vet.* 149, 605 (1998).

58. Jelinek C.F., Pohland A. E., Wood G. E.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 72, 223 (1989).
59. Howley P. M., v knize: *The Molecular Basis of Cancer* (Mendelsohn J., Howley P. M., Israel M. A., Liotta L. A., eds.), kap. 3. Saunders W. B. Company, London 1995.
60. Aguilar F., Hussai S. P., Cerutti P.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 90, 8586 (1993).
61. Xie T. X., Misumi J., Aoki K., Zhao W. Y., Liu S. Y.: *Int. J. Onc.* 17, 737 (2000).
62. Bach P. H., Gregg N. J., Delacruz L.: *Food and Chem. Toxicol.* 30, 205 (1992).
63. Alves I, Oliveira N. G., Laires A., Rodrigues A. S., Rueff J.: *Mutagenesis* 15, 229 (2000).
64. Pitt J. I.: *Med. Mycol.* 38, 17 (2000).

P. Stratil and V. Kubáň (*Department of Chemistry and Biochemistry, Mendel University of Agriculture and Forestry, Brno*): **Principles of Carcinogenesis and Natural Cancerogens in Foodstuffs**

Cancer ranks among the most serious health and economic problems in developed countries. Carcinogenesis consists in accumulation of damaged genes for certain proteins taking parts in regulation of cell cycle, proliferation and cell differentiation and communication. Usually, a combination of several factors leads to carcinogenesis. Out of known carcinogenic factors, mainly the life style, in particular dietary habits and smoking, are important. The quality and quantity of food also influence carcinogenesis. Foodstuffs may contain carcinogenic compounds but also compounds with anticarcinogenic effects. The number of carcinogenic compounds that may occur in food is high but, fortunately, their concentrations are very low. A synergism of carcinogenic effects often occurs. Natural carcinogens in foodstuffs, carcinogenic contaminants originating from metabolic and microbial processes and mycotoxins are described in this paper. Acceptable intakes of carcinogens and their carcinogenic potential are mentioned if available.

ZÁKLADNÍ METODY ROZKLADU NADZEMNÍCH ČÁSTÍ VYŠŠÍCH ROSTLIN PRO STANOVENÍ OBSAHU VYBRANÝCH ESENCIÁLNÍCH PRVKŮ (Ca, K, Mg, P, B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo a Zn)

JIŘINA SZÁKOVÁ^a a PAVEL MADER^{†,b}

^aKatedra agrochemie a výživy rostlin, ^bKatedra chemie, Agronomická fakulta, Česká zemědělská univerzita, 165 21 Praha 6
szakova@af.czu.cz

Došlo 13.5.03, přepracováno 18.7.03, přijato 18.9.03.

Klíčová slova: vyšší rostliny, metody rozkladu, esenciální prvky, literární přehled, Ca, K, Mg, P, B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn

Obsah

1. Úvod
2. Suchý rozklad
 - 2.1. Klasický suchý rozklad
 - 2.2. Moderní verze suchého rozkladu
3. Mokrý rozklad
 - 3.1. Mokrý rozklad za atmosférického tlaku
 - 3.2. Mokrý rozklad za zvýšeného tlaku
4. Závěr

1. Úvod

Základní chemické prvky obsažené v rostlinných tkáních rozdělují Vaněk a spol.¹ takto:

1. makroelementy, mezi které patří prvky C, H, O a N jako základní složky živé hmoty a dále Ca, K, Mg, P a S jako tzv. popeloviny, které zůstávají v popelu po spálení organické hmoty,
2. mikroelementy, jejichž podíl v rostlinných organismech nepřesahuje tisíce procenta a mezi které patří prvky B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo a Zn. Jones a spol.² do této skupiny zařadili ještě Cl. Prvky jako Na, Si a Co je možno považovat za užitečné, kdy například vyšší příjem sodíku je charakteristický pro rostliny čeledi *Chenopodiaceae*³.

Příklady obsahů jednotlivých prvků v rostlinných tkáních uvádí tabulka I. Všechny tyto prvky označujeme jako esenciální pro jejich nezastupitelný podíl na procesech látkové přeměny. Analýza rostlinných tkání na obsah uvedených prvků pak může sloužit pro zhodnocení naměřených hladin z hlediska fyziologické potřeby rostlin, pro odvození optimální potřeby daných prvků pro dosažení maximální úrody zemědělsky využívaných rostlin a pro stanovení nutriční hodnoty potravin rostlinného původu. Výsledky analýz je možno rovněž použít pro testování schopnosti půdy zásobovat rostliny těmito prvky^{1,4,5} a sledování pohybu, transformace a vzájemných vztahů prvků

Tabulka I

Příklady obsahů esenciálních prvků v rostlinných tkáních³

Prvek	Oves ve stadiu odnožování	Zrno ovsa	Sláma ovsa	Zelená biomasa řepky
N ^a	39	17	4,5	56
P ^a	4,4	4,3	1,2	4,9
S ^a	3,2	2,8	3,3	9,3
Cl ^a	15	2,7	14	12
K ^a	43	6,4	14	46
Na ^a	5,3	0,2	3	1,3
Ca ^a	9,4	2,2	9,0	29
Mg ^a	2,1	1,2	1,0	2,0
Si ^a	3,5	1,8	3,3	3,4
Fe ^b	74	53	85	550
Mn ^b	130	80	50	250
Cu ^b	7	3	2,3	7
B ^b	6	1,1	7	35
Mo ^b	2	1,6	1,0	–

^a Hodnoty uvedené v g na kg sušiny, ^b hodnoty uvedené v mg na kg sušiny

v systému půda-rostlina.

Analýzu rostlinného materiálu můžeme v rámci analyticko-vzorkovacího systému rozdělit na několik relativně samostatných částí, ke kterým patří odběr vzorku, příprava vzorku k měření, měření, tj. generování a dekodování analytického signálu, a interpretace naměřených dat. Každá z těchto částí má pro dosažení přesných a správných výsledků stejnou důležitost. Již při odběru vzorků je třeba vzít v úvahu druh rostliny, věk, odebíranou část rostliny, dobu odběru, použité hnojení apod. Velmi důležité je i další zpracování vzorku, jako je odstranění nečistot z povrchu rostlin (významné zejména v případě Fe), sušení a homogenizace pokusného materiálu. Ve všech případech může dojít jak k sekundární kontaminaci vzorku, tak i ke ztrátám prvků, kdy např. příliš dlouhé omývání rostlin může vést ke ztrátám B a K (cit.²).

Pro vlastní měření obsahu prvků v rostlinném materiálu jsou dnes používány moderní instrumentální analytické metody jako je atomová spektrometrie ve všech známých

modifikací, metody molekulové spektrofotometrie, elektrochemické metody, nukleární analytické metody a další. Většina těchto metod vyžaduje destrukci organické matrice vzorku a převedení analytů do roztoku. Nepříliš rozšířená je přímá analýza suspenze jemně homogenizovaného rostlinného materiálu (částice < 160 μm) metodou AAS (v plamenové i bezplamenové verzi)^{6,7} či technické úpravy běžných měřicích technik upravených pro rozklad vzorku *in situ*⁸. Tyto techniky podrobněji popisují a hodnotí Mader a Čurdová⁹. Jednou z dalších metod je použití metody laserové ablace, která častěji nachází využití při analýzách geologických a metalurgických materiálů¹⁰. Ahlgren a spol.¹¹ použili této metody pro rozklad certifikovaných referenčních materiálů rostlinného původu a našli velmi dobrou shodu výsledků stanovení Ca, Mg a K s certifikovanými hodnotami i s obsahy nalezenými po předchozím mokřém rozkladu těchto vzorků.

Problematika rozkladů byla jak po teoretické, tak i po praktické stránce mnohokrát souborně zpracována. Nejnovější přehled metod rozkladu počínaje jejich teoretickým základem a konče vybranými praktickými aplikacemi podávají Krakovská a Kuss⁸. Následující text se omezuje pouze na problematiku rozkladu nadzemních částí vyšších rostlin pro stanovení vybraných esenciálních prvků technikami, které vyžadují přítomnost analytu v roztoku. Z těchto technik jsme se pak zaměřili na ty v praxi nejfrekventovanější, tedy mokřý a suchý rozklad. Další techniky, které je možno nalézt v souborných pracích^{8,12}, jako je alkalické tavení, fotolytický rozklad či rozklad pomocí enzymů, jsou použitelné zejména pro speciální aplikace a nedočkaly se širokého uplatnění.

Do přehledu byly zařazeny i některé zmínky o rozkladu zelených řas, protože tento materiál se z hlediska prvkové matrice od vyšších rostlin významně neliší¹³. Z makroprvků byly zvoleny ty prvky, které jsou nazývány popelovinami¹, tedy nikoli C, H, O a N. Problematika síry byla v tomto časopise vyčerpávajícím způsobem zhodnocena¹⁴, proto se na těchto stránkách tímto prvkem rovněž nezabýváme. Názvy komerčních produktů jsou uvedeny pouze jako příklady daného typu aplikace a v žádném případě neznamenají, že dané produkty jsou jediné nebo nejlepší v dané kategorii.

2. Suchý rozklad

2.1. Klasický suchý rozklad

Klasický suchý rozklad je charakterizován jako rozklad v otevřeném systému, na vzduchu a za atmosférického tlaku. Při zahřívání vzorku v reakční nádobě z křemenného skla, platiny nebo porcelánu (za nevhodnější se považuje křemenné sklo¹²) nejprve dochází k úniku vody přítomných a vzniklých těkavých zplodin. Se zvyšováním teploty pak dochází k postupné destrukci organické hmoty. V tomto stadiu se mohou ve vzorku vytvářet centra lokálního zahřevu s podstatně vyšší teplotou než je zvolená mineralizační teplota¹⁵. Aby suchý rozklad probíhal plynu-

le a bez exotermních reakcí, je nutno zvyšovat teplotu mineralizace velmi zvolna nebo zuhelnatovat vzorky nejprve mimo pec při teplotě 200–300 °C na horké desce s definovaným nárůstem teploty¹². Systematické chyby způsobené nedefinovatelným průběhem teploty zejména v první fázi rozkladu lze do značné míry redukovat precizně propracovaným teplotně-časovým režimem rozkladu. Takové pracovní postupy, obvykle upravené dle typu analyzovaného materiálu, vedou ke správným hodnotám obsahu sledovaných prvků a nedochází ke ztrátám analytů vytěkáním v místech okamžitého zvýšení teploty vzorku^{15–17}.

Teplota rozkladu obvykle není nižší než 450 °C; tato teplota vede u většiny biologických materiálů k úplné destrukci organické matrice vzorku. Maximální teplota rozkladu pak zpravidla nepřekračuje 550 °C. Význam dokonalého rozkladu organické matrice vzorku vystupuje do popředí zejména při použití elektrochemických metod stanovení prvků, kde zbytky organické hmoty závažným způsobem interferují¹⁸. Byly popsány retence analytů na uhlíkaté zbytky po rozkladu biologického materiálu za nižší teploty¹⁹, zejména v případě mědi²⁰. Při vyšších teplotách se zvyšuje nebezpečí ztráty analytů vytěkáním²¹, retencí na pevný zbytek po rozkladu rostlinného materiálu²², popř. retencí na stěny reakční nádoby^{12,21}. Nejvýznamnějším problémem se při rozkladu rostlinného materiálu jeví retence prvků na nerozpustný zbytek po rozkladu, který je v tomto případě tvořen zejména silikáty, jejichž koncentrace je v některých rostlinných tkáních velmi vysoká²³. Llimous a Fallavier²⁴ zaznamenali úměrné snižování stanovených hodnot obsahu draslíku v mineralizátech palmových listů v závislosti na zvyšujícím se obsahu křemíku v tomto materiálu. Rovněž vápník a hořčík nebyly převedeny do roztoku kvantitativně. Je-li koncentrace křemíku v analyzovaném materiálu vyšší než 3,5 %, pak autoři konstatují, že křemík je nutno ze zbytku po rozkladu odstranit použitím kyseliny fluorovodíkové. Význam úplného odstranění silikátového zbytku po suchém rozkladu nejrůznějších rostlinných materiálů dokumentují i další autoři^{25–27}.

Velmi často se také používá tzv. pomocné činidlo, nejčastěji minerální kyselina, dusičnan nebo síran, které zvyšuje účinnost rozkladu, snižuje možnost ztrát analytu vytěkáním a omezuje jeho kontakt s povrchem reakční nádoby¹². Podrobně shrnují používaná pomocná činidla Mader a spol.¹⁸, přičemž lze konstatovat, že postupy, které nezařazují pomocné oxidační činidlo, jsou ve významně menšině.

Při použití suchého rozkladu je také nutno zvolit optimální poměr navážky vzorku a roztoku použitého pro převedení mineralizátu do roztoku (zpravidla zředěná HNO₃ nebo HCl). Při použití příliš malého objemu roztoku nedochází k úplnému rozpuštění resp. vyloučení popela, což vede k nesprávným výsledkům²⁸.

Některé příklady rutinního použití suchého rozkladu při analýzách vzorků vyšších rostlin a řas shrnuje tab. II, další možnosti použití této metody je pak možno najít v pracích^{29–31}.

Tabulka II
Některé příklady metod klasického suchého rozkladu rostlinného materiálu

Materiál	Navážka [g]	Pomocné činidlo	Teplota [°C]	Doba [h]	Prvky	Lit.
Listy	– ^a	Mg(NO ₃) ₂	500	do bílého popela	všechny esenciální prvky	2
Řasy	2,0	–	450	3	K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn	32
Rostliny	5,0	–	500	– ^a	Ca	89
Zelenina, řasy	0,1–10	HNO ₃	450	do bílého popela	Cu, Zn, Fe	90
Zelenina	1,0	–	500	3	K	91
Krmiva	1–5	HCl	550	3	Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, K, Zn	92
Krmiva	1–5	–	550	3	Ca, K, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn	93
Krmiva	10	–	450	– ^a	K	94
Rostliny	2,0	HNO ₃	500	14	– ^a	94

^a Neuveдено

2.2. Moderní verze suchého rozkladu

Pro zvýšení účinnosti suchého rozkladu byla vyvinuta řada zařízení, v nichž mineralizace probíhá namísto na vzduchu v prostředí kyslíku či jiného oxidačního plynu (resp. směsi plynů), někdy i za zvýšeného tlaku. Tyto metody pak umožňují snížení maximální teploty rozkladu, což snižuje nebezpečí ztrát analytu vytékáním či retencí. Některá zařízení používaná k rozkladu vzorku v uzavřeném systému v prostředí zvýšeného tlaku kyslíku či v proudě kyslíku popisuje ve své knize Bock¹².

Runkel a Baar³² použili pro rozklad vzorků řas mineralizaci v prostředí nízkoteplotního kyslíkového plazmatu. Stejnou metodu aplikovali i Hilpert a Waidmann³³ v případě vzorků jehličí. Suchý rozklad vzorku v prostředí NO₂ s použitím finální teploty rozkladu 300–350 °C popsali Franko a Kosta³⁴. Podrobný popis dalších metod suchého rozkladu v otevřeném, polouzavřeném i uzavřeném systému, za atmosférického i zvýšeného tlaku a v prostředí kyslíku či jiných plynů shrnují Krakovská a Kuss⁸. V České republice a na Slovensku je na trhu mineralizátor APION (Tessek, Ltd.). Jedná se o elektricky vyhříváný duralový horký blok a rozklad probíhá v prostředí superoxidační směsi plynů O₂ + O₃ + NO_x. Teplotu zpopelnění je možno zvolit v rozmezí 300–400 °C, dobu zpopelnění v rozmezí 0–14 h. Pro rozklad biologických materiálů je nutno použít maximální teploty (tj. 400 °C) a doby zpopelnění mezi 10 a 14 hodinami³⁵. Ve vzorcích čtyř biologických certifikovaných referenčních materiálů SRM NIST (USA), mineralizovaných v přístroji APION, byl stanoven obsah některých stopových prvků a nalezené výsledky odpovídaly certifikovaným hodnotám³⁶. I při použití tohoto mineralizátoru přichází v úvahu retence prvků na silikátový zbytek a nutnost jeho odstranění přidávkem kyseliny fluorovodí-

kové³⁷; ztráty retencí jsou však v tomto případě nižší ve srovnání s klasickým suchým rozkladem z důvodu nižší teploty rozkladu. Při analýzách rostlinných materiálů s vysokým obsahem manganu byl při použití superoxidační směsi zaznamenán vznik obtížně rozpustného MnO₂, takže pro kvantitativní převedení manganu do roztoku bylo nutno popel nejprve zahřívát s malým množstvím koncentrované HCl³⁸.

Významnou nevýhodou klasického suchého rozkladu je poměrně dlouhá doba potřebná pro úplné rozložení vzorku. Jako minimální doba rozkladu se uvádí 3 h (viz tab. II), ale velmi často je zapotřebí doby mnohem delší¹⁸. Dlouhodobá expozice analyzovaného materiálu vzduchu v otevřeném systému rovněž může vést k sekundární kontaminaci vzorku z prostředí laboratoře¹². Proto se v poslední době objevují i metody, které pro destrukci organické matrice vzorku používají jiné způsoby ohřevu než je klasická muflová pec a horká deska. Pro spálení organické matrice vzorku (zatím pouze pro stanovení obsahu popelovin v daném vzorku) je možno použít i mikrovlnné pece s keramickou vložkou absorbující mikrovlnné záření (CEM, USA, cit.³⁹). Relativní novinkou je vysokoteplotní mikrovlnná muflová pec (Milestone, Itálie) s programovatelným teplotně-časovým režimem a teplotou spalování v rozmezí 450–900 °C (cit.⁴⁰), vhodná i pro rozklady předcházející stanovení stopových prvků. Tato technika rovněž vede k významnému zkrácení doby rozkladu.

3. Mokřý rozklad

3.1. Mokřý rozklad za atmosférického tlaku

Pro rozklad biologických materiálů na mokřé cestě při

atmosférickém tlaku v otevřeném či polouzavřeném systému se používají minerální kyseliny jako H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HCl v nejrůznějších kombinacích, případně doplněné přísady dalších oxidačních činidel (H_2O_2) či katalyzátoru (Se, Hg, Cu, cit.⁴¹).

Koncentrovaná HClO_4 je při teplotách používaných při rozkladu silným oxidačním a dehydratačním činidlem a z používaných kyselin je považována za neúčinnější. Její použití však vyžaduje dodržení řady bezpečnostních opatření, která potlačí případné riziko exploze reakční směsi^{12,41,42}. Biologický materiál se obvykle rozkládá nejprve samotnou HNO_3 a teprve po rozložení větší části organické matrice vzorku se k ochlazenému roztoku přidává HClO_4 . V žádném případě by se tato reakční směs neměla odpařit až do sucha². Munter a Grande⁴³ však upozorňují při použití této kyseliny na vznik málo rozpustného KClO_4 , který vede k nižším výsledkům stanovení draslíku v rostlinném materiálu ve srovnání s certifikovanými hodnotami.

Kyselina dusičná se může používat samostatně^{44,45}, ale její účinnost je omezena nízkým bodem varu. Některými autory je jednoznačně označována za nedostačující pro rozklad biologického materiálu za atmosférického tlaku⁴⁶. Nejčastěji se používá jako součást reakčních směsí, z nichž Jiránek a Tluchoř⁴⁷ doporučují zejména ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$) a ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$). Huang a Schulte⁴⁸ navrhuje nahradit kyselinu chloristou peroxidem vodíku, zejména z bezpečnostních důvodů, a obě směsi považují z hlediska účinnosti rozkladu za plně srovnatelné.

Při použití kyseliny sírové v reakční směsi upozorňují Jones a spol.² na možné ztráty Ca koprecipitací nerozpustného CaSO_4 . Bradfield⁴⁹ pak zaznamenal ztráty manganu adsorpcí na sírany kovů alkalických zemin. Jinými autory je však použití směsi $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ pro rozklad vzorků

obilovin a zelenin doporučováno⁵⁰. Hu a Barker⁵¹ pak publikovali metodu mokrého rozkladu rostlinných tkání v koncentrované H_2SO_4 s použitím směšného katalyzátoru ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$) pro stanovení obsahů N, P, K, Ca a Mg a výsledek ověřili analýzou referenčních materiálů.

Poměrně frekventované je použití kyseliny chlorovodíkové pro rozklad rostlinného materiálu, a to jak koncentrované⁵², tak i zředěné vodou v poměru 1:1 (cit.⁵³) nebo pouze na 1 mol.l^{-1} koncentraci⁵⁴. Teplota rozkladu se v těchto případech pohybovala mezi 60 a 110 °C a stanovovány byly obsahy všech sledovaných esenciálních prvků.

Použití kyseliny fluorovodíkové jako součást reakční směsi doporučuje Bartels⁵⁵ při rozkladu rostlinného materiálu pro stanovení Ca a Mg, zatímco u ostatních esenciálních prvků ji nepovažuje za nezbytnou. Naopak Greenberg a spol.⁵⁶ a Lindstrom a spol.⁵⁷ upozorňují na možnost ztrát analytu nedostatečnou solubilizací rostlinného materiálu (listy ovocných stromů) při mokřém rozkladu a doporučují HF do mineralizační směsi zařadit. Je zřejmé, že použití této kyseliny závisí na použité mineralizační směsi i na typu analyzovaného vzorku, zejména na obsahu křemíku v tomto vzorku. Velký přebytek HF však může vést k tvorbě málo rozpustných fluoridů (MgF_2 , CaAlF_5 apod.), pro jejichž eliminaci se doporučuje přídavek kyseliny borité do reakční směsi⁵⁸.

Některé příklady rutinního použití různých mineralizačních směsí pro mokřý rozklad v otevřeném systému uvádí tab. III. V dostupné literatuře je pak možno najít celou řadu dalších analytických metod zahrnujících některou z variant mokrého rozkladu^{59–61}.

Pro zvýšení účinnosti rozkladu biologického materiálu na mokré cestě při atmosférickém tlaku je možno použít i zařízení, kde je pro ohřev reakční směsi v křemenné ná-

Tabulka III

Některé příklady metod mokrého rozkladu rostlinného materiálu za atmosférického tlaku

Materiál	Navážka [g]	Reakční směs	Výsledný objem [ml]	Prvky	Lit.
Řasy	0,5	HNO_3 , HClO_4	100	K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn	32
Zelenina	5,0	HNO_3 , H_2SO_4	50	Cu, Fe	90
Řasy	5,0	HClO_4 , H_2O_2	50	Cu, Fe	90
Krmiva	2,5	HNO_3 , H_2SO_4	50	Fe, Mn, Cu, Zn	93
Rostl. RM	– ^a	HNO_3 , H_2O_2	– ^a	Cu, Zn, Mn, K, Mg, Fe, Ca	95
Rostl. RM	– ^a	HNO_3	– ^a	Cu, Mn	96
Listy	0,5	HNO_3	15	Zn	97
Pícniny	0,2	HNO_3 , H_2SO_4	10	Mo	98
Listy	0,3	H_2SO_4 , H_2O_2 , Se, k. salicylová	20	P, K, Ca, Mg	99

^a Neuvedeno

dobce pod zpětným chladičem využíváno mikrovlnného ohřevu⁶². Zařízení (ProLabo Microdigest A 301, Francie) je konstruováno tak, že mikrovlnné záření je fokusováno přímo na vzorek zalitý reakční směsí. Tohoto postupu využil Mingorance⁶³, který rozkládal vzorky rostlinného materiálu ve směsi $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ pro stanovení obsahů Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P a Zn. Byla popsána i extrakce Mg, Mn a Zn z jemně homogenizovaných rostlinných tkání (velikost částic < 50 μm) pomocí ultrazvuku v prostředí 0,3% HCl, přičemž výsledky stanovení prvků korespondovaly s běžnými metodami rozkladu⁶⁴.

3.2. Mokrý rozklad za zvýšeného tlaku

Zvýšení účinnosti samotné HNO_3 je možné i při využití mokrého rozkladu za zvýšeného tlaku, kdy je reakční směs umístěna do hermeticky uzavřeného prostoru a vystavena účinkům teplot vyšších, než je bod varu azeotropu HNO_3 (122,4 °C) při atmosférickém tlaku. Současně dojde k výraznému vzestupu tlaku v reakčním prostoru (jednotky až desítky MPa).

S výjimkou ojedinělých příkladů, kdy byl rostlinný materiál rozkládán ve směsi HClO_4 a H_2O_2 v uzavřené silnostěnné křemenné nádobě při teplotě 80 °C (cit.⁶⁵), velká část aplikací mokrého rozkladu za zvýšeného tlaku využívá teflonových či křemenných reakčních nádob uzavřených v silném kovovém plášti⁶⁶. Při použití takovýchto tlakových bomb nenalezli Gallorini a spol.⁶⁷ významné rozdíly v obsazích Zn, Mn a Co ve srovnání s výsledky nedestruktivní instrumentální neutronové aktivační analýzy.

Mokrý rozklad biologického materiálu v uzavřeném systému v prostředí koncentrované kyseliny dusičné má podle Knappa⁴⁶ následující výhody ve srovnání s otevřeným systémem:

- nedochází ke ztrátám prvků vytěkáním,
- kratší doba rozkladu a jeho vyšší účinnost,
- může být použita samotná kyselina dusičná, kterou je možno relativně snadno připravit ve vysoké čistotě,
- používá se nižší objem reagií, což vede ke snížení úrovně slepého pokusu,
- nepřichází v úvahu sekundární kontaminace vzorku během rozkladu z prostředí laboratoře.

Možnost zvýšení teploty rozkladu je v tomto případě omezena materiálem, ze kterého jsou vyrobeny reakční nádoby. Maximální doporučené teploty rozkladu při použití nádob z PTFE, PFA či jiného podobného plastu shrnují Krakovská a Kuss⁸. Silnostěnné tlakové reakční nádoby z PTFE jsou omezeny maximální teplotou 240 °C. Ukazuje-li se jako nezbytné použití vyšších teplot rozkladu, pak doporučuje Knapp⁴⁶ přejít na reakční nádoby křemenné. Würfels a spol.^{68,69} upozorňují, že při použití teploty rozkladu nižší než 280 °C není biologický materiál kompletně rozložen samotnou HNO_3 a přítomné organické zbytky mohou komplikovat či dokonce znemožnit stanovení prvků zejména elektrochemickými metodami. Při použití plamenové AAS může viskozita a zvýšené povrchové

napětí roztoku se zbytky organické matrice vzorku komplikovat nasávání vzorku do plamene. Naopak při stanovení obsahu prvků ve vzorcích zemědělských plodin metodou ICP-OES je považován za dostačující rozklad v 6 N HCl při teplotě pouze 80 °C (cit.⁷⁰). Při teplotě plazmatu (tisíce Kelvinů) se zbytky neúplně rozložené organické matrice vzorků úplně odstraní a k chemickým interferencím nedochází.

Komerčně dostupné vysokoteplotní rozkladné zařízení High Pressure Asher – HPA (Anton Paar Company, Graz, Rakousko) je jednou z možností řešení tohoto problému. Jedná se o rozklad vzorku (obvykle 0,1–0,5 g) v křemenných nádobách v prostředí koncentrované HNO_3 při maximální teplotě 320 °C v autoklávu, ve kterém je možno dosáhnout tlaku až 14 MPa (cit.⁴⁶). Stejného zařízení použili při svých analýzách i White⁷¹ a Würfels⁷², který pro voltametrické stanovení Cu v mineralizátech mořských řas doporučuje odpařit nadbytečnou HNO_3 a odparek poté rozpustit ve zředěné HNO_3 .

V posledních několika letech jsou v analytických laboratořích velmi frekventována zařízení využívající mikrovlnného záření jako zdroje energie pro ohřev kapalné reakční směsi v uzavřené nádobě bez ohřevu nádoby a vnějšího prostoru. Na trhu je možno najít několik systémů speciálně vyvinutých pro aplikaci v analytické chemii, vyrobených z materiálů odolných proti působení korozivními parami silných kyselin a vybavených zařízením pro kontrolu teploty a tlaku uvnitř reakčních nádob. Popis jednotlivých typů komerčně dostupných zařízení, včetně základních technických parametrů jako je výkon, doba rozkladu, materiál rozkladných nádob, navážka vzorku či směsi kyselin používané při rozkladu shrnují Krakovská a Kuss⁸, nebo Mader a Čurdová⁹. Materiál reakčních nádob, konstrukční uspořádání a s tím související maximální tlak uvnitř reakční nádoby jsou determinujícím faktorem účinnosti rozkladu organické matrice vzorku, a tím i použitelnosti mineralizátu pro jednotlivé analytické měřicí techniky, jak je diskutováno výše u mokrého rozkladu s konvenčním ohřevem reakčních nádob. Teoretický základ mikrovlnných rozkladů pak poskytují zejména Kingston a Jassie⁷³ a Knapp^{46,74}.

Z literatury jsou známy různé aplikace mikrovlnného rozkladu pro mineralizaci rostlinného materiálu pro stanovení obsahu esenciálních prvků. Lajunen a spol.⁷⁵ doporučují pro stanovení obsahu Mg, Ca a Mn použít směsi $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, pro stanovení Fe, Zn a Cu pak směsi $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$. Směs $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (event. ještě s přísadkou H_2O_2) byla použita i v dalších publikovaných pracích^{76,77}. Byly rovněž doloženy shodné výsledky obsahu prvků v rostlinném materiálu jak ve srovnání s jinými metodami rozkladu⁷⁸, tak i vzhledem k certifikovaným hodnotám použitých referenčních materiálů⁷⁹. Wu a spol.⁸⁰ rozkládali vzorky referenčních materiálů rostlinného původu ve směsi $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ a stanovili správné obsahy B, Ca, Cu, Mg, Mn a Zn, zatímco v případě Fe se naměřené hodnoty pohybovaly v rozmezí 70–100 % certifikované hodnoty. Zdá se tedy, že retence prvků na silikátový pevný zbytek přichází v menší míře v úvahu i při těchto metodách roz-

kladu. Novozamsky a spol.⁸¹ našli v nerozpustném zbytku po mikrovlnném rozkladu rostlinných tkání významné podíly Ca, Mg a Si, a to i v případě, že použili HF jako součást reakční směsi. Pro dokonalé rozložení nerozpustného zbytku doporučují nejprve zahřívát vzorek v otevřených nádobách s HF, poté tuto kyselinu odpařit a dokončit rozklad v uzavřených nádobách s mikrovlnným ohřevem ve směsi H₂O₂ + HNO₃.

4. Závěr

Je zcela zřejmé, že pro rozklad rostlinných materiálů byla vyvinuta a ověřena nesmírně široká škála metod, kdy mezi jednotlivými metodickými postupy existují zdánlivě jen nepatrné rozdíly. Ve stejné míře se používají rozklady na suché i na mokré cestě, přestože k suchému rozkladu se vyskytují v literatuře vážné výhrady^{82,83}, zejména pro nízkou přesnost a riziko ztrát analytů během spalování, či možnost vzájemné kontaminace vzorků s různým obsahem analytů během rozkladu⁸⁴. Hoenig a spol.⁸⁵ však nenalezli statisticky významné rozdíly mezi suchým a mokřým rozkladem, přičemž správnost výsledků byla ověřena analýzou certifikovaných referenčních materiálů. Rovněž Rechcigl a Payne⁸⁶ nenalezli významné rozdíly mezi mokřým rozkladem s tradičním i mikrovlnným ohřevem a suchým rozkladem, nicméně preferují mikrovlnný rozklad pro rychlost, jednoduchost a bezpečnost postupu. Ke stejnému závěru dospěli i Matějovič a Duráčková⁸⁷, kteří stanovovali v rostlinném materiálu obsahy Ca, Mg, K, P, Na, Fe, Zn, Cu a Mn. Z výše citovaných prací týkajících se suchého rozkladu jednoznačně vyplývá, že tato metoda vyžaduje precizně propracovaný teplotně-časový program mineralizace, který jedinečně vede k dostatečně přesným a správným výsledkům.

O rovnocennosti obou metod rozkladu svědčí i fakt, že oficiální metodika AOAC 985.01 pro stanovení B, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, K a Zn v rostlinném materiálu uvádí alternativně jak suchý rozklad vzorku při 500 °C s použitím HNO₃ jako pomocného činidla, tak i mokřý rozklad vzorku ve směsi HNO₃ + HClO₄ (cit.⁸⁸).

Je zřejmé, že jak u suchého, tak i u mokřého rozkladu směřuje vývojový trend směrem k moderním, často automatizovaným laboratorním zařízením pro rozklad vzorku, která zaručují vyšší rychlost rozkladu při stejné či vyšší účinnosti rozkladu. Při používání vhodných standardních operačních postupů pro jednotlivé typy biologických materiálů lze dosáhnout dostatečně přesných a správných výsledků. Záleží jen na personálních a finančních možnostech jednotlivých laboratoří a částečně též na tradici a zvyklostech těchto laboratoří, pro který z možných přístupů k rozkladu vzorků se rozhodnou. Dále pak záleží na instrumentální analytické technice, kterou je příslušná laboratoř vybavena a pro kterou má metoda rozkladu za úkol vzorek připravit.

Problematika byla řešena v rámci výzkumného záměru MŠMT 412 100 005 a projektu GAČR číslo 525/02/0301.

LITERATURA

1. Vaněk V., Balík J., Pavlíková D., Tlustoš P.: *Výživa a hnojení polních a zahradních plodin*. ČZU Praha, 2002.
2. Jones J. B., Jr., Wolf B., Mills H. A.: *Plant Analysis Handbook*. Micro-Macro Publishing, Athens 1991.
3. Mengel K., Kirkby E. A.: *Principles of Plant Nutrition*, 4. vydání. International Potash Institute, Worblaufen-Bern 1987.
4. Beneš S.: *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí*, I. část. MZe ČR, Praha 1993.
5. Beneš S.: *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí*, II. část. MZe ČR, Praha 1994.
6. Carrién N., de Benzo Z. A., Eljuri E. J., Ippoliti F., Flores D.: *J. Anal. At. Spectrom.* 2, 813 (1987).
7. Carrién N., de Benzo Z. A., Moreno B., Fernandez A., Eljuri E. J., Flores D.: *J. Anal. At. Spectrom.* 3, 479 (1988).
8. Krakovská E., Kuss H-M.: *Rozklady v analytické chemii*. Viena, Košice 2001.
9. Mader P., Čurdová E.: *Chem. Listy* 91, 227 (1997).
10. Quentmeier A., Laqua K., Hagenah N. D.: *Spectrochim. Acta* 34B, 117 (1979).
11. Ahlgrén M., Kontkane, A., Vattukaine, K., Vehviläinen, H.: *Analyst* 113, 285 (1988).
12. Bock R.: *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*. International Textbook Company, London 1979.
13. Mader P., Stejskalová I., Slámová A.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 352, 131 (1995).
14. Hrdlička P.: *Chem. Listy* 86, 653 (1992).
15. Mader P., Haber V., Zelinka J.: *Analisis* 25, 175 (1997).
16. de Boer J. L. M., Maessen F. J. M. J.: *Spectrochim. Acta* 38B, 739 (1983).
17. Nordic Committee on Food Analysis: *Metals. Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry in Foodstuffs*, No. 139. Nordic Committee on Food Analysis, Stockholm 1991.
18. Mader P., Száková J., Čurdová E.: *Talanta* 43, 521 (1996).
19. Labanausas C. K., Handy M. F.: *Hort. Sci.* 38, 596 (1975).
20. Pratt K., Kingston H. M., MacCrehan W. A., Koch W. F.: *Anal. Chem.* 60, 2024 (1988).
21. Jiránek V.: *Sborník z konference Mikroelementy '83, Rožnov pod Radhoštěm 1983*, str. 8.
22. Hoenig M., Vanderstappen R.: *Analisis* 6, 312 (1978).
23. Markert B.: *Instrumentelle Multielementanalyse von Pflanzenproben*. VCH Verlagsges, Weinheim 1993.
24. Llimous G. H., Fallavier P.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 27, 1623 (1996).
25. Mader P., Száková J., Miholová D.: *Analisis* 26, 121 (1998).
26. Miholová D., Kolihová D., Száková J.: *Sborník z konference Mikroelementy '02, Nová Rábyně 2002*,

- str. 10.
27. Wieteska E., Ziolk A., Drzewinska A.: *Chemia Analytyczna* 42, 837 (1997).
 28. Rosopulo A., Hahn M., Staerk J., Riedler J.: *Landw. Forsch.* 32, 199 (1975).
 29. Offem J. O., Edet O. S. O.: *J. Agric. Sci.* 112, 427 (1989).
 30. Ortega C., Sanchez C. M. P., Azuara P.: *Proc. Congr. Nac. Quim.* 3, 355 (1980).
 31. Koch O. G., Koch-Dedic G. A.: *Handbuch der Spurenanalyse*, díl 1. Springer-Verlag, Berlin 1974.
 32. Runkel K. H., Baar I.: *Z. Anal. Chem.* 260, 284 (1974).
 33. Hilpert K., Waidmann E.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 325, 141 (1986).
 34. Franko M., Kosta L.: *Vestn. Slov. Kem. Drus.* 33, 454 (1986).
 35. Miholová D., Mader P., Száková J., Slámová A., Svatoš, Z.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 345, 256 (1993).
 36. Püschel P.: *Dry Mode Mineralizer APION*. Firemní materiál firmy Tessek, Praha 1987.
 37. Čurdová E., Száková J., Miholová D., Mestek O., Suchánek M.: *Analisis* 26, 116 (1998).
 38. Miholová D., Száková J., Kolihová D., Vysloužilová M.: *Sborník 11. spektroskopické konference*, str. 38. Spektroskopická společnost J. M. Marci, Praha 1999.
 39. *Microwave Ashing System - 300*. New Product Bulletin. CEM Corporation, Matthews 1989.
 40. *MLS-1200 PYRO vysokoteplotní mikrovlnná muflová pec*. Firemní materiál firmy Milestone, Praha 1993.
 41. Society for Analytical Chemistry, Analytical Methods Committee: *Analyst* (London) 84, 214 (1959).
 42. Horwitz W. (ed.): *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, svazek 13, sekce 51.028. Association of Official Analytical Chemists, Arlington 1980.
 43. Munter R. C., Grande R. A. v knize: *Developments in Atomic Plasma Spectrochemical Analysis*, (Barnes R. M., ed.), str. 653. *Proc. Int. Conf. San Juan, Puerto Rico*, Jan. 7–11, 1980, Heyden, London 1980.
 44. Barbera R., Farre R., Lozano A.: *J. Micronutr. An.* 6, 47 (1989).
 45. Halvin J. L., Soltanpour P. N.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 11, 969 (1980).
 46. Knapp G.: *Mikrochim. Acta* II, 445 (1991).
 47. Jiránek V., Tluchoř D.: *Sborník z konference Mikroelementy '84, Praha 1984*, str. 4.
 48. Huang C. Y., Schulte E. E.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 16, 943 (1985).
 49. Bradfield E. G.: *Analyst* 99, 403 (1974).
 50. Tinggi U., Reilly C., Petterson C.: *Food Chem.* 60, 123 (1997).
 51. Hu Y. F., Barker A. V.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30, 677 (1999).
 52. Bauvalet A., Ferrau J., Casassas E.: *Oleagineux* 41, 141 (1986).
 53. Staňa J., Zbíral J.: *Agrochémia* 25, 123 (1985).
 54. Miyzawa M., Parau M. A., Block M. F. M.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 15, 441 (1984).
 55. Bartels V.: *CLB Chem. Labor. Bet.* 41, 640 (1990).
 56. Greenberg R. R., Kingston H. M., Watters R. L., Jr., Pratt K. V.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 338, 394 (1990).
 57. Lindstrom R. M., Byrne A. R., Becker D. A., Smodiš B., Garrity K. M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 338, 569 (1990).
 58. Yokoyama T., Makishima A., Nakamura E.: *Chem. Geology* 157, 175 (1999).
 59. Allen S. E.: *Chemical Analysis of Ecological Materials*. Blackwell Sci. Publ., Oxford 1974.
 60. Sharma R. C., Sud K. C.: *Indian J. Exp. Biol.* 18, 89 (1980).
 61. Bowman R. A.: *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.* 20, 539 (1989).
 62. Korpeř L.: *Sborník z konference Trendy vývoje AAS a analýza biologických materiálů, Olomouc 1996*, str. 37.
 63. Mingorance M. D.: *Anal. Bioanal. Chem.* 373, 153 (2002).
 64. Filgueiras A. V., Capelo J. L., Lavilla I., Bendicho C.: *Talanta* 53, 433 (2000).
 65. Anderson D. L., Henderson L. J.: *Agron. J.* 78, 937 (1986).
 66. Jackwerth E., Gomišček S.: *Pure Appl. Chem.* 56, 479 (1984).
 67. Gallorini M., DiCasa M., Stella R., Genova N., Orvini E.: *J. Radioanal. Chem.* 32, 17 (1976).
 68. Würfels M., Jackwerth E., Stoeppler M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 330, 159 (1988).
 69. Würfels M., Jackwerth E.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 322, 354 (1985).
 70. Kuennen R. W., Wolnik K. A., Fricko F. L., Caruso J. O.: *Anal. Chem.* 54, 2146 (1982).
 71. White R. T., Jr.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 72, 387 (1989).
 72. Würfels M.: *Mar. Chem.* 28, 259 (1989).
 73. Kingston H. M., Jassie L. B. (eds.): *Introduction to Microwave Sample Preparation. Theory and practice*. ACS, Washington 1988.
 74. Knapp G. v knize: *Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology* (Braetter P., Schramel P., eds.), str. 63. Walter de Gruyter, Berlin 1988.
 75. Lajunen L. H. J., Piispanen J., Saari E.: *At. Spectrosc.* 13, 127 (1992).
 76. Nieuwenhuize J., Poley-Vos C. H.: *At. Spectrosc.* 10, 148 (1989).
 77. Kalva Y. P., Maynard D. G., Radford F. G.: *Can. J. For. Res.* 19, 481 (1989).
 78. Pougnet M. A. B., Wandt M. A. E.: *ChemSA* 12, 16 (1986).
 79. Wang D., Zou M., Xie S., Liu L., Zhang H., Wang W., Jin Q.: *Fenxi Huaxue* 18, 482 (1990).
 80. Wu S. L., Feng X. B., Wittmeier A.: *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 797 (1997).
 81. Novozamsky I., vanEck R., Houba V. J. G., van der Lee J. J.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 27, 867

- (1996).
82. Stockwell P. B., Knapp G.: *Internat. Labmate* 14, 47 (1989).
 83. Míka V.: *Agrochémia* 18, 333 (1978).
 84. Fecher P., Ruhnke G.: *Anal. Bioanal. Chem* 373, 787 (2002).
 85. Hoenig M., Van Hoeyweghen P., Liboton J.: *Analisis* 7, 104 (1979).
 86. Rechcigl J. E., Payne G. G.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 21, 2209 (1990).
 87. Matějovič I., Duráčková A.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 25, 1277 (1994).
 88. Isaac R. A. v knize: *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, (Hellrich K., ed.), 16. vydání. Association of Official Analytical Chemists, Arlington 1995.
 89. Zbiral J., Staňa J.: *Agrochemia* 25, 4 (1985).
 90. Skurikhin I. M.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 72, 286 (1989).
 91. Rowan C. A., Zajicek O. T., Calabrese E. J.: *Anal. Chem.* 54, 149 (1982).
 92. de Ruig W. G.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 69, 1009 (1986).
 93. Pichl I., Petr J.: *Chemická analýza krmiv*. ČSVTS JZD Slušovice, ÚKZÚZ Praha 1986.
 94. Van Loon J. C.: *Selected Methods of Trace Metal Analysis. Biological and Environmental Samples*. Wiley - Interscience, New York 1985.
 95. Miller-Ihli N. J.: *Talanta* 37, 119 (1990).
 96. Amiard J. C., Pineau A., Boiteau H. L., Metayer C., Amiard-Triquet C.: *Wat. Res.* 21, 693 (1987).
 97. Hoffmann P., Lieser K. H.: *Sci. Total Environ.* 64, 1 (1987).
 98. Clark D. H., Cary E. E., Mayland H. F.: *Agron. J.* 81, 91 (1989).
 99. Novozamsky I., Houba V. J. G., Van Eck R., Van Vark W.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 19, 239 (1983).

J. Száková^a and P. Mader^b (^a*Department of Agrochemistry and Plant Nutrition*, ^b*Department of Chemistry, Faculty of Agronomy, University of Agriculture, Prague*):
Basic Decomposition Techniques of Aboveground Parts of Higher Plants for Determination of Some Essential Elements (Ca, K, Mg, P, B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo and Zn)

Most analytical techniques routinely used for determination of some essential elements (P, S, K, Ca, Mg, B, Mn, Cu, Zn, Co, Mo, Fe and Cl) in plants require destruction of organic matrix of the sample before measurement. Large number of decomposition methods are available for mineralization of plant materials before determination of these elements. Dry ashing and wet decomposition in both classic and modern versions are still most frequent and therefore are described and discussed in this paper. The dry ashing method requires a detailed time - temperature standard operation procedure which leads to sufficiently precise and accurate results. Under the controlled conditions, dry and wet decomposition techniques are comparable in their performance. Recently, modern, automated laboratory equipment for both decomposition techniques was developed and introduced to the market. The choice of suitable decomposition methods depends on financial possibilities, and experience of laboratory staff of particular analytical laboratories as well as on traditions and usage of these laboratories. However, the analytical measurement technique should be the dominant factor in this context.

SÚČASNÉ METÓDY A NOVÉ TRENDY V IZOLÁCII REZÍDUIÍ PESTICÍDOV Z BEZTUKOVÝCH POTRAVIN

MICHAL KIRCHNER a EVA MATISOVÁ

*Katedra analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, Bratislava 812 37
matisova@chtf.stuba.sk*

Došlo 12.6.03, prepracované 28.9.03, prijaté 17.10.03.

Kľúčové slová: reziduá pesticídov, beztukové potraviny, izolačné a čistiace techniky

Obsah

1. Úvod
2. Izolačné techniky
 - 2.1. Extrakcia kvapalina-kvapalina
 - 2.2. Superkritická fluidná extrakcia
 - 2.3. Urýchlená rozpúšťadlová extrakcia
 - 2.4. Disperzia matrice na tuhej fáze
3. Čistiace techniky
 - 3.1. Extrakcia tuhou fázou
 - 3.2. Gélová permeačná chromatografia
 - 3.3. Mikroextrakcia tuhou fázou a sorpčná extrakcia na miešadielkach
 - 3.4. Priame zavedenie vzorky
4. Záver

1. Úvod

Používanie pesticídov v modernom poľnohospodárstve je bežná prax zabezpečujúca ochranu rastlín, úrody, zvyšovanie výnosnosti poľnohospodárskej pôdy a kvality poľnohospodárskych produktov. Na druhej strane sú známe nepriaznivé účinky pesticídov na životné prostredie, živočíchy a človeka, čo vyústilo do potreby sledovania ich používania a kontroly rezíduí pesticídov a ich metabolitov v poľnohospodárskych produktoch.

Zložitosť problematiky analýzy rezíduí pesticídov vyplýva z rôznorodosti ich fyzikálno-chemických vlastností, stopovej až ultrastopovej koncentrácie a z rôznorodosti potravinových matric. V minulosti bolo publikovaných mnoho metód na stanovenie rezíduí pesticídov a niektoré z nich sú zavedené v normách (napr. Slovenská technická norma, ktorá je totožná s európskou normou STN EN 12393 – *Beztukové potraviny, Multireziduálne metódy na stanovenie rezíduí pesticídov plynovou chroma-*

tografiou alebo STN EN 1528 – *Tukové potraviny, Stanovenie pesticídov a polychlórovaných bifenyllov (PCB)*). Maximálne reziduálne limity definované jednotlivými štátmi a medzinárodnými organizáciami sa postupne sprísňujú, napr. MRL (maximálny reziduálny limit, maximal residual limit) v detskej výžive bol Európskou úniou dočasne určený na hranici 0,01 mg.kg⁻¹. Táto koncentrácia je z hľadiska súčasných používaných metód veľmi nízka a je potrebné prehodnotiť analytické metódy na prípravu vzorky a stanovenie rezíduí pesticídov v rôznych matriciach. Postupom času pribudli aj environmentálne a hygienické požiadavky na analytické metódy spočívajúce predovšetkým v znižovaní spotreby rozpúšťadiel a eliminácii chlórovaných rozpúšťadiel. Pribudli aj ekonomické požiadavky znižovania ceny analýzy a potreba zvyšovania počtu spracovaných vzoriek v kontrolných laboratóriách. Staršie analytické postupy však týmto požiadavkám nevyhovujú, čo spolu s dostupnosťou nových materiálov a prístrojov vedie k neustálemu vývoju nových metód stanovenia rezíduí pesticídov v potravinách.

Tento článok si kladie za cieľ poskytnúť čitateľovi prehľad o moderných metódach úpravy vzorky v analýze rezíduí pesticídov publikovaných v posledných rokoch predovšetkým v ovocných a zeleninových matriciach.

2. Izolačné techniky

Základom úspešnej analytickej metódy stanovenia rezíduí pesticídov je selektívna izolačná technika schopná izolácie s výťažnosťou rezíduí pesticídov bližšie k 100 % a zároveň minimálnym množstvom koextrahovaných látok z matrice. Pri uvážení širokého rozpätia polarít pesticídov a komplexnosti matric je logická potreba kompromisu. V nasledujúcich kapitolách je zhodnotený súčasný stav izolačných techník a ich kombinácie s čistiacimi postupmi.

2.1. Extrakcia kvapalina-kvapalina

V multireziduálnych metódach (MRM) na izoláciu rezíduí pesticídov z matric ovocia a zeleniny (ktoré sa líšia obsahom vody, cukrov, tukov a iných látok) je potrebné použiť rozpúšťadlo schopné vyextrahovať pesticídy širokého rozpätia polarít¹. Najbežnejšie používané rozpúšťadlá sú acetón, acetonitril a etylacetát. Všetky spomenuté rozpúšťadlá sú miešateľné s vodou, takže extrakčným činidlom je ich zmes s vodou, čo uľahčuje ich penetráciu do

Z dôvodu absencie slovenských názvov niektorých pesticídov sú v publikácii všetky pesticídy nazvané anglicky.

bunkových štruktúr a zvyšuje účinnosť extrakcie. Zvyčajne sa extrakcia reziduí pesticídov uskutočňuje za rozrušenia matrice vzorky vo vysokorýchlostnom homogenizátore (napr. Ultra Turrax) v prítomnosti rozpúšťadla, prípadne trepaním alebo použitím ultrazvuku. V niektorých prípadoch sa na zvýšenie výťažnosti extrakcie alebo zlepšenie stability pesticídov v roztokoch osvedčila úprava matrice prídavkom tlmivého roztoku na pH 4,5 (cit.²⁻⁴).

Acetónová extrakcia je základom Lukeovej metódy⁵. Stan jej modifikáciu validoval pre viac ako 400 pesticídov⁶. Acetón má určité výhody nad ostatnými rozpúšťadlami, je netoxický, neobmedzene miešateľný s vodou, dá sa ľahko prečistiť a je lacný. Avšak jeho použitím sa vyextrahuje zo vzorky aj veľké množstvo koextraktantov⁴. Ďalšou nevýhodou je potreba následnej reextrakcie (liquid-liquid partitioning) do nepolárneho rozpúšťadla, ktorým býva toxický dichlórmetán⁵, zmes etylacetátu s cyklohexánom^{7,8}, alebo hexán⁹. Reextrakciu sa však reextrahujú aj tuky a vosky a získaný extrakt je potrebné ďalej prečistiť. Následnú reextrakciu eliminovali niektorí autori priamou extrakciou zmesou acetón-dichlórmetán¹⁰, acetón-hexán^{11,12} alebo acetón-dichlórmetán-hexán^{2,3}. Modifikáciou reextrakcie v oddeľovacom lieviku je použitie klasickej kolónovej kvapalinovej chromatografie so sorbentom kremelinou. Pesticídy sa elujú z kolóny dichlórmetánom, prípadne jeho zmesou s iným nepolárnym rozpúšťadlom¹³.

V prípade extrakcie acetonitrilom sa voda zo zmesi oddelí jednoduchým vysolením (NaCl, MgSO₄)^{4,14-16}. Acetonitril zo vzorky nevyextrahuje lipofilné látky ako tuky a vosky, takže získaný extrakt je relatívne čistý¹. Na druhej strane nevýhodou acetonitrilu je jeho toxicita a cena.

Etylacetátová extrakcia v prítomnosti bezvodého síranu sodného je považovaná za menej prácnu a poskytuje porovnateľné výťažnosti reziduí ako acetónová extrakcia^{17,18}. Etylacetát je len obmedzene miešateľný s vodou a preto nie je potrebná žiadna reextrakcia do nepolárneho rozpúšťadla. Voda prítomná v matrici sa jednoducho viaže bezvodým síranom sodným, ktorý sa s matricou mieša v pomere 1:1. Obana^{19,20} úspešne použil na viazanie vody zo vzorky polymér akrylovej kyseliny Aquapearl A3 a metódu overil pre 110 pesticídov s výťažnosťou viac ako 80 %. Etylacetát však pre svoju nízku polaritu vyextrahuje aj relatívne veľké množstvo tukov a voskov²¹, na druhej strane je však kompatibilný s mobilnou fázou používanou v gélovej permeačnej chromatografii (GPC) (zmes etylacetát-cyklohexán), čo zjednodušuje čistiaci proces.

2.2. Superkritická fluidná extrakcia

Superkritická fluidná extrakcia (Supercritical Fluid Extraction – SFE) je zaujímavou alternatívou k rozpúšťadlovým extrakciám. Jedinečné vlastnosti superkritickej tekutiny (na rozhraní plynu a kvapaliny) uľahčujú jej difúziu do matrice vzorky a umožňujú rýchlu extrakciu²². Pre

svoje veľké výhody sa najčastejšie ako superkritická tekutina používa CO₂ (pomerne nízke superkritické podmienky teploty a tlaku, cena, čistota, nehorľavosť, netoxickosť, inertnosť).

Vo vývoji metódy SFE je potrebné optimalizovať nasledujúce parametre: prídavok dehydratačného činidla, tlak a teplotu v extrakčnej komôrke, typ a množstvo modifikátora, statický a dynamický čas extrakcie, prietok superkritickej tekutiny, druh zachytávača analytov a desorpčné činidlo. Priebeh SFE je veľmi ovplyvňovaný obsahom vody²³ a svojou povahou metóda nie je vhodná na priamu extrakciu „mokrých“ vzoriek²⁴, preto je potrebné matricu ovocia a zeleniny lyofilizovať²⁵, alebo jednoduchšie upraviť dehydratačným činidlom. Bežne sa na tento účel používajú: Hydromatrix²⁶, Extrelut²⁷, bezvodý síran sodný²⁵ a Celite, alebo ich zmesi^{24,28,29}. Vhodnosť použitia vybraného dehydratačného materiálu je však potrebné overiť, pretože môže zachytávať niektoré pesticídy³⁰. Voľba hustoty superkritickej tekutiny ovplyvňuje tlakom a teplotou určuje selektivitu extrakcie. Avšak na účinnú extrakciu širokého spektra pesticídov a rozrušenie väzby s matricou je potrebné zvoliť dostatočne tvrdé podmienky, čo na druhej strane zvyšuje množstvo koextrahovaných interferujúcich súčastí matrice. Krátky statický čas extrakcie môže zvýšiť výťažnosť problematických analytov a dynamický čas je vlastne mierou množstva extrakčnej superkritickej tekutiny, ktorá prejde cez vzorku. Výťažnosti polárnych pesticídov (napr. acephate, omethoate, vamidothion)²⁹ sa zvyšujú použitím polárnych modifikátorov superkritickej tekutiny, ako metanol, acetonitril^{26,27}, dichlórmetán²⁶, acetón²⁴ (čo významne znižuje selektivitu extrakcie), alebo dvojstupňovou extrakciou²⁹. Superkritická tekutina preteká z extrakčnej komôrky cez restriktor, v ktorom sa znižuje tlak a skupenstvo sa mení na plynné, za restriktorom nasleduje zachytávač, ktorého úlohou je zachytiť analyty. Ako zachytávač sa môže použiť prázdna vialka, rozpúšťadlo alebo rúrka naplnená tuhým materiálom (sklené guľičky), alebo sorbentom. Lehotay a Valverde-García²⁸ skúmali využitie rôznych sorbentov a rozpúšťadiel ako zachytávačov a desorpčných činidiel. Najvýhodnejšia kombinácia je oktadecylsilánový (C18) zachytávač a acetón, ktorý dokázal analyty desorbovať objemom menším ako 1 ml. Použitie rozpúšťadla ako zachytávača je problematickejšie, pretože prúdiaci plyn cez rozpúšťadlo prebubláva a sústavne ho odparuje, čím nastáva aj čiastočná strata prechádzajúcich pesticídov.

Najväčšou výhodou SFE je možnosť vysokej selektivity extrakcie, získaný extrakt je relatívne čistý a navyše je aj zakonzentrováný. SFE používa len malé množstvá organických rozpúšťadiel a je plne automatizovaná.

Napriek nesporným výhodám je SFE len sporadicky používaná v skúšobných laboratóriách na extrakciu reziduí pesticídov²⁴. Tento stav je spôsobený predovšetkým pomerne vysokou zaobstarávacou cenou nevyhnutnej inštrumentácie, potrebou optimalizácie veľkého počtu parametrov pre každú matricu (účinnosť extrakcie je mimoriadne závislá na vlastnostiach matrice a polarite pesticídov) a navyše extrakčné podmienky zistené optimalizáciou

Tabuľka I

Prehľad optimalizovaných parametrov superkritickej fluidnej extrakcie (SFE) pre skúmané matrice a analyty

Pesticídy	Matrice	Vysušovacie činidlo	Tlak, teplota prietok CO ₂ doba extrakcie	Zachytávač rozpúšťadlo	Lit.
92 pesticídov OCP ^a , OPP ^b , ONP ^c	jablká	celite a Na ₂ SO ₄	189 bar, 40 °C 2,5 ml.min ⁻¹ 10 min	C18 ^d hexán-acetón,	29
Fenpyroximate	jablká	hydromatrix	100 bar, 90 °C 2 ml.min ⁻¹ 15 min	100 ml acetonitril	31
Carbendazime, benomyl, thiophate methyl, 2,4-D ^e	citrusy, jablká, šalát, mango, pa- paya, šampióny, jahody	–	329 atm, 50 °C 0,4 ml.min ⁻¹ 25 min	C18 cyklohexán-etylacetát	32
10 chlóracetanilidov pyriminobac-methyl	jahody, japonská red'kovka, špenát, sója, kukurica, hnedá ryža	celite a arasorb S310	300 kg.cm ⁻² , 40 °C 4,9 ml.min ⁻¹ 40 min	Bon Elut SAX ^f + PSA ^g acetón-hexán	24
11 OCP a OPP	jahody	lyofilizácia alebo Na ₂ SO ₄	0,86 g.ml ⁻¹ 3 ml.min ⁻¹	sklené guľičky 0 °C hexán	25
56 pesticídov	pomaranče, batáty, zelená fazuľka	MgSO ₄ a hydro- matrix	350 bar, 50 °C 2 ml.min ⁻¹ 20,3 min	C18 acetón	28
58 pesticídov	rajčiny	celulóza CF-1	350 bar, 50 °C 2 ml.min ⁻¹ 20,3 min	C18 acetonitril	30
71 pesticídov	jablká	MgSO ₄ a hydro- matrix	320 bar, 50 °C methanol	C18 acetonitril	33
Carbofuran, atrazine, metolachlor, chlorpyrifos	detská výživa	hydromatrix	2205 psi, 70 °C 1 ml.min ⁻¹ 60 min	–	26

^aOCP – organochlórované pesticídy, ^bOPP – organofosforové pesticídy, ^cONP – organodusíkové pesticídy, ^dC18 – oktadecylsilánový sorbent, ^e2,4-D – (2,4-dichlorfenoxy) octová kyselina, ^fSAX – silný menič aniónov, ^gPSA – primárny a sekundárny amín

obohatených (spikovaných) vzoriek sú často nedostatočné na izoláciu pesticídov z reálnych vzoriek (pesticídy sú v reálnych vzorkách viazané silnejšie)²². V tabuľke I je sumarizovaný prehľad optimalizovaných pracovných podmienok SFE pre rôzne matrice.

2.3. Urýchlená rozpúšťadlová extrakcia

Urýchlená rozpúšťadlová extrakcia (Accelerated Solvent Extraction – ASE alebo Pressurized Liquid Extraction – PLE) je založená na extrakcii rozpúšťadlom pri zvýšených teplotách (asi do 200 °C na urýchlenie extrakcie) a

vysokých tlakoch (do 20 MPa na udržanie rozpúšťadla v kvapalnom stave). Výhodou ASE je krátky čas extrakcie, dostatočnú výťažnosť možno dosiahnuť do 10 min, možnosť automatizácie a významné zníženie potrebného množstva rozpúšťadla^{34–36}. Na druhej strane obstarávacia cena inštrumentácie je vysoká a získaný extrakt obsahuje vysoké množstvo koextrahovaných látok a je potrebné ho intenzívne prečistiť^{27,36,37}, čo zrejme obmedzí rozšírenie tejto techniky v multireziduálnych metódach analýzy pesticídov v potravinách. Prehľad parametrov ASE a skúmaných kombinácií matrice/analyt z publikovaných prác je uvedený v tabuľke II.

Tabuľka II
Metódy izolácie pesticídov metódou ASE

Pesticídy	Matrice	Sušiacie činidlo	Extrahovadlo tlak teplota	Čistenie extraktu	Separácia/detektor	LOD ^a [mg.kg ⁻¹] výťažnosť (konc. hladina)	Lit.
Chlórbenzény, DDX ^b	jahody, jablká, rajčiny, kaleráb, šalát	celulóza	voda-acetón 90:10 (v/v) 10 MPa 120 °C	centrifugácia, SBSE ^c SPME ^d	GC ^e MS ^f -SIM ^g	0,0005 až 0,005	34
N-Metylkarbamáty	banány, citrusy, zelená fazuľka, brokolica, melón, mrkva	extrelut	acetonitril 1,74 MPa 100 °C	vysolenie, kolónová LC ^h	HPLC ⁱ fluorescenčná (pokolónová derivatizácia)	> 85 % 5 mg.kg ⁻¹	35
19 OPP	grapefruit, brokolica	extrelut	cyklohexán-acetón 2,1 MPa 100 °C	reextrakcia hexánom, GPC	GC ^e FPD ^j	> 84 % 0,1 mg.kg ⁻¹	36
Chlorpyrifos, malathion, 3 DDX ^b	detská výživa, brokolica, mrkva, zelená fazuľka, syr	extrelut, Na ₂ SO ₄ , piesok	acetonitril 1,74 MPa 80 °C	SPE GCB ^k	GC ^e MS ^f	> 95 % 0,005 mg.kg ⁻¹	27

^aLOD – medza detekcie, ^bDDX – 1,1-dichlór-2,2-bis(4-chlórphenyl)etán, ^cSBSE – miešadielková sorpčná extrakcia, ^dSPME – mikroextrakcia tuhou fázou, ^eGC – plynová chromatografia, ^fMS – hmotnostná spektrometria, ^gSIM – selektívne monitorovanie iónov, ^hLC – kvapalinová chromatografia, ⁱHPLC – vysoko účinná kvapalinová chromatografia, ^jFPD – plameňovo fotometrický detektor, ^kSPE GCB extrakcia tuhou fázou s použitím grafitizovaného uhlíka, ostatné skratky ako v tab. I

2.4. Disperzia matrice na tuhej fáze

Disperzia matrice na tuhej fáze (Matrix Solid Phase Disperzion – MSPD) je novšia izolačná technika publikovaná v roku 1989 Barkerom³⁸. Rozmixovaná vzorka sa v sklenej alebo achátovej trecej miske jemne rozťiera so sorbentom (približne 1–5 min), matrica sa rozruší a disperguje sa na povrchu sorbentu, čím sa získa sypká zmes. Následne sa zmes naplní do prázdnej kolónky, sformuje sa chromatografický stĺpec a analyty sa eluujú rozpúšťadlom. Takáto zmes má jedinečné chromatografické vlastnosti zabezpečené komplexnosťou interakcií v sústave analyt – sorbent – matrica – elučné činidlo³⁹.

Na izoláciu rezíduí pesticídov z ovocných a zeleninových matric sa skúmali rôzne sorbenty a najlepšie výsledky boli dosiahnuté použitím SPE sorbentov C8, C18 (cit.^{40–43}) a adsorbentu Florisil⁴⁴ (kremičitan horečnatý). Barker³⁹ odporúča pomer vzorka : sorbent = 1:4, avšak mnohí autori pracujú s pomerom 1:1 (napr. 0,5 g vzorky a 0,5 g sorbentu). Pesticídy sa eluujú relatívne malým objemom rozpúšťadla (10–15 ml), najčastejšie sa používa etylacetát^{41,42} alebo dichlórmetán^{40,43,44}. Získaný extrakt je zvyčajne dostatočne čistý a stačí ho zahustiť na objem približne 0,5 ml (cit.^{40–43}).

MSPD je jednoduchá technika spájajúca izoláciu a čistenie v jednom kroku, používa malý objem organického rozpúšťadla a je nenáročná na inštrumentáciu. Dosiahnuté medze detekcie a stanovenia sú na veľmi dobrej úrovni. Avšak pri izolácii pesticídov širokého spektra polarít môžu nastať problémy s výťažnosťou najnepolárnejších, alebo najpolárnejších látok, čo sa dá odstrániť použitím viacerých rozpúšťadiel³⁹. Prehľad niektorých publikovaných MSPD metód je uvedený v tabuľke III.

3. Čistiace techniky

Použitím ktorejkoľvek extrakčnej techniky sa z matrice vyextrahuje rôzne množstvo látok, ktoré rušia stanovenie analytov tým, že spôsobujú interferencie s analytmi alebo znečisťujú a opotrebovávajú analytickú inštrumentáciu, čo zvyšuje náklady na jej údržbu^{48,49}. V prípade chromatografických metód sú to látky eluujúce z kolóny aj v rovnakom čase ako analyty. Použitím selektívnych detektorov (NPD, ECD) môžu poskytovať signál zdanlivo prislúchajúci analytu⁴⁹. Tento jav sa dá eliminovať použitím selektívnejšieho detektora ako napr. tandemový MS/MS (cit.^{49–52}), pulzný plameňovo-fotometrický detektor^{53,54}

Tabuľka III

Metódy izolácie pesticídov technikou MSPD^a z ovocných a zeleninových matric

Pesticídy	Matrica hmotnosť	Sorbent /hmotnosť elučné činidlo/objem	Separácia detektor	LOD/ <i>LOQ</i> ^b [mg.kg ⁻¹]	Lit.
Dichloran, flutriafol, 2-phenyl-phenol, prochloraz, tolclofos methyl	pomaranče, citróny, banány, paprika, cibuľa 0,5 g	C8 0,5 g dichlórmetán 10 ml	HPLC MS-APCI ^c	0,01–0,10	43
Bitertanol, carbendazime, fenthion, flusilazole, hexythiazox, imidacloprid, methidathion, methiocarb, pyriproxyphen, trichlorfon	pomaranče 0,5 g	C8 0,5 g dichlórmetán 10 ml	HPLC MS-APCI ^c	0,008–0,30	45
10 OPP, permethrin	pomaranče, jablká, hrušky, hrozno 25 mg	C8 25 mg etylacetát 100 µl	GC MS-SIM	0,004–0,09	42
12 OPP	citrusy 0,5 g	C18 0,5 g etylacetát 10 ml	GC MS-SIM	0,05–0,10	41
13 fungicídov a insekticídov	jablká, pomaranče, hrušky, rajčiny, šalát, paprika 0,5 g	C18 0,5 g dichlórmetán-metanol 80:20 (v/v)	GC MS-SIM GC ECD ^d	0,01–0,05 0,02–0,2	46
Benfuracarb, diflubenzuron, flufenoxuron, hexaflumoron, hexythiazox	citrusy 0,5 g	C8 0,5g dichlórmetán 15 ml	HPLC UV ^e	0,15–0,25	40
Chlorfenvinvos, chlorpyrifos, fenarimol, iprodione, procymidone, propiconazole, tetradifon, triadimefon, vinclozolin	artičoky, zelená fazuľka, šalát, rajčiny 5 g	florisil 10 g + 8 g piesok dichlórmetán 100 ml	GC MS-SIM	0,007–0,04	38

^aMSPD – disperzia matrice na tuhej fáze, ^b*LOQ* – medza stanovenia, ^cAPCI – ionizácia pri atmosferickom tlaku, ^dECD – detektor elektrónového záchytu, ^eUV – absorpčný detektor v ultrafialovej oblasti, ostatné skratky ako v tabuľke I

– PFPD alebo viacrozmerného separačného systému, v poslednom čase predovšetkým úplná dvojrozmerná GCXGC (cit.⁵⁵) (comprehensive two-dimensional gas chromatography). Problémom je veľmi vysoká nadobúdačia cena takýchto zariadení, ale aj potreba vysoko odborne vzdelaného personálu. V plynovej chromatografii vyextrahované vysokomolekulové neprchavé látky (tuky, vosky, živice, pigmenty, sacharidy a iné) znečisťujú priestor dávkovacej komôrky, znehodnocujú chromatografickú kolónu a spôsobujú matricové efekty zvyšovania odozvy analytov.

Je dôležité poznamenať, že čistiaci proces nesmie významnou mierou prispievať k stratám už izolovaných reziduí a celková výťažnosť izolačnej a prečisťovacej metódy by mala byť vyššia ako 80 %. Väčšina publikovaných metód spĺňa toto kritérium, avšak celkové porovnanie výťažností jednotlivých metód je obtiažne, pretože výťažnosti pesticídov sú úzko spojené s ich fyzikálnochemickými vlastnosťami.

Všetky uvedené faktory implikujú potrebu čistenia extraktov reálnych vzoriek za účelom zvyšovania správ-

nosti analytických výsledkov, znižovania medzí detekcie a stanovenia a v neposlednom rade aj predlžovania životnosti analytickej inštrumentácie. V nasledujúcom texte sú zhrnuté prečisťovacie techniky používané v multi-reziduálnych metódach stanovenia reziduí pesticídov.

3.1.1. Extrakcia tuhou fázou

Princíp extrakcie tuhou fázou (Solid Phase Extraction – SPE) vychádza z kvapalinovej chromatografie, funkčné skupiny sorbentu a rozpúšťadla vytvárajú interakcie so súčasťami roztoku a selektívne zadržávajú analyty, alebo koextraktanty, alebo oboje. Následne sa eluujú analyty a nečistoty zostávajú v kolónke, alebo sa najskôr odstránia nečistoty a potom sa vyeluujú analyty. Jednoduchosť, nenáročnosť, nižšia spotreba rozpúšťadiel, možnosť automatizácie a používanie jednorázových kolóniek robia SPE veľmi populárnou.

Historicky najstaršie, ale stále používané, sú adsorbenty Florisil, silikagél a menej alumina (oxid hlinitý).

Najčastejšie sa na prečisťovanie extraktov používa Florisil^{9,13,55,57,58}, z extraktov odstraňuje polárne koextraktanty a tuky. Nepolárne a málo polárne pesticídy sa takmer kvantitatívne eluujú nepolárnym rozpúšťadlom a získané extrakty sú dostatočne čisté¹. Pang a spol.⁹ použili na elúciu pyretroidov 6% roztok dietyléteru v hexáne a Morelli-Cardoso a spol.⁵⁸ použili na elúciu organochlórovaných pesticídov 10% éter v hexáne. Problémy súvisiace s použitím Florisilu sú spojené hlavne s jeho správnou deaktiváciou vodou. Pri prílišnej deaktivácii nenastáva dostatočné prečistenie a pri nedostatočnej deaktivácii nastáva zase silnejšia retencia pesticídov. Pri prečistení organochlórovaných pesticídov sa ukázala ako optimálna 4 % deaktivácia Florisilu vodou.

Silikagél je menej efektívny na odstránenie koextrahovaných súčastí matrice ako Florisil alebo alumina¹. Používa sa hlavne na frakcionáciu skupín pesticídov podľa polarít, ale aj na oddelenie chlórovaných pesticídov a polychlórovaných bifenyllov, čo je však pri súčasnej separačnej účinnosti kapilárnych kolón vo vysokorozlišovacej GC (cit.⁶) (HRGC – High Resolution Gas Chromatography) a použitím vysokoselektívnych detektorov⁵⁹ nepotrebné.

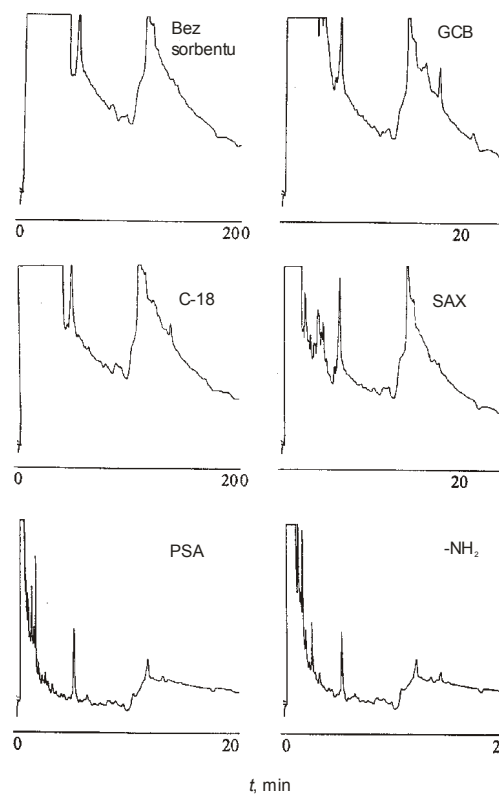
Alumina je odporúčaná predovšetkým na prečisťovanie extraktov zo vzoriek s vysokým obsahom tukov. Alumina rozkladá niektoré organofosforové pesticídy a polárne pesticídy z nej nie je možné kvantitatívne vylúovať¹.

Novšími materiálmi v SPE sú rôzne typy uhlíkových sorbentov^{60,61}. Na prečisťovanie extraktov pesticídov z ovocných a zeleninových matric sa používajú predovšetkým sorbenty na báze grafitizovaného uhlíka^{16,19,20,49,51,62–64}, ale sú publikované aj metódy s aktívnym uhlíkom⁶⁵, membránami z aktívneho uhlíka⁶⁶ a dreveným uhlím¹⁴. Na elúciu pesticídov je potrebné použiť organické rozpúšťadlo s prídavkom toluénu (25–30 %). Z extraktov účinne odstraňujú predovšetkým rastlinné pigmenty^{12,19,20,49,62,66}. Ako však ukázali posledné výskumy, uhlíkové sorbenty neodstraňujú takmer žiadne látky chromatograficky interferujúce s pesticídmi⁴⁹ a ani významne neredukujú injektorové matricové efekty v GC (cit.⁶³). Navyše grafitizovaný uhlík vykazuje silnú afinitu k pesticídov s planárnou štruktúrou a elektrón-donornými vlastnosťami (benzénovými kruhmi bez objemnejších substituentov, napr. folpet, hexachlórbenzén, quintozen, chlorbensid, nitrofen, desethylatrazin), čo vedie k ich významným stratám počas čistiacieho kroku⁶⁶.

Ako alternatíva ku kvapalinovej reextrakcii pri acetónovej extrakcii boli použité zmesné sorbenty, (C18 – okta-decylsilánový, CN – kyanopropylový sorbent). Na efektívne zachytenie pesticídov širokého spektra polarít na zmesnom sorbente C18 a CN je potrebné získaný acetónový extrakt zriediť vodou (tak aby sa získal pomer acetón : voda 3:7 (v/v)) a použiť vysolovanie. Pesticídy je následne možné eluovať z kolónky 20 ml etylacetátu⁶⁷. V dvoch podobných semiautomatizovaných metódach stanovenia organochlórovaných fungicídov a insekticídov v rastlinnom materiáli⁶⁵ a v ovocí¹² použili autori odparenie petro-

léterového alebo hexánového extraktu v skúmavke s vodou a získaný vodný roztok podrobili čisteniu na miniaturizovanej kolónke naplnenej C18 sorbentom. Na elúciu pesticídov použili v oboch prípadoch 150 µl etylacetátu. Nepolárne koextraktanty je možné odstrániť z extraktov v acetonitrile jednoduchým presatím extraktu cez C18 kolónku^{16, 57}. Pri stanovení karbamátov bol na prečistenie metanolického extraktu použitý C18 sorbent a pesticídy bolo potrebné eluovať acetonitrilom⁶⁸.

V posledných rokoch prešlo výrazným vývojom použitie SPE sorbentov s chemicky viazanými stacionárnymi fázami ako aminopropyl (-NH₂), primárny a sekundárny amín (PSA) a silný menič aniónov (Strong Anion Exchanger – SAX). Schenck a spol.⁴⁹ skúmali účinnosť prečisťovania acetónového a acetonitrilového extraktu pesticídov z ovocia a zeleniny na rôznych sorbentoch (GCB, C18, SAX, NH₂ a PSA). Na obr. 1 sú uvedené chromatogramy získané analýzou surového extraktu zo zelenej papriky a extraktov prečistených rôznymi sorbentami. Vizualne najúčinnnejšie prečistenie bolo viditeľné pri GCB sorbente, odstránené boli rastlinné pigmenty, avšak GCB neodstránil



Obr. 1. GC/ECD chromatogram pred a po SPE prečistení slepého extraktu z papriky na rôznych sorbentoch; extrakcia bola vykonaná acetonitrilom, GCB – Graphitized Carbon Black – grafitizovaný uhlík⁴⁹, SAX – silný anion, PSA – primárny a sekundárny amín

z extraktu interferujúce látky. S ohľadom na elimináciu interferujúcich píkov s píkmi organofosforových pesticídov v extrakte z kapusty bolo najúčinnejšie prečistenie na sérii sorbentov C18, GCB a SAX, avšak približne rovnaký výsledok bol dosiahnutý aj použitím samotného sorbentu PSA. V inej práci skúmali Schenck a Lehotay⁶³ použitie rôznych sorbentov na elimináciu injektorových maticových efektov pri analýze organofosforových pesticídov, na čo bola najúčinnejšia séria kolóniek s GCB, SAX a PSA sorbentami. Používanie troch rôznych kolóniek je však neekonomické a dobré výsledky sa dajú dosiahnuť použitím GCB a PSA (alebo NH₂), ako aj len samotného sorbentu PSA (cit.⁶³).

Veľmi zaujímavý spôsob využitia sorbentov SPE na odstránenie koextraktantov použili vo svojej práci Anastassiades a spoluautori⁴, sorbent PSA (25 mg) a bezvodý síran horečnatý dispergovali priamo v surovom extrakte (1 ml) trepaním a následne ho oddelili centrifugáciou. Tento prístup nazvali disperzná extrakcia tuhou fázou (Dispersive Solid Phase Extraction). Je to veľmi jednoduchá a mimoriadne ekonomická alternatíva ku klasickej SPE pre pesticídy širokého spektra polarít⁴.

Možnosť kombinácie jednotlivých efektov prečistenia extraktov dosahovaných rôznymi sorbentami vedie k častému používaniu sérii viacerých SPE fáz, čomu významne napomáha existencia jednorázových kolóniek, ktoré sa dajú jednoducho spájať adaptérmi.

3.2. Gélová permeačná chromatografia

Gélová permeačná chromatografia je najuniverzálnejšie použiteľná čistiacia metóda v analýze reziduí pesticídov vo všetkých typoch matric. Princípom GPC je retencia látok na základe veľkosti ich molekúl a nie na základe ich polarít. Tento fakt umožňuje izoláciu látok s úzkym rozsahom molekulových hmotností (pesticídy približne 200–400 g.mol⁻¹), ale rôznych fyzikálnochemických vlastností, čo sa využíva na oddelenie vyextrahovaných pesticídov od koextrahovaných látok s väčšou molekulovou hmotnosťou (napr. tuky 600–1500 g.mol⁻¹).

Na tento účel sa používa styren-divinylbenzénový kopolymérny gél BioBeads SX-3 alebo efektívnejšie gél PL (cit.²³) (styren-divinylbenzénový kopolymérny gél vyrábaný firmou PL Laboratories, UK). Ako mobilná fáza sa v minulosti používala zmes dichlórmétan : cyklohexán (30:70)^{25,69}, v súčasnosti sa však používa ekologickejšia mobilná fáza etylacetát : cyklohexán (1:1) (cit.²³). Miniaturizácia GPC znížila spotrebu mobilnej fázy na 1 ml.min⁻¹ pri vnútornom priemere kolóny okolo 8 mm oproti pôvodným 5 ml.min⁻¹ pri vnútornom priemere kolóny 2,5 cm. Prečistenie jednej vzorky trvá približne 40 min, pričom sa spotrebuje približne 40 ml rozpúšťadla a odoberá sa frakcia s elučným časom 16 až 30 min (čo je však pre každú kolónu potrebné individuálne overiť). Niektoré pesticídy s veľkými molekulami (napr. pyretroidy) sa nemusia dostatočne separovať od širokých elučných pásov koextraktantov, čím sa znižuje ich výťažnosť. GPC taktiež nie je

schopná oddeliť nízkomolekulové látky, ktoré môžu interferovať s analytmi v chromatograme.

3.3. Mikroextrakcia tuhou fázou a sorpčná extrakcia na miešadielkach

Mikroextrakcia tuhou fázou (Solid Phase MicroExtraction – SPME) je jednoduchá jedнокroková predseparačná a obohacovacia metóda založená na sorpcii analytov z roztoku alebo z „headspace“ na kremenné vlákno pokryté filmom stacionárnej fázy⁷⁰. Po sorpcii sa vlákno preniesie do injektora GC bez deliča, alebo do špeciálneho dávkovacieho zariadenia pre HPLC. V injektore nastane desorpcia látok, transport do chromatografickej kolóny a separácia. Komerčne sú dostupné SPME vlákna s rôznymi stacionárnymi fázami (PDMS – poly(dimetylsiloxán), PDMS-DVB – poly(dimetylsiloxán)-divinylbenzén, CW-DVB – Carbowax-divinylbenzén, PA – polyakrylát a iné) líšiacimi sa svojou polaritou a hrúbkou filmu. SPME je rovnovážna metóda a látky sa na vlákno sorbujú podľa rozdeľovacieho koeficienta látok medzi stacionárnou fázou vlákna a roztokom alebo „headspace“. Pre prípad poly(dimetylsiloxánového) vlákna sa rozdeľovacie koeficienty pre systém vlákno/vodný roztok dajú aproximovať rozdeľovacími koeficientmi systému oktanol/voda. Opisom matematického modelu SPME, ako aj jej aplikáciami sa zaoberá viacero publikácií^{70–72}.

Na izoláciu reziduí pesticídov z matrice sa používa extrakcia vodou, prípadne vodným roztokom polárneho organického rozpúšťadla, a to mixovaním^{73–75}, ASE^{76–78} alebo MAE⁷⁹ (Microwave Assisted Extraction – extrakcia podporená mikrovlnným žiarením). Po extrakcii je potrebné oddelenie tuhých zvyškov matrice filtrovaním alebo centrifugáciou. Časť získaného supernatantu sa preniesie do vialky a analyty sa sorbujú na vlákno SPME počas určeného sorpčného času (zvyčajne 20–60 min) za definovaného miešania roztoku. Na extrakciu pesticídov sa najčastejšie používa PDMS a PDMS-DVB vlákno.

K výhodám SPME patrí veľká citlivosť, jednoduchosť, rýchlosť, finančná nenáročnosť, nepoužíva žiadne rozpúšťadlá a je úplne automatizovateľná. Nevýhodou SPME je, že množstvo vyextrahovaného pesticídu veľmi výrazne závisí od rozdeľovacej konštanty pre daný systém, ako aj od zloženia matrice. SPME je vhodná na semikvantitatívne stanovenie predovšetkým menej polárnych pesticídov^{73,74}.

Miešadielková sorpčná extrakcia (Stir Bar Sorptive Extraction – SBSE) je nová predseparačná a obohacovacia metóda založená na rovnakom princípe ako SPME. Vrstva PDMS je nanosená na sklenenom miešadielku (dĺžka 1 cm), ktorým sa zároveň roztok aj mieša. V porovnaní s SPME vykazuje predovšetkým lepšie medzi detekcie a stanovenia v dôsledku podstatne väčšieho objemu PDMS využívaného na sorpciu analytov⁷⁷. Avšak rovnako ako SPME v analýze pesticídov je vhodná predovšetkým na izoláciu menej polárnych reziduí. SBSE bola použitá napr. na stanovenie organochlórovaných pesticídov a chlórbenzénov v jahodách.

Medza detekcie 1,1-dichlór-2,2-bis(4-chlórphenyl)eténu (DDE) a 1,1,1-trichlór-2,2-bis(4-chlórphenyl)etánu (DDT) bola pre SBSE 2 a 5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, zatiaľ čo pre SPME bola 40 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pri použití ASE (cit.^{76–78}).

3.4. Priame zavedenie vzorky

DSI (Direct Sample Introduction) je metóda založená na termálnej extrakcii. Malá časť surového extraktu (do 40 μl)^{81,82} sa umiestni do mikrovialky, ktorá sa pomocou špeciálneho zariadenia vloží do injektora GC s programovateľnou teplotou. Pri nižšej teplote sa odparí prítomná voda, alebo rozpúšťadlo, po uzatvorení deliaceho ventilu sa prudko zvýši teplota, rezíduá pesticídov sa termálne vyextrahujú z matrice a prúdom nosného plynu sa prenesú do kolóny. Neprchavé zvyšky matrice zostanú v jednorázovej mikrovialke. Najväčšou prednosťou DSI je mimoriadna jednoduchosť a rýchlosť postupu. Nevýhodou je potreba použiť vysokoselektívne detekčné systémy (pre prítomnosť interferujúcich látok podobnej prchavosti ako analyty). Tandemovým MS/MS v spojení s DSI boli dosiahnuté medze detekcie v rozmedzí 0,03–27 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ pri analýze surového extraktu zodpovedajúcemu 5,5 mg zmesi jablák, fazuľky a mrkvy⁸¹.

4. Záver

Množstvo publikovaných prác zaoberajúcich sa úpravou vzorky na stanovenie rezidií pesticídov je veľké a vedeckovýskumný rozvoj spolu s vývojom nových zariadení a materiálov prináša nové možnosti implementácie rôznych nových princípov a metód, ktoré sa snažia eliminovať nedostatky starších metód. Vývoj a registrácia nových pesticídov a zákaz používania starších prípravkov navyše vyžaduje opakovanie validácie už zaužívaných metód.

Napriek vývoju novších izolačných metód kvapalínovej extrakcie sa naďalej využívajú v praxi predovšetkým pre nízke nároky na inštrumentáciu a v porovnaní s inštrumentálnymi izolačnými metódami aj veľmi dobrými hodnotami výťažností.

V oblasti čistiacich metód sú klasické reextrakcie do nepolárnych chlórovaných rozpúšťadiel vytlačané používaním gélovej permeačnej chromatografie alebo ešte novšou metódou extrakciou tuhou fázou. SPE s použitím aminopropylového sorbentu, alebo sorbentu s primárnym a sekundárnym amínom, vykazuje podľa najnovších výskumov najefektívnejšie prečistenie extraktov z ovocných a zeleninových matric. Navyše využitie disperznej extrakcie tuhú fázou⁴ v kombinácii s centrifugáciou na odstránenie tuhých podielov z extraktov výrazne znižuje cenu analýzy. Možnosťou súčasného spracovania viacerých vzoriek sa významne zvyšuje aj kapacita skúšobného laboratória. Na efektívne využívanie rýchlej a jednoduchej metódy úpravy vzorky je potrebné využívať aj rýchlu separačnú metódu – rýchlu kapilárnu plynovú

chromatografiu⁸³, čím sa dosiahne významné skrátenie celkovej doby analýzy.

Súčasťou riešenia projektu 1/9126/02 (VEGA MŠ SR) a NATO projektu SFP No. 977983 je aj táto publikácia.

LITERATÚRA

1. Tekeľ J., Hatrík Š.: *J. Chromatogr.*, A 754, 397 (1996).
2. Lacassie E., Dreyfuss M.-F., Daguet J. L., Vignaud M., Maquet P., Lachatre G.: *J. Chromatogr.*, A 805, 319 (1998).
3. Lacassie E., Dreyfuss M.-F., Daguet J. L., Vignaud M., Maquet P., Lachatre G.: *J. Chromatogr.*, A 830, 135 (1999).
4. Anastassiades M., Lehotay S. L., Štajnbaher D., Schenk F. J.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int.* 86, 412 (2003).
5. Luke M., Froberg J. E., Masamoto H. T.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 58, 1020 (1975).
6. Stan H.-J.: *J. Chromatogr.*, A 892, 347 (2000).
7. Koinecke A., Kreuzig R., Bahadir M., Noltig H. G.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 349, 301 (1994).
8. Specht W., Pelz S., Gilsbach W.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 353, 183 (1995).
9. Pang G.-F., Cao Y.-Z., Fan C.-L., Zhang J.-J., Li X.-M.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int.* 82, 186 (1999).
10. Oliva J., Barba A., Vela N., Melendreras F., Navarro S.: *J. Chromatogr.*, A 882, 213 (2000).
11. Navickiene S., Polese L., Minelli E. V., Ribeiro M. L.: *Chromatographia* 49, 212 (1999).
12. Columé A., Cárdenas S., Gallego M., Valcárcel M.: *J. Chromatogr.*, A 882, 193 (2000).
13. Di Muccio A., Barbini D. A., Generali T., Pelosi P., Ausili A., Vergori F., Camoni I.: *J. Chromatogr.*, A 765, 39 (1997).
14. Fillion J., Hindle R., Lacroix M., Selwyn J.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int.* 87, 1252 (1995).
15. Cook J., Beckett M. P., Reliford B., Hammock W., Engel M.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int.* 82, 1419 (1999).
16. Fillion J., Sauvé F., Selwyn J.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int.* 83, 698 (2000).
17. van der Hoff G. R., van Zoonen P.: *J. Chromatogr.*, A 843, 301 (1999).
18. van Zoonen P. (ed.): *Analytical Methods for Pesticide Residues in Foodstuffs*, 6. vydání, The Inspectorate for Health, Welfare and Sport, Drukkerij T. O. Offset B. V., Maastricht 1996.
19. Obana H., Akutsu K., Okihashi M., Kakimoto S., Hori S.: *Analyst* 124, 1159 (1999).
20. Obana H., Akutsu K., Okihashi M., Hori S.: *Analyst* 126, 1529 (2001).
21. Lehotay S. J., Lightfield A. R., Harman-Fetcho J. A., Donoghue D. A.: *J. Agric. Food Chem.* 49, 4589 (2001).
22. Camel V.: *Analisis* 26, 99 (1998).

23. Hajšlová J.: Chem. Listy 92, 777 (1998).
24. Yoshii K., Okada M., Tsumura Y., Nakamura Y., Ishimitsu S., Tonogai Y.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int. 82, 1239 (1999).
25. Nerín C., Batlle R., Cacho J.: J. Chromatogr., A 795, 117 (1998).
26. Chuang J. C., Pollard M. A., Misita M., Van Emon J. M.: Anal. Chim. Acta 399, 135 (1999).
27. Chuang J. C., Hart K., Chang J. S., Boman L. E., Van Emon J. M., Reed A. W.: Anal. Chim. Acta 444, 87 (2001).
28. Lehotay S. J., Valverde-García A.: J. Chromatogr., A 765, 69 (1997).
29. Stefani R., Buzzi M., Grazi R.: J. Chromatogr., A 782, 123 (1997).
30. Lehotay S. J., Lee C.-H.: J. Chromatogr., A 785, 313 (1997).
31. Halvorsen B. L., Thomsen C., Greibrokk T., Lundanes E.: J. Chromatogr., A 880, 121 (2000).
32. Anastassiades M., Schwack W.: J. Chromatogr., A 825, 45 (1998).
33. Eller K., Lehotay S. J.: Analyst 122, 429 (1997).
34. Wennrich L., Popp P., Breuste J.: Chromatographia 53, S380 (2001).
35. Okihashi M., Obana H., Hori S.: Analyst 123, 711 (1998).
36. Obana H., Kikuchi K., Okihashi M., Hori S.: Analyst 122, 217 (1997).
37. Eskilsson C. S., Bjöklund E.: J. Chromatogr., A 902, 227 (2000).
38. Barker S. A., Long A. R., Short C R.: J. Chromatogr., A 475, 353 (1989).
39. Barker S. A.: J. Chromatogr., A 885, 115 (2000).
40. Valenzuela A. I., Lorenzini R., Redondo M. J., Font G.: J. Chromatogr., A 839, 101 (1999).
41. Torres C., Picó Y., Marín R., Manes J.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int. 80, 1122 (1997).
42. Kristenson E. M., Haverkate E. G. J., Slooten C. J., Ramos L., Vreuls R. J. J., Brinkman U. A. T.: J. Chromatogr., A 917, 277 (2001).
43. Blasco C., Picó Y., Manes J., Font G.: J. Chromatogr., A 947, 227 (2002).
44. Viana E., Moltó J. C., Font G.: J. Chromatogr., A 754, 437 (1996).
45. Blasco C., Font G., Picó Y.: J. Chromatogr., A 970, 201 (2002).
46. Torres C. M., Picó Y., Manes J.: J. Chromatogr., A 778, 127 (1997).
47. Lehotay S. J.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int. 83, 680 (2000).
48. Hajšlová J., v kniže: *Environmental Contaminants in Food* (Moffat C. F., Whittle K. J. ed.), kap 7. CRC Press, Sheffield 1999.
49. Schenck F. J., Lehotay S. J., Vega V.: J. Sep. Sci. 25, 883 (2002).
50. Sheridan R. S., Meola J. R.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int. 82, 982 (1999).
51. Gamón M., Lleó C., Ten A.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int. 84, 1209 (2001).
52. Martínéz Vidal J. L., Arrebola F. J., Mateu-Sánchez M.: J. Chromatogr., A 959, 203 (2002).
53. Podhorniak L. V., Negron J. F., Griffith Jr. F. D.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int. 84, 873 (2001).
54. Amirav A., Jing H.: J. Chromatogr., A 814, 133 (1998).
55. Dallüge J., van Rijn M., Beens J., Vreuls R. J. J., Brinkman U. A. T.: J. Chromatogr., A 965, 207 (2002).
56. Niessner G., Buchberger W., Eckerstorfer R.: J. Chromatogr., A 846, 341 (1999).
57. Cook J., Beckett M. P., Reliford B., Hammock W., Engel M.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int. 82, 1419 (1999).
58. Morelli-Cardoso M. H. W., Cardozo R. T. M., Mello J. L., Abrantes S., Menezes K. M. P.: J. High Resolut. Chromatogr. 22, 619 (1999).
59. Stan H.-J., Linkerhäger M.: J. Chromatogr., A 750, 369 (1996).
60. Matisová E., Škrabáková S.: J. Chromatogr., A 707, 145 (1995).
61. Hennion M.-C.: J. Chromatogr., A 885, 73 (2000).
62. Schenck F. J., Howard-King V.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. 63, 277 (1999).
63. Schenck F. J., Lehotay S. J.: J. Chromatogr., A 868, 51 (2000).
64. Barwick V. J., Ellison S. L. R., Lacey S. J., Mussell C. R., Lucking C. L.: J. Sci. Food Agric. 79, 1190 (1999).
65. Columé A., Cardenas S., Gallego M., Valcarcel M.: J. Chromatogr., A 849, 235 (1999).
66. Sojo L. E., Brocke A., Fillion J., Price S. M.: J. Chromatogr., A 788, 141 (1998).
67. Nordmeyer K., Thier H.-P.: Z. Lebensm.-Unters. Forsch., A 208, 259 (1999).
68. Delgado M. J. S., Barroso S. R., Fernandez-Tostado G. T., Polo-Diez L.M.: J. Chromatogr., A 921, 287 (2001).
69. Engebretson J., Hall G., Hengel M., Shibamoto T.: J. Agric. Food Chem. 49, 2198 (2001).
70. Sedláková J., Matisová E., Slezáčková M.: Chem. Listy 92, 633 (1998).
71. Urruty L., Montury M.: J. Chromatogr. Sci. 37, 277 (1999).
72. Valor I., Pérez M., Cortrada C., Apraiz D., Moltó J. C., Font G.: J. Sep. Sci. 24, 39 (2001).
73. Simplício A. L., Boas L. V.: J. Chromatogr., A 833, 35 (1999).
74. Chen W., Poon K.-F., Lam M. H. W.: Environ. Sci. Technol. 32, 3816 (1998).
75. Hu R., Hennion B., Urruty L., Montury M.: Food Addit. Contam. 16, 111 (1999).
76. Wennrich L., Breuste J., Popp P., Koller G.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int. 84, 317 (2001).
77. Wennrich L., Popp P., Koller G., Breuste J.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int. 84, 1194 (2001).
78. Wennrich L., Popp B., Breuste J.: Chromatographia

- 83, 380 (2001).
79. Falqui-Cao C., Wang Z., Urruty L., Pommier J.-J., Montury M.: *J. Agric. Food Chem.* **49**, 5092 (2001).
 80. Baltusen E., Sandra P., David F., Cramers C.: *J. Microcolumn Sep.* **11**, 737 (1999).
 81. Lehotay S. J.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int.* **83**, 680 (2000).
 82. Jing H., Amirav A.: *Anal. Chem.* **69**, 1426 (1997).
 83. Matisová E., Dömötörövá M.: *J. Chromatogr., A* **1000**, 199 (2003).

M. Kirchner and E. Matisová (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava*): **Present**

Methods and New Trends in Isolation of Pesticide Residues in Non-Fatty Foods

The review deals with isolation and pretreatment steps in pesticide residue analysis in fruit and vegetable matrices. The basic principles and an overview of practical applications is given for classic solvent and modern instrumental extraction procedures, such as liquid extraction, supercritical fluid extraction, accelerated solvent extraction and solid phase matrix dispersion. The review is also focused on comparison of advantages and limitations of different pretreatment steps such as liquid-liquid re-extractions, solid phase extraction, gel permeation chromatography, solid phase microextraction, stir bar sorptive extraction and direct sample introduction.

NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE

Slovník základních pojmů vztahujících se k polymerům (Doporučení IUPAC, 1996)*

Abstrakt. Jasně a jednoznačně definice základních pojmů mají ve vědě zásadní význam. Jejich přesným formulacím a revizi těchto formulací musí být věnována nejvyšší možná pozornost, protože všechny odvozené definice se na základní definice odvolávají. V roce 1974 Komise IUPAC pro makromolekulární nomenklaturu (dále jen Komise) publikovala dokument *Basic Definitions of Terms Relating to Polymers* (1974), v časopise *Pure Appl. Chem.* 40, 479 (1974)**. Tyto definice tvoří základ, na němž Komise vypracovala řadu dalších nomenklaturních dokumentů. Většina definic základního dokumentu tomuto účelu dodnes velmi dobře vyhovuje. Bylo však stále zřejmější, že v definicích základních pojmů je nutné provést některé změny. Plyne to z pokroku v polymerní vědě a z potřeby nových definic, které se ne vždy dají uvést do souladu s definicemi základního dokumentu. Přibližně dvacet let od zveřejnění prvního dokumentu tak vydává nyní Komise revidovaný a rozšířený soubor definic základních pojmů***. Tento nový slovník základních pojmů byl formulován Komisí ve spolupráci a za pomoci předních vědců a vydavatelů vědeckých časopisů.

PŘEDMLUVA

Mají-li být pojmy definovány jasně, je nezbytné přijmout definice idealizované, přičemž však nelze opomíjet realitu polymerní vědy. V oblasti polymerů existují na molekulární i makroskopické úrovni odchylky od ideálního stavu, které nemají obdobu u malých molekul, organických i anorganických. I když nejsou tyto odchylky v dále uvedených definicích explicitně vzaty v úvahu, lze doporučenou terminologii bez problémů aplikovat na *převládající* strukturální rysy skutečných polymerních molekul a v případě potřeby doplnit vysvětlujícím, byť nepřesným, vymezením, např. „v podstatě...“, „téměř úplně...“, nebo „vysoce...“. Tyto výrazy sice postrádají přesnost vyžadovanou puristy, avšak každý zkušený vědecký pracovník zabývající se polymerem ví, že bez nich je komunikace v tomto oboru nemožná.

V běžném použití nemá podstatné jméno *polymer* jednoznačný obsah; používá se nejen k označení polymeru jako látky, ale i k označení polymerních molekul. V dalším

textu je však k označení jednotlivých molekul používán termín *makromolekula* nebo *polymerní molekula*, zatímco termín *polymer* je používán výhradně pro látku složenou z makromolekul (*polymerních molekul*).

1. MOLEKULY A STRUKTURA MOLEKUL

1.1. makromolekula molekula polymeru polymerní molekula

Molekula o vysoké relativní molekulové hmotnosti, v jejíž struktuře se mnohonásobně opakují jednotky skutečně nebo koncepčně odvozené z molekul o nízké relativní molekulové hmotnosti.

Poznámky

1. Ve většině případů, a to zvláště u syntetických polymerů, lze za molekulu o vysoké relativní molekulové hmotnosti považovat molekulu, jejíž vlastnosti se prakticky nezmění odstraněním nebo připojením jedné či několika jednotek. Toto kritérium selhává v případě některých makromolekul, jejichž vlastnosti kriticky závisejí na jemných strukturálních detailech.

2. Má-li celá molekula nebo její část vysokou relativní molekulovou hmotnost a v její struktuře se mnohonásobně opakují jednotky skutečně nebo koncepčně odvozené z molekul o nízké relativní molekulové hmotnosti, lze ji označit jako **makromolekulární** nebo **polymerní**.

1.2. molekula oligomeru oligomerní molekula

Molekula o nepřilíši vysoké relativní molekulové hmotnosti, v jejíž struktuře se několikanásobně opakují jednotky skutečně nebo koncepčně odvozené z molekul o nízké relativní molekulové hmotnosti.

Poznámky

1. Za molekulu o nepřilíši vysoké relativní molekulové hmotnosti je považována taková molekula, jejíž vlastnosti se významně změní odstraněním nebo připojením jedné či několika jednotek.

2. Má-li celá molekula nebo její část nepřilíši vysokou relativní molekulovou hmotnost a v její struktuře se několikanásobně opakují jednotky skutečně vzniklé nebo koncepčně odvozené z molekul o nižší relativní molekulové hmotnosti, lze ji označit přidávaným jménem **oligomerní**.

* České znění dokumentu předkládá Česká komise pro makromolekulární nomenklaturu se souhlasem Českého komitétu pro chemii. Členové komise jsou: M. Beneš, J. Kahovec, B. Meissner, J. Roda, J. Vohlídal.

** Český překlad: Základní definice termínů vztahujících se k polymerům; *Chem. Listy* 79, 281 (1985).

*** Glossary of Basic Terms in Polymer Science; *Pure Appl. Chem.* 12, 2287 (1996).

1.3. molekula monomeru monomerní molekula

Molekula, která může vstoupit do polymerizace (viz 3.1.) a být přeměněna na konstituční jednotky (viz 1.14.) přispívající k základní struktuře makromolekuly (viz 1.1.).

1.4. regulární (pravidelná) makromolekula

Makromolekula (viz 1.1.), jejíž struktura je v podstatě tvořena opakováním konstitučních jednotek jen jednoho druhu, které jsou z hlediska vzájemné orientace všechny spojeny shodným způsobem.

1.5. iregulární (nepravidelná) makromolekula

Makromolekula (viz 1.1.), jejíž struktura je v podstatě tvořena opakováním více než jednoho druhu konstitučních jednotek (viz 1.14.), nebo makromolekula, jejíž konstituční jednotky nejsou z hlediska vzájemné orientace spojeny shodným způsobem.

1.6. lineární makromolekula

Makromolekula (viz 1.1.), jejíž struktura je v podstatě tvořena mnohonásobným opakováním jednotek skutečně vzniklých nebo koncepčně odvozených z molekul o nízké relativní molekulové hmotnosti, a uspořádaných do lineární sekvence.

1.7. regulární (pravidelná) oligomerní molekula

Oligomerní molekula (viz 1.2.), jejíž struktura je v podstatě tvořena opakováním konstitučních jednotek (viz 1.14.) jen jednoho druhu, spojených z hlediska vzájemné orientace shodným způsobem.

1.8. monomerní jednotka mer

Největší konstituční jednotka (viz 1.14.), kterou jedna molekula monomeru (viz 1.3.) přispívá ke struktuře makromolekuly (viz 1.1.) nebo molekuly oligomeru (viz 1.2.).

1.9. molekula makromonomeru makromonomerní molekula

Makromolekula (viz 1.1.), která má jednu koncovou skupinu umožňující jí reagovat jako molekula monomeru (viz 1.3) a tak přispět jednou monomerní jednotkou (viz 1.8.) do řetězce výsledné makromolekuly.

1.10. makroradikál

Makromolekula (viz 1.1.), která je současně radikálem.

1.11. molekula prepolymeru (předpolymeru) prepolymerní (předpolymerní) molekula

Makromolekula (viz 1.1.) nebo oligomerní molekula (viz 1.2.), která svými reaktivními skupinami může vstoupit do další polymerizace (viz 3.1.) a přispět tak více než jednou monomerní jednotkou (viz 1.8.) do alespoň jednoho řetězce výsledné makromolekuly.

Poznámka

Prepolymerní molekula schopná další polymerizace prostřednictvím do ní často záměrně zavedených reaktivních koncových skupin (viz 1.35.) bývá označována jako **telechelická molekula**.

1.12. makromonomerní jednotka

Největší konstituční jednotka (viz 1.14.), kterou jedna molekula makromonomeru (viz 1.9.) přispívá ke struktuře výsledné makromolekuly (viz 1.1.).

1.13. polymerizační stupeň stupeň polymerizace

Počet monomerních jednotek (viz 1.8.) v makromolekule (viz 1.1.), oligomerní molekule (viz 1.2.), bloku (viz 1.62.) nebo řetězci (viz 1.30.).

1.14. konstituční jednotka

Atom nebo skupina atomů (i s případnými postranními atomy nebo skupinami) tvořící část základní struktury makromolekuly (viz 1.1.), oligomerní molekuly (viz 1.2.), bloku (viz 1.62.) nebo řetězce (viz 1.30.).

1.15. opakující se konstituční jednotka

Nejmenší konstituční jednotka (viz 1.14.), jejímž opakováním je tvořena regulární makromolekula (viz 1.4.), regulární oligomerní molekula (viz 1.7.), regulární blok (viz 1.62.), nebo regulární řetězec (viz 1.30.).

1.16. konfigurační jednotka

Konstituční jednotka (viz 1.14.), která má alespoň jedno centrum s definovanou stereoisomerií.

1.17. základní konfigurační jednotka

Opakující se konstituční jednotka (viz 1.15.) regulární makromolekuly (viz 1.4.), regulární oligomerní molekuly (viz 1.7.), regulárního bloku (viz 1.62.), nebo regulárního řetězce (viz 1.30.), jejíž konfigurace je definována alespoň v jednom z center stereoisomerie hlavního řetězce (viz 1.34.).

1.18. opakující se konfigurační jednotka

Nejmenší soubor po sobě následujících základních konfiguračních jednotek (viz 1.17.), který udává způsob opakování konfigurace jednoho či více center stereoisomerie hlavního řetězce (viz 1.34.) regulární makromolekuly (viz 1.4.), regulární oligomerní molekuly (viz 1.7.), regulárního bloku (viz 1.62.) nebo regulárního řetězce (viz 1.30.).

1.19. opakující se stereojednotka

Opakující se konfigurační jednotka (viz 1.18.) s definovanou konfigurací všech center stereoisomerie hlavního řetězce (viz 1.34.) regulární makromolekuly (viz 1.4.), regulární oligomerní molekuly (viz 1.7.), regulárního bloku (viz 1.62.) nebo regulárního řetězce (viz 1.30.).

1.20. takticitá

Řád v posloupnosti opakujících se konfiguračních jednotek (viz 1.18.) hlavního řetězce (viz 1.34.) regulární makromolekuly (viz 1.4.), regulární oligomerní molekuly (viz 1.7.), regulárního bloku (viz 1.62.) nebo regulárního řetězce (viz 1.30.).

1.21. taktická makromolekula

Regulární makromolekula (viz 1.4.), v níž jsou v podstatě všechny konfigurační jednotky (viz 1.16.) nebo opakující se konfigurační jednotky (viz 1.18.) shodné.

1.22. stereoregulární makromolekula

Regulární makromolekula (viz 1.4.) v podstatě obsahující jen jeden druh opakující se stereojednotky (viz 1.19.)

1.23. isotaktická makromolekula

Taktická makromolekula (viz 1.21.) v podstatě tvořená jen jedním druhem základní konfigurační jednotky (viz 1.17.), která obsahuje chirální nebo prochirální atomy hlavního řetězce (viz 1.34.) v jediném uspořádání vzhledem k sousedním konstitučním jednotkám (viz 1.14.).

Poznámky

1. V isotaktické makromolekule je opakující se konfigurační jednotka (viz 1.16.) shodná se základní

konfigurační jednotkou (viz 1.17.).

2. Isotaktická makromolekula se skládá z *meso* diad (viz 1.64.).

1.24. syndiotaktická makromolekula

Taktická makromolekula (viz 1.21.) v podstatě tvořená alternujícími enantiomerními základními konfiguračními jednotkami (viz 1.17.), které mají chirální nebo prochirální atomy v hlavním řetězci (viz 1.34.) v jediném uspořádání vzhledem k sousedním konstitučním jednotkám (viz 1.14.).

Poznámky

1. V syndiotaktické makromolekule je opakující se konfigurační jednotka (viz 1.16.) složena ze dvou základních konfiguračních jednotek (viz 1.17.) které jsou enantiomerní.

2. Syndiotaktická makromolekula se skládá z *race-mo* diad (viz 1.64.).

1.25. ataktická makromolekula

Regulární makromolekula (viz 1.4.), jejíž základní konfigurační jednotky (viz 1.16.) nebo základní konfigurační jednotky (viz 1.17.) nejsou všechny shodné.

1.26. bloková makromolekula

Makromolekula (viz 1.1.) složená z bloků (viz 1.62.) uspořádaných lineárně.

1.27. spojovací jednotka

spojka

Neopakující se atom nebo skupina atomů mezi bloky blokové makromolekuly (viz 1.26.).

1.28. roubovaná makromolekula

Makromolekula (viz 1.1.), s jedním nebo více druhy bloků (viz 1.62.) připojených k hlavnímu řetězci (viz 1.34.) jako postranní řetězce (viz 1.53.), přičemž tyto boční řetězce mají konstituční nebo konfigurační rysy jiné než hlavní řetězec.

1.29. stereobloková makromolekula

Bloková makromolekula (viz 1.26.) složená ze stereoregulárních a případně též nestereoregulárních bloků (viz 1.62.).

1.30. řetězec

Makromolekula (viz 1.1.) nebo její část, oligomerní molekula (viz 1.2.), nebo blok (viz 1.62.), tvořené lineární nebo rozvětvenou sekvencí konstitučních jednotek (viz 1.14.) mezi dvěma hraničními konstitučními jednotkami (viz 1.14.), jimiž mohou být: koncová skupina (viz 1.35.), větvicí bod (viz 1.54.) nebo jinak definovaný charakteristický rys makromolekuly.

Poznámky

1. Definice řetězce může být dosti libovolná, kromě definice řetězců jednopramenných lineárních makromolekul.

3. Mezi dvěma hraničními jednotkami řetězce se může vyskytovat libovolný počet bodů větvení.

4. Ve všech případech, kdy je to přiměřené, lze definice vztahující se k makromolekule aplikovat i na řetězec.

1.31. úsek řetězce

Libovolně zvolený souvislý sled konstitučních jednotek

(viz 1.14.), který je součástí řetězce (viz 1.30.).

Poznámka

Termín „úsek řetězce“ lze použít k definování zvolených podsouborů konstitučních jednotek řetězce.

1.32. lineární řetězec

Řetězec (viz 1.30.) neobsahující mezi hraničními jednotkami žádný větvicí bod (viz 1.54.).

1.33. rozvětvený řetězec

Řetězec (viz 1.30.) obsahující mezi hraničními jednotkami alespoň jeden větvicí bod (viz 1.54.).

1.34. hlavní řetězec

páteř řetězce

Takový lineární řetězec (viz 1.32.), vůči kterému lze všechny ostatní řetězce, dlouhé (viz 1.36.) i krátké (viz 1.37.), považovat za postranní řetězce.

Poznámka

Lze-li dva nebo více řetězců stejně oprávněně označit jako hlavní řetězec, má z nich být zvolen ten, který umožňuje nejjednodušší znázornění celé molekuly.

1.35. koncová skupina

Konstituční jednotka (viz 1.14.), kterou končí nebo začíná makromolekula (viz 1.1.) nebo molekula oligomeru (viz 1.2.).

Poznámka

Koncová skupina je připojena pouze k jedné konstituční jednotce makromolekuly nebo molekuly oligomeru.

1.36. dlouhý řetězec

Řetězec (viz 1.30.) o vysoké relativní molekulové hmotnosti.

Poznámka

Viz poznámku 1 k definici 1.1.

1.37. krátký řetězec

Řetězec (viz 1.30.) o nízké relativní molekulové hmotnosti.

Poznámka

Viz poznámku 1 k definici 1.2.

1.38. jednopramenný řetězec

Řetězec (viz 1.30.), jehož konstituční jednotky (viz 1.14.) jsou spojeny takovým způsobem, že každé dvě sousední jednotky jsou vzájemně propojeny prostřednictvím dvou atomů, z nichž jeden je na každé konstituční jednotce.

1.39. jednopramenná makromolekula

Makromolekula (viz 1.1.), jejíž konstituční jednotky (viz 1.14.) jsou spojeny takovým způsobem, že každé dvě sousední jednotky jsou vzájemně propojeny prostřednictvím dvou atomů; jeden je na každé konstituční jednotce.

1.40. dvupramenný řetězec

Řetězec (viz 1.30.), jehož konstituční jednotky (viz 1.14.) jsou spojeny takovým způsobem, že každé dvě sousední jednotky jsou vzájemně propojeny prostřednictvím tří nebo čtyř atomů, z nichž dva jsou na jedné straně a jeden nebo dva na druhé straně každé konstituční jednotky.

1.41. dvupramenná makromolekula

Makromolekula (viz 1.1.), jejíž konstituční jednotky (viz 1.14.) jsou spojeny takovým způsobem, že každé dvě sousední jednotky jsou vzájemně propojeny prostřednictvím

tří nebo čtyř atomů; dva jsou na jedné straně a jeden nebo dva na druhé straně každé konstituční jednotky.

1.42. spirořetězec

Dvoupramenný řetězec (viz 1.40.) tvořený nepřetržitým sledem kruhů, ve kterém sousední cykly mají společný pouze jeden atom.

Poznámka

Spirořetězec je dvoupramenný řetězec (viz definice 1.40.) se sousedními konstitučními jednotkami (viz definice 1.14.) vzájemně propojenými prostřednictvím tří atomů; dva jsou na jedné straně a jeden na druhé straně každé konstituční jednotky.

1.43. spiromakromolekula

Dvoupramenná makromolekula (viz 1.41.) tvořená nepřerušenu sekvencí cyklů, v níž sousední cykly mají společný pouze jeden atom.

Poznámka

Spiromakromolekula je dvoupramenná makromolekula (viz 1.41.) se sousedními konstitučními jednotkami (viz 1.14.) vzájemně propojenými prostřednictvím tří atomů; dva jsou na jedné straně a jeden na druhé straně každé konstituční jednotky.

1.44. žebříkový řetězec

Dvoupramenný řetězec (viz 1.40.) tvořený nepřerušenu sekvencí cyklů, v němž sousední cykly mají společné dva nebo více atomů.

Poznámka

Žebříkový řetězec je dvoupramenný řetězec (viz 1.40.), v němž jsou sousední konstituční jednotky spojeny prostřednictvím čtyř atomů, z nichž dva jsou na jedné a dva na druhé straně každé konstituční jednotky (viz 1.14.).

1.45. žebříková makromolekula

Dvoupramenná makromolekula (viz 1.41.) tvořená nepřerušenu sekvencí cyklů, v níž sousední cykly mají společné dva nebo více atomů.

Poznámka

Žebříková makromolekula je dvoupramenná makromolekula (viz 1.41.), ve které jsou sousední konstituční jednotky (viz 1.14.) spojeny prostřednictvím čtyř atomů; dva jsou na jedné a dva na druhé straně každé konstituční jednotky.

1.46. vícepramenný řetězec

Řetězec (viz 1.30.), jehož konstituční jednotky (viz 1.14.) jsou spojeny takovým způsobem, že sousední konstituční jednotky jsou propojeny prostřednictvím více než čtyř atomů, z nichž více než dva jsou alespoň na jedné straně každé konstituční jednotky.

Poznámka

Řetězec, v němž jsou sousední konstituční jednotky vzájemně propojeny prostřednictvím n atomů alespoň na jedné straně každé konstituční jednotky, se nazývá n -pramenný řetězec, např. třípramenný řetězec. Není-li určení hodnoty n jednoznačné, volí se nejvyšší z možných hodnot.

1.47. vícepramenná makromolekula

Makromolekula (viz 1.1.), jejíž konstituční jednotky (viz

1.14.) jsou spojeny takovým způsobem, že sousední konstituční jednotky jsou vzájemně propojeny prostřednictvím více než čtyř atomů; více než dva jsou alespoň na jedné straně každé konstituční jednotky.

Poznámka

Makromolekula, jejíž sousední konstituční jednotky jsou vzájemně propojeny prostřednictvím n atomů alespoň na jedné straně každé konstituční jednotky, se nazývá **n -pramenná makromolekula**, např. třípramenná makromolekula. Není-li určení hodnoty n jednoznačné, volí se nejvyšší z možných hodnot.

1.48. skeletová struktura

Posloupnost atomů v konstituční jednotce či konstitučních jednotkách (viz 1.14.) makromolekuly (viz 1.1.), oligomerní molekuly (viz 1.2.), bloku (viz 1.62.) nebo řetězce (viz 1.30.), která definuje základní topologické uspořádání.

1.49. skeletový atom

Atom ve skeletové struktuře (viz 1.48.).

1.50. skeletová vazba

Vazba spojující dva skeletové atomy (viz 1.49.).

1.51. hvězdicová makromolekula

Makromolekula (viz 1.1.) obsahující jen jeden větvicí bod (viz 1.54.), z něhož vycházejí lineární řetězce (viz 1.32.) (ramena).

Poznámky

1. Hvězdicová makromolekula s n lineárními řetězci (rameny) připojenými k větvicímu bodu se označuje jako **n -ramenná hvězdicová makromolekula**, např. pětiramenná *hvězdicová* makromolekula.
2. Jsou-li ramena hvězdicové makromolekuly shodná z hlediska konstituce i polymerizačního stupně, označuje se makromolekula jako **regulární hvězdicová makromolekula**.
3. Jsou-li jednotlivá ramena hvězdicové makromolekuly vytvořena z rozdílných monomerních jednotek, označuje se makromolekula jako **rozmanitá hvězdicová makromolekula**.

1.52. hřebenová makromolekula

Makromolekula (viz 1.1.), jejíž hlavní řetězec (viz 1.34.) má řadu třífunkčních větvicích bodů (viz 1.54.), z nichž z každého vychází lineární boční řetězec (viz 1.53.).

Poznámky

1. Mají-li podřetězce (úseky hlavního řetězce) nacházející se mezi větvicími body a koncové podřetězce (koncové úseky hlavního řetězce) stejnou konstituci i stupeň polymerizace, a mají-li boční řetězce stejnou konstituci a stupeň polymerizace (viz 1.13.), označuje se makromolekula jako **regulární hřebenová makromolekula**.
2. Mají-li alespoň některé z větvicích bodů funkčnost větší než tři, může být makromolekula označena jako **kartáčovitá makromolekula**.

1.53. větev

vedlejší řetězec postranní řetězec

Oligomerní (viz 1.2.) nebo polymerní (viz 1.1.) větev z makromolekulárního (viz 1.1.) řetězce (viz 1.30.).

Poznámky

1. Oligomerní větev může být označena jako krátká větev.
2. Polymerní větev může být označena jako dlouhá větev.

1.54. větvicí bod bod rozvětvení bod větvení

Bod řetězce (viz 1.30.), kde je připojena větev (viz 1.53.).

Poznámky

1. Větvicí bod, ze kterého vychází *f* lineárních řetězců, lze označit jako **f-funkční větvicí bod**, např. pětifunkční větvicí bod. Obdobně lze použít termíny **trifunkční**, **tetrafunkční**, **pentafunkční**, např. pentafunkční větvicí bod.
2. Větvicí bod sítě lze označit jako **uzlový bod**.

1.55. větvicí jednotka

Konstituční jednotka (viz 1.14.) obsahující větvicí bod (viz 1.54.).

Poznámka

Větvicí jednotku, ze které vychází *f* lineárních řetězců, lze označit jako **f-funkční větvicí jednotku**, např. pětifunkční větvicí jednotka. Obdobně lze použít termíny **trifunkční**, **tetrafunkční**, **pentafunkční** atd., např. pentafunkční větvicí jednotka.

1.56. postranní skupina boční skupina

Odbočka z řetězce (viz 1.30.), která není oligomerní (viz 1.2.) ani polymerní (viz 1.1.).

1.57. makrocyklus

Cyklická makromolekula (viz Definici 1.1.) nebo makromolekulární cyklická část makromolekuly.

Poznámky

1. Viz poznámku 2 k definici 1.1.
2. V literatuře je termín makrocyklus někdy používán pro molekuly s nízkou relativní molekulovou hmotností, které by neměly být považovány za makromolekuly ve smyslu definice 1.1.

1.58. síť

Vysoce rozvětvená makromolekula, kde každá konstituční jednotka je propojena se všemi ostatními konstitučními jednotkami a s makroskopickým fázovým rozhraním mnoha trvalými cestami vedoucími strukturou; počet cest vzrůstá s průměrným počtem vazeb mezi jednotkami; průměrné délky cest musí být souměřitelné s velikostí struktury.

Poznámky

1. V systémech vykazujících kaučukovou elasticitu, a obvykle i u jiných systémů, je počet různých cest velmi vysoký, avšak ve většině případů existují některé konstituční jednotky, které jsou spojeny jen jednou cestou.
2. Jsou-li veškeré cesty ve struktuře sítě tvořeny kovalentními vazbami, je možné použití termínu **kovalentní síť**.
3. Termín **fyzikální síť** je možno použít v případě, když trvalé cesty jdoucí strukturou sítě nejsou všechny tvořeny kovalentními vazbami, ale – alespoň

zčásti – fyzikálními interakcemi, a to takovým způsobem, že odstranění těchto interakcí vede ke vzniku jednotlivých makromolekul nebo makromolekuly, která síť není.

1.59. příčná vazba

Malá oblast v makromolekule (viz 1.1.), ze které vycházejí nejméně čtyři řetězce (viz 1.30.), vytvořená reakcemi, jichž se zúčastnila reaktivní centra nebo skupiny na existujících makromolekulách, nebo vytvořená interakcemi mezi existujícími makromolekulami.

Poznámky

1. Malou oblastí může být atom, skupina atomů nebo řada větvicích bodů spojených vazbami, skupinami atomů nebo oligomerními řetězci.
2. Příčná vazba má ve většině případů kovalentní strukturu, stejný termín se však používá i k označení vazeb vytvořených slabšími chemickými interakcemi, částmi krystalitů a také fyzikálními interakcemi a zapletenými.

1.60. mikrosít'

Vysoce rozvětvená makromolekula (viz 1.1.) obsahující cyklické struktury a mající koloidní rozměry.

1.61. volný konec

Řetězec (viz 1.30.) připojený k síti (viz 1.58.) jen v jednom bodě.

1.62. blok

Část makromolekuly (viz 1.1.), která obsahuje mnoho konstitučních jednotek (viz 1.14.) a která má alespoň jeden strukturální znak, který sousední části nemají.

Poznámka

Definice mající vztah k makromolekule mohou být ve vhodných případech použity také pro blok.

1.63. konstituční sekvence

Řetězec (viz 1.30.) nebo část řetězce obsahující jeden nebo více druhů konstitučních jednotek (viz 1.14.) v definovaném uspořádání.

Poznámka

Konstituční sekvence obsahující dvě konstituční jednotky se nazývají **diady**, sekvence obsahující tři konstituční jednotky se nazývají **triady** atd. Podle rostoucí délky sekvence se označují jako **tetrazy**, **pentady**, **hexady**, **heptady**, **oktady**, **nonady**, **deka-dy**, **undekady** atd.

1.64. konfigurační sekvence

Řetězec (viz 1.30.) nebo část řetězce obsahující jeden nebo více druhů konfiguračních jednotek (viz 1.14.) v definovaném uspořádání.

Poznámka

Konfigurační sekvence obsahující dvě konstituční jednotky se nazývají **diady**, sekvence obsahující tři konfigurační jednotky se nazývají **triady** atd. Podle rostoucí délky sekvence se označují jako **tetrazy**, **pentady**, **hexady**, **heptady**, **oktady**, **nonady**, **deka-dy**, **undekady** atd.

1.65. molekula polyelektrolytu

Makromolekula (viz 1.1.), v níž podstatná část konstitučních jednotek (viz 1.14.) nese ionizovatelné nebo iontové skupiny, nebo obojí.

1.66. molekula ionomeru

Makromolekula (viz 1.1.), v níž malá avšak významná část konstitučních jednotek (viz 1.14.) obsahuje ionizovatelné nebo iontové skupiny, nebo obojí.

Poznámka

Některé molekuly proteinů lze klasifikovat jako ionomerní molekuly.

2. LÁTKY**2.1. monomer**

Látka skládající se z molekul monomeru (viz 1.3.).

2.2. polymer

Látka skládající se z makromolekul (viz 1.1.).

2.3. oligomer

Látka skládající se z oligomerních molekul (viz 1.2.).

Poznámka

Oligomer připravený telomerizací (viz 3.2.) se často nazývá **telomer**.

2.4. homopolymer

Polymer (viz 2.2.) odvozený z jednoho druhu monomeru (skutečného, předpokládaného nebo hypotetického) (viz 2.1.).

Poznámky

1. Mnoho polymerů se získává vzájemnou reakcí komplementárních monomerů. Je možné si představit, že tyto monomery spolu zreagují za vzniku „předpokládaného monomeru“, jehož homopolymerizací by se získal skutečný produkt a ten je pak možné pokládat za homopolymer. Obvyklými příklady jsou poly(ethylen-tereftalát) či poly(*N,N'*-hexan-1,6-diyladipamid).

2. Některé polymery se získají chemickou modifikací jiných polymerů, při čemž struktura jejich makromolekul je stejná, jako by byla struktura makromolekul vzniklých myšlenou homopolymerizací hypotetického monomeru. I takové polymery mohou být považovány za homopolymery.

Příklad: poly(vinylalkohol).

2.5. kopolymer

Polymer (viz 2.2.) odvozený z více než jednoho druhu monomeru (viz 2.1.).

Poznámka

Kopolymery, které se získávají kopolymerizací (viz 3.4.) dvou druhů monomerů, se někdy označují bopolymery (*binární kopolymery*), kopolymery získávané kopolymerací tří druhů monomerů se označují terpolymery (*ternární kopolymery*), kopolymery odvozené ze čtyř monomerů se nazývají kvaterpolymery (*kvarterní kopolymery*) atd.

2.6. pseudokopolymer

Iregulární polymer (viz 2.16.), jehož molekuly jsou sice odvozeny z jednoho druhu monomeru (viz 2.1.), avšak vykazují rozdílné strukturální znaky a je vhodnější je popisovat jako kopolymery (viz 2.5.).

Poznámka

Ve vhodných případech je možné použít přídatná jména specifikující typ kopolymeru i pro pseudokopolymery. Termín statistický pseudokopolymer je např. možno použít pro označení iregulárního polymeru, v jehož molekulách se distribuce pořadí konfiguračních jednotek řídí známými statistickými zákony (viz 2.9.).

2.7. kooligomer

Oligomer (viz 2.3.) odvozený z více než jednoho druhu monomeru (viz 2.1.).

2.8. pseudokooligomer

Iregulární oligomer (viz 2.3.), jehož molekuly jsou sice odvozeny z jednoho druhu monomeru (viz 2.1.), avšak vykazují rozdílné strukturální znaky a je vhodnější je popisovat jako kooligomery (viz 2.7.).

2.9. statistický kopolymer

Kopolymer (viz 2.5.) skládající se z makromolekul (viz 1.1.), jejichž distribuce pořadí monomerních jednotek (viz 1.8.) se řídí známými statistickými zákony.

Poznámka

Příkladem statistického kopolymeru je kopolymer skládající se z makromolekul, jejichž distribuce pořadí monomerních jednotek se řídí markovovskou statistikou.

2.10. nahodilý kopolymer

Kopolymer (viz 2.5.) skládající se z makromolekul (viz 1.1.), u nichž pravděpodobnost nalezení dané monomerní jednotky (viz 1.8.) v kterémkoli místě řetězce (viz 1.30.) je nezávislá na povaze sousedních jednotek.

Poznámka

V nahodilém kopolymeru se pořadí distribuce monomerních jednotek řídí bernoulliovskou statistikou.

2.11. alternující kopolymer

Kopolymer (viz 2.5.) skládající se z makromolekul (viz 1.1.), v nichž se pravidelně střídají dva druhy monomerních jednotek (viz 1.8.).

Poznámka

Alternující kopolymer může být považován za homopolymer odvozený od předpokládaného nebo hypotetického monomeru; viz pozn. 1 k definici 2.4.

2.12. periodický kopolymer

Kopolymer (viz 2.5.) skládající se z makromolekul (viz 1.1.), které obsahují více než dva druhy monomerních jednotek (viz 1.8.) v pravidelném pořadí.

2.13. uniformní polymer**monodisperzní polymer**

Polymer (viz 2.2.) skládající se z molekul, které jsou z hlediska konstituce i relativní molekulové hmotnosti jednotné.

Poznámky

1. Polymer obsahující směs lineárních (viz 1.32.) a rozvětvených (viz 1.33.) řetězců, které mají všechny jednotnou relativní molekulovou hmotnost, není uniformní.

2. Kopolymer obsahující lineární molekuly s jednotnou relativní molekulovou hmotností a s jednotným elementárním složením, avšak s rozdílným pořadím

různých druhů monomerních jednotek (viz 1.8.), není uniformní (např. kopolymer obsahující molekuly s nahodilým i blokovým uspořádáním monomerních jednotek).

3. Polymer, který je uniformní buď pouze z hlediska relativní molekulové hmotnosti nebo pouze z hlediska konstituce, se může označit termínem „uniformní“, použije-li se vhodné bližší určení (např. „polymer uniformní z hlediska relativní molekulové hmotnosti“).

4. Přídavná jména monodispersní a polydispersní jsou hluboce zakořeněna v literatuře, přestože jsou nevýstižná a rozporná. Jsou však běžně používána a budou se patrně ještě nějakou dobu používat; je nicméně žádoucí nahradit je výstižnějšími termíny. Po rozsáhlém hledání možných náhrad byly vybrány nové termíny „uniformní“ a „neuniformní“, kterým by nyní měla být dáвана přednost.

2.14. neuniformní polymer polydispersní polymer

Polymer (viz Definici 2.2.) obsahující molekuly nejednotné z hlediska relativní molekulové hmotnosti nebo z hlediska konstituce nebo z obou hledisek.

Poznámky

Viz poznámky 3 a 4 k definici 2.13.

2.15. regulární (pravidelný) polymer

Polymer složený z regulárních makromolekul (viz 1.4.), regulárních hvězdicových makromolekul (viz 1.51.) nebo regulárních hřebenových makromolekul (viz 1.52.)

Poznámka

Polymer skládající se z hvězdicových makromolekul, jejichž ramena jsou stejná z hlediska konstituce i relativní molekulové hmotnosti, se pokládá za regulární (viz poznámku 2 k definici 1.51.). Obdobně je polymer tvořený hřebenovými makromolekulami, u nichž jsou podřetězce mezi větvicemi body v hlavním řetězci, koncové podřetězce a boční řetězce stejné z hlediska konstituce a polymeračního stupně, považován za regulární (viz poznámku 1 k definici 1.52.).

2.16. iregulární (nepravidelný) polymer

Polymer skládající se z iregulárních makromolekul (viz 1.5.)

2.17. taktický polymer

Polymer skládající se z taktických makromolekul (viz 1.21.)

2.18. isotaktický polymer

Polymer skládající se z isotaktických makromolekul (viz 1.23.)

2.19. syndiotaktický polymer

Polymer skládající se ze syndiotaktických makromolekul (viz 1.24.)

2.20. stereoregulární polymer

Polymer skládající se ze stereoregulárních makromolekul (viz 1.22.)

2.21. ataktický polymer

Polymer skládající se z ataktických makromolekul (viz 1.25.)

2.22. blokový polymer

Polymer skládající se z blokových makromolekul (viz 1.26.)

2.23. roubovaný polymer

Polymer skládající se z roubovaných makromolekul (viz 1.28.)

2.24. blokový kopolymer

Kopolymer (viz 2.5.), který je blokovým polymerem (viz 2.22.)

Poznámka

V makromolekulách, které tvoří blokový kopolymer, jsou sousední bloky konstitučně odlišné, tj. sousední bloky obsahují konstituční jednotky (viz 1.14.), které jsou odvozeny z různých druhů monomerů (viz 2.1.), nebo jsou odvozeny z téhož monomeru, avšak mají různé složení nebo rozdílnou distribuci konstitučních jednotek.

2.25. roubovaný kopolymer

Kopolymer (viz 2.5.), který je roubovaným polymerem (viz 2.23.).

Poznámka

V makromolekulách, které tvoří roubovaný kopolymer, jsou sousední bloky v hlavním řetězci, v postranních řetězcích nebo v obou typech řetězců konstitučně odlišné, tj. sousední bloky obsahují konstituční jednotky (viz 1.14.), které jsou odvozeny od různých druhů monomerů (viz 2.1.), nebo jsou odvozeny z téhož monomeru, avšak mají rozdílné složení nebo rozdílnou distribuci pořadí konstitučních jednotek.

2.26. stereoblokový polymer

Polymer skládající se ze stereoblokových makromolekul (viz 1.29.).

2.27. lineární polymer

Polymer (viz 2.2.) skládající se z lineárních makromolekul (viz 1.6.).

2.28. lineární kopolymer

Kopolymer (viz 2.5.) skládající se z lineárních makromolekul (viz 1.6.).

2.29. jednopramenný polymer

Polymer (viz 2.2.), jehož makromolekuly (viz 1.1.) jsou jednopramenné (viz 1.39.).

2.30. dvoupramenný polymer

Polymer (viz 2.2.), jehož makromolekuly (viz 1.1.) jsou dvoupramenné (viz 1.41.).

Poznámky

1. Polymer, jeho makromolekuly jsou spirromolekuly (viz 1.43.), se nazývá **spiropolymer**.

2. Polymer, jehož makromolekuly jsou žebříkové makromolekuly (viz 1.45.), se nazývá **žebříkový polymer**.

2.31. dvoupramenný kopolymer

Kopolymer (viz 2.5.), jehož makromolekuly (viz 1.1.) jsou dvoupramenné (viz 1.41.).

2.32. hvězdicový polymer

Polymer skládající se z hvězdicových makromolekul (viz 1.51.).

2.33. hřebenový polymer

Polymer skládající se z hřebenových makromolekul (viz 1.52.).

Poznámka

Viz poznámky k definicím 1.52. a 2.15.

2.34. větvený polymer

Polymer (viz 2.2.), jehož molekuly jsou větvené řetězce (viz 1.33.).

2.35. makromonomer

Polymer skládající se z molekul makromonomeru (viz 1.9.).

2.36. mesogenní monomer

Monomer (viz 2.1.), který může vnést vlastnosti kapalných krystalů do polymerů (viz 2.2.).

2.37. prepolymer**předpolymer**

Polymer nebo oligomer složený z molekul prepolymeru (viz 1.11.).

2.38. polyelektrolyt

Polymer skládající se z molekul polyelektrolytu (viz 1.65.).

2.39. ionomer

Polymer složený z molekul ionomerů (viz 1.66.).

2.40. směs polymerů**polymerní směs**

Makroskopicky homogenní směs dvou nebo více druhů polymerů (viz 2.2.).

Poznámky

1. Polymerní směsi jsou ve většině případů homogenní v měřítku menším než je několiknásobek vlnové délky viditelného světla.

2. U polymerních směsí se nebere v úvahu mísitelnost či nemísitelnost polymerů, z nichž je směs složena, t.j. nečiní se žádné předpoklady o počtu přítomných fází.

3. Používání termínu *polymerní slitina* pro polymerní směs se nedoporučuje.

2.41. síťovaný polymer**polymerní síť**

Polymer skládající se z jedné nebo více sítí (viz 1.58.).

2.42. semiinterpenetrující polymerní síť (SIPN)

Polymer (viz 2.2.) obsahující jednu nebo více sítí (viz 1.58.) a jeden nebo více lineárních (viz 1.32.) nebo větvených (viz 1.33.) polymerů, vyznačující se tím, že nejméně jedna síť je v molekulárním měřítku proniknuta alespoň některými lineárními nebo větvenými makromolekulami.

Poznámka

Semiinterpenetrující polymerní síť se odlišuje od interpenetrujících polymerních sítí, protože složku lineárních nebo větvených polymerů je možno v principu oddělit od složky polymerní sítě (polymerních sítí) bez porušení chemických vazeb. Jsou to polymerní směsi.

2.43. interpenetrující polymerní síť (IPN)

Polymer (viz 2.2.) obsahující dvě nebo více sítí (viz 1.58.), které jsou v molekulárním měřítku alespoň částečně propleteny, nejsou však vzájemně spojeny kovalentními vaz-

bami a není možno je oddělit bez porušení chemických vazeb.

Poznámka

Směs dvou nebo více hotových polymerních sítí není IPN.

2.44. komplex polymer-polymer

Komplex, jehož nejméně dvě složky jsou rozdílné polymery (viz 2.2.).

3. REAKCE**3.1. polymerizace**

Proces přeměny monomeru (viz 2.1.) nebo směsi monomerů na polymer (viz 2.2.).

3.2. oligomerizace

Proces přeměny monomeru (viz 2.1.) nebo směsi monomerů na oligomer (viz 2.3.).

Poznámka

Řetězová oligomerizace provedená v přítomnosti velkého množství přenosového (viz 3.24.) činidla, kde jsou koncové skupiny (viz 1.35.) v podstatě fragmenty přenosového činidla, se nazývá **telomerizace**.

3.3. homopolymerizace

Polymerizace (viz 3.1.), při které se tvoří homopolymer (viz 2.4.).

3.4. kopolymerizace

Polymerizace (viz 3.1.), při které se tvoří kopolymer (viz 2.5.).

3.5. kooligomerizace

Oligomerizace (viz 3.2.), při které se tvoří kooligomer (viz 2.7.).

3.6. řetězová polymerizace

Řetězová reakce, při které růst polymerního řetězce (viz 1.1. a 1.30.) probíhá výlučně reakcí (reakcemi) mezi monomerem (monomery) (viz 2.1.) a reaktivním místem (reaktivními místy) na polymerním řetězci, s regenerací reaktivního místa (reaktivních míst) při ukončení každého růstového stupně.

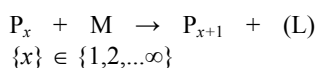
Poznámky

1. Řetězová polymerizace se skládá z reakcí iniciačních a propagačních, případně též reakcí terminačních a přenosových (viz 3.24.).

2. Přídavné jméno *řetězová* v termínu *řetězová polymerizace* označuje řetězovou reakci, nikoli polymerní řetězec.

3. Propagace probíhá při řetězové polymerizaci obvykle bez vzniku malých molekul. Jsou však případy, kdy se nízkomolekulární vedlejší produkt tvoří, jako při polymerizaci oxazolidin-2,5-dionů odvozených od aminokyselin (obvykle nazývaných *N*-karboxyanhydridy aminokyselin). Pokud se tvoří nízkomolekulární vedlejší produkt, doporučuje se doplnit přídavné jméno *kondenzační* – **kondenzační řetězová polymerizace**.

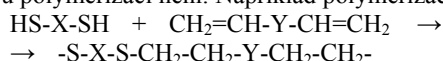
4. Růstové stupně jsou vyjádřeny takto:



kde P_x označuje rostoucí řetězec s polymerizačním stupněm x , M monomer a L nízkomolekulární vedlejší produkt vznikající při kondenzační řetězové polymerizaci.

5. Je-li to nutné, může se termín *řetězová polymerizace* dále specifikovat určením typu chemické reakce probíhající v růstovém stupni, například řetězová reakce s otevřením kruhu, kationtová řetězová polymerizace.

6. Existují výjimečné případy polymerizací probíhající řetězovou reakcí, která podle definice řetězové polymerizací není. Například polymerizace



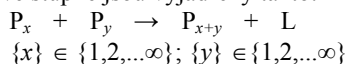
probíhá radikálovou řetězovou reakcí s intermolekulárním přenosem radikálového centra. Růstový stupeň však zahrnuje reakci mezi molekulami všech polymerizačních stupňů a z toho důvodu se tato polymerizace označuje jako polyadice (viz 3.8.). Pokud je třeba, lze označit tuto polymerizaci přesněji jako řetězovou polyadici.

3.7. polykondenzace

Polymerizace (viz 3.1.), při které růst polymerních řetězců (viz 1.1. a 1.30.) probíhá kondenzační reakcí mezi molekulami všech polymerizačních stupňů (viz 1.13.).

Poznámky

Růstové stupně jsou vyjádřeny takto:



kde P_x a P_y označují řetězce s polymerizačním stupněm x a y , a L označuje nízkomolekulární vedlejší produkt.

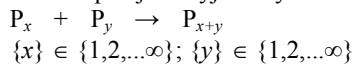
2. Dřívější termín *polykondenzace* byl synonymem *kondenzační polymerizace*. Je třeba poznamenat, že nynější definice polykondenzace a kondenzační řetězové polymerizace byly dříve obě zahrnuty pod termín *polykondenzace*.

3.8. polyadice

Polymerizace (viz 3.1.), při které růst polymerních řetězců (viz 1.1. a 1.30.) probíhá adiční reakcí mezi molekulami všech polymerizačních stupňů (viz 1.13.).

Poznámky

Růstové stupně jsou vyjádřeny takto:



kde P_x a P_y označují řetězce s polymerizačním stupněm x a y .

2. Dřívější termín adiční polymerizace zahrnoval současné pojmy polyadice a řetězová polymerizace, ale neobsahoval kondenzační řetězovou polymerizaci.

3.9. statistická kopolymerizace

Kopolymerizace (viz 3.4.), při které vzniká statistický kopolymer (viz 2.9.).

3.10. nahodilá kopolymerizace

Kopolymerizace (viz 3.4.), při které vzniká nahodilý kopo-

lymer (viz 2.10.).

3.11. alternační kopolymerizace

Kopolymerizace (viz 3.4.), při které vzniká alternující kopolymer (viz 2.11.).

3.12. periodická kopolymerizace

Kopolymerizace (viz 3.4.), při které vzniká periodický kopolymer (viz 2.12.).

3.13. polymerizace s otevřením kruhu

Polymerizace (viz 3.1.), při které cyklický monomer (viz 2.1.) poskytuje monomerní jednotku (viz 1.8.), která není cyklická nebo obsahuje méně cyklů než monomer.

Poznámka

Je-li monomer polycyklický, postačuje otevření jediného z kruhů k tomu, aby reakce byla označena jako polymerizace s otevřením kruhu.

3.14. kopolymerizace s otevřením kruhu

Kopolymerizace (viz 3.4.), která je polymerizací s otevřením kruhu (viz 3.13.) vzhledem alespoň k jednomu z monomerů (viz 2.1.).

3.15. radikálová polymerizace

Řetězová polymerizace (viz 3.6.), při které jsou nositeli kinetického řetězce radikály.

Poznámka

Rostoucí řetězec obvykle nese nepárový elektron.

3.16. radikálová kopolymerizace

Kopolymerizace (viz 3.4.), která je radikálovou polymerizací (viz 3.15.).

3.17. iontová polymerizace

Řetězová polymerizace (viz 3.6.), při které jsou nositeli kinetického řetězce ionty nebo iontové páry.

Poznámka

Konce rostoucího řetězce jsou obvykle ionty.

3.18. iontová kopolymerizace

Kopolymerizace (viz 3.4.), která je iontovou polymerizací (viz 3.17.).

3.19. aniontová polymerizace

Iontová polymerizace (viz 3.17.), při které jsou nositeli kinetického řetězce anionty.

3.20. kationtová polymerizace

Iontová polymerizace (viz 3.17.), při které jsou nositeli kinetického řetězce kationty.

3.21. živá polymerizace

Řetězová polymerizace (viz 3.6.) bez přenosu a terminace kinetického řetězce.

Poznámka

V mnoha případech je rychlost iniciace řetězce ve srovnání s rychlostí propagace řetězce vysoká, takže počet nositelů kinetického řetězce je v průběhu polymerizace v podstatě konstantní.

3.22. živá kopolymerizace

Kopolymerizace (viz 3.4.), která je živou polymerizací (viz 3.21.).

3.23. cyklopolymeryzace

Polymerizace (viz 3.1.), při které je počet cyklických struktur v konstitučních jednotkách (viz 1.14.) výsledných makromolekul (viz 1.1.) větší než v molekulách monomeru (viz 1.3.).

3.24. štěpení řetězce

Chemická reakce vedoucí k štěpení vazeb skeletu (viz 1.50.).

3.25. depolymerizace

Proces přeměny polymeru (viz 2.2.) na monomer (viz Definici 2.1.) nebo na směs monomerů.

Poznámka

Odzipování je depolymerizace probíhající sledem reakcí postupujících podél makromolekuly (viz 1.1.) a poskytující v každém reakčním stupni produkty, obvykle molekuly monomeru (viz 1.3.), z nichž je možno znovu vytvořit makromolekuly podobné makromolekulám původním.

4. ABECEDNÍ SEZNAM TERMÍNŮ*Termín**číslo
definice*

alternanční kopolymerizace 3.11.
 alternující kopolymer 2.11.
 aniontová polymerizace 3.19.
 ataktická makromolekula 1.25.
 ataktický polymer 2.21.
 bipolymer 2.5.
 blok 1.62.
 bloková makromolekula 1.26.
 blokový kopolymer 2.24.
 blokový polymer 2.22.
 cyklopolymerizace 3.23.
 dekada 1.63.,1.64.
 depolymerizace 3.25.
 diada 1.63.,1.64.
 dlouhá větev 1.53.
 dlouhý řetězec 1.36.
 dvoupramenná makromolekula 1.41.
 dvoupramenný kopolymer 2.31.
 dvoupramenný polymer 2.30.
 dvoupramenný řetězec 1.40.
f-funkční větvicí jednotka 1.55.
f-funkční větvicí místo 1.54.
 fyzikální síť 1.58.
 heptada 1.63.,1.64.
 hexada 1.63.,1.64.
 hlavní řetězec 1.34.
 homopolymer 2.4.
 homopolymerizace 3.3.
 hřebenová makromolekula 1.52.
 hřebenový polymer 2.33.
 hvězdicová makromolekula 1.51.
 hvězdicový polymer 2.32.
 interpenetrující polymerní síť 2.43.
 ionomer 2.39.
 ionomerní molekula 1.66.
 iontová kopolymerizace 3.18.
 iontová polymerizace 3.17.
 iregulární makromolekula 1.5.

iregulární polymer 2.16.
 isotaktická makromolekula 1.23.
 isotaktický polymer 2.18.
 jednopramenná makromolekula 1.39.
 jednopramenný polymer 2.29.
 jednopramenný řetězec 1.38.
 kartáčovitá makromolekula 1.52.
 kationtová polymerizace 3.20.
 komplex polymer-polymer 2.43.
 koncová skupina 1.35.
 kondenzační řetězová polymerizace 3.6.
 konfigurační jednotka 1.16.
 konfigurační sekvence 1.64.
 konstituční jednotka 1.14.
 konstituční sekvence 1.63.
 kooligomer 2.7.
 kooligomerizace 3.5.
 kopolymer 2.5.
 kopolymerizace 3.4.
 kopolymerizace s otevřením kruhu 3.14.
 kovalentní síť 1.58.
 krátká větev 1.53.
 krátký řetězec 1.37.
 kvaterpolymer 2.5.
 lineární kopolymer 2.28.
 lineární makromolekula 1.6.
 lineární polymer 2.27.
 lineární řetězec 1.32.
 makrocycklus 1.57.
 makromolekula 1.1.
 makromolekulární 1.1.
 makromonomer 2.35.
 makromonomerní jednotka 1.12.
 makromonomerní molekula 1.9.
 makroradikál 1.10.
 mer 1.8.
 mesogenní monomer 2.36.
 mikrosíť 1.60.
 monodisperzní polymer 2.13.
 monomer 1.8.,2.1.
 monomerní 1.8.
 monomerní jednotka 1.8.
 monomerní molekula 1.3.
 nahodilá kopolymerizace 3.10.
 nahodilý kopolymer 2.10.
 neuniformní polymer 2.14.
n-hvězdicová makromolekula 1.51.
 nonada 1.63.,1.64.
n-pramenná makromolekula 1.47.
n-pramenný řetězec 1.46.
 odzipování 3.26.
 oktada 1.63.,1.64.
 oligomer 1.2.
 oligomerizace 3.2.
 oligomerní 1.2.
 oligomerní molekula 1.2.
 opakující se konfigurační jednotka 1.18.
 opakující se konstituční jednotka 1.15.

opakující se stereojednotka	1.19.	spiropolymer	2.30.
páteř	1.34.	spirořetězec	1.42.
pentada	1.63.,1.64.	spojovací jednotka	1.27.
pentafunkční	1.54.,1.55.	statistická kopolymerizace	3.9.
periodická kopolymerizace	3.12.	statistický kopolymer	2.9.
periodický kopolymer	2.12.	statistický pseudokopolymer	2.6.
podřetězec	1.31.	stereobloková makromolekula	1.29.
polyadice	3.8.	stereoblokový polymer	2.26.
polydisperzní polymer	2.14.	stereoregulární makromolekula	1.22.
polyelektrolyt	2.38.	stereoregulární polymer	2.20.
polykondenzace	3.7.	stupeň polymerizace	1.13.
polymer	1.1.,2.2.	syndiotaktická makromolekula	1.22.
polymerizace	3.1.	syndiotaktický polymer	2.19.
polymerizace s otevřením kruhu	3.13.	štěpení řetězce	3.24.
polymerní	1.1.	takticitá	1.20.
polymerní molekula	1.1.	taktická makromolekula	1.21.
polymerní síť	2.41.	taktický polymer	2.17.
polymerní směs	2.40.	telechelická molekula	1.11.
postranní řetězec	1.53.	telomer	2.3.
postranní skupina	1.56.	telomerizace	3.2.
prepolymer	2.37.	terpolymer	2.5.
prepolymerní molekula	1.11.	tetrada	1.63.,1.64.
příčná vazba	1.59.	tetrafunkční	1.54.,1.55.
pseudokooligomer	2.8.	triada	1.63.,1.64.
pseudokopolymer	2.6.	trojfunkční	1.54.,1.55.
radikálová kopolymerizace	3.16.	undekada	1.63.,1.64.
radikálová polymerizace	3.15.	uniformní polymer	2.13.
regulární oligomerní molekula	1.7.	uzlový bod	1.54.
regulární hvězdicová makromolekula	1.51.	rozmanitá hvězdicová makromolekula	1.51.
regulární makromolekula	1.4.	větev	1.53.
regulární polymer	2.15.	větvený polymer	2.34.
regulární hřebenová makromolekula	1.52.	větvený řetězec	1.33.
roubovaná makromolekula	1.28.	větvicí jednotka	1.55.
roubovaný kopolymer	2.25.	větvicí místo	1.54.
roubovaný polymer	2.23.	vícepramenná makromolekula	1.47.
rozmanitá hvězdicová makromolekula	1.51.	vícepramenný řetězec	1.46.
řetězec	1.30.	visící řetězec	1.53.
řetězová polymerizace	3.6.	visící skupina	1.56.
semiinterpenetrující polymerní síť	2.42.	volný konec	1.61.
síť	1.58.	základní konfigurační jednotka	1.17.
síťový polymer	2.41.	žebříková makromolekula	1.45.
skelatový atom	1.49.	žebříkový polymer	2.30.
skeletová struktura	1.48.	žebříkový řetězec	1.44.
skeletová vazba	1.50.	živá kopolymerizace	3.22.
směs polymerů	2.40.	živá polymerizace	3.21.
spiromakromolekula	1.43.		

DOPORUČENÍ IUPAC**Name and Symbol of the Element with Atomic Number 111**

A joint IUPAC-IUPAP Working Party has confirmed the discovery of element number 111 and this by the collaboration of Hofmann *et al.* from the Gesellschaft für Schwerionenforschung mbH in Darmstadt, Germany. In accord with IUPAC procedures, the discoverers have proposed a name and symbol for the element. The Inorganic Chemistry Division Committee now recommends this proposal for acceptance. The proposed name is **roentgenium** with symbol **Rg**. This proposal lies within the long established tradition of naming elements to honour famous scientists. Wilhelm Conrad Roentgen discovered X-rays in 1895.

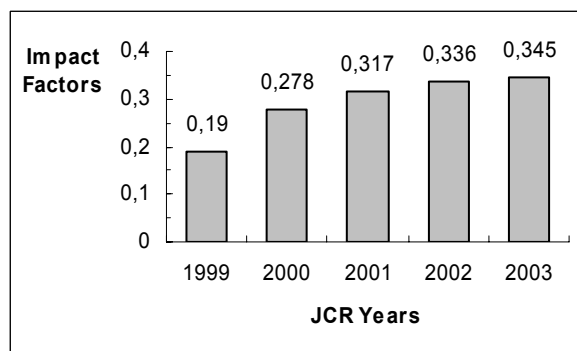
Otiskujeme synopsi názvoslovného návrhu z oboru anorganické chemie, který byl připraven divizí IUPAC pro anorganickou chemii. Návrh je nyní určen k posouzení a kritice chemické veřejnosti. Zájemci o bližší informace či o text návrhu se mohou obrátit na adresu Národního

střediska IUPAC v České republice:
Ing. Jaroslav Kahovec, CSc.
Ústav makromolekulární chemie AV ČR
Heyrovského nám. 2,
162 06 Praha 6
tel. 296 809 322, fax 296 809 410
e-mail: kah@imc.cas.cz

Návrh je též vystaven na webových stránkách IUPAC na adrese <http://www.iupac.org/reports/provisional/index.html>
Připomínky k návrhu je třeba zaslat do 31. října 2004 na adresu:

Prof. John Corish
University of Dublin
Chemistry Department, Trinity College
Dublin 2, Ireland
Tel: +[353] (1) 6081776
E-mail: jcorish@tcd.ie

Impakt faktor Chemických listů stále roste a pro rok 2003 dosáhl hodnoty 0,345.



Převzato se svolením z databáze ISI Journal Citation Reports

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

STANOVENÍ ORGANICKÝCH KYSELIN V SILÁŽÍCH KAPILÁRNÍ ISOTACHOFORÉZOU A KAPILÁRNÍ ZÓNOVOU ELEKTROFORÉZOU

MARTIN DUŠEK^a, FRANTIŠEK KVASNIČKA^a
a JITKA MORAVCOVÁ^b

^aÚstav konzervace potravin a technologie masa, ^bÚstav chemie přírodních látek, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 3, 166 28 Praha 6
Martin.Dusek@vscht.cz

Došlo 8.4.03, přepracováno 11.8.03, přijato 20.11.03.

Klíčová slova: organické kyseliny, siláž, kapilární isotachoforéza, kapilární zónová elektroforéza

Úvod

Kyseliny octová, mléčná, propionová a máselná jsou produkty fermentačních procesů při silážování píce a jejich obsah i relativní zastoupení jsou jedním z hlavních kritérií pro posouzení kvality siláže. Tradiční metodou^{1,2} bylo hodnocení pomocí tzv. Fliegovy stupnice, kdy je vzorek siláže destilován s vodní parou a kyselina octová a máselná jsou poté stanoveny v destilátu titračně. Do výpočtu se dále zahrnuje pH vodného výluhu a obsah sušiny a výsledek je vyjádřen pomocí bodů odvozených z nelineární stupnice. Přesnost této metody je značně omezena nízkou selektivitou, a proto byly hledány účinnější separační analytické postupy. Hodnocení kvality siláží se v ČR provádí podle ČSN 467092 a ČSN 467012 metodami odvozenými od metody popsané Fliegem¹. V současné době mohou být karboxylové kyseliny v silážích sledovány nejrůznějšími chromatografickými metodami (plynová³, kapalinová^{4–7} a tenkovrstvá⁸ chromatografie) i elektromigračními technikami^{9,10}. Velkou výhodou elektromigračních metod oproti chromatografickým je jednoduchá příprava vzorku, což je zvláště důležité pro rutinní analýzy velkých souborů vzorků. Rovněž doba analýzy je obvykle kratší při stejné separační účinnosti.

Cílem práce bylo stanovit kyselinu mléčnou, octovou, propionovou a máselnou v silážích vojtěšky (*Medicago sativa*) použitím kapilárních elektromigračních metod; nalézt vhodné separační podmínky pro jejich rychlou analýzu pomocí kapilární zónové elektroforézy (CZE) a tyto výsledky srovnat s kapilární isotachoforézou (CITP) standardně¹¹ používanou pro analýzu siláží.

Experimentální část

Elektromigrační metody

Pro elektroforetickou separaci (CITP a CZE) byl použit isotachoforetický analyzátor ZKI 02 (Labeco, Slovenská republika) ovládaný programem ITPWin 2.20 (KasComp, Slovenská republika). Separace byly prováděny v FEP (fluorovaný kopolymer ethylenu a propylenu) analytické kapiláře (160 mm × 0,3 mm I.D.) s přímou vodivostní detekcí. Vzorky byly do systému dávkovány pomocí dávkovacího kohoutu s fixním objemem 35 µl v ITP modu pro separace pomocí CITP a v případě CZE kohoutem s objemem 200 nl. Hodnota aplikovaného konstantního proudu v CZE módu byla 20 µA (~5 kV) a 75 µA, resp. 30 µA v módu CITP.

Pracovní elektrolyty byly připraveny z kyseliny 2-[*N*-morfolino]ethansulfonové (MES), kyseliny 6-amino-kapronové (EACA), kyseliny kapronové, hydroxypropylmethylcellulosity (HPMC) (Sigma-Aldrich, Česká republika) a L-histidinu (Reanal, Maďarsko). Kyselina chlorovodíková (Lachema Brno, Česká republika) byla přečištěna izotermickou destilací. Základní roztoky standardů kyselin byly připravené rozpuštěním přesně odváženého množství octanu sodného, kyseliny propionové (VEB Laborchemie Apolda, Německo), mléčnanu litného (Fluka Chemie AG, Švýcarsko), máselnanu sodného a fosforečnanu sodného (Sigma-Aldrich, Česká republika) v destilované vodě.

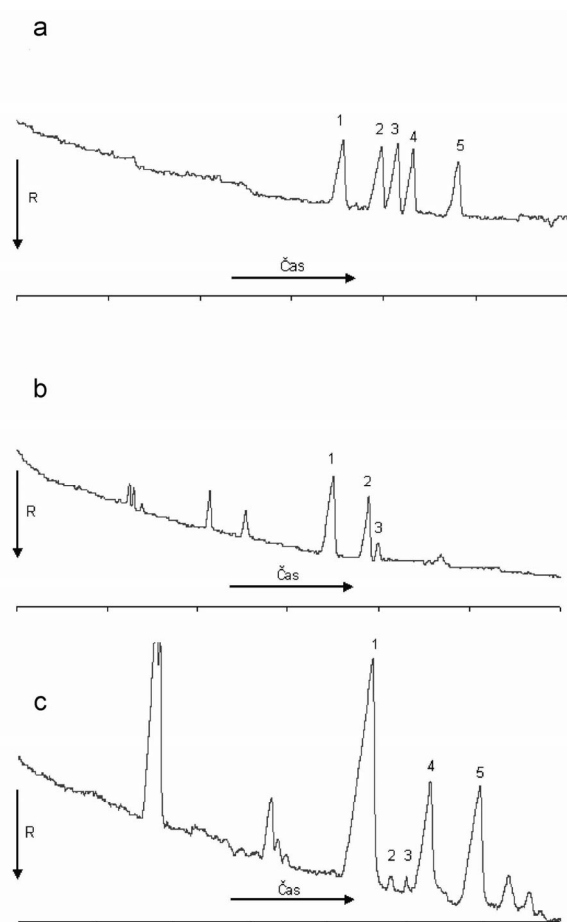
Vzorky siláží a jejich úprava

Řezanka z vojtěšky byla silážována v laboratorním měřítku v sáčcích a pro každou analýzu byl otevřen jeden sáček. Odebráno bylo vždy 5 g materiálu, přidáno bylo 20 ml ethanolu a 0,5 ml chloroformu a vzorky byly skladovány při –18 °C. Při extrakci vodou byl takto upravený vzorek kompletně převeden do 500 ml kádinky a k němu bylo přidáno přesně 200 ml vody. Obsah v kádince byl použitím ručního mixéru (AEG, E EM 0031, Německo) homogenizován po dobu 3 minut a následně zfiltrován přes filtrační papír (Filtrak 390, Niederschlag, Německo). Takto připravené filtráty byly 100, 50, 25 nebo 10krát naředěny s ohledem na obsah kyselin ve vzorku. Před vlastní analýzou byly tyto roztoky filtrovány přes membránový filtr WN, 0,45 µm (*P*-lab, Česká republika).

Výsledky a diskuse

Kapilární zónová elektroforéza

Složení nosného elektrolytu bylo zvoleno s ohledem na použitou vodivostní detekci tak, aby jeho specifická



Obr. 1. Elektroforegram standardní směsi $60 \mu\text{mol.l}^{-1}$ (a), vzorku siláže se správným (b) a nesprávným (c) průběhem fermentačního procesu. (b) vzorek 6 (tab. II) $100\times$ zředěný, (c) vzorek 4 (tab. II) $10\times$ zředěný; 1 - kyselina octová, 2 - kyselina mléčná, 3 - fosfát, 4 - kyselina propionová, 5 - kyselina máslá

elektrická vodivost byla pokud možno co nejmenší. Separace byla optimalizována v nosných elektrolytech s pH v intervalu od 5,5 do 6,5 na standardní směsi kyselin a fosfátu, který v tomto intervalu pH migruje v blízkosti kyseliny mléčné a propionové, hodnoty pH nosného elektrolytu byly nastaveny změnou poměru mezi MES a L-histidinem. V elektrolytu o složení 6 mM MES a 4 mM L-histidin (pH 5,9) byly kyseliny mléčná a propionová od fosfátu spolehlivě odděleny, pokud byla koncentrace každé z nich v intervalu $10\text{--}60 \mu\text{mol.l}^{-1}$ (obr. 1a).

Pětibodové kalibrační křivky byly změřeny pro kyselinu octovou a kyselinu mléčnou v intervalu $50\text{--}500 \mu\text{mol.l}^{-1}$ a pro kyselinu propionovou, máslá a fosfát v rozmezí koncentrací $20\text{--}60 \mu\text{mol.l}^{-1}$ s ohledem na to, že tyto kyseliny byly ve vzorcích v minoritním zastoupení (tab. I). Limit detekce (LOD), stanovený jako poměr $S/N = 3$, pro tyto kyseliny je $3 \mu\text{mol.l}^{-1}$ a limit kvantifikace (LOQ), poměr $S/N = 10$ (S/N – Signal/Noise), je

Tabulka I

Koeficienty kalibračních rovnic jednotlivých analytů a jejich korelační koeficient r . CZE: $c = a.A + b$ [$\mu\text{mol.l}^{-1}$], CITP: $c = a.L + b$ [$\mu\text{mol.l}^{-1}$]

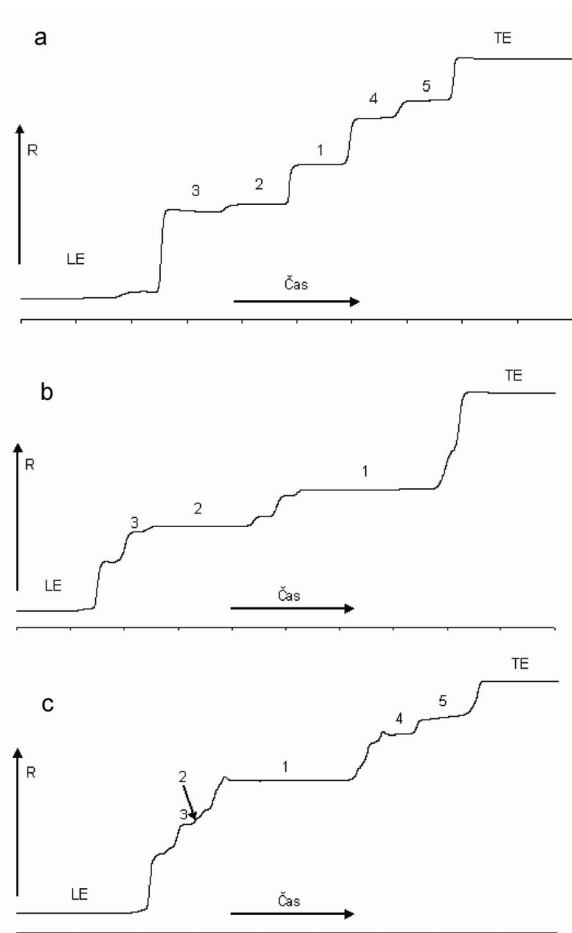
Analyt	a	b	r
<i>CZE</i>			
Kyselina octová	0,349	0,276	0,998
Kyselina mléčná	0,364	1,065	0,998
Kyselina propionová	0,346	0,605	0,997
Kyselina máslá	0,328	3,821	0,999
Fosfát	0,293	3,015	0,998
<i>CITP</i>			
Kyselina octová	3,5	18,9	0,998
Kyselina mléčná	5,3	1,1	0,998
Kyselina propionová	7,9	12,3	0,995
Kyselina máslá	5,0	11,9	0,999

A – plocha píku, L – délka zóny

$10 \mu\text{mol.l}^{-1}$. Metoda tedy má $10\times$ nižší detekční limit než metoda přímé UV detekce při 185 nm, kterou pro stanovení karboxylových kyselin v siláži použil Buchberger a spol.¹⁰ Doba trvání analýzy za těchto podmínek byla 7 minut.

Kapilární isotachoforéza

Pro stanovení karboxylových kyselin je možné použít několik různých elektrolytových systémů. Hodnota pH vedoucího elektrolytu je obvykle v intervalu 3 až 5 a složení koncového elektrolytu je voleno podle toho, jaké karboxylové kyseliny je třeba stanovit. Elektrolytový systém použitý v této práci se skládal z vedoucího elektrolytu (LE): 10 mM HCl + 22 mM EACA + 0,05 % (m/v) HPMC (pH 4,5), a koncového elektrolytu (TE): 5 mM kyselina kapronová. Tento systém je odlišný od systému použitého Bočkem a spol.⁹ pro analýzu siláží, ale je na našem pracovišti standardně používán např. pro analýzu těchto kyselin v sýrech. Pětibodové kalibrační křivky (tab. I) byly pro kyselinu octovou, mléčnou, propionovou a máslá změněny v intervalu koncentrací $40\text{--}120 \mu\text{mol.l}^{-1}$. Limit detekce pro CITP stanovení každé kyseliny je $2 \mu\text{mol.l}^{-1}$ a limit kvantifikace, stanovený jako 1 s zóna, je $5 \mu\text{mol.l}^{-1}$. Z hlediska citlivosti je tato metoda srovnatelná s CZE stanovením. Doba jedné analýzy ale byla 21 minut, což je oproti CZE hodnota zhruba třikrát vyšší.



Obr. 2. Isotachoforegram standardní směsi $60 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (a), vzorku siláže se správným (b) a nesprávným (c) průběhem fermentačního procesu. (b) vzorek 6 (tab. II) $20\times$ zředěný, (c) vzorek 4 (tab. II) $20\times$ zředěný; 1 - kyselina octová, 2 - kyselina mléčná, 3 - fosfát, 4 - kyselina propionová, 5 - kyselina máselná

Pořadí separace v CZE módu je: kyselina octová, mléčná, fosfát, kyselina propionová a máselná (obr. 1a). Protože je záměrem použít tuto metodu pro posuzování kvality siláží, je nezbytné, aby analyty byly dokonale separovány i ve vzorcích s nestandardním obsahem kyselin. Na obrázku 1b je záznam kvalitního vzorku siláže (vz. 6, tab. II), vzorek obsahuje pouze kyseliny mléčnou a octovou. Siláž (vz. 4, tab. II), u které došlo k zvrhnutí správného fermentačního procesu, obsahuje vysokou koncentraci kyseliny propionové a máselné a jen velmi málo kyseliny mléčné (obr. 1c). V módu CITP se pořadí kyselin při separaci liší a zóna kyseliny octové migruje až za kyselinou mléčnou. Rozdíly mezi relativními výškami zón analytů jsou dostatečně rozdílné (obr. 2a) a separaci neruší žádná ze složek matrice vzorku. Pro srovnání jsou na obrázcích 2b a 2c uvedeny záznamy stejných vzorků jako na obrázcích 1b a 1c.

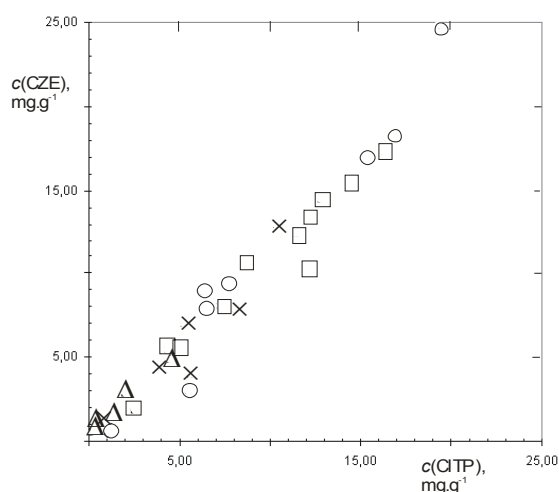
Srovnání CZE a CITP

Pomocí vypracovaných metodik CZE a CITP byla stanovena koncentrace kyselin v 10 vzorcích modelových siláží (tab. II). Pro porovnání obou metod byla kapilární isotachoforéza považována za metodu referenční. Porovnáním obsahů všech kyselin (obr. 3) naměřených oběma metodami (30 hodnot, tab. II), byla získána rovnice regresní přímky ve tvaru: $c_{\text{CZE}} = (1,22 \pm 0,05) \cdot c_{\text{CITP}} - (0,6 \pm 0,5)$; $r = 0,962$. Z hodnot parametrů této regresní přímky, směrnice a úseku na ose y je patrné, že CZE metoda poskytuje systematicky vyšší hodnoty. Největší rozdíly vykazují

Tabulka II
Výsledky stanovení koncentrace (v $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) kyseliny mléčné, octové a propionové v silážích metodami CZE a CITP

Vzorek	Octová	Mléčná	Propionová	Máselná
1.	$4,4 \pm 0,2$	$6,21 \pm 0,03$	– ^a	$0,95 \pm 0,05$
2.	$4,8 \pm 0,8$	$6,29 \pm 0,02$	$1,22 \pm 0,02$	$3,9 \pm 0,1$
3.	$2,5 \pm 0,2$	$7,53 \pm 0,04$	$0,61 \pm 0,02$	$5,20 \pm 0,09$
4.	$11,42 \pm 0,6$	$1,03 \pm 0,05$	$4,47 \pm 0,03$	$8,1 \pm 0,2$
5.	$8,47 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,3$	$1,98 \pm 0,01$	$10,3 \pm 0,5$
6.	$16,20 \pm 0,02$	$15,3 \pm 0,2$	– ^a	– ^a
7.	$7,22 \pm 0,4$	$26,4 \pm 0,3$	– ^a	– ^a
8.	$14,5 \pm 0,3$	$19,4 \pm 0,2$	– ^a	– ^a
9.	$12,01 \pm 0,05$	$17,10 \pm 0,04$	– ^a	– ^a
10.	$5,5 \pm 0,2$	$12,89 \pm 0,05$	$0,5 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,2$
			CZE	
1.	$5,5 \pm 0,2$	$8,9 \pm 0,2$	– ^a	$1,0 \pm 0,1$
2.	$5,6 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,1$
3.	$1,8 \pm 0,1$	$9,4 \pm 0,5$	$0,55 \pm 0,05$	$7,0 \pm 0,3$
4.	$12,5 \pm 0,1$	$0,39 \pm 0,02$	$4,9 \pm 0,3$	$7,9 \pm 0,2$
5.	$10,7 \pm 0,7$	– ^a	$2,9 \pm 0,2$	$13,0 \pm 0,5$
6.	$17,21 \pm 0,05$	$17,2 \pm 0,1$	– ^a	– ^a
7.	$8,05 \pm 0,01$	$35,5 \pm 0,2$	– ^a	– ^a
8.	$15,6 \pm 0,8$	25 ± 1	– ^a	– ^a
9.	$10,2 \pm 0,1$	$17,70 \pm 0,05$	– ^a	– ^a
10.	$2,9 \pm 0,2$	$14,5 \pm 0,1$	$0,84 \pm 0,05$	$4,0 \pm 0,2$

^a Méně než detekční limit



Obr. 3. Grafické srovnání koncentrací kyselin stanovených CITEP a CZE; ○ – kyselina mléčná, □ – kyselina octová, Δ – kyselina propionová, × – kyselina máselná

Tabulka III

Koeficienty regresních přímek statistického srovnání koncentrací jednotlivých kyselin stanovených CITEP a CZE, $c_{CZE} = a \cdot c_{CITEP} + b$

Analyt	Počet bodů	Koeficienty regresní přímky		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>
Kyselina mléčná	9	1,4 ± 0,1	-1,7 ± 1,3	0,98
Kyselina octová	10	1,05 ± 0,09	0,4 ± 1,0	0,97
Kyselina propionová	5	1,1 ± 0,2	0,2 ± 0,3	0,98
Kyselina máselná	6	1,2 ± 0,3	-0,6 ± 1,4	0,94

stanovené koncentrace kyseliny mléčné (tab. II), a tato se také nejvíce podílí na hodnotě směrnice regresní přímky, která je vyšší než očekávaná hodnota 1. Ne všechny kyseliny však vykazují stejné rozdíly koncentrací, proto byly stejným způsobem vyhodnoceny jednotlivé kyseliny (tab. III). Statistické vyhodnocení prokázalo, že koncentrace kyseliny mléčné se odlišují nejvíce a také že metoda CZE poskytuje systematicky vyšší nálezy kyseliny mléčné. Koncentrace zbylých tří kyselin jsou vzájemně srovnatelné, neboť interval spolehlivosti koeficientů *a* a *b* jejich regresních přímek (tab. III) v sobě zahrnuje 1, resp. 0, a proto se dají CZE a CITEP považovat za metody, jenž poskytují stejné výsledky stanovení kyseliny octové, propionové a mléčné.

Vyšší nálezy kyseliny mléčné z CZE stanovení je možné vysvětlit tím, že při CZE stanovení migruje společně s kyselinou mléčnou také jedna ze složek matrice vzorku, kterou není možné od kyseliny mléčné oddělit za pou-

žitých podmínek analýzy. Ostatní analyty jsou dobře separované a žádná ze složek matrice vzorku jejich analýzu neruší.

Závěr

Výsledky prezentované v této práci ukazují, že CZE je možné použít jako alternativní techniku k CITEP pro stanovení karboxylových kyselin v silážích. Záleží pouze na tom, zda je třeba analyzovat velké množství vzorků v co nejkratším čase, a v tomto případě použít CZE metodu s 3× kratším časem jedné analýzy a nebo klást důraz na absolutní hodnotu koncentrace kyseliny mléčné a zvolit v tomto případě přesnější stanovení pomocí CITEP. Metoda CZE nalezne využití zvláště v případech, kdy se průběžně sledují změny obsahu karboxylových kyselin během fermentačního procesu, a tudíž není kladen takový důraz na absolutní hodnoty obsahu kyselin.

Tato práce je součástí řešení projektu GA ČR č. 523/00/0567.

LITERATURA

1. Flirt O.: *Tierrernährung* 9, 178 (1937).
2. Zimmer E.: *Wirtschaftseigenes Futter* 12, 299 (1966).
3. Richardson A. J., Calder A. G., Stewart C. S., Smith A.: *Lett. Appl. Microbiol.* 9, 5 (1989).
4. Mullin J. W., Emmons D. B.: *Food Res. Int.* 30, 147 (1997).
5. Cunha S. C., Ferreira I. M., Fernandes J. O., Faria M. A., Beatriz M., Oliveira P. P., Ferreira M. A.: *J. Liq. Chromatogr.* 24, 1029 (2001).
6. Wei M. C., Chang C. T., Jen J. F.: *Chromatographia* 54, 601 (2001).
7. Alonso E. V., de Torres A. G., Pavon J. M. C.: *Quim. Anal.* 17, 167 (1998).
8. Sobu Y. M., Yamanaka H., Netto J. Z.: *Eletica Quimica* 20, 95 (1995).
9. Boček P., Pavelka S., Grígerová K., Deml M., Janák J.: *J. Chromatogr.* 154, 356 (1978).
10. Buchberger W., Klampfl Ch. W., Eibensteiner F., Buchgraber K.: *J. Chromatogr.* A 766, 197 (1997).
11. Vyhláška MZe č. 124/2001 Sb. *o požadavcích na odběr vzorků a principech metod laboratorního zkoušení krmiv, doplňkových látek a premixů a způsobu uchování vzorků*. Sbírnka zákonů 2001, částka 50 (2001).

M. Dušek^a, F. Kvasnička^a, and J. Moravcová^b
^aDepartment of Food Preservation and Meat Technology,
^bDepartment of Chemistry of Natural Compounds, Institute of Chemical Technology, Prague): **Determination of Organic Acids in Alfalfa Silage by Capillary Isotachopheresis and Capillary Zone Electrophoresis**

Analysis of acetic, lactic, propionic, and butyric acids in silages using both capillary zone electrophoresis (CZE) with conductivity detection and capillary isotachopheresis (CITP) is described. A linear detector response was found in the concentration range 50–500 and 40–120 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ for CZE and CITP, respectively. The limit of detection (3S/N) as found by CZE and CITP was 3 and 2 $\mu\text{mol.l}^{-1}$, respectively, and the limit of quantification (10S/N) 10 and 5 $\mu\text{mol.l}^{-1}$, respectively. Based on the analysis of 10 si-

lage samples, the accuracy of both methods was compared using the calculated regression equation: $c_{\text{CZE}} = (1.22 \pm 0.05) \cdot c_{\text{CITP}} - (0.6 \pm 0.5)$, $r = 0.962$. CZE afforded a higher concentration of lactic acid than CITP ($P < 0.05$) while no significant difference was observed for the determination of all other acids. The developed CZE method separates all acids in less than 7 min and thus it could become preferred for the routine examination of changes in lactic acid concentration.

Naším klientem je nadnárodní výrobně-obchodní společnost se zaměřením na potravinářský průmysl. V současné době pro ni hledáme vhodného kandidáta na pozici

PROCESNÍ INŽENÝR

VAŠÍM ÚKOLEM bude pomoc při zavádění nových technologií, optimalizace stávajících technologických procesů, jejich analýza a dokumentace. K Vaší pracovní náplni bude patřit zvyšování kvality procesů, analýza výrobních parametrů, optimalizace nákladů a účast na zaškolování lidí při změně výrobních postupů. Místo výkonu práce bude v oblasti střední Moravy, případně ve východních Čechách.

OČEKÁVÁME od Vás

- VŠ vzdělání (**specializace chemické inženýrství**)
- praxi v potravinářském průmyslu (minimálně 2 roky)
- částečnou znalost anglického jazyka
- ochotu pracovat ve výrobě
- řídičské oprávnění "B"

NABÍZÍME zodpovědnou, samostatnou a zajímavou práci v prostředí mezinárodní společnosti, možnost odborného růstu a odpovídající ohodnocení.

Těšíme se na Vaše nabídky doplněné životopisem a označené kódem „TECH“ na adrese:

ACE Consulting

*ACE Consulting, s.r.o., Michalská 1, 110 00 Praha 1,
tel.: 222 00 51 05, fax: 222 00 55 10, e-mail: info@ace-consulting.cz
kontaktní osoba: PhDr. Pavel Dittrich*

PŘEDPOVĚĎ REOLOGICKÝCH PARAMETRŮ PŠENIČNÉHO TĚSTA ANALÝZOU NIR SPEKTER PŠENIČNÉ MOUKY

MARIE HRUŠKOVÁ, MARTINA BEDNÁŘOVÁ
a PAVEL ŠMEJDA

Ústav chemie a technologie sacharidů, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

marie.hruskova@vscht.cz

Došlo 11.3.03, přepracováno 12.12.03, přijato 18.2.04.

Klíčová slova: reologické vlastnosti pšeničné mouky, farinograf, extenzograf, alveograf, NIRS 6500, předpověď

Úvod

Reologické vlastnosti pšeničného těsta, zejména pružnost, tažnost a stabilita, ovlivňují výrobní operace v pekárnách a mají významný vliv na spotřebitelskou kvalitu pekařských výrobků.

Při míchání pšeničné mouky a vody dochází nejprve k hydrataci částic mouky. Při hnětení se postupně jednotlivé molekuly bílkovin orientují, spojují četnými vazbami a vytváří se trojrozměrná síť, která dává těstu pružnost. Hnětením se struktura těsta zpevňuje a při optimálním zpracování klade těsto největší odpor vůči deformaci. Dalším namáháním při hnětení ztrácí těsto elasticitu, zvyšuje se jeho tažnost a často i lepivost.

Viskoelastické chování pšeničného těsta je popisováno různými teoretickými modely¹. Na základě exaktních fyzikálních poznatků byly sestrojeny uzanční přístroje, které popisují reologické chování pšeničného těsta za podmínek simulujících určité technologické pochody. Proces hnětení těsta popisuje farinograf, kde se z pšeničné mouky a vody za konstantní teploty připravuje těsto, které je definovaným způsobem namáháno do přehnětení². Viskoelastické vlastnosti těsta z pšeničné mouky a solného roztoku při jednorozměrné deformaci registruje extenzograf³ a při trojrozměrné deformaci alveograf⁴.

Reologické přístroje umožňují simulovat chování pšeničného těsta v technologickém procesu. Jsou však náročné svou metodologií a neumožňují provádění operativních provozních zásahů. Využití NIR spektroskopie, pracující na principu analýzy chování molekul organických látek v oblasti blízké infračervené oblasti světla, se proto rozšiřuje od předpovědi (predikce) analytických parametrů pšeničné mouky k předvídaní reologického chování těsta.

Delwiche⁵ sledoval reologické vlastnosti pšeničného těsta zjištěné na mixografu (přístroj pro hodnocení vlastností těsta při standardní přípravě, používaný v USA místo

farinografu) a na spektrografu NIRS 6500. Pro kalibraci přístroje bylo použito 396 vzorků mouky z amerických pšenic HRW. Validace vytvořeného modelu pro dobu vývinu těsta, optimální konzistenci a toleranci vůči přehnětení byla provedena souborem 385 vzorků mouky. Zjistil, že předpověď optimální konzistence a šířka křivky při maximálním odporu těsta závisí na jejich korelaci s obsahem bílkovin. Williams⁶ zjišťoval farinografické charakteristiky těsta z pšeničné mouky vyrobené z tvrdých, středně tvrdých a měkkých pšenic analýzou jejich NIR spekter. Ve všech souborech byla úspěšně stanovena farinografická stabilita těsta (směrodatná odchylka předpovědi $SEP = 1,1-3,2$ min, korelační koeficient $r = 0,8$). Farinografická vaznost mouk z tvrdých pšenic a stupeň změknutí těsta z mouky středně tvrdých pšenic byly také spolehlivě stanoveny. Možnost stanovení farinografické vaznosti pšeničné mouky NIR spektroskopii byla prokázána dalšími pracemi^{7,8}. Delwiche a Weaver⁹ udávají dostatečnou přesnost stanovení vaznosti vody na on-line spektrometru ($r = 0,78$) při vytvoření kalibračního modelu ze souboru 193 vzorků mouky z ozimých a jarních pšenic. Viskoelastické vlastnosti 66 vzorků mouky ze pšenic HRW byly použity pro kalibraci provozního NIR spektrometru. Vytvořený kalibrační model byl validován nezávislým souborem 26 vzorků. Pro extenzografickou energii byly zjištěny parametry $SEP = 29$ cm² a $r = 0,81$. Při sledování viskoelastických charakteristik těsta z mouky tvrdých a měkkých pšenic pomocí alveografu byla vypočtena kalibrační rovnice, jejíž validace potvrdila uspokojivou předpověď alveografické energie pro těsta z mouky tvrdých pšenic a alveografické pružnosti, tažnosti a energie pro těsta z mouky měkkých pšenic⁶.

Stanovení reologických vlastností pšeničného těsta analýzou NIR spekter pšeničné mouky je ovlivněna složitostí systému pšeničného těsta, což se projevuje chybou referenčních reologických metod a závislostí na analytickém složení mouky. Spolehlivost předpovědi lze zabezpečit vyhodnocením NIR spekter velkého souboru pšeničných mouk s odlišnými jakostními znaky.

Cílem práce bylo ověřit spolehlivost stanovení reologických ukazatelů pšeničných těst, zjištěných na farinografu, extenzografu a alveografu analýzou spekter NIR pšeničné mouky získaných na přístroji NIRSystems 6500. Pro ověření vlivu kvality pšeničné mouky byly hodnoceny vzorky získané laboratorním i komerčním mletím potravinářské pšenice ze čtyř ročníků sklizně. Dva sledované soubory (1998, 1999) standardně připravených těst byly sledovány na farinografu a extenzografu a dva (2000, 2001) na alveografu.

Experimentální část

Oblast experimentální práce lze shrnout do šesti základních okruhů:

- stanovení jakostních znaků čtyř souborů pšeničných mouk hladkých podle ČSN 560512 (cit.¹⁰),
- stanovení vlastností těsta mouka-voda na farinografu

- Brabender (SRN) podle ČSN ISO 5530-1 (cit.¹¹), stanovení vlastností těsta mouka-solný roztok za konstantní konzistence na extenzografu Brabender (SRN) podle ČSN ISO 5530-2 (cit.¹²),
- stanovení vlastností těsta mouka-solný roztok konstantní hydratace na alveografu Chopin (Francie) podle ČSN ISO 5530-4 (cit.¹³),
- změření spekter NIR na spektrofotometru NIRSystem 6500 s mřížkovým monochromátorem (Perstorp Analytical, USA),
- vyhodnocení spekter a výpočet kalibračních a validačních rovnic pomocí NIR Software ISI Presents WINISI II (Infrasoft International, USA).

mouk hladkých:

- 75 vzorků získaných laboratorním mletím jarních pšeníc ze sklizně 1998,
- 114 vzorků získaných laboratorním mletím ozimých pšeníc ze sklizně 1999,
- 70 vzorků získaných z průmyslových mlýnů z komerčních pšeníc ze sklizně 2000,
- 70 vzorků získaných z průmyslových mlýnů z komerčních pšeníc ze sklizně 2001.

Pro laboratorní mletí (mlýn Bühler, SRN) pocházely vzorky pšenice ze šlechtitelských pokusů Ústředního kontrolního ústavu zemědělského (ÚKZÚZ) Brno, kde byly pěstovány za stejných agrotechnických podmínek ve 3 lokalitách ČR. Měřené vzorky hladkých mouk z potravinářské pšenice ze sklizní 2000 a 2001 byly odebrány z různých průmyslových mlýnů ČR tak, aby reprezentovaly průměrnou jakost komerčních mouk pro pekárny z daného ročníku sklizně.

Kalibrační a validační soubory pšeničných mouk

Pro měření byly použity čtyři soubory pšeničných

Tabulka I
Analytické znaky pšeničných mouk

Ukazatel	Průměr	Rozpětí		Variační koef. [%]
		min.	max.	
<i>Sklizeň 1998</i>				
Obsah mokrého lepku, %	25,1	18,5	31,8	13,9
Obsah bílkovin, % v suš.	12,3	10,9	14,3	5,6
Zeleného sediment ^a , ml	33	20	43	18,1
Číslo poklesu ^b , s	362	285	440	9,0
<i>Sklizeň 1999</i>				
Obsah mokrého lepku, %	26,1	21,5	29,3	12,1
Obsah bílkovin, % v suš.	12,5	10,8	14,3	5,9
Zeleného sediment ^a , ml	33	24	43	14,2
Číslo poklesu ^b , s	309	195	382	21,6
<i>Sklizeň 2000</i>				
Obsah mokrého lepku, %	30,1	25,7	36,7	9,3
Obsah bílkovin, % v suš.	11,8	10,2	13,1	5,3
Zeleného sediment ^a , ml	35	27	45	10,4
Číslo poklesu ^b , s	305	250	396	11,0
<i>Sklizeň 2001</i>				
Obsah mokrého lepku, %	33,8	27,3	41,1	9,3
Obsah bílkovin, % v suš.	12,8	11,0	15,0	7,3
Zeleného sediment ^a , ml	31	19	39	16,4
Číslo poklesu ^b , s	364	251	386	17,6

^a Zeleného sediment - číslo udávající objem sedimentu v ml, který vznikne v roztoku kyseliny mléčné ze suspenze pšeničné mouky, připravené za specifických podmínek metody ČSN ISO 5529; ^b číslo poklesu - číslo udávající čas potřebný k poklesu viskozimetrického tělíska ve vodné suspenzi cereálních produktů předepsané granulace ve vroucí lázni za podmínek metody ČSN ISO 3093 měřené na přístroji Falling Number

Tabulka II
Charakteristika reologických znaků mouk-farinografické hodnocení

Ukazatel	Průměr	Rozpětí		Variační koeficient [%]
		min.	max.	
<i>Sklizeň 1998</i>				
Vaznost vody, %	60,6	54,8	67,4	5,7
Doba vývinu, min	4,6	1,6	8,4	38,1
Stabilita, min	9,3	1,8	18,6	51,2
Změknutí po 10 min, F.J.	38,1	8,0	128,0	69,6
Stupeň změknutí ^a , F.J.	68	18	154	52,1
<i>Sklizeň 1999</i>				
Vaznost vody, %	56,2	52,2	69,1	6,4
Doba vývinu, min	3,5	1,8	7,2	34,7
Stabilita, min	6,1	2,6	15,7	48,1
Změknutí po 10 min, F.J.	50	13	96	36,3
Stupeň změknutí ^a , F.J.	68	31	141	29,8

^a Změknutí po 10 min a stupeň změknutí jsou hodnoty charakterizující změnu konzistence pšeničného těsta, připraveného na farinografu podle ČSN ISO5530-1, které se odečítají z farinogramu po 10 min, resp. na konci zkoušky a vyjadřují toleranci standardně připraveného těsta vůči přehnětení

Tabulka III
Charakteristika reologických znaků mouk –alveografické hodnocení

Ukazatel	Průměr	Rozpětí		Variační koef. [%]
		min.	max.	
<i>Sklizeň 2000</i>				
P ^a , mm	105,90	52,27	153,84	22,7
L ^b , mm	63,87	42,24	95,26	21,2
P/L ^c	1,79	0,70	3,56	40,3
W ^d , 10 ⁻⁴ J	163,10	78,55	230,25	22,6
<i>Sklizeň 2001</i>				
P ^a , mm	102,73	51,70	136,78	22,3
L ^b , mm	58,45	37,51	96,88	24,4
P/L ^c	1,98	0,94	3,62	38,5
W ^d , 10 ⁻⁴ J	165,69	100,02	247,71	21,4

^a P-pružnost těsta, ^b L-tažnost těsta, ^c P/L-alveografický poměr, ^d W-alveografická energie

Referenční jakostní charakteristiky

Analytické vlastnosti pšeničných mouk byly hodnoceny obsahem bílkovin, Zelenyho testem a číslem poklesu.

Reologické charakteristiky pšeničných mouk byly sledovány na farinografu, kde byly vlastnosti těsta při přípravě hodnoceny vazností vody, dobou vývinu, stabilitou a stupněm změknutí těsta. Viskoelastické znaky těsta při době odležení 45, 90 a 135 min byly popsány odporem, maximem, tažností, poměrem a energií zjištěnými na extenzografu. Biaxiální deformace těsta při měření na alveografu byla popsána pružností, tažností, poměrem a energií při konstantní době odležení těsta 20 min.

Výsledky rozborů pšeničné mouky a těsta byly сумárně hodnoceny průměrem, minimální a maximální hodnotou a variačním koeficientem pro každý testovaný soubor.

Měření a vyhodnocování spekter NIR

Na disperzním spektrofotometru NIRSystems 6500 byla změřena spektra mouk v blízké infračervené oblasti. Specifikace vlnových délek byla prováděna mřížkovým monochromátorem v rozsahu vlnových délek 400–2500 μm s rozlišením po 2 μm. Spektra byla změřena v režimu reflektance při použití kruhové kyvety (small ring cup).

Výpočet kalibračních rovnic byl prováděn v programu NIR Software ISI Present WINISI II (Intrasoft

Tabulka IV
Charakteristika reologických vlastností mouk – extenzografické hodnocení

Ukazatel	Průměr	Rozpětí		Variační koeficient [%]
		min.	max.	
Sklizeň 1998				
<i>Doba odležení 45 min</i>				
Odpor, E.J.	286	140	450	26,5
Maximum, E.J.	412	140	745	35,9
Tažnost, mm	167	131	199	9,5
Poměr, l	1,7	1	2,5	25,0
Energie, cm ²	96	26	180	38,7
<i>Doba odležení 90 min</i>				
Odpor, E.J.	338	125	520	29,0
Maximum, E.J.	489	130	900	38,9
Tažnost, mm	162	130	212	10,1
Poměr, l	2,1	0,7	3,2	29,2
Energie, cm ²	108	33	198	39,2
<i>Doba odležení 135 min</i>				
Odpor, E.J.	354	130	560	30,1
Maximum, E.J.	507	135	935	39,9
Tažnost, mm	161	109	206	18,2
Poměr, l	2,3	0,8	3,8	31,5
Energie, cm ²	109	24	203	39,8
Sklizeň 1999				
<i>Doba odležení 45 min</i>				
Odpor, E.J.	190	115	360	33,7
Maximum, E.J.	257	115	535	39,8
Tažnost, mm	177	124	218	19,4
Poměr, l	1,1	0,7	2,1	36,3
Energie, cm ²	64	20	120	37,9
<i>Doba odležení 90 min</i>				
Odpor, E.J.	231	125	410	31,7
Maximum, E.J.	311	130	645	39,4
Tažnost, mm	180	151	234	10,6
Poměr, l	1,3	0,6	2,6	36,4
Energie, cm ²	76	29	162	35,7
<i>Doba odležení 135 min</i>				
Odpor, E.J.	247	130	490	32,2
Maximum, E.J.	341	140	715	40,8
Tažnost, mm	177	145	223	10,0
Poměr, l	1,4	0,8	3,3	40,6
Energie, cm ²	81	33	160	33,6

Int. USA). Z naměřených spekter byla pro vyhodnocování použita oblast vlnových délek 1108–2492,8 μm . Pro kalibraci byly použity matematické modely mPLS a PLA. Byl zadán maximální počet cyklů výpočtu (odborný název term) 4 a při výpočtech nebyly vyřazeny žádné odlehlé vzorky. Byly zkoušeny matematické úpravy 1,4,4,1 a 1,8,8,1 a všechny úpravy spekter, které program nabízí. Současně s kalibračním výpočtem byla pro každou variantu úprav prováděna křížová (cross) validace pro ověření přesnosti kalibračních modelů. Z odzkoušených kombinací úprav a postupů byly vybrány ty kalibrační rovnice, kde hodnota směrodatné odchylky předpovědi *SEP* příslušné křížové validace byla nejmenší.

Tímto postupem byly hodnoceny soubory pšeničných mouk ze sklizní pšenice 1998 až 2001 a spojený soubor testovaných vzorků ze sklizně 1998 a 1999. Kalibrační rovnice souboru vzorků ze sklizně 1999 byla ověřena nezávislou validací souborem vzorků ze sklizně 1998 pro měření na farinografu a extenzografu. Pro měření na alveografu byla kalibrační rovnice pro soubor ze sklizně 2000 validována souborem ze sklizně 2001.

Posuzování přesnosti předpovědi každého reologického ukazatele je dáno hodnotami:

- *SEP* (směrodatná odchylka předpovědi) – vyjadřuje kolísání rozdílů mezi naměřenými a vypočtenými hodnotami.
- *r* (korelační koeficient) – vyjadřuje míru lineární závislosti mezi naměřenými a vypočtenými hodnotami.

Výsledky a diskuse

Jakostní znaky pšeničných mouk

Analytické jakostní znaky testovaných pšeničných mouk uvedené v tabulce I odpovídají požadavkům normy na pšeničnou mouku hladkou světlou. Obsah bílkovin je v rozsahu 10,2–15,0 %, Zeleného sedimentační hodnota 19–45 ml, číslo poklesu 195–440 s. Pšeničné mouky ze sklizně roku 2000 lze hodnotit jako pekařsky nejkvalitnější. Proti roku 2001 se vyznačují nižším obsahem bílkovin, avšak vyšší kvalitou a stav sacharido-amylového komplexu podle čísla poklesu je z hlediska pekařských požadavků lepší. Rozdíly mezi jednotlivými soubory jsou způsobeny klimatickými vlivy v jednotlivých ročnících sklizně. Pro účely robustní kalibrace je tento rozptyl jakostních znaků vítaný a dané soubory byly vybírány záměrně.

Reologické vlastnosti pšeničných mouk z jednotlivých ročnících sklizně pšenice uvádí tabulky II, III a IV. Podle farinografických ukazatelů (hodnoceny ve 2 ročnících sklizně) lze pšeničné mouky ze sklizně 1998 hodnotit jako pekařsky silnější, což potvrzuje vyšší vaznost vody, delší průměrná doba vývinu a stability těsta a vyšší tolerance vůči přehnětení. Viskoelastické vlastnosti těst, vyrobených z těchto mouk, jsou podle hodnocení na extenzografu typické pro středně silné mouky s vyrovnanou pružností a tažností lepkové struktury. Odležením se vlastnosti těst z mouk obou souborů zlepšují.

Soubory pšeničných mouk ze sklizně pšenice 2000

Tabulka V

Předikce reologických znaků – kalibrace a křížová validace – farinografické hodnocení

Ukazatel	Kalibrace				Křížová validace		
	<i>n</i>	počet termů	<i>SEP</i>	<i>r</i>	počet skupin	<i>SEP</i>	<i>r</i>
<i>Sklizeň 1998</i>							
Vaznost vody	75	4	1,8	0,817	75	2,0	0,789
Doba vývinu	75	1	0,9	0,560	75	0,9	0,511
Stabilita	75	1	2,4	0,297	75	1,0	0,145
Změknutí po 10 min	75	2	16,7	0,457	75	17,8	0,342
Stupeň změknutí	75	1	18,6	0,219	75	20,2	0,109
<i>Sklizeň 1999</i>							
Vaznost vody	114	3	2,3	0,724	114	2,5	0,655
Doba vývinu	114	1	1,1	0,623	114	1,2	0,592
Stabilita	114	1	3,3	0,559	114	3,4	0,494
Změknutí po 10 min	114	3	19,6	0,531	114	20,5	0,477
Stupeň změknutí	114	3	22,9	0,466	114	24,5	0,335

Tabulka VI

Predikce reologických znaků – kalibrace a křížová validace – extenzografické hodnocení

Ukazatel	Kalibrace				Křížová validace		
	<i>n</i>	počet termů	<i>SEP</i>	<i>r</i>	počet skupin	<i>SEP</i>	<i>r</i>
Sklizeň 1998							
<i>Doba odležení 45 min</i>							
Odpor	74	4	42,8	0,507	74	46,4	0,366
Maximum	74	4	69,5	0,550	74	78,9	0,338
Tažnost	74	1	16,6	0,169	74	17,7	0,000
Poměr	74	1	0,3	0,240	74	0,3	0,077
Energie	74	3	17,0	0,506	74	118,3	0,383
<i>Doba odležení 90 min</i>							
Odpor	75	4	50,5	0,554	75	54,1	0,464
Maximum	75	3	85,7	0,507	75	94,0	0,342
Tažnost	75	3	14,3	0,578	75	17,0	0,263
Poměr	75	4	0,4	0,519	75	0,4	0,471
Energie	75	4	20,2	0,468	75	22,0	0,289
<i>Doba odležení 135 min</i>							
Odpor	75	4	58,8	0,509	75	61,8	0,439
Maximum	75	4	103,3	0,496	75	110,3	0,390
Tažnost	75	1	15,9	0,378	75	16,6	0,277
Poměr	75	1	0,5	0,421	75	0,5	0,361
Energie	75	3	19,9	0,510	75	21,7	0,372
Sklizeň 1999							
<i>Doba odležení 45 min</i>							
Odpor	113	1	50,1	0,750	113	57,7	0,651
Maximum	113	1	59,3	0,749	113	102,4	0,654
Tažnost	113	1	14,7	0,536	113	16,1	0,389
Poměr	113	1	0,3	0,738	113	0,4	0,624
Energie	113	1	20,9	0,748	113	24,1	0,648
<i>Doba odležení 90 min</i>							
Odpor	114	2	66,9	0,700	114	73,7	0,622
Maximum	114	1	110,1	0,748	114	128,4	0,637
Tažnost	114	1	15,4	0,573	114	16,0	0,529
Poměr	114	1	0,5	0,649	114	0,5	0,607
Energie	114	1	25,3	0,701	114	28,2	0,609
<i>Doba odležení 135 min</i>							
Odpor	114	1	73,3	0,681	114	79,1	0,616
Maximum	114	1	131,4	0,664	114	145,2	0,568
Tažnost	114	1	19,8	0,508	114	21,0	0,418
Poměr	114	1	0,5	0,653	114	0,6	0,610
Energie	114	1	25,2	0,702	114	28,3	0,602

 $r_{\text{krit}}(\alpha=0,01, 100 \text{ vzorků}) = 0,254$, $r_{\text{krit}}(\alpha=0,01, 75 \text{ vzorků}) = 0,296$, $r_{\text{krit}}(\alpha=0,01, 74 \text{ vzorků}) = 0,298$,

 $r_{\text{krit}}(\alpha = 0,05, 100 \text{ vzorků}) = 0,195$, $r_{\text{krit}}(\alpha = 0,05, 75 \text{ vzorků}) = 0,228$, $r_{\text{krit}}(\alpha = 0,05, 74 \text{ vzorků}) = 0,229$

Tabulka VII

Predikce reologických znaků – kalibrace a křížová validace – alveografické hodnocení

Ukazatel	Kalibrace			Křížová validace		
	počet termů	SEP	r	počet skupin	SEP	r
<i>Sklizeň 2000^a</i>						
P	4	17,67	0,440	70	19,25	0,345
L	4	11,06	0,385	70	12,04	0,283
P/L	4	0,55	0,458	70	0,63	0,305
W	3	26,31	0,474	70	28,83	0,377
<i>Sklizeň 2001^b</i>						
P	4	11,74	0,746	30	15,78	0,557
L	3	10,12	0,514	30	13,02	0,222
P/L	4	0,38	0,753	30	0,53	0,545
W	4	20,82	0,668	30	23,81	0,574
<i>Spojené soubory^c</i>						
P	4	20,23	0,488	130	21,72	0,415
L	4	12,06	0,314	130	12,92	0,219
P/L	3	0,86	0,261	130	0,91	0,178
W	3	31,61	0,324	130	33,13	0,263

^a $r_{(\alpha=0,01,70\text{vzorků})} = 0,306$, $r_{(\alpha=0,05,70\text{vzorků})} = 0,236$; ^b $r_{(\alpha=0,01,30\text{vzorků})} = 0,464$, $r_{(\alpha=0,05,30\text{vzorků})} = 0,362$,

^c $r_{(\alpha=0,01)} = 0,257$, $r_{(\alpha=0,05)} = 0,197$

a 2001 (hodnoceny alveografem) lze označit za pekařsky průměrné, typické pro naše klimatické podmínky pěstování pšenice. Vyznačují se podle alveografického měření vyšší pružností těsta a průměrnou hodnotou energie. Z technologického hlediska lze viskoelastické vlastnosti pšeničných mouk ze sklizně 2000 považovat za vhodnější pro standardní zpracování.

Kalibrace a křížové validace

Předpověď reologických ukazatelů pšeničných mouk ze sklizní 1998–2001 jsou uvedeny v tabulkách V, VI a VII. Výsledky kalibrace a křížové validace jsou popsány ukazateli SEP a r. Z porovnání statisticky významných hodnot korelačních koeficientů na hladině významnosti 0,01 při křížové validaci pro farinografické charakteristiky vyplývá úspěšná předpověď všech sledovaných ukazatelů v souboru mouk ze sklizně 1999. Také extenzografické charakteristiky lze v tomto souboru spolehlivě stanovit na hladině významnosti 0,01. Avšak pro ročník sklizně 1999, kde byl testován menší soubor vzorků, nebyla statistická významnost pro některé parametry prokázána (např. pro stabilitu a stupeň změknutí těsta při zkoušení na farinografu a pro tažnost těsta při žádné době odležení při extenzografickém hodnocení). Pro alveografická měření lze podle výsledků křížové validace úspěšně předpovědět v obou souborech i po jejich spojení pouze pružnost a alveografic-

kou energii těsta na hladině významnosti 99 %. S 95% pravděpodobností lze stanovit také alveografickou tažnost.

Výsledky kalibrace a křížové validace lze využít pro stanovení reologických ukazatelů pšeničného těsta v rámci daného ročníku sklizně pšenice, ze které jsou pšeničné mouky vyrobeny. Protože však jakostní znaky pšeničné mouky vlivem ročníku pěstování výrazně kolísají, nutno kalibrace ročně upřesňovat.

Nezávislá validace

Křížová (cross) validace není jednoznačně průkazná pro ověření vypočítaných kalibračních křivek, neboť kalibrační a validační soubory nejsou zcela nezávislé. Proto byla kalibrační rovnice pro mouky ze sklizně pšenice 1999 nezávisle validována souborem mouk ze sklizně pšenice 1998 pro farinografické a extenzografické měření a kalibrační rovnice pro vzorky ze sklizně 2000 souborem ze sklizně 2001 pro alveografické měření (tabulka VIII). Z farinografických charakteristik těsta je v souladu s pracemi Delwiche⁹ a Williamse⁶ nezávisle stanovena doba vývinu těsta a stupeň změknutí těsta, který charakterizuje odolnost těsta vůči přehnětění. Na hladině významnosti 0,05 byla také spolehlivě určena farinografická vaznost mouky, jak bylo zjištěno na amerických a kanadských moukách. Tento ukazatel je mimo pekařskou technologii také ekonomicky významný pro mlýny. Z uvedených vý-

Tabulka VIII
Nezávislá validace reologických znaků těsta

Ukazatel	Kalibrace				Validace		
	<i>n</i>	počet termů	SEP	<i>r</i>	<i>n</i>	SEP	<i>r</i>
<i>Farinografické ukazatele</i>							
Vaznost vody	75	4	1,8	0,817	39	3,4	0,401
Doba vývinu	75	1	0,9	0,560	39	1,4	0,619
Stabilita	75	1	2,4	0,297	39	4,7	0,202
Změknutí po 10 min	75	2	16,7	0,457	39	24,3	0,402
Stupeň změknutí	75	1	18,6	0,219	39	34,3	0,415
<i>Alveografické ukazatele</i>							
Pružnost	70	4	17,7	0,440	70	26,4	0,298
Tažnost	70	4	11,1	0,385	70	15,5	0,018
Poměr	70	4	0,7	0,458	70	1,1	0,115
Energie	70	4	26,3	0,474	70	35,4	0,382
<i>Extenzografické ukazatele (doba odležení 45 min)</i>							
Odpor	74	4	42,8	0,507	39	85,5	0,071
Maximum	74	4	69,5	0,550	39	160,7	0,095
Tažnost	74	1	16,6	0,169	39	16,4	0,071
Poměr	74	1	0,3	0,240	39	0,4	0,200
Energie	74	3	17,0	0,506	39	39,5	0,100
<i>Extenzografické ukazatele (doba odležení 90 min)</i>							
Odpor	75	4	50,5	0,554	39	100,1	0,118
Maximum	75	3	85,7	0,507	39	194,6	0,063
Tažnost	75	3	14,3	0,578	39	18,1	0,330
Poměr	75	4	0,4	0,519	39	0,6	0,228
Energie	75	4	20,2	0,468	39	44,7	0,045
<i>Extenzografické ukazatele (doba odležení 135 min)</i>							
Odpor	75	4	58,8	0,509	39	102,8	0,276
Maximum	75	4	103,3	0,496	39	205,5	0,095
Tažnost	75	1	15,9	0,378	39	27,1	0,394
Poměr	75	1	0,5	0,421	39	0,7	0,373
Energie	75	3	19,9	0,510	39	45,6	0,032

$r_{\text{krit}}(\alpha = 0,01, 75 \text{ vzorků}) = 0,296$, $r_{\text{krit}}(\alpha = 0,05, 75 \text{ vzorků}) = 0,228$, $r_{\text{krit}}(\alpha = 0,01, 74 \text{ vzorků}) = 0,298$,
 $r_{\text{krit}}(\alpha = 0,05, 74 \text{ vzorků}) = 0,229$, $r_{\text{krit}}(\alpha = 0,01, 39 \text{ vzorků}) = 0,408$, $r_{\text{krit}}(\alpha = 0,05, 39 \text{ vzorků}) = 0,317$,
 α – významnost, r_{krit} – kritický korelační koeficient

sledků byly odvozeny kalibrační rovnice pro filtrový NIR přístroj Inframatic 8600, kde lze stanovení vaznosti mouky zjistit s chybou 2–4 %.

Pro extenzografické ukazatele neprokázala nezávislá validace zjištěné kalibrační rovnice možnost úspěšně stanovit žádný sledovaný ukazatel při sledovaných dobách odležení na hladině významnosti 0,01, avšak tažnost těsta lze s pravděpodobností 95 % nezávisle předpovědět pro zkoušky s delší dobou odležení těsta (90 a 135 min).

Při alveografickém měření byla v souladu prací Williama⁸ nezávisle stanovena alveografická pružnost a energie těsta.

Závěr

Filtrové přístroje pracující na principu NIR spektroskopie se standardně používají v mlýnském a pekárenském oboru k rychlému zjištění analytických znaků pšeničné mouky.

Při stanovení reologických charakteristik pšeničné mouky, na které nejsou filtrové NIR přístroje dosud kalibrovány, byly zjištěny větší rozdíly mezi naměřenými a matematicky stanovenými hodnotami. Přesto závislost mezi nimi byla statisticky významná pro farinografickou vaznost, dobu vývinu a stupeň změknutí těsta. V souladu s pracemi citovaných autorů lze předpokládat i předpověď extenzografických charakteristik pšeničné mouky, které nebyly v těchto souborech jednoznačně prokázány na hladině významnosti 99 %. S nižší přesností však lze nezávisle určit extenzografickou tažnost těsta, která je důležitou technologickou vlastností a podle tohoto parametru se řídí i fortifikace mouk zlepšovacemi přípravky. Úspěšná předpověď dalších extenzografických ukazatelů metodou NIR spektroskopie vyžaduje pravděpodobně rozsáhlejší soubory vzorků. Přesnost zjištění dvou alveografických parametrů těsta (pružnost a energie) analýzou spekter NIR pšeničné mouky lze považovat za srovnatelné s referenčním postupem.

LITERATURA

1. Pomeranz Y.: *Wheat Chemistry and Technology*. AACC, St. Paul 1971.
2. Shuey W. C.: *The Farinograph Handbook*. AACC, St. Paul 1972.
3. Rasper V. F., Preston K. R.: *The Extensigraph Handbook*. AACC, St. Paul 1991.
4. Faradi H., Rasper V. F.: *The Alveograph Handbook*. AACC, St. Paul 1987.
5. Delwiche S. R., Graybosh R. A., Peterson C. J.: *Cereal Chem.* 75, 412 (1998).
6. Williams P. C., El-Haramen F. J., Ortis-Ferira G., Srivasta J. P.: *Cereal Chem.* 65, 109 (1984).
7. Osborne B. G., Baret G. M., Cauvain S. P., Fearn T.: *J. Sci. Food Agric.* 35, 940 (1984).
8. Rubenthaler G. L., Pomeranz Y.: *Cereal Chem.* 64, 407 (1987).
9. Delwiche S. R., Weaver G.: *J. Food Sci.* 59, 412 (1987).
10. ČSN 560512: *Metody zkoušení mlýnských výrobků* (1993).
11. ČSN ISO 5530-1: *Fyzikální charakteristiky těst, část 1: Stanovení vaznosti vody a reologických vlastností na farinografu* (1995).
12. ČSN ISO 5530-2: *Fyzikální charakteristiky těst, část 2: Stanovení reologických vlastností na extenzografu* (1995).
13. ČSN ISO 5530-4: *Fyzikální charakteristiky těst, část 4: Stanovení reologických vlastností na alveografu* (1995).

M. Hrušková, M. Bednářová, and P. Šmejda
(*Department of Carbohydrate Chemistry and Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Prediction of Rheological Parameters of Dough by NIR Spectral Analysis of Wheat Flour**

Rheological quality of wheat dough prepared from 189 varieties of flour samples (wheat harvest 1998 and 1999) and 140 commercial flour samples (wheat harvest 2000 and 2001) was assessed using a farinograph, extensigraph, alveograph and a NIR spectrograph. The prediction quality was evaluated by the correlation coefficient between the measured and predicted values from cross and independent validation. A statistically significant dependence between predicted and measured values (with probability higher than 99 %) was observed in all rheological characteristics in cross validation. Out of farinograph parameters only water absorption, dough time development and mixing tolerance and of alveograph characteristics only dough elasticity and energy were successfully predicted by independent validation. Predictions of extensigraph characteristics were not statistically significant due to a small number of tested samples.

CHROMATOGRAFICKÉ STANOVENÍ BIOGENNÍCH AMINŮ V TRVANLIVÝCH SALÁMECH BĚHEM FERMENACE A SKLADOVÁNÍ

DANA SMĚLÁ^a, PAVLA PECHOVÁ^b,
TOMÁŠ KOMPRDA^b, BOŘIVOJ KLEJDUŠ^a
a VLASTIMIL KUBÁŇ^a

^a Ústav chemie a biochemie, ^b Ústav technologie potravin,
Mendelova zemědělská a lesnická universita v Brně, Země-
dělská 1, 613 00 Brno
kuban@mendelu.cz

Došlo 20.3.03, přijato 24.11.03.

Klíčová slova: biogenní aminy, potraviny, trvanlivé salámy, fermentace, skladování

Úvod

Biogenní aminy jsou nízkomolekulární organické báze, které vykazují biologickou aktivitu. Jsou produkty běžné metabolické aktivity zvířat, rostlin i mikroorganismů¹. V potravinách vznikají především dekarboxylací přirozených aminokyselin působením dekarboxylas, kterými jsou vybaveny četné druhy hnilobných bakterií, ale také řada druhů bakterií mléčného kvašení².

Podle chemické struktury se biogenní aminy člení na aromatické (tyramin a 2-fenylethylamin), heterocyklické (histamin a tryptamin), alifatické (putrescin a kadaverin) a polyaminy (spermidin, spermin a příp. agmatin). Někdy se mezi polyaminy zjednodušeně řadí i diaminy podobně jako se heterocyklické aminy zjednodušeně řadí do skupiny aromatických aminů³.

Zvýšený zájem o stanovení koncentrací a zastoupení jednotlivých biogenních aminů v potravinách vyplývá z prohlubujících se poznatků o jejich biologickém působení na člověka. Biogenní aminy jsou pro člověka nepostradatelné, avšak ve vysokých koncentracích se mohou projevit jako látky psychoaktivní a vasoaktivní. Nejmarkantnější symptomy konzumace vysokých dávek biogenních aminů jsou zvracení, dýchací potíže, pocení, bušení srdce, hypo- nebo hypertenze (histamin) a migrény (2-fenylethylamin, tyramin) (cit.⁴).

Putrescin a kadaverin jsou považovány za indikátory nežádoucích přeměn bílkovin. Zvýšený výskyt biogenních aminů v potravinách se proto považuje za nežádoucí². S rozvojem poznání se však mění pohled na roli polyaminů, které se zřejmě podílejí na růstu a množení buněk. To se může příznivě projevit např. při hojení ran, avšak zcela nežádoucí jsou tyto aktivity např. pro růst nádorů⁵.

Pro stanovení biogenních aminů bylo vyvinuto několik technik^{6–9} zahrnujících tenkovrstvou chromatografii

(TLC), plynovou chromatografii (GC), kapilární elektroforézu¹⁰ (CE) a kapalinovou chromatografií (HPLC). V praxi se nejčastěji používají vysoce citlivé chromatografické metody na reverzních fázích s fluorescenční nebo UV detekcí po dansylaci, benzoylaci nebo derivatizaci reakcí s 9-fluoromethyl chloroformátem, N-hydroxysuccinimidyl-6-chinolyl karbamátem nebo *o*-ftaldialdehydem (OPA). Iontově párovou RP-HPLC nebo iontově výměnnou chromatografií lze stanovit aminy po postkolonové derivatizaci OPA (cit.^{11,12}). V poslední době se jeví jako velmi spolehlivé a vysoce citlivé chromatografické metody s elektrochemickou detekcí¹³ nebo detekcí pomocí hmotnostní spektrometrie (LC/MS), zvláště pokud dochází ke koeluci více látek^{14,15}.

Experimentální část

Přístroje

Pro stanovení biogenních aminů byl použit kapalinový chromatograf HP 1100 (Agilent Technologies, Waldbronn, Německo) sestávající z vysokotlaké pumpy (model G1311A), vakuového odplynovacího modulu (model G1322A), automatického dávkovače (model G1313A), UV-VIS detektoru s proměnlivou vlnovou délkou (model G1314A) a FLD fluorescenčního detektoru (model G1321A). Separace po derivatizaci ftalaldehydem (OPA) byla prováděna na koloně s reverzní fází Zorbax Eclipse XDB C8 (150 × 4,6 mm, velikost částic 5 μm) s předkolonou Meta Guard Inertsil C18 (30 mm × 4,6 mm, velikost částic 5 μm). Pro separaci byla použita lineární gradientová eluce (eluční program viz tab. I) mobilní fází 100 mM acetátového pufru o pH 5,8 s acetonitrilem (ACN) při objemové průtokové rychlosti 0,6 ml.min⁻¹. Stanovení byla prováděna při laboratorní teplotě. Signál byl snímán fluorescenčním detektorem při λ_{Ex} = 330 nm a λ_{Em} = 440 nm. Separace po derivatizaci dansylchloridem (DCI) byla pro-

Tabulka I

Lineární gradientový eluční program HPLC

OPA			DCI		
čas [min]	A ^a [%]	ACN ^b [%]	čas [min]	H ₂ O [%]	ACN ^b [%]
0–10	60	40	0–1	35	65
10–15	60–40	40–60	1–10	35–20	65–80
15–20	40–35	60–65	10–12	20–10	80–90
20–27	35–23	65–77	12–16	10–0	90–100
			16–23	0	100

^a A – 100 mM acetátový pufr o pH 5,8; ^bACN – acetonitril, průtok 0,6 ml.min⁻¹ resp. 0,8 ml.min⁻¹

vedena gradientovou elucí (eluční program pro mobilní fázi voda/ACN je v tab. I) na koloně Zorbax Eclipse XDB C18 (150 × 4,6 mm, velikost částic 5 μm) s předkolonou Meta Guard ODS-2 (30 × 4,6 mm, velikost částic 5 μm) a při objemové průtokové rychlosti 0,8 ml.min⁻¹. Fotometrický UV-VIS detektor s proměnlivou vlnovou délkou byl nastaven na 254 nm. Při přípravě acetátového pufru bylo výsledné pH kontrolováno laboratorním pH-metrem InoLab pH Level 1 (WTW, Weilheim, Německo).

C h e m i k á l i e

Histamin (His), tyramin (Tyr), tryptamin (Trp), putrescin (Put), 2-fenylethylamin (2-Fe), kadaverin (Kad), spermidin (Spd), spermin (Spm), ve formě hydrochloridů, ftalaldehyd (>99%) a 1,7-diaminoheptan (1,7-Dh) byly od firmy Sigma-Aldrich (Steinheim, Německo). Zásobní roztoky standardů byly připraveny navážením jednotlivých aminů (cca 100 mg) do 100 ml odměrné baňky a doplněny vodou Milli-Q RG. Pracovní roztoky o koncentraci 0,01 mg.ml⁻¹ byly připravovány ředěním zásobního roztoku jednou týdně, neboť při delším skladování za laboratorní teploty docházelo k rozkladu některých aminů. Veškeré výsledky byly přepočítány na volnou bázi.

Dansylchlorid (5-(dimethylamino)naftalen-1-sulfonylchlorid), trichloroctová kyselina (>99%), kyselina boritá (>99,5%) a acetonitril čistoty pro HPLC, ethanol (99,5%) byly od firmy Merck (Darmstadt, Německo). Octová kyselina, uhličitan sodný, diethylether byly od firmy Pliva-Lachema (Brno, Česká republika). Pro přípravu a ředění veškerých roztoků byla použita deionizovaná voda Milli-Q RG (Millipore, Bedford, USA).

V z o r k y

Biogenní aminy byly sledovány v průběhu výroby a skladování suchého fermentovaného salámu Herkules, při jehož výrobě byla použita startovací kultura obsahující *Pediococcus pentosaceus*, *Staphylococcus carnosus*. Během procesu výroby (naražení a tří týdnů zrání) byly vzorky k analýzám odebírány jednou týdně. Hotové salámy byly poté skladovány po dobu tří měsíců při laboratorní

teplotě. Vakuově balené salámy byly analyzovány jednou měsíčně a nebalené ve čtrnáctidenních intervalech.

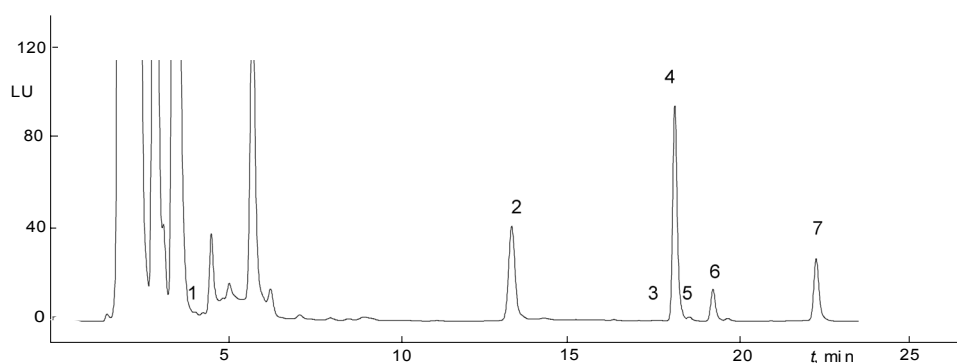
K odebraným vzorkům (10 g ± 1 mg) v 85 ml zkumavce bylo přidáno 0,5 ml vnitřního standardu (1,7-diaminoheptan) o koncentraci 1 mg.ml⁻¹. Vzorky byly homogenizovány v mixeru (Moulinette, Moulinex, Francie) a poté byly po dobu 2 min extrahovány 15 ml 5% trichloroctové kyseliny (TCA) ponorným mixerem (Heidolph Diax 900, Německo) při rychlosti 3. Suspenze byla následně odstředěna při 3000 rpm 10 min při 4 °C v centrifuze Universal 32R (Hettich, Německo). Supernatant byl filtrován přes papírový filtr a tuhý zbytek znovu dvakrát extrahován stejným způsobem. Spojené extrakty byly doplněny do 50 ml vodou. Extrakt byl před derivatizací přefiltrován přes jednorázový nylonový membránový filtr (13 mm, 0,45 μm, Chromatography Research Supplies, Addison, USA).

D e r i v a t i z a c e f t a l a l d e h y d e m (O P A)

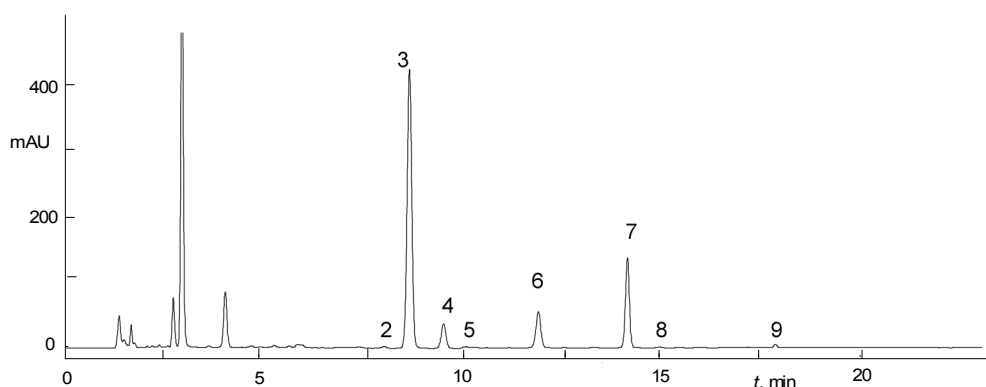
Derivatizační činidlo (OPA) bylo připraveno podle Lindrotha a spol.¹⁶ rozpuštěním 27 mg ftalaldehydu v 0,5 ml ethanolu (99%), přidáním 20 μl 2-sulfanylethan-1-olu a doplněním na objem 5 ml 0,4 M borátovým pufrům o pH 9,5 upraveným 1 M-NaOH. Derivatizační činidlo mohlo být použito po 24 hodinách. Pro zachování funkčnosti byly každé 3–4 dny přikápnuty 2 μl 2-sulfanylethan-1-olu. Při vlastní analýze bylo 0,5 μl extraktu smícháno s 2,5 μl OPA a po dvou minutách reakce byla směs dávkována na kolonu. Typický chromatogram derivátů OPA extraktu vzorku salámu je na obr. 1.

D e r i v a t i z a c e d a n s y l c h l o r i d e m (D C I)

Derivatizace biogenních aminů byla provedena modifikací metod popsaných v pracích^{17–19}. 1 ml extraktu nebo standardu byl smíchán s 0,5 ml nasyceného uhličitanu sodného, přidán 1 ml derivatizačního činidla (5 mg dansylchloridu v 1 ml acetonu) a promíchán 1 min na míchačce (MS2 Minishaker IKA, USA). Derivatizace probíhala



Obr. 1. HPLC chromatogram derivátů ftalaldehydu (OPA) biogenních aminů extraktu salámu; 1 - histamin, 2 - tyramin, 3 - tryptamin, 4 - putrescin, 5 - 2-fenylethylamin, 6 - kadaverin, 7 - 1,7-diaminoheptan



Obr. 2. HPLC chromatogram dansylderivátů biogenních aminů extraktu salámu; 1 - tryptamin, 2 - 2-fenylethylamin, 3 - putrescin, 4 - kadaverin, 5 - histamin, 6 - 1,7-diaminoheptan, 7 - tyramin, 8 - spermidin, 9 - spermin

1 hodinu při 40 °C ve tmě. Po derivatizaci bylo přidáno 250 μ l 10 mM amoniaku a opět mícháno 1 min na míchačce. Amoniak zreagoval s přebytkem dansylchloridu a výsledný reakční produkt byl eluován před biogenními aminy²⁰. Nádoby s acetonovým roztokem dansylchloridu a veškeré standardy i extrakty po jeho přidání byly ihned baleny do hliníkové folie vzhledem k jeho fotolabilitě. Po 30 minutách reakce byly hydrofobní deriváty aminů extrahovány diethyletherem (3 \times 1 ml), zatímco hydrofilní deriváty aminokyselin zůstávaly ve vodné fázi. Organická fáze byla odpařena do sucha proudem dusíku a odparek byl rozpuštěn v 0,5 ml acetonitrilu (ACN) resp. v 1 ml ACN (standard) a roztok byl opět přefiltrován přes nylonový membránový filtr 0,45 μ m a dávkován na chromatografickou kolonu. Množství injektovaného reálného vzorku bylo podle potřeby modifikováno, v případě standardu činilo 10 μ l. Chromatogram dansylderivátů extraktu vzorku salámu je uveden na obr. 2.

Identifikace látek

K identifikaci separovaných látek ve vzorcích bylo použito porovnání retenčních časů standardů a přítomných látek ve vzorku. U derivátů OPA bylo navíc použito srovnání absorpčních spekter eluovaných látek a standardů. V průběhu analýzy byla snímána UV spektra látek eluovaných v maximu píku, která pak byla srovnávána se spektry standardních látek a na základě tzv. faktoru shodnosti byla potvrzena či vyvrácena identita látek.

Kvantitativní vyhodnocení

S ohledem na několik stupňů přípravy vzorku byla pro stanovení analyzovaných látek použita metoda vnitřního standardu. Výpočet koncentrace analytu ve vzorku byl proveden pomocí vztahu $c_x = RF_x \times (c_{IS} \times A_x) / A_{IS}$, kde RF_x je faktor odezvy (response factor) stanovovaného aminu $RF_x = (A_{IS} / c_{IS}) \times (c_x / A_x)$, A_{IS} je plocha píku vnitřního standardu, A_x je plocha píku analytu, c_{IS} je koncentrace vnitřního standardu a c_x je koncentrace analytu.

Výsledky a diskuse

Výběr vhodného extrakčního činidla

Pro výběr vhodného extrakčního činidla pro izolaci aminů ze salámů byla vyzkoušena 5% trichloroctová kyselina (TCA) a 0,4 M kyselina chloristá. Srovnání účinnosti extrakce bylo provedeno po dvojím a trojím opakování extrakce na základě porovnání ploch píků OPA derivátů aminů naměřených u extraktů jednotlivých vzorků. Nejvyšší výtěžnost pro tento typ materiálu vykazovala trojnásobná extrakce TCA. Pro přečištění extraktů dansylderivátů byla vyzkoušena opakovaná (dvoj- a trojnásobná) extrakce diethyletherem. Na základě porovnání ploch píků byla výtěžnost po třetí extrakci asi o 7–27 % vyšší než po druhé. Dobrá skladovatelnost vzorků byla ověřena na extraktech uskladněných po dobu několika měsíců při teplotě –18 °C. Ani po pěti měsících nebyly pozorovatelné kvantitativní ani kvalitativní změny daných extraktů.

Parametry metody

Lineární odezva fluorescenčního (deriváty OPA) a UV-VIS detektoru (dansyl deriváty) byla ověřena na standardních roztocích aminů v rozsahu od 0,3 do 54,7 ng v nástřiku (0,5 μ l) pro deriváty OPA a 1,4 až 509,1 ng v nástřiku (10 μ l) pro dansylderiváty. Rozsah byl volen s ohledem na citlivost metod a skutečný obsah aminů ve vzorcích salámů. K výpočtu směrnice regresní křivky (plocha píku vs. koncentrace aminů), úseku na ose y i korelačního koeficientu R^2 , který byl vždy vyšší než 0,999, byla použita metoda lineární regrese. Parametry kalibračních křivek včetně detekčních limitů (LOD pro 3 S/N) jsou uvedeny v tabulce II.

Pro vyhodnocení opakovatelnosti chromatografické metody byla směs standardů po derivatizaci opakovaně dávkována desetkrát. Opakovatelnost celého analytického postupu byla ověřena na reálném vzorku salámu s nízkým obsahem aminů. Pět podílů stejného vzorku bylo opakovaně analyzováno popsanou metodou. Průměry, standardní

Tabulka II

Hodnoty korelačních koeficientů (R^2) kalibračních křivek pro stanovení sledovaných aminů a meze detekce (LOD pro 3 S/N) pro daný rozsah koncentrací C a návratnost HPLC stanovení sledovaných aminů v [%] pro dva přídatky standardů (1 a 2 mg.kg⁻¹) metodou s derivatizací ftalaldehydem (OPA) a dansylchloridem (DCl)

Amin	Deriváty OPA					Dansylderiváty				
	$C <>$	R^2	LOD	návratnost [%]		$C <>$	R^2	LOD	návratnost [%]	
	[ng/5 μ l]		[ng]	1	2	[ng/5 μ l]		[ng]	1	2
Histamin	0,31–30,61	0,9990	0,0026	72,08	79,48	1,5–377,4	0,9998	0,0012	116,98	137,6
Tyramin	0,44–43,53	0,9992	0,0037	93,13	93,89	2,0–493,7	0,9998	0,0015	91,17	95
Tryptamin	0,42–41,71	0,9992	0,0037	77,8	77,78	2,0–509,1	0,9998	0,0028	77,79	75,71
Putrescin	0,29–58,83	0,9994	0,0046	94,25	95,4	1,4–342,1	0,9990	0,0009	93,86	98,23
2-Fenylethylamin	0,39–38,86	0,9990	0,0030	90,61	90,12	1,9–480,4	0,9999	0,0025	90,71	88,72
Kadaverin	0,30–29,8	0,9995	0,0027	91,59	92,7	1,5–364,7	0,9998	0,0011	94,55	96,77
Spermidin	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a	1,4–356,5	0,9998	0,0011	82,2	85,08
Spermin	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a	1,5–363,2	0,9995	0,0013	96,16	87,46

^a Nestanoveno

Tabulka III

Opakovatelnost HPLC stanovení sledovaných aminů, faktory RF a koncentrace aminů (\pm relativní směrodatná odchylka pro $n = 10$) pro OPA a DCl deriváty

Výsledky jsou průměry z desetinásobného opakování stejného vzorku.

Amin	Deriváty OPA				Dansylderiváty			
	RF^a	RSD^b [%]	C [mg.kg ⁻¹]	RSD^b [%]	RF^a	RSD^b [%]	C [mg.kg ⁻¹]	RSD^b [%]
Histamin	1,515 \pm 0,037	2,5	2,52 \pm 0,10	3,90	1,398 \pm 0,005	0,3	2,34 \pm 0,05	2,30
Tyramin	1,656 \pm 0,026	1,6	0,67 \pm 0,02	3,64	1,012 \pm 0,017	1,6	1,90 \pm 0,06	3,19
Tryptamin	2,166 \pm 0,025	1,1	0,44 \pm 0,01	3,17	1,935 \pm 0,006	0,3	0,21 \pm 0,01	3,48
Putrescin	2,733 \pm 0,034	1,2	0,94 \pm 0,06	6,43	0,627 \pm 0,002	0,3	5,16 \pm 0,35	6,69
2-Fenylethylamin	1,553 \pm 0,016	1,0	0,04 \pm 0,00	4,97	1,557 \pm 0,005	0,4	0,63 \pm 0,02	2,65
Kadaverin	1,328 \pm 0,013	1,0	0,22 \pm 0,01	3,34	0,718 \pm 0,002	0,3	1,81 \pm 0,06	3,19
Spermidin	– ^c	–	– ^c	–	0,846 \pm 0,002	0,3	1,90 \pm 0,07	3,93
Spermin	– ^c	–	– ^c	–	0,994 \pm 0,002	0,2	12,52 \pm 0,48	3,81

^a $RF = [(plocha\ píku\ interního\ standardu\ (I.S.) / plocha\ píku\ standardu\ aminu) \times (koncentrace\ standardu\ aminu / koncentrace\ interního\ standardu\ (I.S.))]$; ^b RSD – relativní standardní odchylka ($n = 10$); ^c nedetegováno

odchylky (*SD*) a relativní standardní odchylky (*RSD*) faktorů odezvy (*RF*) jsou v tab. III.

Návratnost byla ověřena na vzorku salámu, ke kterému bylo přidáno známé množství standardů na dvou koncentračních hladinách (1 a 2 mg.kg⁻¹) ve dvojnásobném opakování a porovnáním s reálným vzorkem bez přidaného standardu (viz tab. II).

Kontrola obsahu biogenních aminů v průběhu fermentačního procesu a skladování

Výše uvedená metoda byla aplikována na stanovení obsahu biogenních aminů v průběhu fermentačního procesu při výrobě trvanlivého salámu Herkules a změn jejich koncentrace během skladování za laboratorní teploty ve vakuovém balení a v nebaleném stavu. Průběh změn koncentrací i zastoupení jednotlivých složek (pro tyramin a kadaverin) stanovených jako deriváty OPA a dansylderiváty je patrný z obr. 3. Již po dvou týdnech skladování byl obsah tyraminu vyšší (120 mg.kg⁻¹) než přípouští zákonný limit (100 mg.kg⁻¹), ke konci doby minimální trvanlivosti byl jeho obsah již kolem 300 mg.kg⁻¹. V případě vakuově balených salámů nebyl pozorován žádný vliv na obsah aminů v porovnání s nebalenými a průběh časových závislostí byl podobný.

Závěr

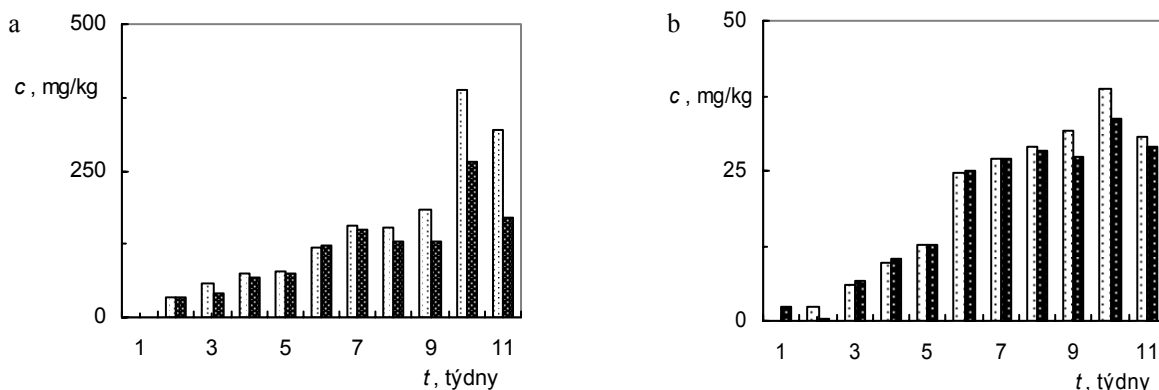
Byly porovnány dvě chromatografické metody stanovení biogenních aminů po jejich derivatizaci ftalaldehydem a dansylchloridem a obě metody byly použity pro kontrolu jejich obsahu v masných výrobcích. Oběma metodami byly získány uspokojivé výsledky týkající se rozsahu linearit, detekčních limitů, opakovatelnosti i návratnosti pro tento typ matrice. Sekundární aminy (spermin a spermidin) nereagují s ftalaldehydem, proto je možné jejich stanovení pouze po derivatizaci dansylchloridem. V případě procesu zrání a skladování salámů zůstává obsah sekundárních aminů konstantní nebo se naopak snižuje,

proto není nutné sledovat jejich obsah během celého procesu. Příprava vzorků pro chromatografické stanovení aminů po derivatizaci OPA je výrazně jednodušší, vyžaduje podstatně méně času a umožňuje plnou automatizaci při použití inteligentního automatického dávkovače.

Tato práce vznikla za finanční podpory výzkumného záměru MŠMT 432100001. Autoři zároveň děkují vedení společnosti Masna Studená a. s. za poskytnutí vzorků.

LITERATURA

- Halász A., Baráth Á., Simon-Sarkadi L., Holzapfel W.: *Trends Food Sci. Technol.* 5, 42 (1994).
- Křížek M., Kalač P.: *Czech J. Food Sci.* 16, 151 (1998).
- Bardócz S.: *Eur. J. Clin. Nutr.* 47, 683 (1993).
- Silla-Santos M. H.: *Internat. J. Food Microbiol.* 29, 213 (1996).
- Bardócz S., Duguid T. J., Brown D. S., Grant G., Pusztai A., White A., Ralph A.: *Br. J. Nutr.* 73, 819 (1995).
- Harbone J. B.: *Phytochemical Methods*. Chapman and Hall, New York 1984.
- Smith M. A., Davies P. J.: *Modern Methods in Plant Analysis, High Performance Liquid Chromatography in Plant Science, New Series*, díl 5. Springer-Verlag, New York 1987.
- Smith T. A.: *Alkaloids and Sulphur Compounds, Methods in Plant Biochemistry*, díl 8. Academic Press, London 1993.
- Smith M. A.: *Biochemistry and Physiology of Polyamines in Plants*. CRC Press, Boca Raton 1991.
- Sun X. H., Yang X. R., Wang E. K.: *J. Chromatogr., A* 1005, 189 (2003).
- Pineda R., Knapp A. D., Hoekstra J. C., Johnson D. C.: *Anal. Chim. Acta* 449, 111 (2001).
- Seiler N. J.: *Chromatogr.* 143, 221 (1977).
- Bardelmeijer H., Lingeman H., de Ruiter C., Under-



Obr. 3. Průběh změn koncentrací tyraminu (a) a kadaverinu (b) v salámu Herkules během doby zrání a skladování (obchodní balení cca 0,5 kg). Plné sloupce – dansylderiváty, prázdné sloupce – deriváty OPA

- berg W. J. M.: *J. Chromatogr.* 807, 3 (1998).
14. Carei M., Mangia A., Musci M.: *J. Chromatogr.* 727, 153 (1996).
 15. Fernandes J. O., Ferreira M. A.: *J. Chromatogr., A* 886, 183 (2000).
 16. Lindroth P., Mopper K.: *Anal. Chem.* 51, 1667 (1979).
 17. Moret S., Bortolomeazzi R., Lercker G.: *J. Chromatogr.* 591, 175 (1992).
 18. Eerola S., Hinkkanen R., Lindfors E., Hirvi T.: *J. AOAC Int.* 76, 575 (1993).
 19. Vale. S. R. , Gloria M. B.: *J. AOAC Int.* 80, 1006 (1997).
 20. Hinkkanen R., Rajakylä E. (1988). *Proc. 4th Nordic Symp. Anal. Agric. Chem.*, Espo, Finland, September 1987. str. 128. Espo 1987.

D. Smělá, P. Pechová, T. Komprda, B. Klejdus, and V. Kubáň (*Department of Chemistry and Biochemistry^a and Department of Food Technology^b, Mendel Uni-*

versity of Agriculture and Forestry in Brno, Brno): **Chromatographic Determination of Biogenic Amines in Meat Products During Fermentation and Long-Term Storage**

Liquid chromatographic procedures employing dansyl chloride and phthalaldehyde as derivatisation reagents were used for the determination of biogenic amines in meat products during fermentation and long-term storage. Both methods give similar results in terms of limits of detection, repeatability, recovery and accuracy. Secondary amines (spermine and spermidine) do not react with phthalaldehyde and therefore their HPLC determination after derivatization is possible only with dansyl chloride. The content of secondary amines during fermentation and/or long-term storage is nearly constant or slightly decreases, hence their determination is not necessary. HPLC procedure employing phthalaldehyde derivatization is faster, much simpler in terms of pretreatment of samples and can be fully automated using an intelligent autosampler.

MŮŽE BÝT OBSAZEN

Vaším oznámením o pořádané akci
nebo inzerci produktů Vaší firmy,
personální nabídkou apod.

Bližší informace získáte
na sekretariátu ČSCH
resp. v redakci Chemických listů.

Kontakt:
mblahova@csvts.cz, chem.listy@csvts.cz,
tel./fax:222 220 184, tel. 222 221 778

**VŠCHT PRAHA V ROCE 2004
KDYŽ SE SNOUBÍ AKADEMICKÁ KONZERVATIVNOST
S NEJNOVĚJŠÍMI TRENDY**

Alma Mater mnoha českých chemiků Vysoká škola chemicko-technologická v Praze přidala ke 170leté tradici výuky technické chemie další akademický rok. Z hlediska organizace a náplně studia i organizace přijímacích zkoušek studia to byl rok přelomový, a co více, přinesl očekávané ovoce. Na druhé straně zůstává zachována přiměřená míra akademického konzervatismu, v daném kontextu ovšem jako pozitivní prvek stability školy. Vzdělávací a výzkumný proces nemůže ve své podstatě být jiný, než dlouhodobý. Dalo by se říci, že jde o progresivní ctění tradice. Ani v nadcházejícím akademickém roce tomu nebude na VŠCHT Praha jinak.

Harmonizace systému vysokoškolského studia v ČR se západními univerzitami postupovala v souladu s Boloňskou deklarací EU velmi rychlým tempem. Také VŠCHT Praha se do tohoto náročného restrukturalizačního procesu pustila a výsledkem je implementace strukturovaného systému studia od nadcházejícího akademického roku. A nejen to, škola využila této příležitosti a doplnila své studijní programy o nové progresivní obory. Nabídka se rozšířila například o výuku akcentující komunikační a manažerské schopnosti (soft skills), připravuje se nabídka studijních oborů z oblasti farmakochemie, informační technologie v chemii a biologii a mikrobiologie.

Dalším z odvážných a novátorských kroků směřujícím k akademickému roku 2004/2005 byla změna v přijímacím řízení ke studiu. Příští studenti byli tentokrát vybíráni „bez přijímacích zkoušek“ na základě posouzení způsobilosti ke studiu, tj. zejména dlouhodobých studijních výsledků na střední škole. Nenechte se mýlit, neznamená to úlevu ze vstupních nároků, VŠCHT Praha je a zůstane náročnou školou. Tento systém výběru nových studentů má, nicméně, řadu organizačních konsekvencí, které muselo vedení školy vyřešit.

Navzdory obecnému trendu klesajícího zájmu o technické obory, a to nejen v České republice, zaznamenala VŠCHT Praha pro příští akademický rok rekordní počet zájemců o studium, celkem 3152. To je přičítáno kvalitě výuky, kolegiálnímu přístupu pedagogů ke studentům, možností studia v zahraničí, dobrému uplatnění absolventů a v neposlední řadě aktivnější komunikaci VŠCHT Praha s veřejností a změně systému přijímacího řízení.

Není vždy jednoduché a levné, vydat se studovat na vysokou školu. V Praze to pak platí dvojnásob. VŠCHT Praha od příštího akademického roku nabízí možnost studia vybraných bakalářských programů ve svém novém pracovišti v Mostě – Velebudicích. V kraji s vysokou mírou nezaměstnanosti pak absolventům výrazně roste šance uplatnění na trhu práce, zejména pak v situaci, kdy studijní program byl konzultován s klíčovými firmami a podniky působícími v regionu.

Popsané události se odehrály během uplynulého akademického roku, svými důsledky ale bez výjimky spadají do toho nadcházejícího. Škola je připravena, studenti také, imatrikulace nových studentů se blíží. A VŠCHT Praha má před sebou další progresivní rok.

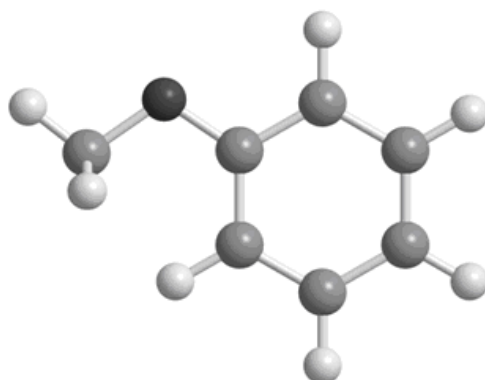


BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 35

Číslo 3



Ústřední komise
ÚKCHO
chemické olympiády

Český komitét
ČKCHI
pro chemii

ČSCHI

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING



Obsah Chemické listy 2004, číslo 5 a 6

ČÍSLO 5/2004

ÚVODNÍK	231
REFERÁTY	
Monolitické stacionární fáze pro HPLC. Místo narození: Praha F. Švec	232
Příjem, biologická dostupnost a metabolismus rostlinných polyfenolů u člověka J. Slanina a E. Táborská	239
Využití metatéze při syntéze chemických specialit J. Kopečný, L. Kurec a L. Červený	246
Afinitní chromatografie na imobilizovaných kobaltnatých iontech a její použití E. Zatloukalová	254
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY	
Postup izotachoforetického stanovení kyseliny thiodiglykolové v moči za odsolení a úpravy pH analyzovaného vzorku J. Chýlková a R. Fadrná	260
Identifikace proteinů kombinací peptidového mapování a fragmentace sulfonovaných peptidů J. Lenčo a J. Stulík	264
RECENZE	268
SIGMA-ALDRICH KONFERENCE – SBORNÍK	271

ČÍSLO 6/2004

ÚVODNÍK	319
REFERÁTY	
Chalkony jako potenciální inhibitory aldosareduktasy M. Chlupáčová a V. Opletalová	320
Výkonový ultrazvuk a jeho aplikace V. Štengl a J. Šubrt	324
Odhadové metody pro výparnou entalpii Z. Kolská	328
CENA MERCK	
HPLC-MS a CE-MS s ionizací za atmosféric- kého tlaku v analýze morfinu a příbuzných látek M. Smetková, P. Ondra a K. Lemr	336
Využití coulometrického detektoru CoulArray pro analýzu přírodních antioxidantů V. Škeříková, L. Grynová a P. Jandera	343
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY	
Oxidační degradace 1,4-dioxanu, morfolinu, cyklohexanonu a herbicidu bentazonu fentonou- vou a modifikovanou fentonovou reakcí J. Prousek a E. Palacková	349
Meranie adsorpcie benzénu na vlákninových uhlíkatých sorbentoch A. Popovičová, G. Čík a M. Hubinová	354
Komůrkový suvný dávkovač sypkých materiálů M. Pohořelý, K. Svoboda a M. Hartman	361
ZPRÁVY	365
NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE	366
CHEMICKÝ PRŮMYSL	367
VÝUKA CHEMIE	
Dubletové testy A / N J. Pacák a H. Klímová	368



Studium chemie v evropském prostoru vysokoškolského vzdělávání: „Drážďanská doporučení“

Jak uvádějí Chemické listy na jiném místě, konal se ve dnech 14. až 15. června první odborně zaměřený seminář v Drážďanech pod hlavičkou „Studium chemie v evropském prostoru vysokoškolského vzdělávání“ (Chemistry Studies in the European Higher Education Area). Vědecká rada (pp. P. Drašar, Praha/CZ, A. van der Gen, Leiden/NL, D. Jahn, Ludwigshafen/D, A. Laganà, Perugia/I, A. Maelicke, Mainz/D, P. Mimerio, Lyon/F, T. Mitchell, Dortmund/D, G. Náray-Szabó, Budapest/H, R. Salzer, Dresden/D (předseda), R. Whewell, Glasgow /UK) a zástupce spolupřerádajícího Federálního ministerstva školství a výzkumu SRN – BMBF (p. H. Müller-Solger) formulovali z výsledků jednání konference a jejich odborných seminářů doporučení, která by měla posloužit jak na „následných setkáních“ v rámci Boloňského procesu, tak jednotlivým školám a institucím. Nejdůležitější doporučení a konstatování uvádíme v doslovném překladu, bez komentáře a bez uvedení kontextu s našimi zákony a vzdělávacími systémy.

První cyklus

- Při sestavování studijních plánů by instituce měly usilovat o použití široce přijímaného schématu chemického Eurobakaláře, zpracovaného European Chemistry Thematic Network (ECTN) Chemistry Eurobachelor, v co nejširší míře tak, aby zvýšili transparentnost a kompatibilitu své bakalářské kvalifikace a pomohli jejímu uznání. Pokud se rozhodnou použít toto schéma, mohou dokumentovat mezinárodní charakter svého kvalifikačního stupně zažádáním o akreditaci takového vzdělání („Eurobachelor Label“) u příslušné komise Asociace ECTN (o formování „Label Committee“ píšeme na jiném místě tohoto čísla).
- Instituce musí udělat vše k tomu, aby zvýšila možnost uplatnění v zaměstnání pro své studenty; jako jeden z důležitých aspektů je chápáno i to, že studijní program nesmí slepě následovat politické požadavky za cenu zhoršení praktické zaměstnatelnosti absolventů.
- Zkušenosti z Anglie a Irska ukazují, že chemičtí bakaláři nalézají zaměstnání nejen v oblasti chemie a disciplin s chemií propojených. Není to však pouze pro kvalitu jejich znalostí, ale spíše pro celkové dovednosti a kompetentnost, kterou získali během výchovy. Je důležité tento fakt podtrhnout, neboť dokumentuje to, že zaměstnatelnost nevyžaduje zařazení speciálních modulů (přednášených nechemiky) do výuky.
- Kvalita a transparentnost budou hrát významnou roli v zaměstnatelnosti studentů, více než harmonizované vzdělávací systémy. Nicméně, standardy

chemického Eurobakaláře (Chemistry Eurobachelor) a transparentnost tzv. dodatku k diplomu (Diploma Supplement) může být velmi užitečnou pomůckou pro malé a střední zaměstnavatele (SMEs) a vyšší vzdělávací instituce k posouzení kvality a úrovně uchazeče o práci.

- Struktury studia v prvním cyklu nesmí brzdit mobilitu.
- Bakalářská práce (či odpovídající zpracovaný projekt) nemá být menší než 15 ECTS kreditů.
- V některých případech může „praktická“ bakalářská práce (např. v partnerském podniku) jako závěrečná práce bakalářského studia na vyšší vzdělávací instituci než je vysoká škola tradičního univerzitního typu zvýšit šance na získání zaměstnání studenta.
- Praktický výcvik (Training placement) v průmyslovém podniku kratší než 6 měsíců má pouze omezenou hodnotu.

Druhý cyklus

- 120 ECTS kreditů by mělo být považováno za referenční hodnotu pro magisterské studijní programy.
- Magisterské (inženýrské) diplomové práce musí být větší než 30 ECTS kreditů a výzkumná práce musí být organizována v rámci definované časové periody tak, aby neomezila mobilitu studenta.
- V rámci druhého vzdělávacího cyklu se v budoucnosti budou instituce utkávat o získání a udržení nejlepších studentů na národní i mezinárodní základně. Tudíž je žádoucí, aby projektovaly studijní programy, které budou atraktivní a budou zohledňovat jejich individuální strukturální prvky.
- Definování profilu Evropského magistra („Euromaster“) analogického Eurobakaláři nebude možné. Nicméně společné studijní projekty několika škol (joint degree framework), jemuž m.j. program ERASMUS MUNDUS otevírá prostor, mohou být modely pro vyvinutí vpravdě Evropské kvalifikace v chemii.
- Vstupní požadavky pro programy druhého cyklu musí být flexibilní a pečlivě navržené tak, aby zajistily atraktivitu programu. Právo přístupu podle Lisabonské úmluvy (Lisbon Recognition Convention) musí být respektováno. Nelze omezovat počty studentů kvótami, neb tyto omezují práva jednotlivců i institucí.
- Flexibilita založená na dodatku k bakalářskému diplomu umožní zvládnutí nestandardních situací studia (změna orientace, mimoevropsští studenti, výteční studenti).
- Vysoce kvalitní studenti musí získat možnost vstu-

pu do doktorských studijních programů aniž formálně dokončí magisterský stupeň tak, jak je doporučeno na konferenci „Helsinki "Bologna series" Master conference”.

- Je obecně přijato, že druhý cyklus vysokoškolské kvalifikace završí (cca) pětileté studium. Přesná doba trvání však bude záviset na očekávaných učebních výsledcích. Pokud schéma studia je např. 4+1, jak někteří navrhuji proti 3+2 roků, pak vstup do jednoletého studijního programu druhého cyklu může v současnosti vyžadovat mimořádné studijní požadavky či průmyslovou praxi od „tříletého” absolventa bakalářského studia.
- Magisterské kursy by měly být vyučovány na vyžádání v angličtině všude tam, kde je to možné.

Třetí cyklus

- Strukturované studijní programy zahrnující vybrané studijní předměty by měly vytvořit společný rys doktorských (PhD) programů v Evropě; nicméně výzkum musí zůstat stále jako nejdůležitější element těchto programů.
- ECTS kredity by měly být používány ke kvantifikování studijních komponent. Tyto komponenty mohou být neznámkové, neboť rigorózní použití (relativního) známkování ECTS nebude v těchto případech možné. Je doporučen široký rozsah ECTS kreditů (mezi 20 a 60).
- Průměrný Evropský PhD by měl studovat 3 až 4 roky. Složka studia zahrnující výzkumnou práci nemá být hodnocena ECTS kredity.
- Instituce by měly vydat záznam obsahující informace o tomto studiu, ale i o práci vykonané ve funkci asistenta (teaching assistant). Takový záznam zřejmě nebude používat standard formátu dodatku k diplomu.
- Institucím se doporučuje konstituovat struktury druhého cyklu („Graduate School“) na úrovni kateder, mezi katedrami či v regionu tak, aby byla zvýšena jejich viditelnost na národní i mezinárodní úrovni, k posílení výzkumného potenciálu a k podpoře kooperace mezi zaměstnanci a studenty.
- Národní struktury výzkumné spolupráce je žádoucí internacionalizovat. PhD studenti by měli strávit část své výzkumné práce na jiných institucích, přednostně v zahraničí.
- Programy umožňující kombinované doktorské studijní programy (PhD) by měly být podporovány.
- Náležitě kvalifikovaní kandidáti (nejlepší studenti či určití uchazeči ze zahraničí) mají mít umožněno vstoupit přímo do doktorského (PhD) studijního programu, aniž ukončili formálně magisterská studia.
- Vedle výzkumu je významným elementem doktorského studijního programu (PhD) též výuka a výcvik v dovednostech, jako je řízení výzkumu a

komunikace (interdisciplinární a mezinárodní).

- Při doktorských zkouškách (PhD) by instituce měly zvážit zapojení externích examinátorů. Zkoušky mají být veřejné.
- Není viditelný důvod pro známkování doktorandů (PhD).
- *Obecné*
- Instituce by měly brát v potaz závěry Fáze 1 a 2 projektu „Tuning Educational Structures in Europe“.
- Musí pečlivě sledovat řádnou implementaci ECTS, zejména s ohledem na zatížení studentů (a nikoli „odpřednášené hodiny“).
- V popisu každé jednotky studijního programu je třeba uvést cíl s očekávanými učebními výsledky a získanými dovednostmi (objective of the course). Formulace těchto cílů se zdá být podstatným problémem v řadě institucí. Tak jak pregraduální kursy (moduly) v chemii mohou být docela jednoduché, zdá se, že příklady dobře provedených sylabů, modulů a programů na Internetu mohou být velice užitečné.
- Instituce by měly vyvinout formální nástroje k měření a monitorování pracovního a studijního zatížení studentů. Takové procedury musí zahrnovat zpětnovazebnou informaci od studentů, např. *via* hodnocení pomocí dotazníků ke každému kursu či přednášce (jednotce). Tyto dotazníky je třeba pečlivě navrhovat tak, aby pokrývaly celou škálu učebních aktivit, včetně přípravy na zkoušku.
- Podobně bude užitečné zpřístupnit dobře zpracované příklady dotazníků o hodnocení kursů a studentské zátěženosti. Není vyloučeno, že oba budou kombinovány. Zkušenost ukazuje, že studenti dávají přednost dotazníkům na webu.
- Je vhodné podpořit vznik interdisciplinárních studijních modulů, zejména na pokročilé úrovni.
- Multimediální nástroje, které mohou sloužit jako významné pomůcky pro učení i studium, jsou vyvíjeny v řadě zemí. Jelikož jejich vývoj stojí čas i peníze, mělo by být věnováno úsilí tomu, aby byly vybaveny tak, aby mohly sloužit i mimo jazykový či národní kontext, ve kterém vznikly, tj. rozšířením vývojových prací o Evropský rozměr. Je nutno prozkoumat možnost založení Boloňského centra („Bologna-wide“ clearing house), které umožní výměnu a zkoušení těchto produktů. Výzvy na vypracování programů EU jsou vysoce doporučené neb vytvářejí synergii v existujících národních aktivitách a pomáhají amortizovat investované národní zdroje.
- Na úrovni vysokého školství není možné náležitě vzdělávání bez odpovídajícího zkoušení. Nově vznikající softwarové a další elektronické systémy by měly být posuzovány v kontextu Boloňského procesu. Elektronické testy (e-Tests) přispívají

další možností pro ověření znalostí studentů. Je doporučením vhodné používat nejširší škálu zkouškových technologií a elektronického testování.

- V obou případech, jak v programování, tak v údržbě multimediálních nástrojů, jsou pro jejich „vitálnost“ zapotřebí pracovníci se znalostmi chemie a informačních technologií.
- Examinační systém „EChemTest“ vyvinutý ECTN (European Chemistry Thematic Network) je příkladem Internetově orientovaného nástroje pro testování znalostí v chemii. Tyto testy jsou od začátku připravovány jako mnohojazyčný projekt. Institucím je doporučeno, aby se účastnily jeho dalšího vývoje, např. přípravou otázek založených na vlastním učebním přístupu a umožněním přístupu k testům i vlastním studentům pro „zkoušení“ zna-

lostí, nezávislé na té které škole.

- Pro všechny aktivity v oblasti „e-learning/e-teaching“ je integrace sylabů, kursů apod. do každodenního života školy významným aspektem pro další rozvoj.
- Chemici v rámci celé Evropské oblasti vysokého školství by měli podporovat schéma registrace Evropských chemiků (European Chemist, EurChem) a udělování tohoto profesionálního označení (titulu). K tomu je třeba revidovat stávající kvalifikační tabulky tak, aby zohlednily relevantní aspekty Boloňského procesu. Spolupráce v této věci s FECS (Federation of European Chemical Societies) a s ECTN (European Chemistry Thematic Network) je vysoce doporučením vhodné.

Pavel Drašar

Ze života chemických společností

Setkání předsedů 7 národních chemických společností, Olomouc, 26. března 2004

Poslední březnový týden se uskutečnilo v Uměleckém centru Univerzity Palackého, na základě pozvání předsednictva České společnosti chemické (ČSCH), setkání šesti předsedů národních chemických společností ze zemí sousedících s Českou republikou. Setkání se zúčastnilo 7 předsedů společností, Dušan Berek, Slovenská chemická společnost; Henning Hopf, Německá chemická společnost; Alajos Kálmán, Maďarská chemická společnost; Venčeslav Kaučič, Slovinská chemická společnost; Wladislaw Rudzinski, Polská chemická společnost; Ulrich Schubert, Rakouská chemická společnost; Vilím Šimánek, ČSCH; členové předsednictva ČSCH Františka Pavlíková, Pavel Drašar, Jaroslav Koča, Bohumil Kratochvíl a představa ostravské pobočky ČSCH Petr Pánek. Myšlenka pozvat naše kolegy ze sousedních zemí vznikla z diskuzí, na zasedáních Federace evropských chemických společností (FECS), o formách spolupráce mezi geograficky blízkými odbornými společnostmi. Vzhledem k tomu, že průběh celého zasedání podal přehled o současné situaci v odborných chemických společnostech jednotlivých zemí, považují za přínosné seznámit s jeho obsahem všechny členy Asociace českých chemických společností. Následující text popisuje jednání historicky prvního „summitu“ chemických společností střední Evropy.

Zasedání bylo zahájeno předsedou ČSCH, který úvodem poděkoval za podporu Palackého Univerzity a Divizi dopravního stavitelství skupiny Skanska DS a.s., jmenovitě jejímu generálnímu řediteli inženýru Josefu Hájkovi.

Prvním bodem byl referát Pavla Drašara o historii a současných aktivitách ČSCH. Naše Společnost nezaostává v účasti na projektech zaštiťovaných autoritou FECS, z nichž nejvýznamnější jsou Evropská síť pro výuku che-

mie (European Chemistry Thematic Network, ECTN) a Angličtina pro studenty chemie (English for Special Purposes – Chemistry, ECP-C).

Druhý bod jednání se týkal vzájemných kontaktů odborných společností. Františka Pavlíková zahájila rozpravu o reálných možnostech spolupráce a mediální podpoře. V diskuzi se účastníci vyjádřili především tématům (i) financování odborných společností ze strany státu, (ii) významu národních chemických časopisů a jejich využívání k zveřejňování aktivit spolupracujících společností, (iii) vytváření veřejného názoru na chemii, (iv) důležitosti spolupráce při organizování sjezdů a kongresů s mezinárodní účastí a (v) zapojení odborných společností celostátních programů týkajících se chemie. Byla přijata následující doporučení: (i) vymezit si, kdy je efektivní pracovat individuálně a kdy společně, (ii) definovat aktivity společností na třech úrovních, a to místní, národní a evropské a (iii) najít rovnováhu mezi používáním národního jazyka a angličtiny.

V třetím bodě programu Ulrich Schubert zdůraznil důležitost výměny přednášek v kariéře mladých vědců. Zmínil se o možnosti pořádání konferencí na evropské úrovni a výměnách na oblastní úrovni. Byly přijata doporučení: (i) zajistit výměnné přednášky a nabídnout možnost jejich publikování v národních chemických časopisech a (ii) definovat přesná pravidla výměny přednáškových.

Čtvrtým bodem byla rozprava o národních chemických časopisech. Bohumil Kratochvíl poskytl celkový přehled o národních chemických časopisech a položil otázku týkající se jejich významu a budoucnosti. Odpovědi byly jak pozitivní – vliv na vývoj národního jazyka, tak negativní – jejich omezená informační hodnota ve srovnání s periodiky vydávanými v angličtině. Národní chemický časopis stále zůstává důležitý pro národní chemickou společnost. V zúčastněných zemích se vydává 14 časopisů.

Jsou to: Acta Chimica Slovenica, Chemical Papers, Chemické listy, Coll. Czech. Chem. Commun., ChemieReport.at, Monatshefte für Chemie, Magyar Kémiai Folyóirat, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, Magyar Kémikusok Lapja, Nachrichten aus der Chemie, Angewandte Chemie – International Edition, Wjadosmości Chemiczne, Orbital a Polish Journal of Chemistry. Přijátá doporučení byla: (i) pro třetí tisíciletí jsou národní chemické časopisy užitečné a (ii) spolupráce mezi vydavateli jednotlivých časopisů na jejich obsahu může být novým impulsem pro jejich větší čtenářskou atraktivitu.

Jaroslav Koča moderoval pátý bod, který se týkal pohledu veřejnosti na chemii v jednotlivých zemích. Poukázal na to, že v České republice pohled na chemii jako takovou není příliš příznivý. Zdůraznil význam všeobecného vzdělávání v chemii učitelů a žáků jako hlavní cíl, jak ji porozumět. Závěry diskuze byly: (i) je nezbytné si vzájemně sdělovat informace a zkušenosti, (ii) je důležité poskytnout veřejnosti správné a jasné informace o chemických haváriích resp. úspěších.

Transformace Federace evropských chemických společností byla předposledním bodem jednání. Účastníci se shodli na tom, že současná činnost FECS není příliš efektivní. Je zde velká mezera mezi národními výkonnými

výbory a výkonným výborem FECS. Výhodou FECS je velké množství členů, slabou stránkou jejich malá aktivita a často pouze virtuální členství. Byla vyslovena podpora kandidatury Pavla Drašara do výkonného výboru FECS.

V posledním bodě jednání pozval předseda organizačního výboru Pavel Pánek účastníky setkání na 56. Sjezd Asociací českých a slovenských chemických společností v Ostravě, Wladislaw Rudzinski na sjezd Polské chemické společnosti v září ve Wroclawi. Dušan Berek vyzval účastníky vzít v úvahu chemické společnosti v Albánii, Bulharsku, Bosně-Hercegovině, Srbsku a Ukrajině a pokusit se o znovuoobnovení spolupráce.

Jednání bylo ukončeno setkáním účastníků s primátorem statutárního města Olomouce, reprezentanty Olomouckého kraje, Univerzity Palackého a řediteli významných chemických podniků regionu. Všichni přítomní se shodli, že jednání bylo přínosné a vyslovili přání v těchto setkáních pokračovat i v příštích letech.

Závěrem chci poděkovat všem, kteří setkání předsedů připravovali a technicky zabezpečovali. Jmenovitě to byli prof. Jitka Ulrichová, Mgr. Gabriela Pokorná, Mgr. Hana Štoselová, Dr. Vladimír Krečman a Jana Vlachová.

Vilém Šimánek

Členská oznámení a služby

Docenti jmenovaní od 1. ledna do 1. června 2004

Anzenbacher Pavel, doc. RNDr. DrSc., UP Olomouc, LF,

pro obor lékařská chemie a biochemie

Bulánek Roman, doc. Ing. Ph.D., Univ. Pardubice, FCHT,

pro obor fyzikální chemie

Hausnerová Berenika, doc. Ing. Ph.D., UTB Zlín, FT,

pro obor technologie makromolekulárních látek

Holý Antonín, doc. RNDr. DrSc. Dr.h.c., UP Olomouc, PĚF, /AV ČR,

pro obor organická chemie

Kvíčala Jaroslav, doc. Ing. CSc., VŠCHT Praha, FCHT,

pro obor organická chemie

Lejčák Pavel, doc. Ing. DrSc., VŠCHT Praha FCHT / AV ČR,

pro obor materiálové inženýrství

Márová Ivana, doc. RNDr. CSc., VŠCHT Praha FPBT / VUT Brno,

pro obor biochemie

Mikšík Ivan, doc. Ing. DrSc., Univ. Pardubice FCHT,

pro obor analytická chemie

Mošner Petr, doc. Ing. Dr., Univ. Pardubice FCHT,

pro obor chemie a technologie anorganických materiálů

Smrček Stanislav, doc. Ing. CSc., ČVUT Praha FJFI / UK Praha,

pro obor jaderná chemie

Sroková Iva, doc. Ing. CSc., UTB Zlín FT / TU Trenčín,

pro obor technologie makromolekulárních látek

Srámková Jitka, doc. Ing. CSc., Univ. Pardubice FCHT,

pro obor analytická chemie

Tallová Jaroslava, doc. RNDr. CSc., MU Brno, LF,

pro obor lékařská chemie a biochemie

Profesoři jmenovaní s účinností od 1. června 2004

Borovanský Jan, prof. MUDr., CSc.

pro obor lékařská chemie a biochemie

na návrh Vědecké rady Univerzity Karlovy v Praze

Doškař Jiří, prof. RNDr., CSc.

pro obor molekulární biologie a genetika

na návrh Vědecké rady Masarykovy univerzity v Brně

Dočekalová Hana, prof. RNDr., CSc.

pro obor konstrukční a procesní inženýrství

na návrh Vědecké rady Vysokého učení technického v Brně

Drašar Pavel, prof. RNDr., CSc.

pro obor organická chemie

na návrh Vědecké rady Univerzity Palackého v Olomouci

Komárek Josef, prof. RNDr., DrSc.

pro obor analytická chemie
na návrh Vědecké rady Masarykovy univerzity v Brně

Podzimek Štěpán, prof. Ing., CSc.

pro obor makromolekulární chemie
na návrh Vědecké rady Univerzity Pardubice

Poledne Rudolf, prof. Ing., CSc.

pro obor lékařská chemie a biochemie
na návrh Vědecké rady Univerzity Karlovy v Praze

Pospíšil Miloslav, prof. RNDr., DrSc.

pro obor biochemie
na návrh Vědecké rady Univerzity Karlovy v Praze

Steinhausová Iva, prof. MVDr., CSc.

pro obor hygiena a technologie potravin a veřejné veterinární lékařství
na návrh Vědecké rady Veterinární a farmaceutické univerzity Brno

Táborská Eva, prof. RNDr., CSc.

pro obor veterinární chemie, biochemie a biofyzika
na návrh Vědecké rady Veterinární a farmaceutické univerzity Brno

Trávníček Zdeněk, prof. RNDr., Ph.D.

pro obor anorganická chemie
na návrh Vědecké rady Univerzity Palackého v Olomouci

Zábranská Jana, prof. Ing., CSc.

pro obor chemie a technologie ochrany životního prostředí
na návrh Vědecké rady Vysoké školy chemicko-technologické v Praze

**Dal Nogare Award**

Miloš V. Novotný, významný profesor chemie na University of Indiana, Lafayette, obdržel na konferenci Pittcon 2004 prestižní cenu Dal Nogare za rok 2004. Cena je udělována za výjimečné výsledky v oblasti chromatografie Chromatography Forum of Delaware Valley a připomíná bývalého

člena předsedu fóra Stephena Dal Nogare.

Během své více než třicetileté profesionální kariéry sehrál Miloš V. Novotný klíčovou úlohu ve vývoji separačních metod v malém množství. Počínaje kapilární plynovou chromatografií v šedesátých letech rozvinul svůj talent od chromatografie, přes povrchovou chemii až k biochemii a chemii životního prostředí.

Novotný získal chemické vzdělání na brněnské univerzitě, pracoval na ČSAV a poté ve Švédsku (Royal Karolinska Institute) a USA (University of Houston). V roce 1971 se stal učitelem na Indiana University a věnoval se analytickým separacím a bioanalytické chemii. Profesorem byl jmenován r. 1978. V roce 1988 se stal James H. Rudy Professor of Chemistry. V r. 1999 byl jmenován Distin-

guished Professor, a r. 2000 Lilly Chemistry Alumni Chair.

Profesor Novotný navrhl miniaturní GC kolonu pro Viking Lander pro analýzu půdy na Marsu. Proslul m.j. také objevem prvého savčího feromonu u myši domácí.

pad

Významné ocenění členů naší chemické společnosti

Společnost pro Nukleární medicínu při České lékařské společnosti JEP udělila na svém výročním 40. zasedání dne 2. října 2003 v Pardubicích čestné členství profesorům přírodovědecké fakulty UK, Josefu Pacákovi a Miloslavu Černému, za zásadní chemický podíl na vývoji pozitronové emisní tomografie, PET, metody pro odhalování nádorových onemocnění v jejich nejranějších stádiích.

pad

Cena Akademie věd ČR

Na zasedání Akademické rady AV ČR bylo rozhodnuto o návrzích Komise pro udělování cen. Z řad našich členů získali ocenění

- v kategorii Cena Akademie věd AV ČR pro mladé vědecké pracovníky za vynikající výsledky vědecké práce Ing. Michal Hocek, CSc. (ÚOCHB AV ČR Praha) za vědecký výsledek „Soubor prací popisujících vývoj originálních metodik syntéz nových typů purinových derivátů a objev několika nových typů cytostatických látek“
- v kategorii Cena Akademie věd AV ČR za zvláště úspěšné řešení programových a grantových projektů autorský kolektiv Ing. Blanka Wichterlová, DrSc., Ing. Zdeněk Sobalík, CSc. a Mgr. Jiří Dědeček, CSc., (ÚFCH AV ČR Praha) za vědecký výsledek „Redoxní zeolitické katalyzátory pro environmentálně významné transformace oxidů dusíku. Vztah struktury a aktivity“

Prémie Otto Wichterleho mladým vědeckým pracovníkům AV ČR v roce 2004

Porota pro udělování Prémii Otto Wichterleho rozhodla o udělení ocenění. Mezi oceněnými jsou i členové naší Společnosti RNDr. Petr Baldrian, Ph.D. a Ing. Michal Hocek, CSc.

citováno z Akademického bulletinu 6/2004

VŠEM OCENĚNÝM BLAHOPŘEJEME.

Cena za farmacii Aventis Pharma/Francouzské velvyslanectví 2004

Cena za chemii Rhodia ČR/Francouzské velvyslanectví 2004

Každoročně jsou udělovány v červnu velvyslancem Francouzské republiky a reprezentanty firem Aventis Pharma a Rhodia *Cena za farmacii* a *Cena za chemii*. Soutěže se dle pravidel mohou účastnit studenti doktorského studia na českých vysokých školách, kteří před 1. lednem kalendářního roku soutěže neobhájili své doktorské práce. V letošním roce byly ceny předány 11. června na velvyslanectví Francouzské republiky v Praze Jeho excelenci velvyslancem Joëlem de Zorzi a nositelem Nobelovy Ceny za chemii profesorem Jean Maria Lehnem. Jaké jsou mé osobní dojmy z letošních soutěží? Každým rokem prokazují kandidáti lepší znalost hovorové i odborné angličtiny, pouze malá část používá k přednesení svých výsledků francouzštinu. Předkládané materiály jsou již pravidelně dokládány hotovými publikacemi, většinou zveřejněnými nebo přijatými v renomovaných odborných časopisech. Za deset let, co se účastním jako člen poroty některé z výše uvedených soutěží, došlo k výraznému kvalitativnímu zlepšení všech uchazečů. Jací byli letošní laureáti? V *Ceně za farmacii* první cenu (dvouměsíční pobyt ve Francii a 60 000,- Kč) za práci „Fotodynamická terapie nádorových onemocnění novými fotosyntetizéry ze skupiny ftalocyaninů“ obdržel Petr Zimčík z Farmaceutické fakulty UK, katedry farmaceutické chemie a kontroly léčiv. Druhou cenu (jednoměsíční pobyt ve Francii a 30 000,- Kč) obdržel jeho kolega Josef Jampílek z téže katedry za práci

„Analoga quinalucastu jako potenciální antileukotrieny: syntéza a studie jejich biologických vlastností“. Dvě třetí ceny (jednoměsíční pobyt ve Francii) byly uděleny Jiřím Vrbovi z Lékařské fakulty Univerzity Palackého, Ústavu lékařské chemie a biochemie, za práci „Mechanismus modulace oxidačního vzplanutí některými přírodními látkami“ a Jitce Huclové z Farmaceutické fakulty UK, Katedry analytické chemie, za práci „Aplikace techniky sekvenčních nástřiků ve farmaceutické analýze“. V *Ceně za chemii* bylo pořadí laureátů na prvních třech místech následující: První cenu (dvouměsíční pobyt ve Francii a 50 000,- Kč) získal Michal Jaroš z Přírodovědecké fakulty UK, Katedry fyzikální a makromolekulární chemie, za práci „Pokročilá teorie elektroforézy, detekce molekulárních interakcí na povrchu membrán“, druhou cenu (jednoměsíční pobyt ve Francii a 25 000,- Kč) získal Jan Kotek z Přírodovědecké fakulty UK, Katedry organické chemie, za práci „Nová řada vícevazebných ligandů a jejich komplex s přechodovými kovy a s lanthanoidy“. Třetí cena (10 000,- Kč) byla udělena Lence Lukešové z Akademie věd ČR, Ústavu fyzikální chemie, za práci „Reaktivita silylovaných titanocenů“.

Česká společnost chemická mediálně obě soutěže podporuje. Tradičně dobrá spolupráce ČSCh s francouzským velvyslanectvím v Praze je v současné době reprezentována osobou pana Dominique le Masneho. Ten se o svých zkušenostech spolupráce s českými chemiky podělil s účastníky 56. sjezdu Asociací českých a slovenských chemických společností v září v Ostravě.

Vilím Šimánek

Evropský koutek



Eurobachelor Label Committee

Na základě rozhodnutí Asociace ECTN v Toulouse byl členy zvolen výbor, který bude pečovat o proces udělování titulu Eurobachelor chemie. Prvé žádosti o „akreditaci“ se předpokládají po prázdninách t.r. Některé země jako např. Finsko již tento model pro všechna chemická studia na bakalářské úrovni přijaly.

Volby byly uzavřeny volební komisí (Kurt Begitt – GDCh, Germany a George Francis Bergen, Norway) 15. června na konferenci v Drážďanech *‘Chemistry Studies in the European Higher Education Area’*.

Výsledkem hlasování je výbor ve složení: předseda (zvolen již na zasedání v Toulouse) T. Mitchell, členové R. Pagani, P. Mimero, A. Van der Gen, P. Gaertner, D. Barr, P. Drašar, E. Varella, G. Paolucci, R. Whewell.

pad



Chemici podporují implementaci Boloňské deklarace

Boloňský proces, který je koncipován tak, aby završil vytvoření otevřeného Evropského prostoru vysokoškolského vzdělávání (European Higher Education Area) již v roce 2010, propojeného s Evropským výzkumným prostorem (European Research Area), obsahuje dvě významné komponenty, jež mají stimulovat a koordinovat jeho implementaci v rámci národních systémů vyššího vzdělávání. První složkou jsou obroční setkání ministrů školství, jež se naposledy konalo v Berlíně v září 2003 a příští proběhne v květnu 2005 v Bergenu. Druhou komponentou je série tzv. Boloňských seminářů, které se konají pod patronací tzv. „Bologna Follow-Up Group“.

Dosud se tyto semináře zabývaly výhradně obecnými aspekty výchovného procesu, jakým jsou např. společně udělované tituly, zajištění kvality či sociální aspekty. Ve dnech 14. až 15. června se první odborně zaměřený seminář

tohoto typu konal v Drážďanech pod hlavičkou „Studium chemie v evropském prostoru vysokoškolského vzdělávání“ (Chemistry Studies in the European Higher Education Area).

Seminář byl podpořen Federálním ministerstvem školství a výzkumu SRN (BMBF) a Drážďanskou univerzitou (Technical University of Dresden). Jeho organizace se zhostila Německá chemická společnost (GDCh) za podpory Federace evropských chemických společností (FECS), Asociace pro evropskou tematickou spolupráci v chemii (ECTN) a společností Fachinformationszentrum FIZ Berlin.

Téměř 200 účastníků z 25 zemí se shromáždilo v Drážďanech ke dvěma dnům intenzivních jednání. Konferenci otevřel Henning Hopf, prezident GDCh, a Gábor Náray-Szabó, prezident FECS. Hlavní referát přednesl Christoph Ehrenberg, generální ředitel Německého federálního ministerstva školství a výzkumu (BMBF).

Série plenárních přednášek připravila dobrý základ pro podrobnou diskusi v seminářích. Terry Mitchell (Dortmund, SRN) přednesl teze vypracované ECTN pro harmonizaci Eurobakaláře v chemických oborech („chemistry Eurobachelor“), Arne van der Gen (Leiden, Nizozemsko) shrnul současný stav v ECTS, modularizaci studia a udělování tzv. dodatku k diplomu (Diploma Supplement). Dieter Jahn (BASF, Ludwigshafen, SRN) se zabýval perspektivou zaměstnatelnosti pro bakaláře a magistry v chemii v rámci globalizovaného trhu práce

a nakonec Alfred Maelicke (Mainz, SRN) shrnul výsledky významné německé iniciativy v e-vzdělávání v chemii.

Diskuzní skupiny se na specializovaných seminářích zabývaly tématy: Perspektiva pracovních příležitostí pro BSc a MSc (předseda: Richard Whewell), Multimedia (předseda: Antonio Laganà), Přechod od BSc k MSc (předseda: Tony Smith), ECTS – Modularizace a zjišťování zatížení studentů (předseda: Arne van der Gen), e-Chem Tests (použití počítačů v hodnocení studentů, předseda: Hagga Schmalz) a Vědecká kariéra v chemii: PhD (předseda: Terry Mitchell). Na závěr prvního dne se účastníci mohli uvolnit při diskusi na výletu na lodi po Labi při dobrém jídle a nádherném západu slunce.

Semináře pokračovaly diskusi i druhý den a výsledky a doporučení byly projednány plenárním zasedáním. Výsledkem bylo 5 bodů obecných doporučení pro tzv. Bologna Follow-up Group k projednání na příští konferenci ministrů školství v Bergenu a řada oborově specifických doporučení, které budou postupně přeneseny do chemické veřejnosti a souvisejících disciplín.

Doporučení jsou v současné době redakčně zpracovávána vědeckým výborem (pod předsednictvím Reinera Salzera z TU Dresden). Po jejich finalizaci budou široce publikovány v chemických komunitách tak, aby mohly přispět k prohloubení reformního procesu, jenž nabírá na síle tím více, čím více se blíží rok 2010.

Terry Mitchell a Hermann Mueller-Solger

Střípky a klípky o světových chemících

Constantin Carathéodory, předchůdce moderní nevratné termodynamiky

Carathéodory¹ se narodil 13. září 1873 v Berlíně jako syn tureckého ataše. Byl to světoznámý matematik, který se na počátku minulého století velmi zasloužil o termodynamiku vypracováním její první axiomatické verze². K termodynamice se dostal šťastnou náhodou³. Při setkání s Maxem Bornem (Nobelova cena za fyziku 1954) si Born postěžoval Carathéodorymu, jehož matematické schopnosti velmi obdivoval, že marně hledá ve formulacích druhého termodynamického zákona navržených Clausiem a Kelvinem nějaký logický a matematický základ. Požádal proto Carathéodoryho, aby se pokusil zmíněné formulace matematicky upřesnit⁴. Carathéodoryho tento problém velice zaujal a v krátké době vytvořil zcela nový axiom (axiomem rozumíme obecné a nedokazatelné tvrzení, které pokládáme za správné bez důkazu nebo zdůvodnění). Jeho pionýrská práce, nazvaná „Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik“ byla uveřejněna v roce 1909 (cit.²), tedy v období velkého rozkvětu klasické termodynamické teorie. Born jeho práci velmi obdivoval a snažil se ji popularizovat, ale pochopitelně s malým úspěchem, neboť jen několik málo z jeho kolegů dokázalo přijmout Carathéodoryho neobvyklý přístup. Na všeobecné uznání práce pak musela odborná veřejnost čekat

přes půl století a autor se ho už nedočkal.

Carathéodory formuluje termodynamiku v matematicky přesné a velmi obecné formě^{5,6}, zabývá se však pouze rovnovážnými (vratnými) procesy. Teplo, entropie a teplota jsou definovány v termínech měřitelných veličin, základní výsledky klasické termodynamiky, jako princip vzrůstu entropie, plynou logicky z postulátů, které úzce souvisejí s tradičními termodynamickými zákony, jsou však formulovány jasněji a v jednodušší formě. Základem celé axiomatiky je pak Carathéodoryho proslulá verze druhého termodynamického zákona, vyjádřená tzv. principem adiabatické nedosažitelnosti, který lze formulovat v zjednodušené formě takto⁷: „V libovolném okolí libovolně daného počátečního stavu existují stavy, kterých nelze dosáhnout adiabatickým dějem vycházejícím z počátečního stavu“. Důsledkem tohoto axiomu je existence rovnovážné absolutní teploty a absolutní entropie.

V padesátých letech minulého století pokročil vývoj termodynamiky tak daleko, že se světová věda začala blíže zajímat o Carathéodoryho axiomatiku. V rychlém sledu byl uveřejněn větší počet prací, které byly psány v Carathéodoryho duchu^{3,5,6}. Některé z nich Carathéodoryho kritizují pro menší nedostatky ve fyzice a vytýkají mu, že jeho princip adiabatické nedosažitelnosti není možno ověřit pokusem. Většina prací však přináší různá tech-

nická zdokonalení a zobecnění, ale žádná z nich nedokázala překročit základní rámec jeho vynikajících výsledků. Rozšířit Carathéodoryho program pro nerovnovážné fyzikální a chemické stavy i děje se podařilo teprve v šedesátých a následujících letech minulého století v rámci racionální termodynamiky³. Pro svůj moderní matematický přístup k termodynamice se tak Carathéodory stal předchůdcem tohoto moderního odvětví termodynamiky. To je třeba zdůraznit co nejvíce, protože se na jeho velké zásluhy o termodynamiku často zapomíná.

Běh Carathéodoryho života byl velmi pestrý. Roku 1895 ukončil svá studia na Ecole Militaire de Belgique⁸, pak plánoval stavbu silnic na ostrově Samosu a poté se odstěhoval do Londýna. Již roku 1898 však odešel do Egypta a pomáhal jako pomocný inženýr u Assuánu při stavbě přehrad na Nilu. Roku 1900 se vrátil do Evropy a rozhodl se, že se v budoucnu bude věnovat výhradně matematice. Roku 1903 podal na univerzitě v Göttingen svou habilitační práci a pracoval tam pět let ve funkci lektora. Stal se pak profesorem v Hannoveru a Breslau, ale brzy se opět vrátil do Göttingen, tentokrát jako profesor. Roku 1918 odešel do Berlína, ale o dva roky později uposlechl vojenského rozkazu řecké vlády a odjel do Smyrny, kde v době války s Tureckem pracoval dva roky. Stal se profesorem na univerzitě v Athénách a v roce 1925 přešel na univerzitu v Mnichově. V roce 1935 se opět vrátil do Řecka, aby mohl na Akropoli studovat geometrii Pantenu. Rozhodl se pak vrátit se zpět do Německa a pracoval až do konce plodného života na univerzitě v Mnichově. V posledních letech života velmi churavěl a v prosinci 1949 naposledy přednášel na matematickém kolokviu.

Jeho zdravotní stav se po přednášce velmi zhoršil a Carathéodory zemřel 2. února 1950. Byl pohřben na Mnichovském Lesním hřbitově.

Carathéodory byl také nadaný na řeč⁸, jeho mateřštinou byla řečtina, ovládal však stejně dokonale francouzštinu, němčinu, angličtinu, italštinu a turečtinu. Vždy se nekompromisně pokládal za Řeka a celá jeho rodina doma mluvila pouze řecky. K jeho přátelům a obdivovatelům patřili vedle Borna a slavných matematiků jeho doby také především Einstein, Planck a Sommerfeld.

LITERATURA

1. Carathéodory C.: *Gesammelte Mathematische Schriften*, svazek I-V. Beck, München 1957.
2. Carathéodory C.: *Math. Ann.* 67, 355 (1909); item Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. Physik.-Math. Kl. 39, 47 (1925).
3. Truesdell C.: *Rational Thermodynamics*. Springer, New York 1984.
4. Born M.: *My Life, Recollections of a Nobel Laureate*. Taylor and Francis, London 1978.
5. Rastall P.: *J. Math. Phys.* 11, 2955 (1970).
6. Boyling J. B.: *Proc. Roy. Soc. London* A329, 35 (1972).
7. Kratochvíl J., Šilhavý M.: *Čs. čas. fys.* A31, 97 (1981).
8. Bulirsch R., Hardt M.: *Constantin Carathéodory, Life and Work*. Guest lecture, Vissa Orestia, Greece, 1-4 September 2000.

Ivan Vavruch

Knihy

Ojedinelá publikace o měření (nejen) topných plynů

Vzhledem ke skutečnosti, že používání plynných paliv je nejméně životnímu prostředí, jejich spotřeba ve světě neustále stoupá. Proto také ještě po období minimálně několika desítek let bude stále aktuální problematika technických a metrologických požadavků na jejich měření a měřicí zařízení.

Většina z nás ví, že množství dodávaného plynu se měří zpravidla v objemových metrických jednotkách, např. m³ (platí to již od roku 1873, když v počátcích českého plynárenství se používala anglická krychlová stopa – asi 0,15 m³). Avšak to, co se nám jeví jako nejlogičtější – měřit u plynů jejich objem – není zcela bez problémů. Když budeme porovnávat dva úplně stejné objemy plynu, změřené při různých tlacích a teplotách, zjistíme, že jejich hmotnost (kg) a ani množství energie (v preferovaných energetických jednotkách, tj. MJ nebo kWh) z nich získané, se nerovná. Co je tedy správné?

Nejen v naší ale i světové odborné literatuře není mnoho titulů, které se speciálně zabývají měřením plynů.

Získávání nových fundovaných informací je dosti obtížné a často jen nahodilé – na veletrzích a výstavách, kongresech a seminářích, z firemních prospektů nebo málo dostupných zahraničních časopisů. Z tohoto pohledu je proto významným edičním počinem a rozsahem svého záběru mimořádným příspěvkem k rozvoji měřicí techniky (nejen v oblasti měření objemu a průtoku plynů) obsáhla monografie Ing. Jaroslava Mikana *Měření plynu* (CAS, Říčany u Prahy 2003, 1. vyd., 352 str. + plnotextové zpracování na CD ROM).

Po stručném obecném úvodu do měření a legislativy následuje přehled fyzikálních veličin, jednotek a vlastností topných plynů. Další pasáže jsou věnovány měření tlaku, teploty, průtoku a proteklého množství plynu, pojaté v co nejširším pohledu.

U jednotlivých principů měření je krátce zachycena jejich historie a vývoj, současný technický stav i trendy dalšího rozvoje, aby aktuálnost této publikace byla časově co nejdelší. Značný prostor je vymezen problematice zajištění jednotnosti a správnosti měření objemu a průtoku plynu (primární a sekundární etalonáž) a principy nízkotlakého a vysokotlakého zkoušení a zkušebních zařízení pro

ověřování plynoměru. Prodej plynu je nemyslitelný bez přepočítavačů plynu. Informace o přepočtech měřených veličin při provozních podmínkách na základní (vztažné) podmínky jsou shrnuty v samostatné kapitole. Příručka rovněž zahrnuje měření některých dalších fyzikálních vlastností plynu, jako např. měření viskozity, vlhkosti, hustoty a hutnoty, spalného tepla, výhřevnosti a Wobbeho čísla. Závěr díla tvoří přehledy nejznámějších výrobců měřidel plynu, schválených typů měřidel v oboru měření plynu (přehled za léta 1965 až 2002), výčet legislativních a technických předpisů a přehled literatury s odkazy na další zdroje informací a poznatků.

Zvyšující se spotřeba a cena plynu vytváří i v této oblasti nové nároky na všechna používaná měřidla a měřicí systémy. Mezi základní technické požadavky na měřidla zemního plynu patří:

- přesnost měření lepší než $\pm 1\%$ v celém měřicím rozsahu,
- vysoká reprodukovatelnost a stabilita měření,
- co největší měřicí rozsah (až 1 : 400),
- malá tlaková ztráta,
- linearizace křivky chyb,
- kompenzace tlaku a teploty, popř. přímé měření hmoty,
- elektronické principy bez pohybujících se částí,
- jednoduchá instalace,
- nízké pořizovací a provozní náklady.

Publikace je určena nejen pracovníkům v plynárenství a energetice, výrobcům, opravářům a provozovatelům měřicích zařízení, odborníkům v metrologii, technické normalizaci a státním zkušebnictví, technikům, kteří se zabývají měřením plynů i v jiných oborech, učitelům a žákům středních a vysokých škol, ale přinese užitek technické i komerční veřejnosti v celé šíři podnikání i potřeb denního života.

tes

J a k l T . , J o a s R . , N o t l e R . F . ,
S c h o t t R . , W i n d s p e r g e r A . :

Chemical leasing

Vydal Springer-Verlag, Wien, New York 2004,
ISBN 3-211-40445-7.

Publikace *Chemical leasing* je dílem pěti rakouských autorů, kteří svoji akademickou dráhu nebo konzultační činnost spojili s procesem tvorby a ochrany životního prostředí v evropském prostoru. Základní filosofie vychází z Evropské Strategie trvale udržitelného rozvoje

(European Sustainability Strategy) a IPP (Integrated Product Policy), které jsou v souladu s 6. Akčním programem a evropskou politikou manipulace s chemikáliemi (jeho součástí je i systém registrace, evaluace a autorizace chemikálií: REACH projekt)

Konkrétně rakouské ministerstvo životního prostředí vypsal projekt, jehož cílem bylo popsat a vyhodnotit společnosti působící v oblasti výroby a zpracování chemikálií, které by chemický leasing uplatnily ve svých obchodních aktivitách v souladu s prosazovanou environmentální politikou.

Pojem „chemický leasing“ je definován jako inovativní servisně orientovaný obchodní model, jehož cílem je redukce množství používaných chemikálií, a to jak pro dodavatele, tak odběratele. Snížení množství chemikálií by následně mělo vést ke snížení nákladů případně jejich optimalizaci.

Projekt rakouského ministerstva životního prostředí byl vyvíjen a implementován dvěma rakousko-německými konsorciemi: 1. AFC-Consult ve spolupráci s BIPRO Mníchov, 2. ECOTEC ve spolupráci s IIE St. Poelten. Vyhodnocován byl možný ekologický a ekonomický potenciál, který chemický leasing může poskytovat.

V mezinárodním měřítku byl model chemického leasingu prověřován pilotními aplikacemi v řadě odvětví zastoupenými firmami Ford, Dell, Puma, Coca-Cola a GM.

Výsledky studií byly poskytnuty rakouskému Federal Ministry of Agriculture, Forestry, Environment and Water Management, který na jejich základě hledal odpovědi na následující otázky:

- jaký obchodní model je vhodný pro chemický leasing,
- jak lze chemický leasing aplikovat na rakouské trhy a v globálním měřítku,
- jaký je potenciál pro využití chemického leasingu v Rakousku,
- klady a zápory aplikace chemického leasingu,
- jaké jsou nutné předpoklady pro dodavatele, aby prostřednictvím chemického leasingu vytvořili nové obchodní příležitosti.

Výsledkem aplikace chemického leasingu ve více než 4000 rakouských společnostech bylo snížení roční spotřeby chemikálií o 1/3. Neméně významné bylo snížení nákladů o 15 %. V neposlední řadě je oceňováno vytvoření nové kvality obchodních vztahů.

V závěru knihy jsou uvedeny implementační instrukce pro uživatele chemikálií a ukázána detailní analýza 12 identifikovaných oblastí aplikace chemického leasingu.

Františka Pavlíková

Akce v ČR a v zahraničí

rubriku kompiluje Lukáš Drašar, drasarl@centrum.cz

Rubrika nabyla takového rozsahu, že ji není možno publikovat v klasické tištěné podobě. Je k dispozici na webu na URL <http://www.konference.wz.cz/a>

<http://www.csch.cz/akce9909.htm> . Pokud má některý čtenář potíže s vyhledáváním na webu, může se o pomoc obrátit na sekretariát ČSCH. Tato rubrika nabyla již tak významného rozsahu, že ji po dohodě přebírají i některé zahraniční chemické společnosti.

ZENTIVAVÚFB a.s.
U kabelovny 130
102 01 Praha 10

si Vás dovoluje pozvat na 4. odbornou konferenci

„Racionální modifikace originálních léčiv“

Konference se uskuteční ve dnech 24. a 25. listopadu 2004 v kongresovém sále Obchodního centra firmy Zentiva, U kabelovny 130, Praha 10.

Přihlášku Vašeho krátkého sdělení na jedno z témat:

- supramolekulární struktury jako nanonosiče pro léčiva
- pegylační technologie a pegylovaná léčiva
- chirální switching pro zlepšení terapeutického profilu
- chemie a biologie prodrug

posílejte do 25. srpna 2004 na adresu
schneiderova@zentiva.cz . Bližší informace o registraci,
programu konference a úpravě abstraktu vyžádejte na tel.
267 243 705.**5. Světový mezinárodní odborný veletrh
Aluminium 2004**jehož součástí bude i světová konference „Aluminium –
výroba, zpracování a použití“

se koná ve dnech 22. – 24.9. 2004 na výstavišti v Essenu.

Tento veletrh dává přehled celého cyklu výroby, zpracování a použití aluminia a slouží jako místo setkání odborníků na hliník z celého světa včetně dodavatelů surovin, polo-produktů a produktů, zpracování povrchů a výrobců strojů, výrobních celků a závodů na výrobu hliníku, výrobců strojů pro zpracování hliníku, výrobků z hliníku a aplikací, obchodníků, poskytovatelů služeb a znalců.

Očekává se účast více než 530 vystavovatelů z více než 35 zemí světa.

V ceně vstupného je katalog veletrhu.

Další informace na adrese: Schwarz & Partner, spol. s r.o.,
CEE Promotion, Na Poříčí 12, 110 00 Praha 1, tel./fax:
224 872 042, e-mail: veletrhy@terminy.cz,
<http://www.terminy.cz>

Aprílový klub

Oxid Sirovy, zdraví neškodný

V Ústí nad Labem se v úterý ráno objevila podezřelá mlha. Ze Spolchemie totiž před 10. hodinou unikly oxidy síry. „Plyn není zdraví škodlivý, pouze obtěžující,“ řekl mluvčí ústeckého magistrátu Milan Knotek. Lidé ve městě chodili s kapesníky přes ústa.

4.5. 11:09 – 11:41 – Aktualizováno

ÚSTÍ NAD LABEM – „Při sanaci zásobníku došlo k úniku většího množství oxidu sirového. Dráždí dýchací cesty.“ Tak zněla zpráva, kterou v 10:44 hodin dostali do svých mobilních telefonů prostřednictvím magistrátu Ústečané.

Hasiči během patnácti minut havárii lokalizovali, lidé ve městě ale celé dopoledne chodili s kapesníky přes ústa. „Aerosol odvál vítr východním směrem přes město labským údolím pryč,“ konstatoval mluvčí ústecké chemičky Zdeněk Rytíř.

Celý úžasný text je na <http://www.novinky.cz/03/12/37.html>*Martin Fusek***Co to vlastně je, ta upravená pitná voda, zvaná pí-
voda, která jak se zdá každému velmi chutná, má
velmi jemnou chuť, a dá se pít úplně samotná a bez
bublínek?**

Podstatou pí-vody je to, že technologické zařízení japonské firmy I.B.E. dokáže upravit molekulární strukturu běžné, dobře vyčištěné pitné vody, téměř do přesné

podoby, jako má nejlepší voda na světě – mateřská plodová voda. V mateřské plodové vodě – jak známo – se totiž molekuly H₂O nacházejí v soustavách – clusterech – po třech, na rozdíl od ostatních vod, kde jsou statisticky nejčastěji po šesti. Jen některé léčivé vody, jako třeba voda v Lourdech, mají molekul v clusterech méně, např. 5. Nejstarší antarktické ledovce obsahují ještě asi 14 % vody s clustery po čtyřech molekulách. Třímolekulové jsou ale dnes běžné jen v mateřských plodových vodách, semenech a plodech.

Třímolekulově strukturovaná voda, kromě velmi příjemné jemné chuti, vykazuje řadu pozoruhodných vlastností – např. podle oficiálního skladovacího testu z brněnské hygienické stanice – světe div se – je mikrobiálně tím čistší, čím je starší!!! Dnes dáváme záruku na „zkažení“ 5 let i v načatém stavu (jen nesmí být na světle, ale nemusí být v chladu).

Jen zkuste „slavné giganty – konkurenty“ – např. barely Crystalis, Rosanu, nebo jakoukoliv balenou pitnou vodu, ponechat načnuté pár dní v teple a uvidíte, co tam najednou hygienik najde! Přitom je většina z nich sterilizována při výrobě radioaktivním zářičem.

Třímolekulová (někdy v literatuře též nazývaná základní) struktura totiž nepodporuje množení patogenních mikroorganismů. Proč např. u Crystalisu, do svých nejlepších automatů na vodu (dispenzorů) montují sterilizační UV zářič těsně před výpustný ventil... Je to proto, že jejich

(a každá jiná balená) voda je po otevření po pár dnech v teple (a ve Vašich prostorech teplo je), stěží bez převaření pitná.

Pí-voda je proto velmi vhodná do provozů, kde se klade důraz na hygienu. Dispensory s pí-vodou stačí sanovat (a to jen kvůli usazeninám) 1´ ročně. U jiných vod se doporučuje desinfekce už po třech měsících!!! Tím se ovšem oni samozřejmě nechlubí.

Cenově je přítom pí-voda totožná s průměrnou cenou ostatních balených vod. Jedinou nevýhodou je, že ji z technických a finančních důvodů nedokážeme dodávat ve skleněných obalech.

Pro dokreslení lze zkusit jednoduchou pokusy, např.:

1. Zalévejte asi 4 týdny dvě stejné květiny v květináčích, jednu pí-vodou, druhou třeba kojeneckou vodou (dám na to pí-vodu zdarma). Budete se divit.
2. Zkuste dát napít svému psovi (kočce, kanárovi) pí-vodu a pak mu dejte vybrat ze dvou (stejných umytých) misek, v jedné pí-voda, v druhé libovolná pitná voda. Vždy se napijí pí-vody. A to ani nečetli tento text.

Zkuste naplnit dvě akvária, jedno pí-vodou, druhé jako obvykle. Po cca měsíci se budete divit – v akváriu s pí-vodou neroste řasa, rostliny jsou 2x větší, rybičky na pohled živější...

Máme amatérský překlad knihy o pí-vodě z Maďarštiny s mnoha dalšími údaji a pokusy...Máme i vlastní zkušenosti z vlivu na zdraví, třeba lze do tří – čtyř měsíců

upravit cukrovku, bércové vředy atd., ale nemáme k tomu klinické studie, takže to vlastně nelze publikovat...

Děkuji za Váš čas, věnovaný tomuto textu. Pokud by jste měla jakýkoliv další dotaz, rád ho zodpovím, nebo někdo z lékařů v našem týmu.

S pozdravem

Ing. Miroslav Gaydoš

Komentář:

Nevím, podle jakých kritérií hodnotil autor „vody“, že vybral plodovou vodu jako tu „nejlepší na světě“, ale vzhledem k tomu, že autor propaguje vodu určenou k pití, je toto hodnocení poněkud překvapující. Vlastnosti plodové vody, jež představuje pro plod ochranné prostředí a svou cirkulací umožňuje transport řady metabolitů, se během času mění a není dáno výskytem „třímolekulových clusterů“, ale jistě i přítomností řady dalších látek.

Nemám nic proti plodové vodě, každý z nás v ní jistě část svého života pobyl a něco vypil, ale pochybuji, že by i přes přítomnost uváděných klastrů, koktejl ochucený mimo jiné bílkovinami, močovou kyselinou, močovinou, kreatininem, glukosou, organickými kyselinami, solemi, enzymy, hormony a buňkami ať již z embrya, či z urogenitálních vývodů, někomu zachutnal.

Připíjím autorovi na zdraví nápojem obsahující starší „třímolekulovou vodu“ lahodné a jemné chuti z plodů vinné révy, a to jsem četl tento článek.

Petr Štěpánek

Odborná setkání

Kalorimetrický seminář 2004

Ve dnech 24. – 28. 5. 2004 pořádala Odborná skupina pro chemickou termodynamiku ČSCH ve spolupráci s firmou Hornonitrianske bane Prievidza a.s., Baňa Nováky Mezinárodní slovenský a český kalorimetrický seminář. Tohoto tradičního, od r. 1976 již 26. setkání odborníků v oblasti experimentální kalorimetrie a dalších metod termické analýzy, se zúčastnilo celkem 73 účastníků z Čech, Moravy a Slovenska. Na semináři zaznělo 34 odborných přednášek tematicky seřazených do dvou hlavních okruhů: bioaplikace (akumulace energie v rostlinách, energetická bilance plodin a další) a materiálová problematika (termické vlastnosti a kinetika krystalizace skel, tepelné vlastnosti stavebních materiálů a další). Součástí semináře byla prezentace firem NEOTEC, AMEDIS, CHROMSPEC, LECO INSTRUMENTE PLZEŇ, ANMAT TRADING a LABIMEX, které vyrábějí resp. na našem trhu zastupují přední světové výrobce přístrojů a zařízení pro kalorimetrii a termickou analýzu.

Ač by se na první pohled mohla zdát problematika kalorimetrie a termické analýzy úzká, zejména pestrost aplikací ukazuje na pravý opak. Je tak celkem pochopitelné, že žádný z účastníků nezvládá všechna dílčí témata na

úrovni badatele-specialisty. Myslím si ale, že pro určitý kvalifikovaný rozhled neuškodí, pokud se např. odborník orientovaný na stanovení termochemických vlastností směsných oxidů dozví o fotosyntetické akumulaci energie do listů laskavce nebo tepelných parametrech vysokoteplotního betonu a cihel z nepálené hlíny. Pro všechny pak jsou jistě zajímavé informace o novinkách v oblasti přístrojového vybavení prezentovaných zastoupenými firmami.

Pro pořádání semináře bylo zvoleno kouzelné místo na svazích Nízkých Tater. Hotel Repiská, kde se konal, leží v Demänovské dolině, jen několik málo kilometrů od známého lyžařského střediska Jasná pod Chopkom. Již pravidelně je součástí semináře i kulturně-poznávací akce, v rámci které jsme navštívili Demänovské jeskyně.

Je mou milou povinností poděkovat hlavním organizátorům semináře – prof. B. Tarabovi z Ostravské univerzity, Ing. V. Pekárkovi z Ústavu chemických procesů AV ČR, Ing. E. Vrabcové a A. Čačané z Bane Nováky za vzornou přípravu a bezproblémový průběh semináře. Dík organizátorů také patří výše uvedeným firmám, které se na pořádání semináře finančně spolupodílely.

doc. Ing. Jindřich Leitner, DrSc.
předseda OS chemické termodynamiky ČSCH

Pokroky v anorganickej chémii, 5. česko-slovenský seminár

V dňoch 22. – 25. 6. 2004 sa v študijnorekreačnom zariadení UK v Modre-Piesku konal 5. česko-slovenský seminár „Pokroky v anorganickej chémii“. Seminár organizačne pripravila Katedra anorganickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v spolupráci s bratislavskou Odbornou skupinou Anorganická chémia SCHS pri SAV.

Počas semináru odznelo 33 prednášok vedeckých a vedecko-pedagogických pracovníkov z prírodovedeckých a chemických fakúlt Univerzity Palackého, Olomouc; Univerzity Pardubice; Masarykovej Univerzity, Brno; Slovenskej Technickej Univerzity, Bratislava; Univerzity Pavla Jozefa Šafárika, Košice; Univerzity Komenského, Bratislava a z Ústavu anorganickej chémie SAV, Bratislava. Na každú z piatich plenárnych prednášok nadväzovalo vždy niekoľko tematicky príbuzných prednášok mladších vedeckých pracovníkov a doktorandov. Účastníci semináru si v prednáškach vypočuli a následne diskutovali o komplexných zlúčeninách niklu, medi, kobaltu, vanádu, zinku, platiny a paládia, ich syntézach, štruktúre, spektrálnych, termických, magnetických, alebo možných antimikrobiálnych vlastnostiach, ale aj o takých témach ako sú anor-

ganické látky fosfazénového typu, farebné pigmenty, sál-gel metódy syntéz, termoanalytické metódy charakterizácie, YBCO supravodiče, bentonitové íly a montmorillonit, SiAlON-y, alebo sorpcia resp. rozpustnosť oxidov v procese elektrolytickej výroby hliníka. Prednáška o novom študijnom programe „Chemie konzervování-restaurování“ na Masarykovej Univerzite potvrdila narastajúcu interdisciplinárnu úlohu výuky chémie. Program a diskusie dokázali, že účasť na takomto seminári má význam nielen pre plenárnych prednášateľov, ale najmä pre mladých vedeckých pracovníkov a doktorandov. Prednášky sú publikované v Zborníku príspevkov (Univerzita Komenského Bratislava, 2004, ISBN 80-223-1956-2).

Program semináru a obsah zborníka ukazujú, že tematické a metodické oblasti anorganickej chémie sa neustále rozširujú, a to aj do náuky o materiáloch. Práve v rozvoji materiálového výskumu zohrávajú chemické aspekty častokrát dôležitú úlohu. Vychádzajúc z tradície striedania organizátorov sa účastníci dohodli, že 6. seminár pripravia v r. 2006 kolegovia z Masarykovej Univerzity Brno v Českej republike.

Peter Schwendt,

predseda organizačného výboru semináru

Milan Drábik,

predseda OS SCHS, Anorganická chémia Bratislava

Zprávy

Chcete se stát členy European Federation for Medicinal Chemistry?

European Federation for Medicinal Chemistry (EFMC) je nezávislou spoločnosťou založenou v roce 1970. Spojuje 21 národných organizácií z 19 štátů Evropy a Izraele. Ideou pro její založení byla snaha podporovat a zlepšit spolupráci mezi evropskými národními společnostmi, zlepšit kontakty a výměny vědeckých poznatků mezi farmaceutickými chemiky v evropském i celosvětovém měřítku, lépe čelit rychle se vyvíjejícím trendům v oblasti vývoje nových léčiv.

Pro farmaceutickou chemii existuje celá řada synonymních označení, jako např. medicínální chemie, farmakochemie apod., přitom se vždy jedná o disciplínu, jejímž cílem je získat nové sloučeniny s pozitivním vlivem na lidský či zvířecí organismus. Touto chemií se zabývá v naší republice celá řada lidí – prakticky všichni, kteří

připravují biologicky aktivní látky, a proto by bylo dobré zvážit tuto nabídku.

EFMC organizuje jednou za dva roky mezinárodní symposium – International Symposium on Medicinal Chemistry (ICMS) a podílí se rovněž na organizaci různých bilaterálních konferencí. Členové dostávají příslušné informace EFMC včetně občasného bulletinu. Na druhé straně EFMC vyžaduje roční členský příspěvek ve výši 70 Kč. O tuto částku bude navýšen od r. 2005 členský příspěvek České chemické společnosti pro ty z Vás, kteří mají zájem být členy EFMC.

Českou republiku zastupuje v této organizaci odborná skupina organické, bioorganické a farmaceutické chemie České společnosti chemické. Svůj zájem o členství v EFMC sdělte prosím na adresu doc. Dr. V. Klimešová, Farmaceutická fakulta UK, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, nebo prostřednictvím e-mailu: klimeso@faf.cuni.cz do konce roku 2004.

Osobní zprávy

K šedesátým narozeninám prof. RNDr. Pavla Beneše, CSc.

Čas života neúprosně protéká a nelze ho zachytit. Ti, kteří se v naší mysli stále ještě jeví jako mladí, jsou náhle ve věku, kdy by byli v období našeho národního obrození označováni jako úctyhodní kmeti. Patří k nim i jmenovaný, kterému 13. 6. 2004 životní cesta přiděluje 60 let.

Prof. Beneš zasvětil svoji profesionální životní dráhu výuce chemie. Nejprve vystudoval na Pedagogické fakultě Univerzity Karlovy učitelství chemie. Protože je jedním z těch, kteří se domnívají, že když chtějí něco učit, musí to umět, formou dálkového studia již jako učitel chemie vystudoval odbornou chemii se zaměřením na chemii analytickou na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy. V tomto oboru zde také získal doktorát přírodních věd RNDr.

Na stejné fakultě později obhájil dizertační práci v oblasti didaktiky chemie a získal titul kandidáta pedagogických věd. V r. 1984 byl po obhájení svých prací jmenován docentem vyučování chemie. V r. 2000 byl jmenován profesorem pro teorii vyučování chemie. Jeho zahraniční aktivity vedly v r. 1994 ke jmenování profesorem honoris causa na Moskevské pedagogické univerzitě.

Během svého bohatého tvůrčího života jako hlavní autor publikoval více než 50 knižních publikací učebnic chemie v Česku i v zahraničí, metodických příruček a překladů prestižních textů pro výuku chemie. V odborných časopisech a dalších textech publikoval přes 100 příspěvků zaměřených na výuku chemie, zejména na školní chemický experiment. Zpracoval moderní učebnice a pracovní sešity „Základů chemie“ nejen pro základní školy a nižší ročníky víceletých gymnázií, ale i pro školy zvláštní a pro nevidomé. Projekt je průběžně doplňován příručkami k zacházení s nebezpečnými látkami, chování v situacích ohrožení a tématy pro projektové vyučování.

Jubilant zahájil svoji praxi na základní škole, pokračoval jako odborný pracovník pro oblast zájmové činnosti v chemii a od r. 1972 pracuje na Univerzitě Karlově, Pedagogické fakultě v řadě odborný asistent, docent a profesor. Pracoval v různých funkcích jako vedoucí katedry chemie a didaktiky chemie, proděkan a od r. 2003 jako děkan fakulty.

S jubilantem jsem spolupracoval na Pedagogické a Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy. Řadím se rád ke kolegům, u kterých je pro své osobní vlastnosti oblíben a spolu s nimi mu přeji úspěchy v jeho tvůrčí činnosti, zejména pak ve funkci děkana Pedagogické fakulty Univerzity Karlovy.

Antonín Berka



Ke 100. výročí narození prof. Ing. Dr. Ivana Franty

Dostalo se mi cti stát se následovníkem svého školitele ve vědecké přípravě a prvního představeného v zaměstnání, bezesporu nejzkušenějšího československého odborníka všech dob v oboru zpracování polymerů, prof. Ing. Dr. Ivana Franty, že letošního 21. srpna ne-

věřitelně uplyne již celé století od jeho narození.

Ivan Franta se narodil ve Vysokém Mýtě a po absolvování Vyšší průmyslové školy v Praze studoval v letech 1923 až 1928 při zaměstnání Vysokou školu chemicko-technologického inženýrství v Praze. Před dokončením studia pracoval ve školním roce 1928/29 jako demonstrátor a v letech 1929 až 1933 jako asistent u prof. Krauze v ústavu technologie látek výbušných a látek organických. Zabýval se chemií přírodních látek, olejů, pryskyřic i kaučuků a dizertační prací *Studie o lacích kaučukolejnatých* získal v roce 1933 doktorát technických věd.

V témže roce přešel k firmě Baťa ve Zlíně, kde byl po krátkém zpracování jmenován vedoucím gumárenské laboratoře. Zde se prováděla kontrola jednotlivých provozů i materiálový a technologický výzkum, jehož zásluhou se dostala výroba pryžové obuvi a pneumatik u fy Baťa na jedno z nejpřednějších míst na světě.

V roce 1938 přešel do sesterského závodu Fatra v Napajedlích, aby zde dobudoval a vedl laboratoř, zajišťující výrobu lisované technické pryže, pogumovaných tkanin, plynových masek, ochranných oděvů, gumových člnů, hadic, hraček aj. Zpracovatelským výzkumem procházely i první plasty – hlavně PVC, jimž se Dr. Franta sám intenzivně zabýval. Kromě výchovy nových pracovníků, která byla samozřejmou součástí jeho odborné činnosti v závodě, se po celou dobu praxe zabýval i pedagogickou činností na Vyšší průmyslové škole chemické a ve Studijním ústavu ve Zlíně, kde přednášel gumárenskou technologii a napsal první česká skripta z tohoto oboru.

Po osvobození se stal technickým vedoucím závodu Fatra a v roce 1946 byl jmenován podnikovým ředitelem Fatry, n.p., Napajedla, která se oddělila od koncernu Baťa a sdružovala i závody Optimit Odry, Gumárny Zubří a Granitol Olomouc. V této své funkci prosadil Dr. Franta diferenciaci výrobních programů podniků tak, že závod v Napajedlích rozvíjel výhradně zpracování plastů a gumárenské výroby byly soustředěny do jiných specializovaných závodů.

Roku 1949 byl Dr. Franta pověřen vybudováním a řízením ústavu gumárenské technologie ve Zlíně. Svě habilitace, kterou absolvoval následujícího roku v chemickém odboru Vysoké školy technické v Brně, nemohl využít, protože odbor byl roku 1951 zrušen ve prospěch nově zřízené vojenské technické akademie.

Roku 1953 však vzniklo na katedře plastických hmot VŠCHT Praha oddělení zpracování kaučuků a plastických hmot, jehož vedením a příslušnou výukou byl doc. Franta pověřen. Roku 1954 přešel natrvalo do Prahy jako vedoucí katedry technologie kaučuku a plastických hmot. O rok později byl jmenován profesorem. Vybavil velice brzy oddělení potřebným zařízením a díky svým průmyslovým kontaktům i gumárenskými a plastikářskými stroji, takže již ve studijním roce 1953/54 byla zahájena velice kvalitní výuka oboru. Byl zde rozvinut i základní výzkum v oblasti fyziky polymerů, vulkanizace kaučuku, degradace a stabilizace polymerů – hlavně PVC – a modifikace polymerů.

Na VŠCHT v Praze zastával prof. Franta dále v letech 1956 až 1958 a 1964 až 1969 funkci děkana Fakulty organické technologie (FOT). Byl členem vědeckých rad FOT i VŠCHT Praha, předsedou komisi pro obhajoby kandidátských i doktorských dizertací pro obor technologie makromolekulárních látek, i komisi pro státní závěrečné zkoušky. Členem těchto komisí byl i na SVŠT v Bratislavě a na VŠCHT v Pardubicích. Mimo školy byl aktivně činný v ČSVTS, kde po deset let předsedal Komisi pro plastické hmoty a pryž. Dále působil jako předseda redakční rady časopisu *Plastické hmoty a kaučuk*, jako předseda hodnotitelské komise pro výroby z pryže Státní autorizované zkušebny 224 a jako člen hodnotitelské komise pro pneumatiky Státní autorizované zkušebny 211.

Profesor Franta byl iniciátorem a hlavním autorem obsáhlé knihy *Polyvinylchlorid* a mnohosvazkové knižnice *Gumárenská technologie*. Napsal čtyřsvazkovou skripta pro posluchače své specializace a jeho zásluhou vzniklo i několik vědeckopopulárních krátkých filmů o zpracování kaučuku a polyvinylchloridu. Je též autorem více než 80 vědeckých statí, studií, závěrečných zpráv, projektů a patentů. Také v cestovních zprávách ze studijních cest (do Anglie, Francie, Německa, Kanady, USA) předával získané poznatky svým spolupracovníkům.

Za svou činnost v ČSVTS byl v letech 1962, 1969 a 1973 vyznamenán vysokými čestnými uznáními za úsilí o rozvoj činnosti ČSVTS a o technický pokrok československého národního hospodářství. Je též nositelem čestných uznání za zásluhy o rozvoj chemického průmyslu.

Bohatá vědecká, průmyslová i pedagogická činnost získala prof. Frantovi významné postavení i v zahraničních odborných kruzích a institucích: byl členem IUPAC – sekce pro polymery a titulárním členem Institution of Rubber Industry v Londýně.

Za svého téměř dvacetiletého působení na VŠCHT Praha vychoval prof. Franta našemu chemickému průmyslu a výzkumným a vědeckým ústavům přes 300 inženýrů, z toho 78 absolventů dálkového studia, a vyškolil 18 vědeckých pracovníků – kandidátů technických věd. Opustil nás navždy neočekávaně, po krátké nemoci, v lednu 1975.

Profesor Franta byl nejen poradcem a konzultantem prakticky všech vedoucích pracovníků průmyslu i vývoje a výzkumu v gumárenském oboru a výborným vysokoškolským pedagogem, ale i přítelem a rádcem prostých lidí, techniků a dělníků, pro něž měl vždy vhodná humorná slova a kteří ho při náhodných setkáních v závodech

a výzkumných pracovištích vždy vítali a zdravili širokým, přívětivým a přítom uctivým pozdravem. Byl hluboce lidsky cítícím člověkem, který pomáhal všude, kde bylo třeba. Pro nás, kteří jsme měli to štěstí ho poznat, dodnes zůstává vzorem veliké lidské osobnosti, jakých by naše současná společnost potřebovala mnoho a mnoho.

Vratislav Ducháček

Pavel Jandera a Karel Vytřas

čas je neúprosný aneb pokus o dvojportrét šedesátníků



Zleva: prof. Karel Vytřas, prof. Pavel Jandera

Asi jsem měl štěstí na učitele obecně a analytické chemie zvlášť. Analytika v Pardubicích měla od založení jasnou koncepci, osvětlené a renomované profesory a co se výkonů týká, byla vždy takřikajíc na bedně jak vzhledem k ostatním katedrám, tak v rámci republiky.

Stihl jsem profesora Jurečka, pro mladší už jen synonymum s funkční analýzou organických látek a samozřejmě nadací. Následovala éra profesora Churáčka, iniciátora chromatografických technik u nás a prvního člena Učené společnosti ČR z naší univerzity.

Výše uvedení si vždycky dokázali přitáhnout a vychovat další generaci a tak ti, kteří završí letos šedesátku, jsou podle tohoto pojetí třetí vlna, vlna mohutná a nebývale silná. Pamatuji si dodnes otázky u zkoušek (třeba ty o rovnováhách v přírodě a rozpuštění krápníků byly zvláště vypečené), které jsem absolvoval před 30 lety, ano, tak dlouho je znám.

Každý z pánů profesorů (oba jsou absolventy VŠCHT Pardubice) je výrazná, mezinárodně uznávaná individualita. Jeden představuje chromatografickou a druhý elektroanalytickou školu. Přesto a nebo právě proto každý pokus o mechanické srovnání nemůže uspět a ani by neměl smysl.

A teď už každý za sebe:

Prof. Ing. Pavel Jandera, DrSc., (1.4.1944) je mezinárodně uznávaným odborníkem v oblasti separačních technik. **Významné výsledky:** obecná teorie a postupy optimalizace gradientové eluce, výzkum mechanismu separace kapalinovou chromatografií a elektroforetických separací, popis a optimalizace preparativních separací, vývoj nových analytických metod pro charakterizaci polymerů, tenzidů a syntetických barviv, pro analýzu antioxidantů v potravinách. Autor a spoluautor tří monografií, třinácti kapitol v monografiích a více než 250 původních sdělení, převážně v zahraničních odborných časopisech s více než 1900 citačními ohlasy (dle SCI), člen redakčních rad, člen vědecké rady a akreditační komise Ústavu analytické chemie AV ČR, místopředseda Skupiny pro chromatografií a elektroforézu České společnosti chemické, člen mezinárodního výboru a zástupce ČR v Central European Group for Separation Science. V posledních pěti letech byl hlavním řešitelem čtyř tuzemských grantových projektů a odpovědným řešitelem za českou stranu u sedmi projektů mezinárodní spolupráce.

Prof. Ing. Karel Vytrás, DrSc. (14.7.1944) je mezinárodně uznávaným odborníkem v oblasti analytické chemie. **Odborné zaměření:** chemické rovnováhy v roztocích, aplikovaná spektrometrie, elektroanalytická chemie (iontově selektivní elektrody, elektrochemické rozpouštěcí metody). Autor 16 knižních kapitol a 214 prací v odborných časopisech (1184 citací k 28.6.2004), člen vědeckých rad a odborných skupin, řešitel a koordinátor četných národních a mezinárodních projektů. Začátkem devadesátých let vykonával pět let funkci prorektora a později byl stejně dlouho proděkanem fakulty chemicko-technologické. Od roku 1994 doposud je vedoucím katedry analytické chemie, FChT Univerzity Pardubice. Je předsedou pardubické pobočky České společnosti chemické.

Práce, kterou odvedli ve prospěch české analytické chemie a zároveň ve prospěch České společnosti chemické, si jistě zaslouží uznání.

Karel Ventura



Za doc. Ing. Miroslavem Schätzem, CSc.

Ani ne před dvěma léty jsme gratulovali významnému českému vědecko-pedagogickému pracovníku v oboru technologie makromolekulárních látek, doc. Ing. Miroslavu Schätzovi, CSc., k získání Zvláštního ocenění 9. Mezinárodního chemického veletrhu Chemtec 2002 za jeho monografii *Historie výuky chemie* a medaile Emila Votočka, udělované Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze, za jeho obdivuhodné celoživotní dílo. Málokdo z nás by si tenkrát pomyslel, že jeho dílo se skutečně chýlí

ke konci. Téměř v předvečer svých 78. narozenin (31. května) dne 2. května 2004 v tichosti uhasl jeho přeplopný život. Snad symbolicky v následující pátek bylo jeho tělo v pražském motolském krematoriu v přítomnosti pozůstalých rodinných příslušníků a početného zástupu jeho spolupracovníků, bývalých žáků a přátel odevzdáno čistému ohni.

Rodák z Kdyně na Šumavě prošel se základním vzděláním Baťovou školou práce ve Zlíně, kde potom pracoval jako laborant a chemik ve Výzkumném ústavu. Při zaměstnání vystudoval Vyšší průmyslovou školu chemickou. Na maturitu navázal studiem na Vysoké škole chemicko-technologického inženýrství v Praze, kde se ještě před jeho dokončením stal asistentem prof. Wichterla (jak si pan profesor přál skloňovat své příjmení) v Ústavu plastických hmot. Ve své diplomové práci se jako první zabýval přípravou hydrofilních gelů na bázi síťovaných hydroxyakrylátových polymerů k použití v očním lékařství.

V roce 1953 přešel na nově zakládanou katedru technologie kaučuků a plastických hmot k prof. Frantovi, kde se významně podílel na jejím budování, vybavení a pedagogické činnosti. Pro průmysl vyvíjel lamináty na základě tuzemských akrylátů s vyšší tepelnou stabilitou. Navrhl k síťování glykoldimethakrylátů, při jejichž přípravě spolupracoval s Dr. Límem. Tento výzkum později vedl k syntéze hydroxyethylmethakrylátu – ideální suroviny k přípravě kontaktních měkkých očních čoček. Ve vědecko-výzkumné činnosti docenta Schätze však dominuje problematika výroby a zpracování silikonového kaučuku. V roce 1964 obhájil kandidátskou dizertační práci a v roce 1973 se habilitoval pro obor Technologie makromolekulárních látek. Od roku 1964 deset let vedl výzkumné pracoviště pro zpracování silikonového kaučuku zřízené tehdejší Státní komisí pro vědu a techniku. Za úspěšnou realizaci výroby silikonových kaučuků v Lučebních závodech v Kolíně byl v roce 1966 vyznamenán Státní cenou.

Během svého aktivního vědecko-pedagogického působení na VŠCHT Praha vedl půldruhé stovky diplomantů a 12 aspirantů. Napsal dvoje skripta a stal se autorem nebo spoluautorem téměř desítky knih, z nichž mnohé byly vydány také v zahraničí, více než sedmi desítek časopiseckých publikací a stejného počtu patentů.

S profesorem Frantou spolupracoval na několika populárně-vědeckých filmech, technickou spoluprací ovlivnil úroveň loutkových filmů Jiřího Trnky, Filmovým atelierům pomáhal realizovat trikové záběry v dalších snímcích (např. Tři veteráni).

Na „zasloužený odpočinek“ formálně odešel v roce 1991, ve svých pětadesáti letech, ale ve své výzkumné, realizační a literární činnosti pokračoval až do pozdního podzimu 2003, kdy ho postihla těžká srdeční příhoda, s níž v souběhu s dalšími nemocemi již neměl sílu se vítězně poprat.

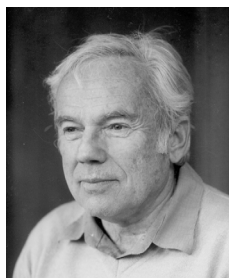
Pana docenta Schätze jsem poznal jako student 3. ročníku Fakulty organické technologie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, když jsem se rozhodoval o své specializaci, kterou jsem absolvoval jako jeho diplomant. Měl jsem proto, dnes již s neúprosně postupujícím

časem jako jeden z mála, kteří mohou podat svědectví, výjimečnou možnost poznat ho jako mladého erudovaného učitele, talentovaného výzkumníka, znalce umění, optimistického a společenského člověka, později svého spolupracovníka. S radostí jsem psal časopisecké medailony u příležitosti jeho významných životních výročí.

Dnes mi připadl sice nanejvýš čestný, ale také nanejvýš těžký a smutný úkol, napsat medailon poslední – nekrolog. Docent Schätz byl celým svým životem nerozlučně spjat s Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze a zařadil se mezi její přední tvůrčí pracovníky, kteří svou odbornou činností a tvůrčím elánem významně přispěli k jejímu rozvoji. Současně však dlouhou dobu pedagogicky působil také na Vysoké škole umělecko-průmyslové a v Akademii výtvarných umění v Praze. Proto jsou mezi celou řadou jím navržených a technicky vtipných aplikací polymerů v různých oborech lidské činnosti včetně zdravotnictví dobře známy především aplikace ve výtvarném umění, obecně zejména jeho modelovací hmoty (Modurit, Modelit, Monagel, Solagel, Monapren, Akvadurit a další).

Proto také mé dnešní řádky neznamenají, že jsou poslední vzpomínkou na všestranně talentovaného vysokoškolského učitele, vědecko-výzkumného i vývojového pracovníka. Výsledky jeho díla budou využívat jistě ještě celé generace chemiků, technologů, umělců, lékařů i různých kutilů a prostých lidí, kteří pana docenta měli rádi a obdivovali ho stejně jako my, jeho bývalí žáci, spolupracovníci, kolegové, podřízení i nadřízení. V našich myslích, v našich srdcích zůstane zapsán zlatým písmem, dokud budeme na tomto břehu, zatímco on již na tom druhém, který však i nás očekává. Za životními šlépěji pana doc. Ing. Miroslava Schätze, CSc. zůstane jistě velmi dlouho bílé místo... Čest jeho památce!

Vratislav Ducháček



Vzpomínka na RNDr. Jana Vrkoče, CSc.
(*6.1.1934 – †27.3.2004)

Dr. Jan Vrkoč nastoupil do Ústavu organické chemie a biochemie ČSAV ihned po absolvování Přírodovědecké fakulty UK v roce 1957. Celoživotním působištěm se pro něj stalo Oddělení přírodních látek, kde v roce 1960 pod vedením prof. Šorma úspěšně obhájil dizertaci na téma „Struktura Calaconu“ a o třicet let později převzal vedení. Hned od počátku své vědecké kariéry se projevil jako silná chemická individualita s vyhraněným zájmem o mezioborové disciplíny zkoumající chemické interakce, které ovlivňují biologické procesy. Nejprve se věnoval izolaci a identifikaci bioaktivních látek z rostlin. Z rostlinného materiálu izoloval a identifikoval

řadu nových terpenických sloučenin, studoval i jejich metabolismus. V krátké době publikoval desítky prací ve vysoce impaktovaných časopisech a významnou měrou přispěl k tomu, že pracoviště v té době představovalo ve světě uznávanou špičku v oboru přírodních látek. Dr. Vrkoč měl vždy i vzácnou schopnost rozpoznat budoucí trendy v základním výzkumu. V době, kdy se pomalu začalo zjišťovat, že přehnaná chemizace životního prostředí přinese v budoucnosti závažné problémy, stál Dr. Vrkoč u zrodu české školy chemické ekologie, zejména výzkumu chemické komunikace hmyzu. Soustředil kolem sebe skupinu mladých pracovníků s úctyhodným pracovním záběrem, která se cílem využít získaných poznatků k řešení ekologických problémů zaměřila na studium chemických signálních procesů ovlivňujících chování hmyzu. V této oblasti jsou světově uznávané jeho práce věnované identifikaci nezvyklých tricyklických diterpenů obsažených v obraných sekretech termitů. Mimořádnou pozornost vzbudila i izolace a identifikace první nitrolátky z hmyzích sekretů. Dr. Vrkoč věnoval značné úsilí i praktickému využití svých dlouholetých poznatků pro ekologicky nezávadnou regulaci hmyzích škůdců. Zaměřil se hlavně na využití hmyzích feromonů a atraktantů v integrované ochraně rostlin, studoval systémy řízeného odparu biologicky aktivních látek ze syntetických směsí a regulační mechanismy reprodukce hmyzu. Byl také prvním vědeckým pracovníkem v ČR, který obdržel v roce 1991 grant od Agency for International Development (AID), Washington. Za svou celoživotní práci byl v roce 2001 oceněn Heyrovského medailí AV ČR.

Známý i mezi zahraničními spolupracovníky jen jako „Honza“, udržoval řadu intenzivních spoluprací na východ, západ i na sever od svého působiště. Jako mladý post-doktorand pracoval rok na Oregonské státní univerzitě a po šedesátce si roční stáž zopakoval na Cornellově univerzitě v Ithace ve věhlasné chemicko-ekologické skupině profesora Meinwalda. V laboratoři dokázal vždy udržet dobrou atmosféru, poradit a povzbudit, bylo-li třeba. Aspirantům nebránil v tom, aby se pouštěli svými cestami, byť si o tom myslel své. Naopak je vždy povzbuzoval a vedl k samostatnosti. V době, kdy se příliš necestovalo do zahraničí západním směrem, rozvíjel spolupráce s pracovišti v Kišiněvě, Leningradě a Tartu, z nichž vzešly kvalitní práce i praktické aplikace. Mladší spolupracovníky kolem sebe „postrkoval“ k cestám na konference i k pokračování v jím navázaných zahraničních spolupracích. Tak si vychoval své následovníky, kteří krácejí v jeho chemicko-ekologických šlépějích, bohužel už bez jeho laskavého pozorování z povzdálí. Všichni, kdo jsme ho znali, na něho budeme stále vzpomínat.

Irena Valterová a Bohumír Koutek



**Prof. Ing. Vladimír Macháček,
DrSc. šedesátiletý**

Tak jako kinetika každé chemické reakce dospěje do určité časové fáze, tak se mění i životní fáze experimentátora. Pohledem do letošního kalendáře jsme si uvědomili, že i náš dlouholetý spolupracovník otevírá svou další životní kapitolu

začínající číslicí 60.

Vše začalo prozaicky na sklonku druhé světové války v Ostravě, kde se dne 31.10. 1944 Vladimír narodil. Obklopen průmyslovou Ostravou se již v raném mládí začal zajímat o podstatu chemických dějů – již jako malému chlapci mu učaroval pohled na starší kamarády, kteří z nalezené válečné munice získávali trinitrotoluen.

Tento zájem začal od roku 1958 rozvíjet při studiu na Střední průmyslové škole chemické v Ostravě, kterou v roce 1962 úspěšně zakončil a byl přijat ke studiu na Vysokou školu chemicko-technologickou v Pardubicích. Posluchač Vladimír Macháček začal pracovat na katedře organické chemie ve druhém ročníku u tehdejšího odborného asistenta Ing. Jaromíra Kaválka, s nímž ho dodnes pojí dlouholeté osobní přátelství. Jeho první prací na katedře byla syntéza 3-hydroxy-2-methyl-6-chinoxalinu. Ve čtvrtém ročníku přešel jako mimořádně nadaný posluchač do skupiny prof. Večeři, doc. Štěrbý a doc. Panchartka, v níž byla nosným programem chemie azosloučenin syntézou počínaje, přes kinetické studie azokopulace až k přenosům elektronických efektů přes azoskupinu. V roce 1967 s výborným prospěchem promoval a stal se tak inženýrem chemie. Osudný rok 1968 z části strávil jako absolvent vojenské katedry u chemického vojska, kde mu byla jeho nadřizenými svěřena zejména technologie přeměny denaturovaného lihu na líh čistý. Po návratu ze základní vojenské služby nastoupil jako interní aspirant k doc. Ing. Vojeslavu Štěrbovi, CSc., pod jehož vedením v rekordním čase (1969) obhájil kandidátskou disertační práci. K této době se váže i úsměvná historka týkající se tehdy slibně se rozvíjející spolupráce s prof. Bowdenem z University of Essex, který navštívil Pardubice a po přednesených přednáškách na téma azokopulačních reakcí pak později při sklence vína vysvětlil nejen čerstvému kandidátu věd, ale i přítomným profesorům rozdíl mezi anglickými slovy "copulation" a "coupling". Kromě odborného růstu našel

na katedře organické chemie i svou pozdější manželku Olgu, s níž má syna Tomáše. V letech 1969–1983 působil na Katedře organické chemie jako pedagogický a později odborný asistent. V roce 1977 byl hostujícím vědeckým pracovníkem v Ústavu speciální chemické technologie v Moskvě a v Ústavu organické chemie AV SSSR v Novosibirsku. V roce 1983 byl jmenován docentem organické chemie. Ačkoliv se v té době habilitační práce nevyžadovala – měl ji sepsanou a v roce 1990 ji mohl ihned předložit vědecké radě k řádné habilitaci. Mezitím v roce 1986 převzal vedení katedry po prof. Ing. dr. Miroslavu Večeřovi, DrSc. a v roce 1989 obhájil doktorskou disertační práci s názvem „Reakce elektrondeficitních aromátů a *N*-arylpyridiniových solí s nukleofily“ na Ústavu organické chemie a biochemie ČSAV v Praze. V roce 1991 byl na základě rozhodnutí vědecké rady VŠCHT Praha jmenován profesorem organické chemie. Jeho chemickým osudem se kromě kinetických studií reakcí v homogenním prostředí stala rovněž nukleární magnetické resonance. V těchto oblastech publikoval více než 100 původních prací s více než 500 citačními ohlasy. Rovněž je autorem celé řady skript a učebních textů počínaje základní organickou chemií, přes laboratorní cvičení až k textům pro specialisty. Během své dosavadní kariéry vedl diplomové práce 27 inženýrů a vychoval 15 kandidátů věd resp. doktorů. Byl a je členem i předsedou celé řady komisí a vědeckých rad. Ve funkci vedoucího katedry se velkou měrou zasloužil o další rozvoj kinetické školy studia mechanismů organických reakcí založené profesory Večeřou a Štěrbou.

Osobně je profesor Vladimír Macháček člověkem s velmi vyvinutým smyslem pro spravedlnost. Je člověkem společenským, často navštěvuje koncerty vážné hudby. Při různých příležitostech rád se svými kolegy a přáteli pohovoří nad sklenkou dobrého vína. Mezi jeho dřívější koníčky patřilo pěstování kaktusů a bromélií, jeho další vášní byly dálkové 50–100 kilometrové pochody, které často absolvoval s kolegou prof. Antonínem Lyčkou. V současnosti jeho volný čas zcela zaplňuje jeho chalupaření v Janově.

Milý Vladimíre, do dalších let Ti přejeme mnoho zdraví, radosti a úspěchu v osobním i profesionálním životě.

za kolektiv katedry
J. Kaválek, J. Hanusek a M. Sedlák

Noví členové ČSCH

Andertová Jana, Ing., CSc., VŠCHT Praha
Botek Petr, Ing., VŠCHT Praha
Braun Martin, Mgr., PřF UK Praha
Brodinová Jitka, Ing., Univerzita Pardubice
Burdová Kamila, studující PřF MU Brno

Bureš Filip, Ing., Univerzita Pardubice
Buřič Lubor, studující VŠCHT Praha
Cihlářová Alena, Stock Plzeň, s.r.o. Plzeň
Čajka Tomáš, Ing., VŠCHT Praha
Čechalová Veronika, Ing., Univerzita Pardubice

- Čížek Karel, Mgr.**, PŘF UK Praha
Drábková Jitka, studující PŘF Univerzita Palackého Olomouc
Dudková Iva, studující VŠCHT Praha
Dunovská Lenka, Ing., VŠCHT Praha
Filová Vanda, Ing., Imunotech, a.s. Praha
Gibala Petr, Ing., VŠCHT Praha
Gojný Jan, Ing., Univerzita Pardubice
Havránek Miroslav, Mgr., Ph.D. RE&D VÚFB, s.r.o.
Hloušková Petra, studující VŠCHT Praha
Hoherčáková Zuzana, Mgr., PŘF UK Praha
Holeček Jaroslav, Ing., Univerzita Pardubice
Holoušková Alexandra, Mgr., Gymnázium Havířov
Horáková Jana, Mgr., PŘF Univerzita Palackého Olomouc
Horká Marie, Ing., CSc., UIACH AV ČR
Hrabica Jaroslav, Ing., Univerzita Pardubice
Husáková Anna, Ing., VŠCHT Praha
Chladová Jarmila, studující PŘF UK Praha
Chobot Vladimír, PharmDr., Ph.D., FarmF UK Hradec Králové
Chytilová Petra, studující VŠCHT Praha
Janošcová Markéta, studující PŘF Ostravská univerzita
Jánošová Marie, studující PŘF Univerzita Palackého Olomouc
Jánská Marie, Ing., VŠCHT Praha
Jech Martin, Ing., VŠCHT Praha
Ježová Věra, Ing., Univerzita Pardubice
Kadalová Lenka, studující PŘF Univerzita Palackého Olomouc
Kajfošová Barbora, studující PŘF Ostravská univerzita
Kánský Jiří, Ing., VŠCHT Praha
Kazda Radek, Ing. VŠCHT Praha
Klánová Jana RNDr. Ph.D. PŘF MU Brno
Klecán Ondřej, Ing., Zentiva - VÚFB, a.s. Praha
Klimánková Eva, Ing. VŠCHT Praha
Kohoutková Jana, Ing. VŠCHT Praha
Koščová Simona, Mgr., ÚOCHB AV ČR Praha
Kovalczyk Tomáš, Ing. VŠCHT Praha
Kozáková Michala, Ing., ÚOCHB AV ČR Praha
Králová Eva, Ing., Bratři Zátkové, Boršov nad Vltavou
Křišťůfková Tereza, studující PŘF Ostravská univerzita,
Lancová Kateřina, Ing. VŠCHT Praha
Laštovka Václav, studující VŠCHT Praha
Lojza Jaromír, Ing. VŠCHT Praha
Maier Vítězslav, Mgr., PŘF Univerzita Palackého Olomouc
Matyk Josef, Mgr., Farmaceutická fakulta UK v Hradci Králové
Mazurek Pavel, Ing., Univerzita Pardubice
Medová Martina, Mgr., CPN, s.r.o. Dolní Dobrouč
Mikešová Žaneta, studující PŘF Univerzita Palackého Olomouc
Müller Lukáš, studující PŘF Univerzita Palackého Olomouc
Nechvátal Miloslav, RNDr., Labtech, s.r.o. Brno
Nevrklová Michaela, Ing., VŠCHT Praha
Obermajer Jaroslav, Ing., CSc., Deza, Valašské Meziříčí
Palarčík Jiří, Ing., Univerzita Pardubice
Papoušková Barbora, studující PŘF Univerzita Palackého Olomouc
Patera Jan, studující VŠCHT Praha
Podzimek Petr, Liard technologies, Liberec
Pokorná Iveta, Ing., VŠCHT Praha
Pospíšil Tomáš, studující PŘF MU Brno
Prekop Jiří, Ing., VŠCHT Praha
Pulkrabová Jana, Ing., VŠCHT Praha
Ranc Václav, studující PŘF Univerzita Palackého Olomouc
Rota Ivan, studující Gymnázium Sokolov
Růžička Aleš, Ing., Ph.D., Univerzita Pardubice
Řečinská Jana, studující PŘF Univerzita Palackého Olomouc
Sívek Roman, Ing., Univerzita Pardubice
Srb Martin, studující VŠCHT Praha
Stopka Pavel, Ing. CSc., ÚACH AV ČR Řež u Prahy
Straňák Lukáš, Bc., VŠB-TUO Ostrava
Szotkowski Tomáš, Mgr., VŠB-TUO Ostrava
Tichá Jana, Ing., VŠCHT Praha
Trojan Jakub, studující SPŠCH Pardubice
Tomková Jana, studující PŘF Univerzita Palackého Olomouc
Tutsch Jiří, studující VŠCHT Praha
Veřmiřovský Jan, Mgr., Ostravská univerzita
Větvička Václav, RNDr., CSc., University of Louisville USA
Vlk Martin, studující PŘF UK Praha
Vojtová Daniela, studující VŠCHT Praha
Vokáčová Marie, VŠCHT Praha
Vomelová Ivana, studující VŠCHT Praha
Voženilková Jitka, Ing., Univerzita Pardubice
Vrabelová Michaela, studující PŘF Ostravská univerzita
Vrchotová Naděžda, RNDr., CSc., Ústav ekologie krajiny AVČR Česká Budějovice
Vrkočová Martina, Mgr., ZŠ Šilheřovice
Vytlačilová Jitka, Mgr., FarmF UK Hradec Králové
Wolff Mariusz, studující Slezka Univerzita Katowice, Polsko
Zárubová Markéta, Ing., VŠCHT Praha

Výročí a jubilea

Životní jubilea členů Společnosti ve 4. čtvrtletí 2004**90 let**

Ing. Karel Mňouček, CSc., (21.10.) dříve VÚFB Praha, nyní v důchodu Praha

85 let

Ing. Miloslav Štaud, CSc., (3.10.) dříve VÚ chemických zařízení Brno, nyní v důchodu Brno

RNDr. PhMr. Lubomír Bajgar, (4.11.) dříve Městský ústav národního zdraví Ostrava, nyní v důchodu Ostrava

Prof. RNDr. Ivan Vavruch, DrSc., (18.11.) dříve CIBA-GEIGY SA, výzkumné centrum Marly Švýcarsko, nyní v důchodu Marly Švýcarsko

Dr. Ing. Josef Jizba, CSc., (22.12.) dříve VŠCHT Praha, nyní v důchodu Újezd nad Lesy

Jan Šleis, (29.12.) nyní v důchodu Horní Bříza

80 let

Ing. Tomáš Baxant, (1.11.) dříve Fruta n.p. Brno, nyní v důchodu Brno

Prof. Dr. Ing. Otto Exner, DrSc., (14.11.), ÚOCHB AV ČR Praha

PhMr. Milada Šulcová, (27.11.) dříve Léčiva Praha, nyní v důchodu Praha

75 let

Ing. Zdeněk Veselý, CSc., (15.10.) dříve VÚFB Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Miloslav Vobecký, CSc., (20.10.) dříve Ústav analytické chemie AV ČR Praha, nyní v důchodu Praha

RNDr. Josef Kopřiva, (30.10.) dříve SPŠCH Ústí nad Labem, nyní v důchodu Ústí nad Labem

Ing. Ladislav Rosík, CSc., (1.11.) dříve Kaučuk a.s., Kralupy nad Vltavou, nyní v důchodu Kralupy nad Vltavou

RNDr. Karel Vetejška, CSc., (12.11.) dříve Ústav pro výzkum rud Mníšek pod Brdy, nyní v důchodu Praha

Prof. RNDr. Josef Loub, CSc., (5.12.) dříve PřF UK Praha, nyní v důchodu Praha

Doc. RNDr. Bohuslav Strauch, CSc., (22.12.) dříve PřF UK Praha, nyní v důchodu Praha

Doc. MUDr. Rudolf Rosenfeld, CSc., (30.12.) dříve LF Univerzita Palackého Olomouc, nyní v důchodu Olomouc

70 let

Prof. RNDr. Václav Stuzka, CSc., (29.9.) PřF UP Olomouc

Ing. Zdeněk Urner, (6.10.) dříve VŠCHT Praha, nyní v důchodu Praha

RNDr. Alois Lukáš, CSc., (17.10.) IDLF Praha

Miroslav Hartman, (4.11.) dříve VÚ výživy zvířat Poho-

řelice, nyní v důchodu Pohořelice

Ing. Ladislav Klusáček, CSc., (4.11.) Vojenský technický ústav obrany Brno

Ing. Ladislav Hrubant, (8.12.) dříve Výzkumný a zkušební letecký ústav Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Miroslav Pešek, CSc., (25.12.) dříve ÚVVVR Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Dušan Hesoun, (30.12.) dříve Chemopharma Ústí nad Labem, nyní v důchodu Ústí nad Labem

65 let

Ing. Ladislav Med, (1.10.) Okresní nemocnice Klinická biochemie

Doc. Ing. Milan Zábranský, CSc., (3.10.) VŠCHT Praha

Ing. Blanka Wichterlová, CSc., (8.10.) ÚFCH J. H. AV ČR Praha

Prof. Ing. Václav Bouda, CSc., (9.10.) ČVUT FEL Praha

Ing. Bohumír Koutek, CSc., (12.10.) ÚOCHB AV ČR Praha

Ing. Josef Kříž, CSc., (13.10.) dříve VŠCHT Praha, nyní v důchodu Jílové u Prahy

Ing. Bedřich Porsch, CSc., (17.10.) ÚMCH AV ČR Praha

Prof. Ing. Miloš Marek, DrSc., (15.11.) VŠCHT Praha

Doc. Ing. Zdeněk Kafka, CSc., (19.11.) VŠCHT Praha

Ing. Vladimír Staněk, DrSc., (13.12.) dříve ÚCHP AV ČR Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Štefan Palágyi, DrSc., (19.12.) Úřad pro jadernou bezpečnost Praha

60 let

Ing. Jiří Kubeš, (24.10.) SUKL Praha

Ing. Otakar Brenner, CSc., (15.11.) AGT, s.r.o. Praha

Ing. Bohumil Boček, (25.11.) Medistyl, s.r.o. Praha

Prof. Ing. Jiří Hanika, DrSc., (31.10.) ÚCHP AV ČR Praha

Prof. Ing. Vladimír Macháček, DrSc., (31.10.) Univerzita Pardubice

Ing. Jiří Křepelka, CSc., (13.11.) Praha

Ing. Josef Janča, DrSc., (16.11.) Brno

RNDr. Ilona Navrátilová, (25.11.) Gymnázium nad Alejí Praha

Doc. Ing. Vladimír Mareček, DrSc., (30.11.) ÚFCH JH AV ČR Praha

Ing. Jan Salák, (5.12.) Fide - S&S, Hrob

Ing. Jaroslav Sojka, (11.12.) Státní rostlinolékařská správa Praha

RNDr. Eva Bubnová, CSc., (22.12.) dříve LF UK Praha, nyní v důchodu Praha

V čísle 4/04 nebyli uvedeni členové, kteří oslavili šedesátiny v červenci. Všem se velmi omlouváme.

RNDr. Zdenka Kopicová, CSc., (1.7.) VÚPP Praha

RNDr. Jan Hlaváček, CSc., (6.7.) ÚOCHB AV ČR Praha

Doc. Ing. Jan Šavel, CSc., (6.7.) Budějovický Budvar,
České Budějovice

Doc. Ing. Jan Tříška, CSc., (14.7.) Ústav ekologie kraji-
ny AV ČR, České Budějovice

Prof. Ing. Karel Vytřas, DrSc., (14.7.) Univerzita Pardu-
bice

RNDr. Miloš Buděšínský, CSc., (20.7.) ÚOCHB AV ČR
Praha

Prof. RNDr. Tomáš Trnka, CSc., (20.7.) PšF UK Praha

Ing. Jan Kysela, CSc., (21.7.), ÚJV Řež u Prahy

Blahopřejeme

Zemřelý člen společnosti

Doc. Ing. Miroslav Zbirovský, VŠCHT Praha, zemřel
dne 7. května 2004 ve věku 76 let.

Čest jeho památce

OBSAH

ÚVODNÍK	371
REFERÁTY	
Bílkoviny hlíz bramboru (<i>Solanum tuberosum</i> L.) – klasifikace, charakteristika, význam	373
J. Bárta a V. Čurn	
Princip karcinogeneze a přírodní karcinogenní sloučeniny v potravinách	379
P. Stratil a V. Kubáň	
Základní metody rozkladu nadzemních částí vyšších rostlin pro stanovení obsahu vybraných esenciálních prvků (Ca, K, Mg, P, B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo a Zn)	388
J. Száková a P. Mader	
Súčasné metódy a nové trendy v izolácii rezíduí pesticídov z beztukových potravín	396
M. Kirchner a E. Matisová	
NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE	406
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY	
Stanovení organických kyselin v silážích kapilární isotachoforézou a kapilární zónovou elektroforézou	418
M. Dušek, F. Kvasnička a J. Moravcová	
Předpověď reologických parametrů pšeničného těsta analýzou NIR spekter pšeničné mouky	423
M. Hrušková, M. Bednářová a P. Šmejda	
Chromatografické stanovení biogenních aminů v trvanlivých salámech během fermentace a skladování	432
D. Smělá, P. Pechová, T. Komprda, B. Klejdus a V. Kubáň	

CONTENTS

EDITORIAL	371
REVIEW ARTICLES	
Potato (<i>Solanum tuberosum</i> L.) Tuber Proteins – Classification, Characterization, Importance	373
J. Bárta and V. Čurn	
Principles of Carcinogenesis and Natural Cancerogens in Foodstuffs	379
P. Stratil and V. Kubáň	
Basic Decomposition Techniques of Above-ground Parts of Higher Plants for Determination of Some Essential Elements (Ca, K, Mg, P, B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo and Zn)	388
J. Száková and P. Mader	
Present Methods and New Trends in Isolation of Pesticide Residues in Non-Fatty Foods	396
M. Kirchner and E. Matisová	
NOMENCLATURE AND TERMINOLOGY	406
LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Determination of Organic Acids in Alfalfa Silage by Capillary Isotachopheresis and Capillary Zone Electrophoresis	418
M. Dušek, F. Kvasnička, and J. Moravcová	
Prediction of Rheological Parameters of Dough by NIR Spectral Analysis of Wheat Flour	423
M. Hrušková, M. Bednářová, and P. Šmejda	
Chromatographic Determination of Biogenic Amines in Meat Products During Fermentation and Long-Term Storage	432
D. Smělá, P. Pechová, T. Komprda, B. Klejdus, and V. Kubáň	

BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL SOCIETIES

Studium chemie v Evropském prostoru vysoko- školského vzdělávání: „Drážďanská doporučení“	441
Ze života chemických společností	443
Členská oznámení a služby	444
Evropský koutek	446
Střípky a klípky o světových chemících	447
Knihy	448
Akce v ČR a v zahraničí	449
Aprílový klub	450
Odborná setkání	451
Zprávy	452
Osobní zprávy	453
Noví členové ČSCH	457
Výročí a jubilea	459

Bologna Process – Towards the European Higher Education Area	441
From the Chemical Societies	443
Member Services and Announcements	444
European Column	446
Biographical Sketches of World Chemists	447
Books	448
Meetings Calendar	449
Club of Jokes	450
Meetings and Conferences	451
News	452
Personal News	453
New Members of CCS	457
Anniversaries and Jubilees	459

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 98 (2004), čís./no. 7 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 128, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 114 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT v Praze, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUcí REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTORŮ/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: M. Bláhová, M. Ferles, B. Valter, I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTORŮ/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, J. Churáček, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Mišek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE OPŘEDPLATNĚM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel/fax +420 222 220 184, e-mail: mblahova@csvts.cz, simanek@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://chemicke-listy.vscht.cz> • TISK: České Tiskárny, s.r.o., Ráby 14, 533 52 Staré Hradiště; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2004 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 140 Kč, roční plně předplatné 2004 (12 čísel) 1440 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 720 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 80 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 60 EUR (doručování via SCHS), 225 EUR (individuální doručování) • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2004 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností.