

## Vzpomínka na da Vinciho české chemie

Letos je tomu právě sto let co Alexandr Sommer-Batěk vydal ke čtvrtému sjezdu českých přírodovědců propagační leták burcující k reformě chemického názvosloví. Co to bylo za sílu, která jej pudila k této iniciativě? Sám v souvislosti se stavem názvosloví na počátku století vzpomíná: „Nemohl jsem dobře pochopit, že lidé tak velcí jako Brauner tento nepořádek trpí a že jej snesou“<sup>1</sup>. Jaký nepořádek měl na mysli? Kupříkladu oxid o vzorci NO se psal jako kysličník dusičitý, kdežto kysličník uhličitý měl vzorec CO<sub>2</sub> (NO<sub>2</sub> byl přitom kysličník dusičelý). Neshody tyto působily obzvláště myslícím začátečníkům značné obtíže<sup>2</sup> a Batěk tak navrhl reformu v Listech chemických už v roce 1900 (cit.<sup>3</sup>). Ale až v roce 1908 se mu podařilo přimět Spolek českých chemiků k vytvoření názvoslovné komise a poté, co o něco později nalezl spojence v Emilu Votočkově, byla oprava chemického názvosloví (platná s menšími změnami do dneška) přijata v roce 1918 (cit.<sup>4</sup>). Buldočí vytrvalost, tak charakteristická pro tohoto muže, slavila úspěch a jeho jméno je i po 100 letech občas zmiňováno při výuce chemie.

Chemické názvosloví ale nebyla jediná oblast, v níž Sommer-Batěk, nadán až cimrmanovskými kvalitami, zanechal svou stopu. Ne vždy úspěšně, ne vždy pochopen. Poďejme – jistě neúplný – přehled Batěkových aktivit.

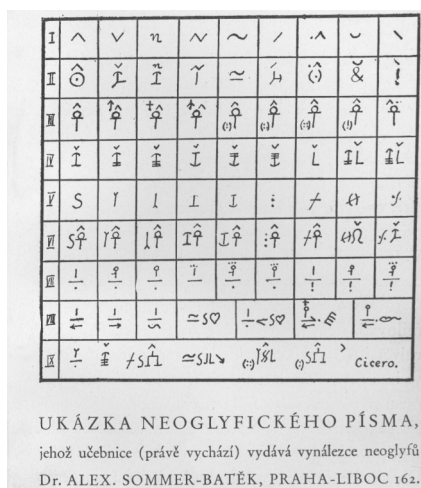
Odborně Batěk inklinoval k fyzikální chemii. Spolu s Bohuslavem Braunerem zpřesnil atomovou hmotnost ceru, v laboratoři prvního českého docenta fyzikální chemie Dr. Šulce vypracoval metodu dělení lanthanoidů oxidem siřičitým a studoval použití elektrometru v acidimetrii. U Ramsaye v Londýně studoval karbidy fosforu a jako profesor průmyslové školy v Plzni se pokusil vyrobit přístroj na zkapaňování kyslíku. Zde také dle svého přesvědčení dokázal, že difúze neprobíhá spojitě, ale ve vlnách – a tudíž neplatí Fickovy zákony<sup>5</sup>. První také informoval českou společnost přelomu století o ztuzení helia Kammerlingem-Onnesem. Napsal populárně pojatou sbírku pokusů „Prostonárodní chemie pokusná s výkladem theoretickým“, „Dějiny alchymie“ či „Přehled chemické technologie“. Chemii učil na průmyslových školách v Praze a v Plzni a působil také jako soudní znalec.

Nezůstal ale zdaleka jen u chemie. Pokusil se o vynález ozometru, přístroje na měření vůní. Zavedl rebarboru na Plzeňsko. Zreformoval systém evidence osobního majetku válečných zajatců v táboře ve Feldbachu. Konal úspěšné pokusy s urychlením růstu ředkvičky elektrickým proudem (bohužel, proud urychlil zejména růst listů, zatímco hlízy zůstaly zakrslé). Zaváděl do českých zemí skauting, Ligu lesní moudrosti, YMCU a Armádu spásy, propagoval teosofii. Napsal popularizující spisy o radioaktivitě, odpadních vodách, zdravotnictví, prostituci a alkoholismu. Věnoval se okultismu, spiritismu a tajným naukám a bojoval proti atomové teorii<sup>6</sup>. Na naléhání duchů nabídl princí Ahmed Fuad Pašovi své služby na nově zřízené univerzitě v Káhiře (ten ovšem nikdy neodpo-



Obr. 1. A.S.B (vlevo) spolu s Alfredem Nikodémem; fotografie z roku 1927 reprodukována z Encyklopedie pro milovníky Švejků, Academia, Praha 1998.

věděl). Přeložil do esperanta „Poučení o životě pohlavním“ a spolu se svým otcem i celou řadu českých národních písní. Vytvořil (neúplnou) mapu prachovských skal. Vynalezl pratelný poklop na potraviny. Na protialkoholním sjezdu předal 904 členů Abstinentské rodiny do péče Abstinentského svazu a byl zvolen do jeho předsednictva. Byl zakladatelem Ligy nekuřáků a funkcionářem Vegetářského spolku. Vydával Ilustrované přednášky, Zájmy všelidské či Snahy všelidské. Byl pacifista, Sokol, volnomyšlenkář, otužilec a Machista (tj. příznivec Arnošta Macha, nikoliv však machista, naopak také feminista). Učil Angličany rozlišovat Čechy a Maďarsko<sup>7</sup>. Propagoval správné dýchání a žvýkání. Na základě pokusů s pomalými reakcemi vytvořil formologii, vědu o tvoření útvarů těla živého. Zavedl pojem hypočáry a hypoplochy a zákon uplatňovací. Propagoval kočovné vyučování pro široké obyvatelstvo (přednášel kupř. pro lakýrníky, vojáky, cikány či kovodělníky). Sám šel příkladem a hrdě se vyrovnával s nezájmem některých posluchačů (kupř. lakýrníků, vojáků, cikánů či kovodělníků). V rámci svého kočovného vzdělávání přednášel slovenským pasákům ovcí esperanto, dělníkům v Podbrezové harmonickou gymnastiku, cikánům na taneční zábavě přednášel o správném dýchání (tzv. fletcherování) a vojákům hrál loutkové divadlo o pohlavní zdrženlivosti. Po světové válce přednášel v průměru každý den víceméně náhodnému publiku na Staroměstském náměstí o mravní obrodě národa. Silou své vůle se naučil na hrazdě provádět sklopku. Napsal román „Ocelové paže“. Propagoval nitrobakterin a vynalezl vodičku proti pocení nohou, která se ovšem neujala. Založil eubiotiku čili dobrožilství, nauku o harmonickém životě. Neúspěšně žádal o konzulát na Sicílii a o vyslání do afrických kolonií. Propagoval patentní hřebec „Pettersson“, který vyvracel mylnou představu, že plešatění je dědictvím otců. Vynalezl „trhák“,



Obr. 2. Leták A.S.B. propagující neoglyfy, písmo světové

knihu s postranními perforacemi, takže bylo možné strany odtrhávat a nalepovat si je na nábytek a jiná vhodná místa. Propagoval půst ( maximálně dvě jídla denně ) a nesolení. Napsal Mravouku přirozenou, Výzkum tajemna a mnoho stovek dalších knih – v Národní knihovně je zaznamenáno 271 děl tohoto autora. Zkonstruoval stan ve tvaru chaloupky, impregnovaný vlastní kompozicí kaseinovou. Je autorem neoglyfů, univerzálního písma světového<sup>8</sup>. Kromě základní učebnice tohoto písma napsal také „Neoglyfy dětem“, „Neoglyfy mládeži“ a vydával časopis Pasigrafie. Vydával také pohlednice z Břevnova. Svým Zpravodajem z Kézbybylu stál u počátků české sci-fi literatury. V číslech 3-7/1926 dokonce otiskl verneovku Tajuplný ostrov, upravenou pro české loutkové divadlo, včetně Kašpárka<sup>9</sup>.

Výše uvedené informace o životě a díle Batkově jsem čerpal především z jeho podivuhodného životopisu „Jak jsem padesát let žil a pracoval“. Autor si zjevně vedl příkladně deník, takže důležitost událostí není filtrována autorovou pamětí. Literární forma paměti je tak možná nechtěně docela moderní. Není divu, že takto všestranná osobnost se stala tím, co bychom dnes nazvali celebritou. Můžeme se s ním setkat v Haškově Švejкови, kdy každý, kdo poslouchal feldkuráta Katze v depresi musel být přesvědčen, že chodí na přednášky dr. Batěka „Vypovězme válku na život a na smrt démonu alkoholu, jenž nám vraždí muže nejlepší“ a že čte jeho „Sto jisker ethických“<sup>10</sup>. Dle Wikipedie je Sommer-Batěk také parodován ve Váchalově Krvavém románu. Zcela zapomenut není ani dnes, svými neoglyfy se kvalifikoval do extraligy českých mašibů (zkratka MAgor, ŠÍlenec, BLbec)<sup>11</sup>.

Mohl takto zaměstnaný muž mít čas na rodinu? Kupodivu ano, měl manželku, tři děti a rodina mu byla po celý život oporou. Svě děti naučil Morseově abecedě, včetně signalizace praporky. Toto pak s dětmi předváděl veřejnosti na ukázkovém skautském táboře na Císařském ostrově. Děti mu také vozili na Staroměstské náměstí káru s mravoučnými publikacemi a pomáhali mu hrát loutkové divadlo v rámci kočovného vyučování. Když mu abonenti neplatili, posílal jim obrázek svých dětí s poznámkou „prosím, zaplaťte tatín-

kovi“. Ze vzpomínek vyplývá, že při jejich výchově používal i neortodoxních metod, jako jsou klecová, resp. síťová lůžka.

Na závěr několik životopisných údajů. Alexandr Sommer-Batěk se narodil 15. června 1874 v Prádle na Nepomucku. Studoval pražské akademické gymnázium, kde mu profesorem byl mimo jiné dr. Jiří Guth, první předseda Českého olympijského výboru a pozdější ceremoniář prezidenta Masaryka. Na Univerzitě Karlově se pak věnoval chemii, za odborného vedení prof. Bohuslava Braunera. Jeho vztah k Braunerovi byl ale ambivalentní: Brauner byl nejvýznamnějším oponentem jeho názvoslovné reformy a bicyklu, který Brauner Batkovi prodal, upadlo brzy po zakoupení šlapátka<sup>1</sup>. V roce 1899 byl Batkovi udělen doktorát filozofie za práci o zpřesněném stanovení atomové hmotnosti ceru. Poté odjíždí jako rakousko-uherský stipendista na stáž k objeviteli vzácných plynů Williamu Ramsayovi.

Po návratu je ale konfrontován s nutností nalézt přiměřený zdroj obživy a stává se prefektem ve Strakově akademii, později profesorem na gymnáziu v Jičíně, profesorem průmyslové školy v Plzni a od roku 1912 působí jako profesor průmyslové školy v Praze. Minimálně čtyřikrát se snažil o započetí kariéry univerzitní, dvakrát se ucházel o venia docendi pro chemii na Univerzitě Karlově, jedenkrát na brněnské technice a po válce se chtěl habilitovat z etiky. Pokaždé neúspěšně, mimo jiné Braunerovým přičiněním. O co méně se mu daří v akademickém světě, o to usilovněji se vrhá do popularizace vědy a osvěty. Umírá 6. dubna 1944 v Praze. Jeho úmrtí zaznamenal denní tisk<sup>12</sup>, ale v Chemických listech nekrolog tohoto chemika nevyšel. Snad tomu tak bylo pro naléhavější úkoly doby těsně před koncem války. Přihlédneme-li ale k blízkému vztahu mezi Batěkem a Chemickými listy po dobu delší čtyřiceti let, je to politováníhodné zanedbání. Napravujeme to alespoň nyní touto vzpomínkou...

Petr Slaviček

## LITERATURA

1. Batěk A. S.: *Jak jsem padesát let žil a pracoval*. B. Kočí, Praha 1925.
2. Batěk A. S.: *Pokusná chemie prostonárodní s výkladem theoretickým*. Hejda a Tuček, Praha 1901.
3. Batěk A. S.: *Listy chemické* 14, 225 (1900).
4. *Chemické listy* 12, 17 (1918) a B. Brauner, *Chemické listy* 12, 100 (1918).
5. Batěk A. S.: *Chem. Listy* 16, 295 (1922).
6. Batěk A. S.: *Chem. Listy*, 333 (1913).
7. Batěk A. S.: *Chem. News* 9, 91 (1905).
8. Batěk A. S.: *Neoglyfy, písmo světové*. Nákladem vlastním, Praha-Liboc 1932.
9. Adamovič I.: *Slovník české literární fantastiky a science fiction*. R3, Praha 1995.
10. Hašek J.: *Osudy dobrého vojáka Švejka za světové války*. Čs. Spisovatel, Praha 1980.
11. Borecký V.: *Zrcadlo obzvláštního (z našich mašibů)*. Hynek, Praha 1999.
12. *Lidové noviny*, 8.4. 1944 (Dr. A. Sommer-Batěk zemřel), *Český deník*, 8.4. 1944 (Dr. Batěk zemřel).

---

**ZAHRADA**


---

**SYNTÉZA V LÉTAJÍCÍCH NANO-  
REAKTORECH: HYDRIDY VZÁCNÝCH  
PLYNŮ**
**PETR SLAVÍČEK<sup>a,b</sup>, MILAN ONČÁK<sup>a,b</sup>,  
VIKTORIYA POTERYA<sup>b</sup> a MICHAL FÁRNÍK<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-techno-  
logická v Praze, Technická 5, Praha 6, <sup>b</sup> Ústav fyzikální  
chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR v.v.i., Dolejškova 5,  
182 23 Praha 8

petr.slavicek@vscht.cz, michal.farnik@jh-inst.cas.cz

Došlo 17.1.08, přijato 22.2.08.

---

Klíčová slova: sloučeniny vzácných plynů, kryogenní ma-  
tice, molekulové paprsky

---

**Obsah**

1. Úvod
2. Syntéza v maticích: hydridy vzácných plynů
3. Syntéza v molekulových paprscích
4. Příklad: Organoxenonová chemie
5. Pár poznámek na závěr

**1. Úvod**

Vzácné plyny začaly doplňovat periodickou tabulku prvků v 90. letech 19. století, k malé počáteční radosti Mendělejevově, který na tyto plyny „neměl místo“<sup>1</sup>. Prvním izolovaným vzácným plynem byl v roce 1894 argon (z řeckého argos – lenivý). Od počátku bylo zřejmé, že „argon jest prvek neslučivý, proto zůstal 100 let skrytý“<sup>2</sup>. V rychlém sledu pak byly izolovány helium, neon, krypton a xenon. Ani tyto prvky reaktivitou nepřekypovaly a kapitola „vzácné plyny“ se tak svou úsporností zařadila k nejoblíbenějším u studujících anorganické chemie. Malou „slučivost“ vzácných plynů vysvětlila na konci 20. let minulého století vzniklá kvantová mechanika: elektrony

jsou umísťovány do slupek kolem atomového jádra, přičemž každá slupka je schopna pojmout jen omezený počet elektronů a plně zaplněné slupky vykazují mimořádnou stabilitu. Vznik sloučenin je hnán snahou atomů po získání plně zaplněné slupky, buďto přijetím nebo odevzdáním elektronu či sdílením elektronového páru. Molekuly vzácných plynů právě tuto zaplněnou elektronovou konfiguraci vykazují a to vysvětluje jejich neochotu k tvorbě chemických vazeb. Za asistence kvantové mechaniky tak vzniklo v chemii dogma zvané oktetové pravidlo.

Ne že by nebyly známy molekulové species obsahující atomy vzácných plynů. Votoček ve třetím vydání své „Anorganické chemie“ uvádí hydráty vzácných plynů. To je příklad van der Waalsovských molekul, nejde tedy o pravou chemickou vazbu. I helium tvoří v poslední době populární kapičky He<sub>N</sub> nebo inkluzní sloučeniny C<sub>60</sub>@He (přičemž povaha vazby v těchto sloučeninách není zjevná). Votoček také podezíravě zmiňuje Manleyho „helidy“ rtuti<sup>3</sup> vznikající ve výbojích za přítomnosti helia\*. Zaplněný valenční oktet lze narušit např. ionizací: stabilitu He<sub>2</sub><sup>+</sup> předpověděl v roce 1933 Linus Pauling<sup>4</sup>, dnes je tento úkol oblíbenou kratochvílí na cvičeních z anorganické chemie při probírání kvalitativní teorie molekulových orbitalů.

Oktetové pravidlo zapovídá existenci neutrálních, chemicky vázaných sloučenin vzácných plynů v základním stavu. Chemikové jej pro vzácné plyny brali vážně, ačkoliv pro prvky pod druhou periodou anorganičtí chemikové znali příklady oktetovému pravidlu se protivící. Příběh postupného nabourávání mýtu o nereaktivnosti vzácných plynů stojí za to pro jeho poučnost aspoň stručně nastínit, detailnější informaci nalezneme čtenář v citované práci<sup>5</sup>. Již v roce 1924 publikoval německý chemik von Antropoff návrh<sup>6</sup>, že vzácné plyny by měly být zařazeny do VIIIb skupiny a tedy že díky osmi valenčním elektronům by mohly tvořit až 8 kovalentních vazeb. Von Antropoff dokonce zkoušel syntetizovat fluorid kryptonu z molekulárního fluoru a kryptonu v elektrickém výboji. Linus Pauling pak o něco později na základě stereochemických argumentů navrhl vzorce řady oxidů a fluoridů xenonu<sup>7</sup>. Vycházel přitom z toho, že elektrony valenční slupky v těžších vzácných plynech jsou více stíněny a vykazují tedy nižší stabilitu nežli v případě lehčích vzácných plynů. Paulingovi kalifornští kolegové se pak neúspěšně pokusili připravit fluoridy xenonu<sup>8,\*\*</sup>. Trvalo tak ještě skoro 30 let než padl mýtus o nereaktivnosti vzác-

---

\* Manley publikoval o helidech pouze stručnou zmínku, později se stopa po jeho „helidech“ ztrácí. V tomto případě šlo dosti možná o tzv. excimery, excitované dimery. Valenční oktet je zde narušen excitací elektronu do vyšší slupky a může tak vzniknout stabilní dimer v excitovaném stavu. Stejně tak se nepotvrdila existence molekuly WHe<sub>2</sub>, která se ukázala být jen heliem rozpuštěným v kovu.

\*\* Linus Pauling pak až ve svých knižních publikacích věnovaných chemické vazbě (The Nature of Chemical Bond a General Chemistry) do 60. let označoval vzácné plyny za zcela nereaktivní. Svou nevíru v reaktivitu vzácných plynů dal mimo jiné najevo umístěním této skupiny nalevo od alkalických kovů, tedy jako nultou skupinu. Totéž místo vyhradil vzácným plynům již zmíněný Mendělejev. Mendělejev se navíc nechal unést a extrapoloval tuto skupinu k všeprostupnému prvku s téměř nulovou molární hmotností – newtoniu – které mělo hrát roli bájněho éteru. Bohužel pro Mendělejeva, éteru učinil v ten samý rok konec Albert Einstein svou relativitou.

ných plynů. Neil Bartlett pracoval v roce 1962 s  $\text{PtF}_6$  a s tímto supersilným oxidačním činidlem byl schopen zoxidovat i molekulární kyslík na  $(\text{O}_2)^+\text{PtF}_6^-$ . Xenonový atom má ionizační potenciál (12,15 eV) prakticky stejný jako kyslíková molekula (12,06 eV) a Bartlett tak analogicky připravil první neutrální (a navíc stabilní) sloučeninu vzácných plynů  $\text{Xe}^+\text{PtF}_6^-$  (cit.<sup>9</sup>). Poznamenejme, že se následně ukázalo, že šlo ve skutečnosti o směs několika sloučenin xenonu. Jen o několik týdnů později (a nezávisle na Bartlettovi) připravil Rudolf Hoppe  $\text{XeF}_2$  v elektrickém výboji se směsí xenonu a fluoru<sup>10</sup>. Od té doby byla připravena celá řada sloučenin xenonu, radonu a také kryptonu<sup>11</sup>, který má ionizační energii o trochu vyšší než xenon (14,0 eV). Helium, neon a argon si svou konzervativní pověst zcela nereaktivních prvků podržely i v této nové vlně let šedesátých. Přinejmenším pro argon ovšem představa chemické sloučeniny nevypadá nijak bláznivě. Ionizační potenciál argonu je 15,8 eV, méně než u fluoru (17,4 eV) a sůl s  $\text{ArF}^+$  by v případě vhodného aniontu mohla být stabilní<sup>12</sup>.

## 2. Syntéza v maticích: hydridy vzácných plynů

Chemie vzácných plynů dostala v minulých deseti letech překvapivý impuls z oblasti poněkud odlehle syntetickému chemikovi, a to z oblasti laserové chemie prováděné v kryogenních maticích<sup>13</sup>. Kryogenní matrice nejsou nic jiného než krystaly vzácných plynů, ve kterých je umístěna studovaná molekula. Výhodou je, že za těchto podmínek můžeme identifikovat reaktivní, tedy nestálé, často obskurní sloučeniny. Za to ovšem platíme cenu v tom, že tyto sloučeniny nejsme schopni „dostat do prachovnic“.

Atomy vzácných plynů v maticích obvykle vytváří toliko rigidní a „studené“ prostředí. V roce 1995 ovšem publikovala finská skupina M. Räsänenova práci, ve které vzácné plyny hrály úlohu reaktantů<sup>14</sup>. Helsinská laboratoř stála u zrodu nového typu sloučenin vzácných plynů, jejichž struktura se dá vyjádřit jako  $\text{HRgY}$ , kde Rg označuje vzácný plyn a Y je elektronegativní atom nebo skupina. Prvními připravenými sloučeninami byly  $\text{HXeCl}$ ,  $\text{HXeBr}$ ,  $\text{HXeI}$  a  $\text{HKrCl}$ <sup>14</sup>. Tyto molekuly vznikly reakcí molekuly halogenvodíku s xenonem a kryptonem. Takováto reakce je energeticky mimořádně nevýhodná, navíc doprovázena velmi vysokou aktivační bariérou, a je proto v základním stavu zakázaná. Je ovšem známa řada způsobů, kterak „ze zakázaných procesů učinit procesy dovolené“<sup>15</sup>. Jedním z nich je převedení molekuly do jejího excitovaného stavu (obr. 1).

Z obr. 1 je patrné, že hydridy vzácných plynů  $\text{HRgY}$  [ $\text{Rg}$ ] mohou být syntetizovány přímou cestou z prekurzoru  $\text{HY}[\text{Rg}]$  (tzv. přímý mechanismus) anebo nejdříve vzniklou radikálové fragmenty  $\text{H}[\text{Rg}]$  a  $\text{Y}[\text{Rg}]$ , které teprve po tepelné aktivaci matrice dají vzniknout hydridu (tzv. mechanismus zpožděný). Vzniklé hydridy ovšem samy velmi intenzivně absorbují v UV oblasti, daleko více než prekurzory. Většina molekul vzniklých přímým mechanismem je

proto vzápětí rozložena. V maticích proto převládá mechanismus zpožděný. Naproti tomu, jak bude ukázáno dále, v našem experimentu v molekulových paprscích můžeme pozorovat právě molekuly  $\text{HXeY}$  vzniklé přímým mechanismem.

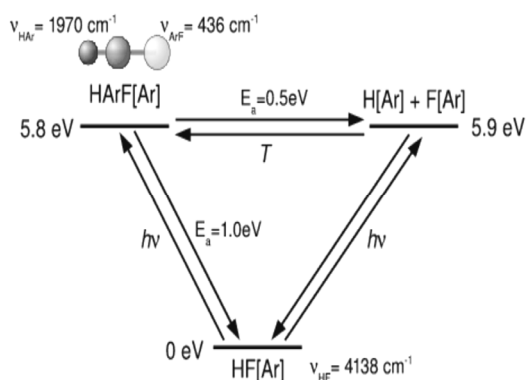
V minulých letech byla v maticích připravena řada sloučenin typu  $\text{HRgY}$ , v době přípravy tohoto článku jich autoři tohoto článku napočítali přes dvacet. Vznik hydridu je přitom možné iniciovat nejen fotochemicky, ale třeba také ozařováním proudem elektronů. Asi nejzajímavějším výsledkem této nové oblasti chemie vzácných plynů je příprava první a doposud jediné neutrální sloučeniny argonu: v roce 2000 byla ve skupině M. Räsänenova disociací fluorovodíku připravena molekula  $\text{HArF}$  (cit.<sup>16</sup>). Šlo nepochybně o milník v historii chemie, neboť helium a neon tak zůstaly jedinými dvěma stabilními prvky, pro které nebyla připravena ani jediná sloučenina. Připomeňme, že „svázání“ argonu do sloučeniny přišlo z nečekaného směru, sloučeniny  $\text{HRgY}$  se výrazně odlišují od dříve připravených sloučenin xenonu a kryptonu, které mají povahu solí.

Další zajímavou skupinou hydridů vzácných plynů jsou sloučeniny, ve kterých Y představuje organický radikál. Konkrétně byly syntetizovány molekuly odvozené od acetyleny, diacetyleny a kyanoacetyleny ( $\text{HXeCCH}$ ,  $\text{HXeCC}$ ,  $\text{HXeCCXeH}$ ,  $\text{HKrCCH}$ ,  $\text{HXeC}_4\text{H}$  a  $\text{HKrC}_4\text{H}$ ,  $\text{HXeC}_3\text{N}$ ,  $\text{HKrC}_3\text{N}$ )<sup>17</sup>. Několik dalších molekul, např. molekula  $\text{HXeC}_6\text{H}_5$  odvozená od benzenu, bylo navrženo, ale nebylo doposud připraveno<sup>13</sup>.

Syntetický chemik obvykle látku připraví, vyčistí a poté charakterizuje. Při syntéze v maticích vzácného plynu je situace komplikovanější: předtím, než molekulu charakterizujeme, vlastně ani nevíme, zdali jsme ji vůbec připravili. Jak tedy můžeme vědět, že v maticích vzácných plynů vznikly skutečně molekuly  $\text{HRgY}$ ? A jak poznáme, že jde skutečně o molekuly vázané chemickou vazbou a nikoliv pouze van der Waalsovské komplexy? Vhodným nástrojem jsou metody vibrační spektroskopie. Molekuly vázané van der Waalsovskými silami vibrují typicky s frekvencemi desítek až stovek  $\text{cm}^{-1}$  a charakterizují je vazebné délky zhruba okolo 4 Å, zatímco částice vázané chemickou vazbou vibrují s frekvencemi v řádu tisíců  $\text{cm}^{-1}$  a vazebné délky mají zhruba poloviční. Van der Waalsovské vibrace jsou navíc ve vibračních spektrech „špatně viditelné“. Většina molekul typu  $\text{HRgY}$  vykazuje intenzivní charakteristickou vibraci okolo 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Tato vibrace je připisována tuhému vibračnímu pohybu vazby H-Rg, také vazba Rg-Y má relativně vysokou frekvenci, stejně jako frekvence deformační vibrace. Na obr. 1 jsou znázorněny tyto vibrační módy pro molekulu  $\text{HArF}$  spolu s experimentálně zjištěnými frekvencemi<sup>18</sup>. Hodnoty vibračních frekvencí ukazují, že jde skutečně o silně vázanou strukturu a nikoliv o van der Waalsovský komplex.

Při charakterizaci málo stabilních sloučenin hraje zásadní roli teoretická chemie: Kvantová chemie totiž dokáže předpovědět vlastnosti molekul bez ohledu na to, zdali „existují“ (tj. zdali je už někdo připravil). Molekula  $\text{HArF}$  je toho dobrým příkladem, její vlastnosti byly před-



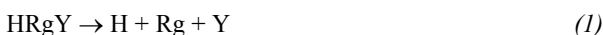


Obr. 1. Schematický náčrt vzniku molekuly HArF v argonové matici; v obrázku jsou schematicky vyznačeny jednotlivé energetické hladiny, experimentálně naměřené vlnočty vibrací vazeb v molekulách a aktivační energie  $E_A$  kanálů disociace molekuly HArF

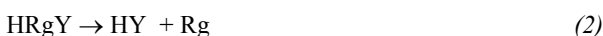
povězeny předtím, nežli tato molekula byla připravena<sup>16</sup>. Spočítat vibrační frekvence pro tříatomovou molekulu HRgY v rámci modelu harmonického oscilátoru je s použitím některého z mnoha kvantově-chemických programů relativně přímočará úloha a dostatečně spolehlivých výsledků lze dnes dosáhnout i pro výrazně větší molekulové systémy. Při přesném porovnávání experimentu s teorií je ovšem někdy třeba jít za úroveň harmonického popisu, kupříkladu s použitím metody vibračního self-konzistentního pole (VSCF). Vypočítané vibrační frekvence jsou pro molekulu HArF ve velmi dobrém souhlasu s naměřenými hodnotami.

Víme tedy již, že sloučeniny HRgY jsou vázané chemickými vazbami a stabilní přinejmenším po dobu trvání experimentu (řádově minuty). Detailnější znalost o povaze této chemické vazby a energetice těchto sloučenin máme opět především díky kvantové chemii. Předně, jakým typem vazby jsou atomy v molekule HRgY vázány? To nám může osvětlit populační analýza, která fyzikální pojem vlnové funkce překládá do jazyka chemiků (např. do pojmů jako atomové náboje). Mullikenova populační analýza ukazuje, že na atomu vzácného plynu je lokalizován poměrně velký kladný náboj, okolo 0,8  $e$ , na fragmentu Y je pak o něco menší záporný náboj. Z pohledu rezonanční teorie je tak nejvýznamnější rezonanční struktura (HRg)<sup>+</sup>Y<sup>-</sup>.

Teorie také ukazuje, že hydridy vzácných plynů jsou „stabilní“, to jest reakce



je mírně endotermická a její bariéra například pro HArF činí 0,5 eV, hydridy xenonu vykazují bariéry o několik desetin eV větší. Vůči rozkladu na halogenvodík a vzácný plyn

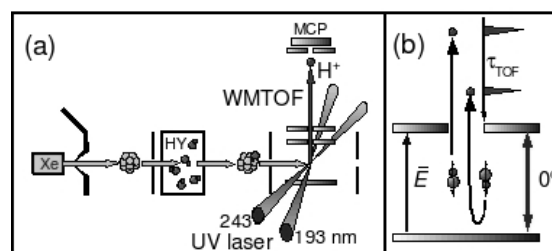


jsou ale tyto molekuly stabilní pouze v kinetickém smyslu. Pro HArF je energie této reakce  $-5,8$  eV, přičemž ale její

bariéra činí 1,0 eV. Tato bariéra je vyšší nežli energie reakce (1). Dá se proto předpokládat, že doba života hydridů vzácných plynů je primárně dána reakcí (1), kdy za vyšších teplot entropický faktor překoná endotermicitu procesu. Se znalostí hyperplochy potenciální energie pro molekulu HRgY, tj. závislosti energie molekuly na její geometrii, můžeme také vypočítat dobu života hydridů vzácných plynů. Tak pro molekulu HArF v základním stavu je tato doba odhadnutá na řádově stovky sekund při teplotě 100 K. Poznamenejme také, že v procesu rozpadu těchto molekul hraje poměrně zásadní roli kvantově-mechanické tunelování.

### 3. Syntéza v molekulových paprscích

V naší laboratoři molekulových klastrů na Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského jsme schopni připravit molekuly hydridů vzácných plynů nikoliv v matici, nýbrž v plynném stavu. To je velmi důležité, neboť to ukazuje, že hydridy vzácných plynů jsou schopny samostatné existence i bez stabilizace maticí vzácných plynů. První takto připravený hydrid, HXeI, byl syntetizován v roce 2001 v laboratoři U. Bucka v experimentu s molekulovými paprsky ve vakuu<sup>18</sup>. A další molekuly vzácných plynů brzy následovaly<sup>19</sup>. Dané experimentální zařízení bylo v roce 2005 převezeno do Prahy. Tento vcelku komplikovaný experimentální systém nebyl primárně postaven pro účely syntézy molekul vzácných plynů, ale ke studiu vlivu prostředí na chemickou a fotochemickou reaktivitu. Naše zařízení je unikátní tím, že jsme schopni studovat chemické reakce v neutrálních molekulových klastrech o definované velikosti. V poslední době jsme studovali klastry HX-Rg<sub>n</sub> (cit.<sup>20–22</sup>), HX·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (cit.<sup>23</sup>) a klastry molekul pyrrolu Py<sub>n</sub> a Py<sub>m</sub>·Ar<sub>n</sub> (cit.<sup>24,25</sup>).



Obr. 2. (a) Schéma experimentálního zařízení. Klastry xenonu vytvářené supersonickou expanzí skrze trysku do vakua procházejí komůrkou naplněnou plynem HY; vznikající molekuly HY·Xe<sub>n</sub> jsou rozštěpeny UV zářením 193 nm v „time-of-flight“ spektrometru WMTOF (Wiley-McLaren time-of-flight) a disociované atomy vodíku jsou po ionizaci UV zářením 243 nm detekovány mnohakanálovým násobičem elektronů MCP (multichannel plate). Část (b) schematicky ukazuje vznik TOF spektra: pro molekuly orientované atomem vodíku směrem do detektoru jsou H-fragmety detekovány přímo; fragmety z molekul orientovaných opačně musí nejprve změnit směr svého pohybu pomocí elektrického extrakčního pole, proto dorazí do detektoru později

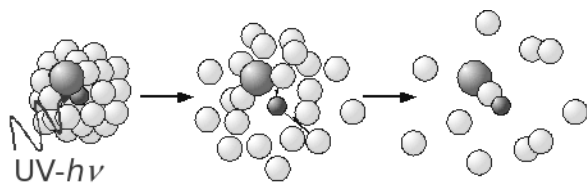
Schéma experimentu je znázorněno na obr. 2. Expanzí plynného xenonu do vakua se vytvoří paprsek shluků atomů (klastřů) vzácných plynů  $Rg_n$ . Střední velikost  $n$  těchto agregátů je typicky 100–1000. Vzniklé klastry vzácných plynů (v našem případě xenonové) necháme procházet komůrkou naplněnou plynem reaktantu HY o velmi nízkém tlaku. Na xenonový klastr se za těchto podmínek “nalepí” v průměru jedna molekula HY.

Xenonový klastr plní vlastně funkci jakési letící nanomatrixe či létajícího nanoreaktoru ve vakuu. Samotnou reakci spustíme ozářením laserovým pulzem v UV oblasti. Po absorpci fotonu se molekula HY rozpadá na H a Y a reakcí těchto fragmentů s xenonem následně vzniká molekula HXeY (obr. 3). Přebytké xenonové atomy odlétají a celý klastr se tak chladí. Na závěr nám tak zůstane osamocená molekula HXeY zchlazená do nejnižšího energetického stavu<sup>26</sup>.

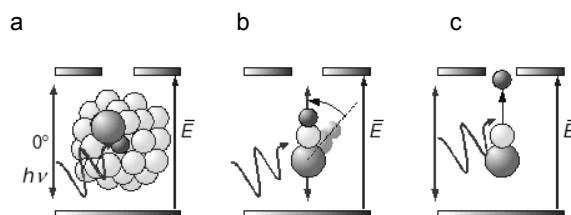
V tuto chvíli je molekula připravena a je třeba najít způsob, jak ji pozorovat. V našem experimentu molekulu HXeY nejprve zorientujeme, a to tak, že míří vodíkem směrem do detektoru. V následujícím kroku zorientovanou molekulu HXeY dalším fotonem rozbijeme, přičemž vznikající atom vodíku doletí do detektoru.

Jak ale molekulu HXeY zorientovat? Provádíme to opět pomocí laserového pulzu: použitý pulz je totiž polarizován v určitém směru a intenzita jeho elektrického pole je značná. Toto elektrické pole je ale oscilující, takže molekulu pouze vyrovnává podél určité osy, ale neurčí směr, kterým molekula směřuje. K orientaci molekuly musíme proto přidat další slabší elektrické pole. Takto lze zorientovat pouze molekulu, která má velmi rozdílnou polarizovatelnost v různých směrech. Trik naší metody spočívá v tom, že z celé řady přítomných molekulových species vyhovuje této podmínce pouze molekula HXeY.

V posledním kroku je vazba H-Xe v orientované molekule HXeY rozdisociována UV laserem a vzniklý vodíkový fragment je ionizován (opět pomocí našeho laseru). Proton  $H^+$  je poté detegován hmotnostním spektrometrem (TOF – time-of-flight). Pečlivou analýzou vzniklých spekter jsme schopni nejen určit, že v systému je přítomna orientovaná molekula HXeY, ale také dostaneme cenné informace o energetice této molekuly a mechanismu její fotodisociace. Tyto údaje můžeme přímo srovnávat s teoretickými výpočty.



Obr. 3. Tvorba HRgY v klastru vzácného plynu ve třech stádiích: disociace molekuly HY pomocí UV záření, postupný rozpad klastru  $Rg$ , tvorba molekuly HRgY



Obr. 4. Orientace molekuly HRgY v experimentu: a) tvorba molekuly na klastru; b) vyrovnání molekuly podél silného střídavého elektrického pole laseru a orientace molekuly atomem vodíku do detektoru ve slabém extrakčním poli spektrometru (stínováním je znázorněn kyvadlový pohyb); c) fotodisociace molekuly a extrakce vodíkového atomu do detektoru

Zdůrazněme, že všechny výše popsané procesy proběhnou v rámci jednoho laserového pulzu (cca 20 ns). Tentýž laserový pulz tedy slouží: (1) k fotolýze molekuly HY na  $Xe_n$  klastru, (2) k orientaci vzniklé molekuly HXeY, (3) k disociaci molekuly HXeY a (4) k ionizaci H-fragmentů (obr. 4).

#### 4. Příklad: Organoxenonová chemie

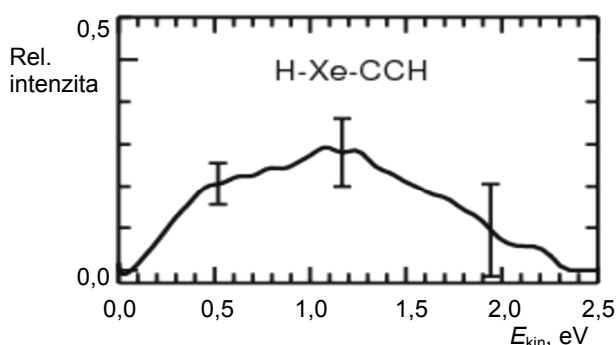
Hydridy xenonu HRgY s organickým radikálem vystupujícím coby Y byly předpovězeny teoreticky Lundellem<sup>27</sup>. První byla takto připravena molekula HXeCCH fotodisociací molekuly acetyleny v xenonových maticích<sup>28</sup>. Zároveň byla tato molekula připravena také bombardováním xenon-acetylenových klastřů proudem elektronů<sup>29</sup>. Mezi produkty výše uvedených procesů byly identifikovány také HXeCCXeCCH a radikál HXeCC. Molekulu HXeCCH se podařilo připravit také v argonových a kryptonových maticích<sup>30</sup>. To ukazuje, že tato molekula může existovat i bez stabilizace do jisté míry výjimečným prostředím xenonových krystalů. V naší laboroři se pak nedávno podařilo tuto sloučeninu připravit také v plynné fázi postupem popsáním v předchozím oddíle<sup>31</sup>.

##### Vznik molekuly HXeCCH

Foton o vlnové délce 193 nm, který je pohlcen molekulou acetyleny na klastru, má dostatečnou energii nejen k disociaci vazby C-H, ale také umožní vznik molekuly HXeCCH, ačkoliv proces její tvorby je endotermický ( $\Delta E = 4,87$  eV). HXeCCH je stabilní species. Vůči disociaci na acetylen a xenon ji chrání bariéra 1,95 eV, rozpad na H, Xe a radikál CCH je doprovázen nárůstem energie o 1,40 eV. Geometrie molekuly HXeCCH je velmi blízká geometrii acetyleny – jde o lineární molekulu, s délkami vazeb Xe-C a Xe-H 2,38 a 1,82 Å. Z vypočtených nábojů vyplývá, že nejvýznamnější rezonanční strukturou bude  $(HXe)^+(CCH)^-$ .

##### Orientace molekuly

Kromě molekuly HXeCCH mohou v reakční soustavě vzniknout i jiné částice, např. H, HCC, HCC...Xe,

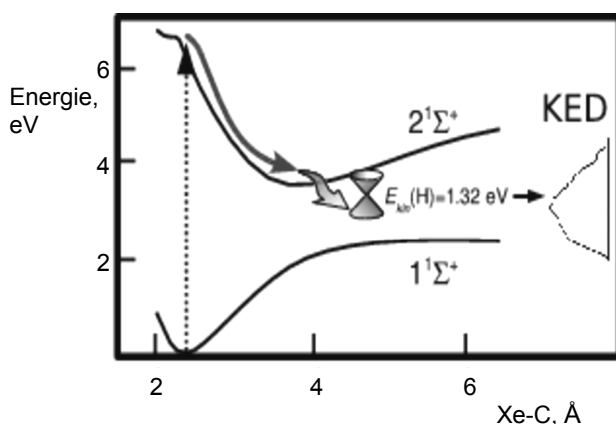


Obr. 5. Spektrum kinetické energie (KDE, kinetic energy distribution) molekuly HXeCCH

HCCH...Xe, HXeH, HXeCCXeH. Aby ale molekula mohla být orientována, musí mít nenulový dipólový moment a dostatečně velký rozdíl hodnot anizotropie podél jednotlivých os. Naše výpočty ukazují, že ze všech přítomných molekul má tyto vlastnosti v dostatečné míře pouze HXeCCH. Po vzniku chemické vazby Xe-C mohou totiž elektrony volně proudit podél molekulové osy, zatímco v rámci van der Waalsovské vazby takový tok umožněn není. To mimo jiné potvrzuje, že se xenon podílí na vzniku skutečné chemické vazby.

#### Fotodisociace a detekce HXeCCH

Molekula HXeCCH velmi ochotně absorbuje fotony v oblasti 193 nm. Po absorpci fotonu se rozpadá a jak jsme popsali v oddíle 3, v našem experimentu měříme rozdělení kinetické energie vzniklých vodíkových atomů (obr. 5).



Obr. 6. Schematické shrnutí výpočtů potenciálové hyperplochy pro molekulu HXeCCH, předpokládaný směr fotodisociace je naznačen šipkami. Po excitaci UV zářením do vyššího elektronového stavu se nejprve prodlužuje vazba Xe-C (osa x) a teprve poté dochází k nezářivému přechodu do nižšího elektronového stavu a disociaci vodíku. Tento reakční mechanismus se odráží v experimentálně naměřeném KED spektru vodíkových atomů (pravá část obrázku)

Nejvíce vodíků se uvolňuje s energií kolem 1,2 eV. Pokud by se ovšem veškerá absorbovaná energie přenesla do kinetické energie vodíku, měli bychom pozorovat především vodíky s energií přes 4 eV. Kvantově-chemické výpočty ukazují, že primárním procesem po absorpci je prodlužování vazby Xe-C, teprve poté dochází k disociaci vodíku (obr. 6). Pro energii takto uvolněnou při fotodisociaci HXeCCH do kinetické energie atomu vodíku získáme hodnotu 1,3 eV, velmi blízkou experimentálně naměřené hodnotě.

Fotodisociační experiment jsme prováděli také s klastru argonu namísto klastrů xenonových. V tomto případě jsme ovšem nezaznamenali přítomnost molekuly HArCCH. Dle našich výpočtů totiž takováto molekula není vůbec stabilní a navíc by nebylo možné HArCCH zorientovat našim laserovým paprskem.

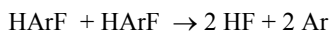
## 5. Pár poznámek na závěr

Zhruba od poloviny 90. let můžeme mluvit o renesanci chemie vzácných plynů. Předně na bázi hydridů byly popsány nové typy vazeb, konkrétně Xe-H, Xe-S, Xe-Br, Xe-I, Kr-H, Kr-C a Kr-Cl. Ještě důležitějším výsledkem byl popis vazeb Ar-F a Ar-H v první neutrální sloučenině argonu, HArF. Hydridy HRgY jsou ovšem pouze jedním z výhonků tohoto obnoveného zájmu, z ostatních určitě stojí za zmínku alespoň stabilní sloučeniny xenonu se zlatem jako kupříkladu  $(\text{AuXe}_4^{2+})(\text{SbF}_{11}^-)_2$  (cit.<sup>32</sup>). Tato syntéza představuje další milník, neboť došlo k chemické vazbě mezi vzácným plynem a ušlechtilých kovem („noble gas – noble metal“); atomy obou prvků byly přítomny po celou historii chemie považovány za archetyp nereaktivity. Tuto sloučeninu je navíc možné připravit v makroskopickém množství. Pěkný přehled stavu horlivě bující chemie vzácných plynů k roku 2007 lze nalézt např. v citované práci<sup>11</sup>.

Zásadní otázkou je, zdali sloučeniny typu HRgY představují schůdnou syntetickou cestu i pro sloučeniny lehčích vzácných plynů. Přes značné úsilí se dosud nepodařilo připravit jinou sloučeninu argonu než již zmíněnou HArF. Objevilo se také několik komplexů argonu, jako např. ArBeO, jehož vazebná energie je pouze 0,3 eV, jde tedy spíše o mimořádně silný van der Waalsovský komplex; podobně lze nahlížet na komplexy typu ArW(CO)<sub>5</sub>. V případě ArAgX či ArCuX (X = F, Cl, Br) již možná jde o „pocitivou“ chemickou vazbu. Nalezení dalších sloučenin argonu stále představuje výzvu představivosti teoretiků i experimentátorů. To platí ještě silněji v souvislosti se sloučeninami neonu či helia, tedy posledních dvou „nepokořených“ stabilních prvků periodické soustavy. Oba prvky mají mimořádně vysoký ionizační potenciál (24,6 eV pro He a 21,6 eV pro Ne) a mimořádně nízkou polarizovatelnost. Zjevnými kandidáty ke svázání helia a neonu jsou hydridy HHeF a HNeF. Výpočty ukazují, že struktura HHeF je kineticky stabilní, tj. disociace na H+He+F je endotermický proces a disociace na HF+He je provázána energetickou bariérou. Tyto bariéry jsou ale

velmi nízké (0,22 eV pro reakci (1) a 0,45 eV pro reakci (2)) a dva ze tří atomů HHeF jsou velmi neposedné díky kvantové delokalizaci, tj. může docházet k vytunelování atomů ven z molekuly<sup>33</sup>. Vypočtená doba života této sloučeniny je proto menší než 1 ps. I to by mohlo stačit k identifikaci této molekuly v experimentu provedeným s femtosekundovým laserovým pulzem. Jinou možností je „uvěznit“ molekulu HHeF v matici o vysokém tlaku, bariéry vůči disociaci se tak výrazně zvýší. Molekula HNeF překvapivě vůbec nepředstavuje, alespoň na základě současných výpočtů, stabilní strukturu<sup>34</sup>. Rovnováha mezi různými silami je ovšem pro tyto sloučeniny natolik křehká, že verdikt nelze považovat za konečný.

Hydridy vzácných plynů trpí z pohledu syntetika jednou základní nevýhodou: jsou pouze metastabilní, nelze je připravit v makroskopickém množství. Důvod není jenom technický, ale u mnoha hydridů i principiální. Při interakci dvou molekul kupř. HArF dojde k rozkladu



za uvolnění energie 11,6 eV (cit.<sup>13</sup>). Na druhou stranu, Lundell a spol. předpověděli<sup>35</sup> stabilitu klastrů (HXeH)<sub>n</sub> a Sheng a spol. předpověděli<sup>36</sup> stabilitu klastrů organoxenonových sloučenin (HXeCCH)<sub>n</sub>, zároveň navrhli strukturu krystalické fáze pro tyto sloučeniny. U těchto sloučenin je tedy naděje na jejich izolaci z nízkoteplotních matic. Krystaly hydridů vzácných plynů by poté mohly představovat zajímavou vysokoenergetickou sloučeninu.

Zatímco příprava krystalických hydridů představuje mimořádně náročný technický úkol, lze již nyní studovat van der Waalsovské interakce těchto hydridů s jinými molekulami. Hydridy vzácných plynů jsou vázány vazbou s výrazně iontovou povahou a dá se proto očekávat relativně silná van der Waalsovská interakce těchto molekul s ostatními částicemi. Experimentálně byly charakterizovány van der Waalsovské komplexy HXeOH...H<sub>2</sub>O, HKrCl...N<sub>2</sub>, HArF...N<sub>2</sub>, HKrF...N<sub>2</sub>, HXeCCH...CO<sub>2</sub> (cit.<sup>37</sup>). Většina těchto komplexů se vyznačuje posunem vibrační frekvence H-Rg vazby k větším hodnotám (modrý posun), ovšem existují i výjimky. Komplexace hydridů vzácných plynů může být zajímavá také pro přípravu sloučeniny HHeF (cit.<sup>38</sup>), výpočty naznačují, že několik atomů xenonu je schopno stabilizovat tuto metastabilní sloučeninu a zabránit tak její disociaci na atomy.

*Spolupráce mezi experimentálním a teoretickým pracovištěm je umožněna díky podpoře v rámci projektu „Nanotechnologie pro společnost“ KAN 400400651. M.F. dále děkuje Grantové agentuře České republiky za podporu v rámci projektu č. 203/06/1290 a P.S. též agentuře za postdoktorandský grant 203/07/P449.*

## LITERATURA

- Gordin M. D.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 2758 (2007).
- Matzner J.: *Počátky lučby nerostné*. Česká grafická unie, Praha 1930.
- Manley J. J.: *Nature* 115, 337 (1925).
- Pauling L.: *J. Chem. Phys.* 1, 56 (1933).
- Laszlo P., Schrobilgen G. J.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 27, 479 (1988).
- von Antropoff A.: *Z. Angew. Chem.* 37, 217 (1924).
- Pauling L.: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 1895 (1933).
- Yost D. M., Kaye A. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 3890 (1933).
- Bartlett N.: *Proc. Chem. Soc.* 1962, 218.
- Hoppe R., Dähne W., Rödder K. M., Mattauch H.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 74, 903 (1962).
- Grochala W.: *Chem. Soc. Rev.* 36, 1632 (2007).
- Frenking G., Koch W., Deakyne C. A., Liebman J. F., Bartlett N.: *J. Am. Chem. Soc.* 111, 31 (1989).
- Gerber R. B.: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 55, 55 (2004).
- Pettersson M., Lundell J., Räsänen M.: *J. Chem. Phys.* 102, 6423 (1995).
- Zahradník R.: *Chem. Listy* 76, 1009 (1982).
- Khriachtchev L., Pettersson M., Runeberg N., Lundell J., Räsänen M.: *Nature* 406, 874 (2000).
- Khriachtchev L., Lignell A., Tanskanen H., Lundell J., Kiljunen H., Räsänen M.: *J. Phys. Chem., A* 110, 11876 (2006).
- Baumfalk R., Nahler N. H., Buck U.: *J. Chem. Phys.* 114, 4755 (2001).
- Buck U., Fárník M.: *Int. Rev. Phys. Chem.* 25, 583 (2006).
- Slaviček P., Jungwirth P., Lewerenz M., Nahler N. H., Fárník M., Buck U.: *J. Phys. Chem., A* 107, 7743 (2003).
- Slaviček P., Jungwirth P., Lewerenz M., Nahler N. H., Fárník M., Buck U.: *J. Chem. Phys.* 120, 4498 (2004).
- Fárník M., Nahler N. H., Buck U., Slaviček P., Jungwirth P.: *Chem. Phys.* 315, 161 (2005).
- Poterya V., Fárník M., Slaviček P., Buck U., Kresin V. V.: *J. Chem. Phys.* 126, 071101 (2006).
- Profant V., Poterya V., Fárník M., Slaviček P., Buck U.: *J. Phys. Chem., A* 111, 12477 (2007).
- Poterya V., Profant V., Fárník M., Slaviček P., Buck U.: *J. Chem. Phys.* 127, 064307 (2007).
- Friedrich B.: *Chem. Listy* 100, 256 (2006).
- Lundell J., Cohen A., Gerber R. B.: *J. Phys. Chem., A* 106, 11950 (2002).
- Khriachtchev L., Tanskanen H., Lundell J., Pettersson M., Kiljunen H., Räsänen M.: *J. Am. Chem. Soc.* 125, 4696 (2003).
- Feldman V. I., Sukhov F. F., Orlov A. Yu., Tyulpina, I. V.: *J. Am. Chem. Soc.* 125, 4698 (2003).
- Tanskanen H., Khriachtchev L., Lundell J., Räsänen M.: *J. Chem. Phys.* 125, 074501 (2006).
- Poterya V., Votava O., Fárník M., Ončák M., Slaviček P., Buck U., Friedrich B.: *J. Chem. Phys.* 128, 104313 (2008).
- Seidel S., Seppelt K.: *Science* 290, 117 (2000).
- Takayanagi T., Wada A.: *Chem. Phys. Lett.* 352, 91 (2002).
- Lundell J., Chaban G. M., Gerber R. B.: *Chem. Phys. Lett.* 331, 308 (2000).

35. Lundell J., Berski S., Latajka Z.: *Chem. Phys. Lett.* 371, 295 (2003).
36. Sheng L., Gerber R. B.: *J. Chem. Phys.* 126, 021108 (2007).
37. Tanskanen H., Johansson S., Lignell A., Khriachtchev L., Räsänen M.: *J. Chem. Phys.* 127, 154313 (2007).
38. Lignell A., Khriachtchev L., Räsänen M., Pettersson M.: *Chem. Phys. Lett.* 390, 256 (2004).

**P. Slaviček<sup>a,b</sup>, M. Ončák<sup>a,b</sup>, V. Poterya<sup>b</sup>, and M. Fárník<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>*Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*, <sup>b</sup>*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Synthesis in Flying Nanoreactors: Noble Gas Hydrides**

Current development in chemistry of noble-gas compounds, in particular hydrides, is briefly reviewed. Research in this field led to the first argon compound HArF and to formation of several new types of bonds (Xe-H, Xe-S, Xe-Br, Xe-I, Kr-H, Kr-C, Kr-Cl). The hydrides were originally synthesized in the noble-gas matrices. Recently, they have been also prepared in the gas phase in our laboratory, which points to their inherent stability. Fundamental aspects of structure and stability of noble-gas hydrides are discussed with special attention to the preparation and properties of HXeCCH as a case-study molecule. The principles of the state-of-the-art molecular beams used to synthesize this molecule are outlined. Quantum chemical calculations are demonstrated to be a valuable tool in interpretation of experimental findings.

## VYUŽITÍ ZNAČENÍ STABILNÍMI ISOTOPY PRO DETEKCI MIKROORGANISMŮ AKTIVNÍCH PŘI DEGRADACI XENOBIOTIK

ONDŘEJ UHLÍK<sup>a,b</sup>, KATEŘINA JEČNÁ<sup>a</sup>,  
MARTINA MACKOVÁ<sup>a</sup>, MARY BETH LEIGH<sup>c</sup>,  
KATEŘINA DEMNEROVÁ<sup>a</sup> a TOMÁŠ MACEK<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav biochemie a mikrobiologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 3, 166 28 Praha 6, <sup>b</sup> Ústav organické chemie a biochemie, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6, <sup>c</sup> Institute of Arctic Biology, University of Alaska Fairbanks, 902 Koyukuk Dr., Fairbanks, AK 99775-7000  
ondrej.uhlik@seznam.cz

Došlo 24.9.07, přijato 3.12.07.

Klíčová slova: bioremediace, životní prostředí, xenobiotika, stabilní isotopy

### Obsah

1. Úvod
2. Metody identifikace mikroorganismů založené na kultivaci
3. Metody identifikace mikroorganismů nezávislé na kultivaci
4. Značení stabilními isotopy
  - 4.1. Značení stabilními isotopy s následnou analýzou nukleových kyselin
  - 4.2. Studium diversity mikrobiálních populací aktivních při degradaci xenobiotik
  - 4.3. Analýza funkčních genů
5. Závěr

### 1. Úvod

Mikroorganismy a jejich aktivity získávají stále větší pozornost v různých oblastech lidské činnosti. Jsou středem zájmu jak z hlediska jejich pozitivního působení, které lze využít v řadě odvětví, tak i z hlediska negativních aktivit způsobujících nemoci, kažení a rozklad potravin, korozi atd. Velmi důležitá je aktivita mikroorganismů v souvislosti s jejich úlohou v životním prostředí, kdy se účastní rozkladu organické hmoty, koloběhu základních prvků, a tím udržování rovnováhy prostředí. Jejich metabolické aktivity jsou rozsáhlé a mohou být i do jisté míry a relativně velmi rychle přizpůsobovány podmínkám daného prostředí. V této souvislosti lze připomenout i schopnost řady mikroorganismů přežívat v prostředí kontaminovaném toxickými látkami (xenobiotiky) a schopnost tyto látky využít<sup>1</sup>. Existuje mnoho mikroorganismů schop-

ných v různé míře degradovat perzistentní organické polutanty. Na remediaci životního prostředí se často podílí i rostliny (tzv. fytofarmacie); velmi významná je jejich vzájemná spolupráce s mikroorganismy v rhizosférické oblasti (tzv. rhizoremediace)<sup>1–4</sup>.

Studium mikrobiální diversity daného prostředí a vlastností mikroorganismů, jejich izolace, charakterizace a správná identifikace byly vždy problémem, v němž se odrážela především nedokonalost technik dostupných a používaných při mikrobiální analýze. S nástupem molekulárně biologických metod se situace zlepšila. Charakterizaci mikrobiálních populací a identifikaci mikroorganismů je možné provádět po přímé izolaci DNA mikroorganismů obsažených ve zkoumaném vzorku. Metabolické aktivity jsou však zjišťovány zvlášť, a to po izolaci a kultivaci daných druhů, kdy lze získat obrázek o vlastnostech daného druhu. V současné době jsou stále ještě používány pro charakterizaci mikroorganismů biochemické testy ověřující schopnost mikroorganismu využít běžně dostupné substráty nebo přítomnost určitého enzymu. Výsledky těchto testů však poskytují informace s nízkou vypovídací hodnotou o skutečném chování organismu v životním prostředí, kde je mikroorganismus vystaven celé řadě vlivů, mimo jiné i přítomnosti xenobiotik, existenci konkurenčních mikroorganismů soutěžících o zdroje živin, energie atd.

Použitím klasických kultivačních metod lze v laboratoři izolovat a identifikovat pouze zlomek mikroorganismů skutečně přítomných v životním prostředí. Bylo zjištěno, že kultivačně může být izolováno pouze 1–10 % populace půdních bakterií<sup>5</sup>. S cílem překonat problémy spojené s kultivací byla vyvinuta řada postupů pro identifikaci a studium mikroorganismů na základě analýzy mastných kyselin, DNA a RNA. Možnost taxonomického zařazení poskytují metody založené na izolaci mikrobiální DNA přímo z přírodního materiálu, následné amplifikaci úseku kódujícího 16S rRNA pomocí polymerasové řetězové reakce (PCR – polymerase chain reaction), sekvenaci tohoto úseku a srovnání primární struktury s údaji dostupnými v databázích. Rozdíly v sekvencích molekul 16S rRNA (v případě eukaryot pak molekul 18S rRNA) jsou považovány za ukazatele mikrobiální diversity, neboť jejich struktura je vysoce konzervovaná a typická pro každý mikrobiální druh<sup>6</sup>. Nedostatkem informace o sekvenci genů kódujících 16S rRNA je nízká vypovídací hodnota o metabolických schopnostech příslušného bakteriálního kmene.

Výhody obou předchozích přístupů spojuje metoda značení stabilními isotopy (SIP – stable isotope probing). Jedná se o metodu, která nevyžaduje kultivaci mikroorganismů a navíc umožňuje detegovat organismy aktivně se účastnící určitého biochemického procesu.

## 2. Metody identifikace mikroorganismů založené na kultivaci

Prvním krokem při identifikaci mikroorganismů kultivačními technikami je jejich izolace z přírodního materiálu. Tím může být vzorek kontaminované půdy, vody, sedimenty, kaly apod. V literatuře se uvádí celá řada postupů, jak izolovat mikroorganismy z přírodních matric<sup>7–9</sup>. Protože ne všechny mikroorganismy, které jsou v matici přítomny, dokáží degradovat polutant, je třeba oddělit pouze ty organismy, které tuto vlastnost mají. Nejjednodušším způsobem takovéto selekce je kultivace izolovaných mikroorganismů na minimálním médiu (obsahujícím pouze základní anorganické ionty) s látkou, jejíž struktura je podobná nebo analogická struktuře polutantu, jako jediným zdrojem uhlíku. Např. při izolaci mikroorganismů ze vzorků kontaminovaných polychlorovanými bifenylly lze použít bifenyl nebo dibenzofuran<sup>10</sup>. Zda je daný mikroorganismus schopen xenobiotikum degradovat, lze potvrdit dále pomocí tzv. testu vytvoření čirých zón (clearing-zone test)<sup>11</sup>. Ten spočívá v převrstvení povrchu agarů 5–10 % (w/v) roztokem dané sloučeniny (bifenyl, chlorobifenyl, pyren, naftalen, anthracen atd.) v acetonu nebo etheru, následněm odpaření rozpouštědla, kdy dojde k vytvoření matného filmu na povrchu agarů, a další inkubaci. Dojde-li okolo kolonie k vytvoření čirých zón, je zřejmé, že mikroorganismus je schopen testovanou sloučeninu využít. Schopnost daného mikroorganismu využít xenobiotikum může být potvrzena i amplifikací genů z degrační dráhy xenobiotika metodou PCR za použití specificky navržených primerů<sup>12</sup> – např. se jedná o geny kódující oxygenasy aromatických sloučenin podílející se na degradaci bifenylu, naftalenu a toluenu nebo geny kódující monooxygenasy, které jsou součástí degračních drah toluenu, xylynu a fenolu. Alternativní možností potvrzení degračních schopností je kultivace daného mikroorganismu v tekutém médiu spolu s daným xenobiotikem a analytické měření úbytku výchozí látky.

Pokud se chceme soustředit na studium jednotlivých kmenů s degračními schopnostmi, jsou vhodnou volbou tzv. nabohacovací kultivace<sup>11</sup>. Tyto metody jsou založené na přidání studovaného vzorku mikrobiální suspenze do tekutého minimálního média obohaceného o sloučeninu, jejíž degradaci studujeme, a následně kultivaci až do vzniku zákalu tvořeného rostoucí biomasou buněk. Ten indikuje selektivní pomnožení mikroflóry s degračními schopnostmi. Nevýhodou metod založených na selektivním nabohacení určitého typu mikroflóry je fakt, že nereflktují kvantitativní zastoupení jednotlivých kmenů ve vzorku.

Nevýhodou metod založených na kultivaci je především fakt, že v laboratorních podmínkách je možné z přírodních vzorků izolovat a kultivovat jen velmi malé procento mikroorganismů. Kromě toho, podaří-li se kultivace daného mikroorganismu a prokáží-li se jeho degrační schopnosti, stále není jisté, zda a za jakých podmínek uplatňuje tyto schopnosti v přirozeném prostředí.

## 3. Metody identifikace mikroorganismů nezávislé na kultivaci

Tyto metody zahrnují studium DNA nebo RNA, ale i mastných kyselin nebo specifických proteinů. Nejčastěji používané jsou techniky založené na studiu mikrobiální DNA izolované přímo z přírodního materiálu<sup>13</sup>. Z přírodních matric je možné DNA izolovat po oddělení buněk od zbytku matrice a následně provést buněčnou lyzi pro uvolnění DNA nebo s využitím komerčně dostupných souprav přímo lyzovat celý vzorek. Tato metoda je časově méně náročná a při extrakci se získá DNA až z 99 % buněk. Po izolaci a purifikaci následuje amplifikace vysoce konzervativních úseků, tedy především úseků DNA kódujících 16S rRNA (resp. 18S rRNA), a jejich elektroforetické rozdělení na základě stejné délky, ale různého zastoupení jednotlivých purinových a pyrimidinových bází v tomto úseku použitím denaturační nebo teplotní gradientové gelové elektroforézy (DGGE – denaturing gradient gel electrophoresis, TGGE – temperature gradient gel electrophoresis)<sup>14</sup>. Po eluci úseků DNA z gelu lze provést jejich sekvenciaci. Alternativně lze studovat různorodost délek restričních fragmentů (RFLP – restriction fragment length polymorphism). V tomto případě je po amplifikaci úseků DNA kódujících 16S rRNA (resp. 18S rRNA) působením restričních endonukleas DNA štěpena v místech se specifickou cílovou sekvencí pro danou endonukleasu. Určitá variabilita nukleotidové sekvence genů kódujících 16S rRNA u jednotlivých bakteriálních druhů předurčuje různorodost (v délce, sekvenci) úseků DNA po štěpení restričními endonukleasami. Jednotlivé fragmenty vzniklé specifickým štěpením jsou tedy u jednotlivých druhů různě dlouhé a jsou zdrojem polymorfismu délek restričních fragmentů.

Izolace RNA je náročnější vzhledem k podstatně nižší stabilitě RNA oproti DNA. Při její extrakci je nutné zvolit takové podmínky, aby byla zcela inhibována aktivita ribonukleas. V současné době se rovněž objevily na trhu soupravy umožňující extrakci RNA.

Velkou nevýhodou použití metod založených na izolaci nukleových kyselin, především DNA, z půdy je, že neposkytují téměř žádnou souvislost mezi identitou daného mikroorganismu a jeho metabolickými schopnostmi a funkcí v životním prostředí.

## 4. Značení stabilními isotopy

Na rozdíl od výše zmíněných metod je velkou předností techniky založené na značení stabilními isotopy možnost detegovat ty mikroorganismy, které se v životním prostředí přímo účastní daného biochemického procesu<sup>15</sup>. Jedná se o metodu umožňující zaměřit se pouze na aktivní část mikrobiální populace v daném prostředí, která je schopná asimilovat příslušný značený substrát. Následně studium a analýza tzv. biomarkerů – DNA, RNA<sup>16</sup> nebo mastných kyselin, které tvoří součást fosfolipidů<sup>17</sup> (PLFA



– phospholipid-derived fatty acids) – mikroorganismů, které využívaly značený substrát, poskytne výsledky vedoucí k identifikaci příslušných organismů a genů za daný proces zodpovědných. Nejčastěji se pro tyto účely používají substráty značené stabilním isotopem uhlíku  $^{13}\text{C}$  (cit.<sup>18</sup>), méně často pak isotopem dusíku  $^{15}\text{N}$  (cit.<sup>19</sup>). „Těžké“ isotopy mohou být následně detegovány v biomarkerech těchto organismů. Jako první bylo použito značení stabilními isotopy s následnou analýzou mastných kyselin, které tvoří součást fosfolipidů<sup>20</sup>, a teprve později byly jako biomarkery použity nukleové kyseliny. Značení stabilními isotopy s následnou analýzou DNA na rozdíl od RNA nebo mastných kyselin tvořících součást fosfolipidů vyžaduje pro zabudování „těžkého“ isotopu do DNA replikaci. To samozřejmě předpokládá dělení buněk v přítomnosti značeného substrátu. Značení stabilními isotopy s následnou analýzou DNA je považováno za univerzální, neboť umožňuje prokázání souvislosti mezi určitou metabolickou aktivitou v životním prostředí a identifikací organismů za tuto aktivitu zodpovědných<sup>21</sup>. Rychlost syntézy RNA je podstatně vyšší než rychlost syntézy DNA a je odrazem buněčné aktivity, která je nezávislá na replikaci, což je výhodou při analýze RNA značené stabilními isotopy<sup>22</sup>.

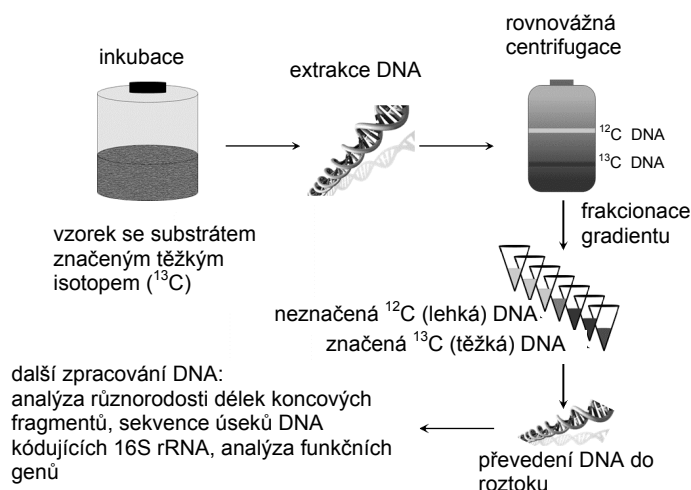
V současné době bylo popsáno již několik příkladů využití značení stabilními isotopy v environmentální mikrobiologii. Např. Singleton<sup>23</sup> využil tuto metodu při sledování bakterií degradujících salicylát, naftalen a fenanthren v bioreaktoru obsahujícím kontaminovanou půdu. Leigh<sup>24</sup> ve své studii uvádí, že použitím značení stabilními isotopy s následnou analýzou DNA bylo v reálné půdě kontaminované polychlorovanými bifenoly odhaleno 75 různých rodů schopných získávat uhlík z bifenylu značeného isotopem uhlíku  $^{13}\text{C}$ , přičemž kultivační metody odhalily pouze jeden z těchto organismů. Naproti tomu Madsen<sup>25</sup> uvádí, že značení stabilními isotopy může mít i svá úskalí a ne-

musí vést k předpokládaným výsledkům v případě, že nebudou vhodně zvoleny podmínky provedení.

#### 4.1. Značení stabilními isotopy s následnou analýzou nukleových kyselin

Prvním krokem při experimentu založeném na značení stabilními isotopy (obr. 1) je inkubace matrice obsahující mikroorganismy se substrátem, u kterého je nahrazeno více než 99,5 % atomů daného prvku, nejčastěji uhlíku  $^{12}\text{C}$ , jeho stabilním isotopem. V případě uhlíku se jedná o isotope  $^{13}\text{C}$ . Tento „těžký“ isotope se pak stává součástí nukleových kyselin mikroorganismů, které využívají značený substrát. Takovýmto substrátem může být glukosa<sup>26</sup>, ethanol<sup>27</sup>, methan<sup>28,29</sup>, polutanty (bifenyl<sup>24</sup>, naftalen<sup>30</sup> apod.) nebo jiná látka, kterou jsou mikroorganismy schopny využívat jako zdroj uhlíku. Vedle čistých substrátů existují i substráty směsné, např. kořenové exudáty rostlin vylučované potě, co rostlina asimilovala značený oxid uhličitý  $^{13}\text{CO}_2$ . Vedle substrátů založených na isotopu uhlíku  $^{13}\text{C}$  lze použít i substráty založené na stabilním isotopu dusíku  $^{15}\text{N}$ , např. nitrát nebo TNT. Uhlíku je ale v nukleových kyselinách mnohem více než dusíku, a proto je použití isotopu  $^{13}\text{C}$  vhodnější. Jako matrice může být použit vzorek půdy, kal, sediment apod. Značení stabilními isotopy lze provádět buď v reálných podmínkách – tzv. *in situ* SIP (cit.<sup>31</sup>) – nebo v laboratorních podmínkách, kdy se vzorek inkubuje se značeným substrátem ve sterilních nádobách opatřených septem, které zamezuje výměně plynů s okolím a zajišťuje stabilní atmosféru.

Během inkubace je vhodné sledovat, zda dochází k utilizaci značeného substrátu monitorováním úbytku substrátu nebo přírůstku metabolitu např. plynovou chromatografií nebo vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií. Příslušnou metodu je nutné volit dle povahy substrátu



Obr. 1. Základní schéma experimentu, při kterém je využíváno značení stabilními isotopy

nebo metabolického produktu. Při použití  $^{13}\text{C}$ -značených substrátů lze jako univerzální metodu využívat hmotnostní spektrometrii isotopových poměrů a pomocí ní měřit uvolňování „těžkého“ oxidu uhličitého. Např. bakterie využívající bifenyl jako zdroj uhlíku mineralizují 60–80 % bifenylu v  $\text{CO}_2$  (cit.<sup>32</sup>).

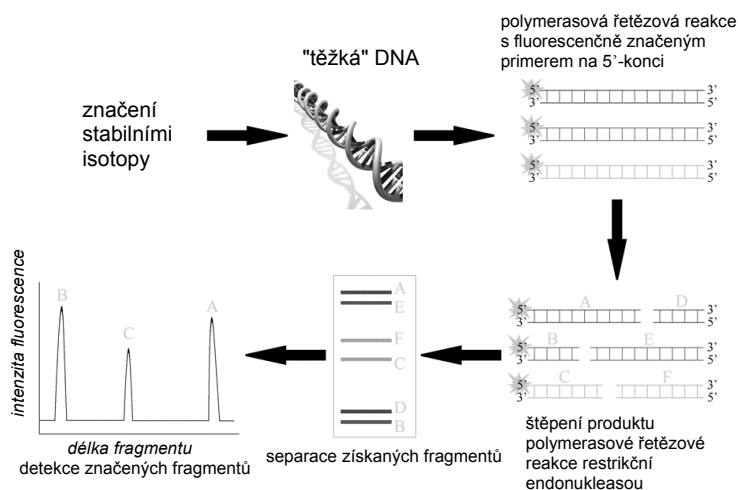
Dalším krokem následujícím po inkubaci je extrakce nukleových kyselin. V literatuře je popsáno několik postupů pro současnou extrakci DNA a RNA<sup>33,34</sup> nebo pro extrakci samotné RNA a DNA<sup>35</sup> nebo lze rovněž využít komerčně dostupné soupravy pro izolaci celkové DNA. Při extrakci nukleových kyselin dojde k uvolnění jak značených nukleových kyselin (syntetizovaných mikroorganismy, které využívaly značený substrát), tak neznačených nukleových kyselin (syntetizovaných mikroorganismy, které značený substrát nevyužívaly). Z tohoto důvodu je nutné od sebe tyto nukleové kyseliny oddělit. Pro jejich separaci se používá rovnovážná centrifugace v hustotním gradientu cesné soli – buď v gradientu chloridu cesného, který lze použít pouze pro separaci DNA, nebo v gradientu trifluoracetátu cesného, který je sice dražší než chlorid, ale lze ho použít jak pro separaci DNA, tak RNA. Jeho výhodou je i to, že na rozdíl od chloridu cesného denaturuje proteiny, a tak inhibuje aktivitu nukleas. Pohyblivost DNA v gradientu cesné soli závisí na procentuálním zastoupení jednotlivých nukleotidů a na množství inkorporovaného těžkého isotopu – při gradientové centrifugaci bude DNA s vyšším procentuálním zastoupením G-C párů migrovat do míst s vyšší hustotou cesné soli než DNA s nižším zastoupením G-C párů a  $^{13}\text{C}$ -značená DNA bude migrovat do míst s vyšší hustotou než DNA neznačená. Gradient se po rozdělení „těžké“ (se značeným  $^{13}\text{C}$ ) a „lehké“ DNA nechá frakcionovat po určitých objemech. Nukleové kyseliny jsou v těchto frakcích sráženy přidávkem ethanolu nebo isopropanolu. Protože množství nukleové kyseliny je v každé frakci poměrně malé, není peleta po srážení vidět, což poněkud

komplikuje experimentální práci. Peletu je možné vizualizovat přidáním glykogenu, který slouží jako matrice pro precipitaci nukleových kyselin.

Protože zastoupení purinových a pyrimidinových bází se v jednotlivých molekulách nukleových kyselin liší, bude „těžká“ DNA (příp. RNA) přítomna v několika frakcích získaných po frakcionaci gradientu. Lokalizovat ji lze kvantitativní polymerasovou řetězovou reakcí cílenou na určité sekvence DNA (nebo v případě RNA kvantitativní polymerasovou řetězovou reakcí s použitím reversní transkriptasy), UV-spektrofotometrií nebo amplifikací určitých sekvencí DNA polymerasovou řetězovou reakcí s následnou elektroforézou v agarosovém gelu. Z hlediska citlivosti je nejhodnější metodou kvantitativní polymerasová řetězová reakce. Citlivost dalších zmíněných metod je mnohem nižší. Frakce obsahující „těžkou“ DNA jsou poté spojeny a dále analyzovány. Účelem následné analýzy je identifikace genů kódujících 16S rRNA a funkčních genů (geny pro degradaci určitých xenobiotik) a bližší identifikace a charakterizace struktury aktivní mikrobiální populace. Pro tyto účely lze použít jednu z dále zmíněných metod.

#### 4.2. Studium diversity mikrobiálních populací aktivních při degradaci xenobiotik

Jednou z metod pro studium diversity mikrobiální populace, která umožňuje i přímo identifikovat přítomné druhy, je analýza různorodosti délek koncových restričních fragmentů<sup>36</sup> (T-RFLP – terminal-restriction fragment length polymorphism) (obr. 2). Je odvozená od analýzy různorodosti délek restričních fragmentů, jejíž princip již byl v textu popsán. Analýza různorodosti délek koncových restričních fragmentů se liší použitím fluorescenčně značených primerů při amplifikaci cílové sekvence DNA



Obr. 2. Schéma analýzy různorodosti délek koncových restričních fragmentů<sup>36</sup> DNA značené „těžkým“ isotopem

a v závěru i detekci pouze fluoreskujících terminálních fragmentů.

V případě použití analýzy různorodosti délek koncových restričních fragmentů v souvislosti se značením stabilními isotopy je výchozím materiálem soubor frakcí po gradientové centrifugaci, které obsahují „těžkou“ DNA. Za použití fluorescenčně značeného primeru na 5'-konci (používá se 6-karboxyfluorescein, hexachlorfluorescein nebo tetrachlorfluorescein) je amplifikována určitá cílová sekvence, většinou opět úsek kódující 16S rRNA, která je po namnožení a purifikaci (za použití komerčně dostupných souprav pro purifikaci produktů polymerasové řetězové reakce) štěpena určitou restriční endonukleasou. Fragmenty vzniklé restričním štěpením (typické pro daný mikrobiální druh) jsou poté elektroforeticky separovány. Ve výsledném elektroforeogramu je na ose *x* vynesena délka fragmentů a na ose *y* intenzita fluorescence. Detegovány jsou tedy pouze koncové (terminální), fluorescenčně značené fragmenty, které mají odlišné délky. Délky těchto fragmentů se porovnávají s údaji v databázi (např. T-RFLP Phylogenetic Assignment Tool dostupný na <http://trflp.limnology.wisc.edu/index.jsp> nebo APLAUS+ dostupný na <http://mica.ibest.uidaho.edu>). V obou případech pro správný výsledek analýzy je nutné uvést sekvenci fluorescenčně značeného primeru a použitou restriční endonukleasu. Program APLAUS+ navíc vyžaduje i použití fluorescenčně značeného druhého primeru v paralelním pokusu – je totiž mnoho bakterií, které mají jeden terminální úsek stejně dlouhý a provedení další PCR reakce s fluorescenčně značeným druhým primerem snižuje pravděpodobnost, že po srovnání s databází nebude identifikace mikroorganismu spolehlivá. Tomu se lze vyhnout i použitím více restričních endonukleas v několika paralelních pokusech.

Spolehlivým způsobem identifikace původu příslušné „těžké“ DNA je amplifikace úseků DNA kódujících 16S rRNA, následné klonování těchto úseků DNA ve vhodném vektoru a vytvoření genové knihovny. Tato knihovna představuje soubor sekvencí genů kódujících 16S rRNA získaných z jedinců přítomných v daném konsorciu. Po sekvenciaci genů lze bakterie daného konsorcia identifikovat.

Alternativně lze analyzovat „těžkou“ DNA denaturační nebo teplotní gradientovou gelovou elektroforézou zmíněných výše.

#### 4.3. Analýza funkčních genů

Zajímáme-li se o přítomnost vybraných genů v populaci mikroorganismů aktivně se podílejících na degradaci xenobiotika v životním prostředí, je možné využít speciálně navržených genových čipů (oligonucleotide-based functional gene arrays)<sup>37,38</sup>. Jedná se o soubor značených imobilizovaných oligomerů DNA nebo RNA (průb, značek), které jsou navrženy tak, aby za určitých podmínek specificky hybridizovaly s příslušnými cílovými sekvencemi – částmi genů kódujících enzymy degradačních (nebo jiných metabolických) drah. K vlastní hybridizaci dochází při více než 86–90% homologii značené sekvence

a cílové sekvence. Analýzou funkčních genů lze detegovat funkční geny kultivovatelných i nekultivovatelných organismů přirozeně se vyskytujících v přírodní matrici. Některé z přítomných značek jsou skupinově specifické, jiné zcela unikátní, specifické pouze pro jeden organismus.

#### 5. Závěr

Studium mikrobiálních populací, objasnění podstaty mikrobiální diversity a charakterizace jednotlivých druhů vyskytujících se v určitém prostředí má velký význam pro pochopení vztahu mezi strukturou mikrobiálních komunit, jejich funkcí a jejich biochemickými a fyziologickými projevy v daném prostředí. V nedávné minulosti použití molekulárně biologických technik sice umožnilo mikrobiologům studovat diversitu přírodních komunit, avšak dosud bylo poměrně těžké popsat vztahy mezi identitou a funkcí jednotlivých mikroorganismů v rámci těchto komunit. První metodou, která popis těchto vztahů umožňuje, je značení stabilními isotopy. Touto technikou lze identifikovat mikroorganismy zodpovědné za katalýzu biogeochemických reakcí v půdě, vodě i sedimentech. Z počátku byla metoda značení stabilními isotopy používána ve studiích zabývajících se koloběhem jednoduchých sloučenin jako např. CO<sub>2</sub> (cit.<sup>39</sup>), methan<sup>40</sup>, glukosa<sup>41</sup>, methanol<sup>42</sup> atd., v dnešní době se stává účinným prostředkem, který umožňuje daleko detailnější analýzu a charakterizaci mikrobiálních populací.

*Tato studie byla podpořena granty GA ČR 203/05/0563 a MŠMT – NSF IP05ME745, MŠMT NPVII 2B06156 a výzkumnými záměry MŠM6046137305 a Z40550506.*

#### LITERATURA

- Macková M., Dowling D., Macek T. (ed.): *Phytoremediation and Rhizoremediation. Theoretical Background*. Springer, Dordrecht 2006.
- Uhlík O., Šanda M., Frančová K., Macková M., Macek T.: Chem. listy 101, 461 (2007).
- Chrastilová Z., Nováková M., Macková M., Macek T., Szekeres M.: Chem. listy 101, 440 (2007).
- Najmanová J., Macková M., Macek T., Kochánková L.: Chem. listy 101, 449 (2007).
- Torsvik V., Daae F. L., Sandaa R. A., Ovreas L.: J. Biotechnol. 64, 53 (1998).
- Baker G. C., Smith J. J., Cowan D. A.: J. Microbiol. Methods 55, 541 (2003).
- Clark R. R., Chian E. S. K., Griffin R. A.: Appl. Environ. Microbiol. 37, 680 (1979).
- Hurst C. J., Crawford R. L. (ed.): *Manual of Environmental Microbiology*. AMS Press, Washington 2002.
- Khomutova T. E., Demkina T. S., Demkin V. A.: Microbiology 73, 196 (2004).
- Demnerová K., Macková M., Spěváková V., Beranová K., Kochánková L., Lovecká P., Ryšlavá E., Macek

- T.: *Int. Microbiol.* 8, 205 (2005).
11. Leigh M. B., v knize: *Phytoremediation and Rhizoremediation. Theoretical Background* (Mackova M., Dowling D. N., Macek T., ed.), Springer, Dordrecht 2006.
  12. Baldwin B. R., Nakatsu C. H., Nies L.: *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 3350 (2003).
  13. Ranjard L., Poly F., Nazaret S.: *Res. Microbiol.* 151, 167 (2000).
  14. Muyzer G.: *Curr. Opin. Microbiol.* 2, 317 (1999).
  15. Radajewski S., Ineson P., Parekh N. R., Murrell J. C.: *Nature* 403, 646 (2000).
  16. Lueders T., Manefield M., Friedrich M. W.: *Environ. Microbiol.* 6, 73 (2004).
  17. Boschker H. T., deGraaf W., Koster M., Meyer-Reil L., Cappenberg T. E.: *FEMS Microbiol. Ecol.* 35, 97 (2001).
  18. Radajewski S., McDonald I. R., Murrell J. C.: *Curr. Opin. Biotechnol.* 14, 296 (2003).
  19. Cadisch G., Espana M., Causey R., Ritcher M., Shaw E., Morgan J. A. W., Rahn C., Bending G. D.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 19, 1424 (2005).
  20. Boschker J. T., Nold S. C., Wellsbury P., Bos D., de Graaf W., Pel R., Parkes R. J., Cappenberg T. E.: *Nature* 392, 801 (1998).
  21. Neufeld J. D., Dumont M. G., Vohra J., Murrell J. C.: *Microb. Ecol.* 53, 435 (2007).
  22. Manefield M., Whiteley A. S., Griffiths R. I., Bailey M. J.: *Appl. Environ. Microbiol.* 68, 5367 (2002).
  23. Singleton D. R., Powell S. N., Sangaiah R., Gold A., Ball L. M., Aitken M. D.: *Appl. Environ. Microbiol.* 71, 1202 (2005).
  24. Leigh M. B., Pellizari V., Uhlík O., Sutka R., Ostrom N. E., Zhou J., Tiedje J. M.: *ISME J.* 1, 134 (2007).
  25. Madsen E. L.: *Curr. Opin. Biotechnol.* 17, 92 (2006).
  26. Webster G., Watt L. C., Rinna J., Fry J. C., Evershed R. P., Parkes R. J., Weightman A. J.: *Environ. Microbiol.* 8, 1575 (2006).
  27. Leigh M. B., Cardenas E., Wu W.-M., Uhlík O., Carley J., Carroll S., Gentry T., Marsh T. L., Zhou J., Jardine P., Criddle C. S., Tiedje J. M.: Nepublikované výsledky.
  28. Hutchens E., Radajewski S., Dumont M. G., McDonald I. R., Murrell J. C.: *Environ. Microbiol.* 6, 111 (2004).
  29. Cébron A., Bodrossy L., Stralis-Pavese N., Singer A. C., Thompson I. P., Prosser J. I., Murrell J. C.: *Appl. Environ. Microbiol.* 73, 798 (2007).
  30. Jeon C. O., Park W., Padmanabhan P., DeRito C., Snape J. R., Madsen E. L.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 11, 13591 (2003).
  31. Padmanabhan P., Padmanabhan S., DeRito C., Gray A., Gannon D., Snape J. R., Tsai C. S., Park W., Jeon C., Madsen E. L.: *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 1614 (2003).
  32. Bailey R. E., Gonsoir S. J., Rhinehart W. L.: *Environ. Sci. Technol.* 17, 617 (1983).
  33. Griffiths R. I., Whiteley A. S., O'Donnell A. G., Bailey M. J.: *Appl. Environ. Microbiol.* 66, 5488 (2000).
  34. Hurt R. A., Qiu X., Wu L., Roh Y., Palumbo A. V., Tiedje J. M., Zhou J.: *Appl. Environ. Microbiol.* 67, 4495 (2001).
  35. Zhou J., Bruns M. A., Tiedje J. M.: *Appl. Environ. Microbiol.* 62, 316 (1996).
  36. Grüntzig V., Stres B., Ayala del Río H. L., Tiedje J. M.: *Improved Protocol for T-RFLP by Capillary Electrophoresis*. [http://rdp8.cme.msu.edu/html/t-rflp\\_jul02.html](http://rdp8.cme.msu.edu/html/t-rflp_jul02.html), staženo 5. března 2007.
  37. Rhee S. K., Liu X., Wu L., Chong S. C., Wan X., Zhou J.: *Appl. Environ. Microbiol.* 70, 4303 (2004).
  38. Zhou J.: *Curr. Opin. Biotechnol.* 6, 288 (2003).
  39. Whitby C. B., Hall G., Pickup R., Saunders J. R., Ineson P., Parekh N. R., McCarthy A.: *Lett. Appl. Microbiol.* 32, 398 (2001).
  40. Morris S. A., Radajewski S., Willison T. W., Murrell J. C.: *Appl. Environ. Microbiol.* 68, 1446 (2002).
  41. Padmanabhan P., Padmanabhan S., DeRito C., Gray A., Gannon D., Snape J. R.: *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 1614 (2003).
  42. Radajewski S., Webster G., Reay D. S., Morris S. A.: *Microbiology* 148, 2331 (2002).

**O. Uhlík<sup>a,b</sup>, K. Ječná<sup>a</sup>, M. Macková<sup>a</sup>, M. B. Leigh<sup>c</sup>, K. Demnerová<sup>a</sup>, and T. Macek<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>*Institute of Chemical Technology, Prague, Department of Biochemistry and Microbiology, Prague*, <sup>b</sup>*Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*, <sup>c</sup>*Institute of Arctic Biology, University of Alaska, Fairbanks, U.S.A.*): **Stable Isotope Probing as a Tool for the Detection of Active Microorganisms in Xenobiotics Degradation**

One of the challenges the microbial ecologists are facing is the identification of microorganisms that are responsible for particular biochemical processes in the environment. Although small-subunit rRNA gene sequencing is a robust technique whereby the phylogenetic diversity of microbial communities can be described, it provides few direct links between the identity of microorganisms and their metabolic capabilities and function in the environment. In contrast, when a microorganism is cultivable, it can be identified, after isolation, and characterized at the physiological, biochemical and genetic level. However, only a small fraction of microorganisms present in the environment have been successfully cultivated. Stable isotope probing (SIP) techniques are based on analyzing biomarkers (nucleic acids or phospholipid-derived fatty acids) after microbial consumption of <sup>13</sup>C- or <sup>15</sup>N-labelled substrate added to an environmental sample. The use of SIP allows the direct detection of microorganisms that are truly active in the degradation and assimilation of a particular substrate within a complex microbial community. The main advantages of this method are its cultivation independence and the fact that it links the identity of microorganisms with their function in the environment.

## VÝSKYT A VÝZNAM ENANTIOMERŮ V POTRAVINÁCH

SIMONA SRKALOVÁ, KVĚTA KALÍKOVÁ  
a EVA TESAŘOVÁ

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikální a makromolekulární chemie, Hlavova 8, 128 43 Praha 2  
tesarove@natur.cuni.cz

Došlo 17.5.07, přijato 13.11.07.

Klíčová slova: enantiomery, potraviny, hodnocení kvality

### Obsah

1. Úvod
2. Enantiomery jako složky potravin – vývoj poznání
3. Význam enantiomerů v potravinách
  - 3.1. Aminokyseliny
  - 3.2. Hydroxykyseliny
  - 3.3. Karboxylové kyseliny s rozvětveným řetězcem
  - 3.4. Laktony
  - 3.5. Ketony, alkoholy a ethery
  - 3.6. Terpenoidy
  - 3.7. Flavonoidy
  - 3.8. Sloučeniny obsahující síru
  - 3.9. Vitaminy
4. Závěr

### 1. Úvod

Významná část přírodních látek je chirálních, vyskytují se ve formě enantiomerů, případně diastereomerů<sup>1</sup>. Lze říci, že chiralita je základní vlastností živé hmoty. Proto je oprávněná pozornost věnována sledování stereoselektivního chování/působení sloučenin a z toho vyplývajících důsledků při aplikaci léčiv, agrochemikálií i při kontrole složek potravin. Především odlišnému chování enantiomerů léčiv je věnována pozornost již delší dobu. V posledních letech se zájem rozšiřuje i do oblasti agrochemikálií s ohledem na rozdílné účinky enantiomerů i enantioselektivní metabolismus<sup>2</sup>. Záměna chirálních složek potravin nemá tak závažné důsledky jako třeba použití nevhodného enantiomeru léčiva<sup>1</sup>, nicméně stanovení enantiomerního zastoupení může dobře posloužit v řadě aplika-

cí. Cílem tohoto přehledu je poskytnout základní informace o nejdůležitějších chirálních složkách potravin a jejich významu při hodnocení kvality potravin. Problematika enantioselektivní analýzy v biologických matricích, stejně jako články zaměřené na různé složky potravin se v Chemických listech objevují<sup>3–6</sup>. Avšak tematika chirálních složek potravin zatím souhrnně pojednána nebyla.

### 2. Enantiomery jako složky potravin – vývoj poznání

Dlouhou dobu nebyla významu stereochemie (enantiomernímu zastoupení) u složek potravin věnována odpovídající pozornost. Teprve v posledních desetiletích, s rozvojem stereoselektivních analytických metod, dosáhlo sledování enantiomerů významnějšího postavení i v potravinářské chemii. Enantiomery se vyznačují rozdíly nejen v prostorovém uspořádání, ale v důsledku toho také v chuti, vůni, výživové hodnotě, a tím ovlivňují celkovou kvalitu potravin<sup>2</sup>. Enantioselektivní analýza může být využita při kontrole technologického zpracování, identifikaci příměsí, kontrole fermentačních procesů, stáří, hodnocení mikrobiální kontaminace a skladovacích podmínek, určování zeměpisného původu a při studiu a kontrole příchutí a aditiv v potravinách a nápojích<sup>2,7</sup>.

Shodou okolností byla chiralita poprvé pozorována právě v nápoji. L. Pasteur si všiml, že krystalky soli kyseliny vinné vytvořené kolem hrdla lahve od vína se lišily od těch, které se objevily na dně lahve. Obě rozdílné krystalické struktury byly později identifikovány jako enantiomery, tj. sloučeniny, které jsou si navzájem zrcadlovými obrazy\*.

Obecně se předpokládá, že přírodní makromolekuly jsou „homochirální“ (molekuly, které obsahují stereogenní centra se stejnou konfigurací)<sup>7</sup>. Aminokyseliny, ze kterých se skládají peptidy a bílkoviny, se v organismech vyskytují převážně v L-formě. Příčinou „homochiralit“ může být fakt, že L-aminokyseliny jsou stabilnější než D-formy<sup>9</sup>. Pro sacharidy, které jsou např. složkou nukleových kyselin, jsou typické D-isomery<sup>2</sup>. Přírodní výskyt D-aminokyselin nebo L-sacharidů je vzácný nebo je výsledkem neobvyklých transformací.

Potraviny obsahují přírodní sloučeniny - některé sloučeniny jsou přítomné pouze jako čisté enantiomery, jiné se zde vyskytují ve specifickém enantiomerním poměru nebo jako diastereomery.

\* O podrobném popisu a názvosloví enantiomerů pojednává článek O. Červinky<sup>8</sup>. Uvedené názvosloví jsme se snažily dodržovat. Avšak vzhledem k obecně nejednotnému označování enantiomerů v literatuře, a následně možnosti nesprávné interpretace faktů získaných z literatury, ponecháváme označení převzatá z citovaných článků.

### 3. Význam enantiomerů v potravinách

Chuť a vůně jsou tvořeny komplexní směsí stovek sloučenin, z nichž některé jsou přítomné pouze ve stopových množstvích<sup>10</sup>. V potravinách a nápojích bylo identifikováno množství těkavých látek, jejichž značná část je známá svou chiralitou. Řada chirálních složek je přirozeného původu, zatímco jiné vznikají během výrobního procesu (fermentace, sušení, pražení, alkalického zpracování atd.)<sup>7</sup>. Chuťové a čichové vnímání je způsobeno interakcí molekuly s receptorem, který je tvořen chirálními látkami (např. proteiny). Receptor má tedy možnost enantioselektivního rozpoznávání daného rozdílnou interakcí s enantiomery<sup>11</sup>. Např. D-sacharidy jsou kalorické a kario- genní. L-Sacharidy by neměly být kalorické, ani způsobovat zubní kaz, což by mohlo být využito při uplatnění L-sacharidů jako náhražky sacharosu. Obě enantiomerní formy sacharidů mají sladkou chuť<sup>12</sup>. Chirální chuťové a vonné složky v přírodních produktech jsou obecně charakterizovány specifickou distribucí enantiomerů; sloučeniny nejsou vždy přítomné ve formě jednoho čistého enantiomeru, ale vyskytují se ve specifickém enantiomerním poměru. Tento poměr se může lišit podle druhu a stupně zrání, ale i podle zeměpisného původu<sup>7</sup>. Vyhodnocením specifického enantiomerního zastoupení sloučenin, které nejsou citlivé k racemizaci, mohou být rozlišeny přírodní a umělé (obvykle racemické) složky přidané do potravin.

Detekce přítomnosti jiných enantiomerů může mít velký význam pro stanovení kvality daného produktu. Např. proteiny v potravinách mohou racemizovat následkem nevhodného technologického zpracování, jako je nadměrný ohřev, ozáření nebo úprava za extrémních hodnot pH. Eventuelně mohou být do produktu přidány umělé, racemické přísady, čímž dochází k jeho znehodnocení. Během minulých let proto vzrostl zájem o prověřování enantiomerní čistoty složek potravin. Napomohl tomu i fakt, že enantiomery mohou mít rozdílné výživové hodnoty, chuť, vůni, a zejména biologickou aktivitu<sup>7</sup>. Škála chirálních složek potravin, o jejichž sledování je z tohoto pohledu zájem, se tudíž stále rozšiřuje. Patří sem především aminokyseliny, karboxylové kyseliny a jejich deriváty, ketony, aldehydy, cukry, ethery, laktony a řada dalších.

#### 3.1. Aminokyseliny

Enantiomery aminokyselin obecně, včetně těch přítomných v potravinách, jsou jednoznačně nejlépe prozkoumanou skupinou chirálních sloučenin. Je to dáno nejen četností výskytu, ale i relativně dobře zvládnutou, tudíž dnes už jednoduchou, možností stanovení enantiomerů aminokyselin. Lze říci, že většina stávajících enantioselektivních separačních systémů umožňuje dobré rozdělení a následnou kvantifikaci enantiomerů aminokyselin. Problematika separace je však nad rámec tohoto článku. Zájemce o podrobnější informace týkající se metod používaných pro enantioselektivní separaci lze odkázat na řadu článků<sup>13–16</sup>, kapitol v knihách<sup>2</sup> i monografií<sup>17</sup>.

Enantiomery aminokyselin se často liší chutí. Napří-

klad většina hydrofóbních L-aminokyselin je hořkých, zatímco příslušné D-formy mají velmi sladkou chuť (např. D-asparagin)<sup>2</sup>.

D-Aminokyseliny mohou sloužit jako vhodné ukazatele podmínek zpracování. Jsou obsaženy v potravinách a nápojích vystavených vysokoteplotní úpravě, fermentačním procesům a extrémním hodnotám pH. Všechny aminokyseliny přítomné v peptidech a proteinech racemizují, avšak rozdílnou rychlostí, což je dáno odlišnými konstantami racemizace. Rychlost racemizace je dále ovlivňována vnějšími faktory, jakými jsou právě teplota, pH, ale i koncentrace aj.<sup>10</sup>. Bylo prokázáno, že L-aminokyseliny vázané v proteinech podléhají racemizaci desetkrát rychleji než volné aminokyseliny. Racemizace aminokyselin během zpracovávání za vysokých teplot nebo v alkalickém prostředí může být zodpovědná za tvorbu DD-, DL- a LD-peptidových vazeb. Taková variabilita vazeb následně snižuje schopnost proteolytických enzymů tyto proteiny trávit, a tím dochází ke snižování nutriční hodnoty daných potravin<sup>18</sup>. Zpracování proteinů může zahrnovat žádoucí změny v chuti, struktuře a rozpustnosti proteinů; stejně tak mohou být vyvolány i změny nežádoucí, jako je zesíťování nebo hnědnutí, a v neposlední řadě racemizací procesy. Faktory, které ovlivňují racemizaci aminokyselin v proteinech během jejich zpracování, byly už dříve studovány. Na aminokyselinách a proteinech v mléce byl prováděn výzkum, který měl za cíl určit, zda-li je racemizace vyvolána během obvykle používaných průmyslových procesů, jako je pasterizace a zpracování za vysokých teplot. Výsledky ukázaly, že krátkodobé vystavení relativně vysokým teplotám v průběhu zpracování racemizaci nevyvolalo<sup>19</sup>.

Pražení kávových a kakaových bobů představuje další příklad vysokoteplotních procesů, kde lze využít racemizace aminokyselin pro hodnocení kvality finálního výrobku. Stupeň pražení bývá popisován hodnotou organického úbytku při pražení, která je zjišťována jako hmotnostní úbytek. Z důvodu obtížnosti měření této hodnoty se stupeň pražení obvykle stanovuje jako úbytek či nárůst některých složek<sup>7</sup>. Vzájemný vztah mezi stupněm pražení, parametry procesu a racemizací aminokyselin byl popsán matematickou funkcí. Tak lze zjistit hodnotu organického úbytku při pražení z poměru D/L enantiomerů a celkového množství aminokyselin. Tato metoda může být použita také u jiných procesů zpracování a jiných potravinových produktů, např. u pečených výrobků. Stupeň racemizace aminokyselin tak může být významným ukazatelem podmínek zpracování a kvality potravin<sup>20</sup>.

Při výrobě mléčných výrobků, piva, vína, pečiva a dalších potravin a nápojů jsou používány určité kmeny mikroorganismů. Selektivní mikroorganismy svou činností mohou zlepšovat či naopak zhoršovat chuť, vůni, strukturu, výživovou hodnotu a skladovatelnost potravin<sup>10</sup>. Všechny bakterie produkující mléčnou kyselinu mají v peptidoglykanu buněčné stěny kromě jiných D-aminokyselin také D-asparagovou kyselinu, zatímco jiné bakterie tuto aminokyselinu neobsahují. D-Aminokyseliny jsou v bakteriích tvořeny z L-analogů za katalýzy matemas

a epimeras<sup>7</sup>. Čerstvě nadojené mléko je většinou kontaminováno mikroorganismy přítomnými v bacheru, zejména anaerobními bakteriemi rodu *Bacteroides*, *Ruminococcus* a *Butyrivibrio*<sup>21</sup>. Nízké, avšak významné hladiny D-aminokyselin nalezených v mléce jsou výsledkem trávení a autolýzy bacherových bakterií. Zastoupení D-aminokyselin bylo sledováno ve vzorcích mléka skladovaných několik týdnů při teplotě 4 °C. D-Alanin byl jedinou volnou aminokyselinou, u které proběhly znatelné změny v enantiomerním poměru D/L. Patrně šlo o důsledek činnosti psychrotrofních bakterií. Přítomnost D-alaninu v množství větším než 4 % proto může fungovat jako indikátor kontaminace mléka a je používán při sledování trvanlivosti produktu<sup>22</sup>.

Hladina D-alaninu v sušeném mléce bývá někdy vyšší (13–16 %), což signalizuje přítomnost bohaté mikroflóry uvolňující alanin racemasu. Racemasa má maximální aktivitu při teplotě 65 °C a během technologického procesu produkuje D-alanin<sup>23</sup>.

D-Aminokyseliny by neměly být přítomné v kvalitních nekvašených, nijak nezpracovaných potravinách. Racemizace aminokyselin je obecně ukazatelem buď přítomnosti příměsí, a nebo jiného znehodnocení potravin. Konkrétně přítomnost pouze D-alaninu, D-glutamové kyseliny a D-asparágové kyseliny znamená mikrobiální kontaminaci<sup>7</sup>.

Enantioselektivní analýza aminokyselin je novým prostředkem pro hodnocení kvality dalších nekvašených potravinových výrobků, jakými jsou třeba ovocné džusy a med<sup>7</sup>. V ovocných nápojích lze přídavek levně, uměle připravené aminokyseliny použít k zamaskování zředování produktu vodou snadno rozpoznat z přítomnosti syntetické, tedy racemické směsi aminokyselin<sup>12</sup>. Sedm aminokyselin, konkrétně DL-arginin, DL-prolin, DL-asparagin, DL-serin, DL-alanin, DL-glutamová kyselina a DL-asparágová kyselina, je zodpovědných za 90 % veškerého obsahu aminokyselin nalezených v pomerančových džusech<sup>24</sup>. D-Arginin, D-alanin, D-glutamová kyselina a D-asparágová kyselina byly však detegovány v pomerančových džusech rovněž jako přirozeně se vyskytující D-enantiomery z rostlinných zdrojů, půdy nebo mikroorganismů<sup>25</sup>. Významné hladiny D-aminokyselin byly nalezeny také v medu. Určení enantiomerního poměru vybraných aminokyselin může být použito při zjišťování doby skladování a podmínek, za kterých byl med vyráběn. Enantioselektivní analýza aminokyselin však také může poskytnout informace o bylinném a zeměpisném původu medu<sup>26</sup>. Nejvýznamnější aminokyselina v medu je L-prolin, jehož obsah činí 50 až 85 % z celkového množství volných aminokyselin. Zpracováním medu za vysokých teplot se jednak snižuje celkové množství aminokyselin, a zároveň se zvyšuje relativní zastoupení D-aminokyselin<sup>10</sup>.

Výskyt D-aminokyselin v kvašených potravinách je přirozený. Důvodem je jednak přítomnost D-aminokyselin v buněčné stěně bakterií, odkud se mohou uvolňovat do okolí, a dále pak působení bakteriálních racemas či epimeras, které přeměňují L-aminokyseliny na jejich D-analogy<sup>27</sup>. V sýru, jogurtu, víně, octu atd. jsou ve větším

množství opět zastoupené D-alanin, D-glutamová kyselina a D-asparágová kyselina. Narozdíl od výše uvedených nekvašených produktů je však zde jejich přítomnost žádoucí. Významné je zastoupení těchto aminokyselin ve zrajících sýrech; jejich množství roste v průběhu zrání. Zrající sýry jsou vyráběny ze syrového mléka, do kterého je přidáno syřidlo a bakteriální kultury. Stejně D-aminokyseliny převládají také v jogurtech. Množství těchto enantiomerů je v korelaci s bakteriálním nárůstem *Streptococcus thermophilus* a *Lactobacillus bulgaricus*. Zvláště obsah D-alaninu, který je produkován pouze bakterií *L. bulgaricus*, je používán jako platný rychlý ukazatel pro měření koncentrace *L. bulgaricus* v jogurtu<sup>28</sup>.

D-Aminokyseliny mohou vznikat v potravinách nejen činností mikroorganismů, ale také v kyselém prostředí z L-analogů za přítomnosti glukosy, fruktosy nebo sacharosy<sup>29</sup>.

Hlavní zdroje D-aminokyselin pro člověka jsou potraviny a nápoje. Dále získává člověk D-aminokyseliny degradací buněčných stěn mikroorganismů ve střevě a *de novo* syntézou<sup>30</sup>. Pouze 10–20 % přijatých D-aminokyselin je vyloučeno, zbylých 80–90 % je zachyceno ve střevě a přeměněno na  $\alpha$ -oxokyseliny za působení oxidasy D-aminokyselin, která je přítomná zejména v játrech, ledvinách a mozku<sup>31</sup>. Toxicita D-aminokyselin pro lidský organismus nebyla dosud jasně prokázána, také jejich metabolická dráha není dodnes zcela známa<sup>19</sup>. Nahromadění D-aminokyselin v organismu, způsobené nízkou aktivitou oxidasy, však může vyvolat řadu poškození, např. inhibici enzymové syntézy nebo potlačení růstu<sup>32</sup>. Metabolismus těchto enantiomerů může být ovlivněn i dalšími faktory, jako např. rychlostí transportu, činností střevních enzymů a bakterií, absorpcí a ledvinovým oběhem<sup>7</sup>. Při intravenózním podání čisté racemické směsi aminokyselin dospělým osobám i dětem se neprojeví žádné toxické účinky, přestože podaná dávka obsahovala vyšší koncentraci aminokyselin, než je množství přijímané v běžné potravě<sup>21</sup>.

L-Valin, L-leucin a L-isoleucin (L-enantiomery rozvětvených aminokyselin) jsou součástí mnoha potravinových doplňků užívaných lidmi s nadměrnou fyzickou zátěží (např. sportovci). Tyto aminokyseliny pomáhají snižovat únavu v důsledku zvyšování hladiny serotoninu. Proto je nesmírně důležité kontrolovat enantiomerní čistotu těchto výrobků, aby nedocházelo k výživovým ztrátám z důvodu vzniku nemetabolisovatelných a biologicky nevyužitelných forem těchto aminokyselin<sup>33</sup>.

Volná kyselina glutamová se přirozeně vyskytuje ve větším množství v bramborách, rajčatech, hrášku a jedlých houbách. Její sodná sůl se běžně používá jako potravinové aditivum zlepšující chuť. Pro tento účel má však význam pouze L-enantiomer, označovaný jako E 621 (cit.<sup>10</sup>).

Čajové aroma a chuť ovlivňují kromě řady dalších těkavých složek také chirální aminokyseliny. Mezi aminokyselinami běžně se vyskytujícími v čaji má unikátní postavení theanin (5-N-ethylglutamin). Tato aminokyselina se vyskytuje pouze volná, nevázaná v proteinech a je majoritní volnou aminokyselinou v čaji. Aminokyselina L-theanin se kromě čaje vyskytuje pouze v jednom dalším přírodním zdroji, v houbě *Xerocomus badius*<sup>10</sup>. L-Enan-



tiomer theaninu tvoří téměř 2 % sušiny z čaje<sup>34</sup>. Theanin zlepšuje kvalitu a charakteristickou chuť zeleného čaje. Oba čisté enantiomery theaninu, stejně jako racemická směs, mají sladkou chuť<sup>10</sup>. Při analýze několika druhů čaje bylo zjištěno, že celkové množství theaninu a podíl D-isomeru se mění podle druhu analyzovaného čaje<sup>35\*</sup>. Sledováním procesů racemizace mohou být získány informace o výrobě, skladování a přepravě čajových produktů.

### 3.2. Hydroxykyseliny

Bakterie *Streptococcus thermophilus* vytváří pouze (*S*)-formu mléčné (2-hydroxypropanové) kyseliny, *Lactobacillus bulgaricus* produkuje naopak (*R*)-enantiomer. Proto je možné sledovat růst těchto mikroorganismů měřením poměru *R/S* mléčné kyseliny. Korelace mezi počtem mikroorganismů a poměrem enantiomerů poskytuje spolehlivý a rychlý prostředek při kontrole dodržování pravidel Evropské Unie pro výrobu potravinových produktů<sup>7</sup>.

Mléčná kyselina je hlavní organickou kyselinou přítomnou v sáke a víně. Přirozeně se vyskytující mikroorganismy produkující mléčnou kyselinu jsou tradičně využívány při výrobě sáky; přídavek (*S*)-mléčné kyseliny má zajistit zjednodušení procesu zrání. (*S*)-Mléčná kyselina zabraňuje růstu neúčinných (nežádoucích) mikroorganismů v sáke. Kvasinky (druh *Saccharomyces cerevisiae*) během procesu zrání sáky produkují (*R*)-mléčnou kyselinu, nikoliv však její (*S*)-isomer. Množství (*S*)-mléčné kyseliny tedy během zrání v důsledku produkce (*R*)-isomeru klesá<sup>36</sup>.

Jablečná (hydroxybutandiová) kyselina se v přírodě vyskytuje pouze ve své (*S*)-formě. Příměs racemické kyseliny v různých ovocných džusech je proto snadno detegována.

Podle požadavků na kvalitu nápojů mohou ovocné nápoje obsahovat syntetickou příměs, zatímco ovocné džusy musí být ryze přírodní<sup>10</sup>.

Dalším příkladem využití chirální látky ke kontrole kvality potravin je (*S*)-vinná (2,3-dihydroxybutandiová) kyselina, která je rozšířená v rostlinách, zejména v hroznech vinné révy, zatímco (*R*)-vinná kyselina není v přírodě běžná<sup>37</sup>. I v tomto případě lze využít enantioselektivní analýzu k ověření pravosti přírodní vinné šťávy.

### 3.3. Karboxylové kyseliny s rozvětveným řetězcem

Rozvětvené karboxylové kyseliny a jejich estery jsou známé přírodní aromatické sloučeniny přítomné v ovoci a sýrech. Přítomnost racemických směsí těchto látek v potravinách může znamenat jejich užití jako umělých aditiv, což není vždy povoleno.

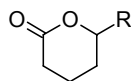
2-Methylbutanová kyselina a její methyl- a ethyl-

estery byly nalezeny v opticky čisté (*S*)-formě v jablkách, kterým propůjčují příjemně ovocně sladké aroma. Rovněž všechny přírodní jablečné produkty obsahují opticky čistou (*S*)-2-methylbutanovou kyselinu. Přídavek umělé racemické sloučeniny je snadno rozpoznatelný, (*R*)-enantiomer této kyseliny má pronikavý sýrově nasládlý zápach<sup>7</sup>.

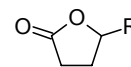
3-Methylpentanová, 4-methyloktanová, 4-ethyl-oktanová a 4-methylnonanová kyselina byly detegovány v sýrech. Ve všech případech měly (*S*)-enantiomery dvojnásobně nižší práh zápachu než (*R*)-enantiomery<sup>38</sup>. Je zřejmé, že stáří resp. kvalitu sýrů je možné určovat podle zastoupení (*R*)-forem příslušných kyselin, a to jak pouhým čichem, tak instrumentální analytickou metodou.

### 3.4. Laktony

Laktony jsou látky ovlivňující chuť potravin. Vyskytují se např. v ovoci, mléčných výrobcích, nápojích. Důležité jsou zejména  $\delta$ - a  $\gamma$ -laktony<sup>7</sup>.  $\delta$ -Laktony jsou obsaženy především v živočišných produktech (mase, tuku, mléce) a kvašených potravinách.  $\gamma$ -Laktony jsou naopak aromatickými komponentami v ovoci, zelenině a dalších produktech rostlinného původu. Molekuly těchto laktonů obsahují pět resp. šest uhlíkových atomů se vyskytují ve dvou enantiomerních formách. Činností kvasinek mohou vzniknout opticky aktivní  $\gamma$ - a  $\delta$ -laktony přeměnou 4- a 5-oxo-kyselin.



$\gamma$ -lakton (I)



$\delta$ -lakton (II)

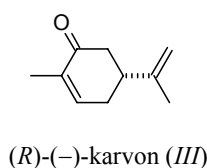
Enzymatickými procesy vznikají tyto laktony v charakteristickém enantiomerním poměru. Během zrání se však může měnit enzymová aktivita, metabolismus, a tedy i zastoupení chirálních komponent. Tyto změny pak ovlivňují chuť, vůni i strukturu ovoce a zeleniny<sup>10</sup>. Speciﬁcké a charakteristické enantiomerní poměry laktonů byly nalezeny v meruňkách, broskvích, malinách, jahodách, švestkách, mangu, rynglích, mučence, a také v ovocných džusech, vínech a lihovinách. Opticky čisté  $\gamma$ -laktony mají sladkou bylinnou chuť různé intenzity. Obecně je (*R*)-konfigurace laktonů aromatictější než (*S*)-forma. (*R*)- $\gamma$ -Laktony byly detegovány ve vysoké optické čistotě; (*R*)- $\gamma$ -dekalakton a (*R*)- $\gamma$ -dodekalakton jsou převládajícími složkami v jahodách. Významný nadbytek (*R*)- $\gamma$ -dekalaktonu byl nalezen rovněž v malinovém džusu, zatímco v malinách převládají (*S*)- $\delta$ -laktony. V kokosovém ořechu byla zjištěna převládající (*R*)-forma  $\delta$ -oktalaktonu a  $\delta$ -dekalaktonu, přičemž množství těchto (*R*)- $\delta$ -laktonů klesá s rostoucí délkou uhlíkového řetězce v molekule<sup>7</sup>. Opačný trend byl

\* Při zpracování a výrobě čaje se využívá procesu fermentace. Podle toho jsou rozlišovány 3 druhy čajů: zelený (nefermentovaný) čaj, oolong (polofermentovaný) čaj a černý (fermentovaný) čaj.

zaznamenán v mléčných výrobcích. Poměr *R/S* mléčných  $\delta$ -laktónů je používán jako parametr při určování původu tuků<sup>39</sup>. Specifické enantiomerní poměry  $\gamma$ - a  $\delta$ -laktónů nejsou ovlivněny teplotními procesy<sup>7</sup>, proto lze enantioselektivní analýzou stanovit specifický enantiomerní poměr těchto sloučenin v různých přírodních zdrojích, který umožňuje detegovat přídavek syntetických laktónů.

### 3.5. Ketony, alkoholy a ethery

Mnohé ketony, alkoholy a ethery jsou chirální aromatické sloučeniny běžně přítomné v potravinách. Karvon (2-methyl-5-(1-methylethenyl)-2-cyklohexen-1-on) se vyskytuje v rozdílném enantiomerním složení v mátě, kopru, kmínu, pomerančích a grapefruitech. (*S*)-(+)-karvon má kmínovou vůni, ale (*R*)-(–)-karvon voní po mátě<sup>7</sup>.



Opticky čistý (*S*)-heptan-2-ol byl detegován v ovoci a listech černého rybízu<sup>7</sup>. Naopak v kukuřici a kokosovém ořechu je přítomna převážně (*R*)-forma heptan-2-olu (cit.<sup>10</sup>). Výsledky studie zabývající se přítomností (*R*)- a (*S*)-butan-2-olu v destilátech ukázaly, že v těchto nápojích významně převládá (*R*)-enantiomer<sup>40</sup>. Ten je v alkoholických nápojích pravděpodobně tvořen činností bakterií v zápaře, neboť kvasinky produkují pouze (*S*)-butan-2-ol. Přítomnost (*R*)-enantiomeru je proto obecně považována za důsledek bakteriálního znečištění zápaře nebo vína používaných k destilaci<sup>7</sup>.

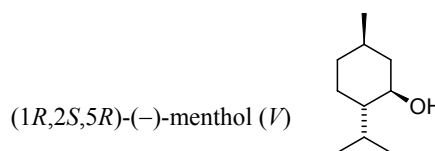
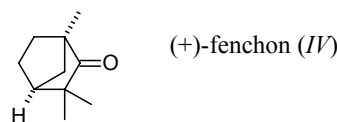
Vyšší obsahy (*R*)-1-okten-3-olu, (*S*)-pentan-2-olu a (*S*)-heptan-2-olu byly nalezeny v houbách a ovoci. Zvláště intenzivní houbovitý zápach má (*R*)-1-okten-3-ol (cit.<sup>7</sup>). Tento enantiomer se vyskytuje v mnoha jedlých druzích hub, např. v *Psalliota campestris* a *Psalliota bispora*<sup>10</sup>. (*S*)-Analog je méně aromatický.

1-okten-3-ol vzniká také v máselném oleji (výrobku získaném z másla postupným odstraňováním vody a tukuprosté sušiny) jako produkt autooxidace linolové kyseliny (majoritní mastná kyselina). Zvýšení množství (*R*)-(–)-1-okten-3-olu během skladování je tedy důkazem degradace oleje<sup>41</sup>.

I další chirální alkoholy jsou významné z hlediska kontroly kvality potravin. Např. linalool je důležitou chuťovou složkou vyskytující se v proměnlivém enantiomerním složení v koriandru a dalších esenciálních olejích. V olejích ze sicilských a španělských sladkých pomerančů je hlavní složkou (*S*)-linalool, zatímco v olejích z hořkých pomerančů převládá (*R*)-forma. Stanovení poměru enantiomerů proto umožňuje detegovat znehodnocení olejů z hořkých pomerančů příměsí levnějšího oleje ze sladkých pomerančů. V kyselém prostředí však linalool podléhá

racemizaci, a proto musí být tento fakt brán v úvahu při stanovování enantiomerního poměru třeba v ovocných džusech a vínech<sup>7</sup>.

Enantioselektivní vyhodnocení se používá jako velmi úspěšná metoda zjišťování kvality olejů. (*S*)-Borneol (endo-(1*S*)-1,7,7-trimethylbicyklo[2,2,1]heptan-2-ol) je spolehlivým indikátorem přírodního charakteru rozmarýnového oleje. (+)-Fenchon ((1*S*)-1,3,3-trimethylbicyklo[2,2,1]heptan-2-on) je zodpovědný za typickou vůni feňklového oleje<sup>7</sup>. Menthol (5-methyl-2-(1-methylethyl)cyklohexanol), chirální monoterpenický alkohol, je významnou složkou mnoha komerčně vyráběných produktů, jejichž součástí je mentholový olej, např. tabák, kosmetika, farmaceutické výrobky, alkoholické a nealkoholické nápoje aj.<sup>41</sup> Tento alkohol má tři chirální centra, tudíž osm stereoisomerů, avšak známé mentholové aroma má pouze (1*R*,2*S*,5*R*)-isomer<sup>42</sup>.



Theaspirany (chirální spiroethery) (2,6,10,10-tetramethyl-1-oxaspiro[4,5]dec-6-en) byly nalezeny jako směs diastereomerů v černém čaji, vanilce, angreštu a malinách různého zeměpisného původu<sup>7</sup>. V angreštu a kdoulicích byl zjištěn značně vyšší obsah (2*S*,5*S*)- a (2*S*,5*R*)-isomerů theaspiranu než (2*R*,5*R*)- a (2*R*,5*S*)-isomerů. V malinách se vyskytovaly tyto isomery v opačném poměru<sup>43</sup>.

### 3.6. Terpenoidy

Monoterpeny a seskviterpeny jsou primární produkty rostlin. Tyto těkavé látky jsou významnými složkami rostlinných silic (etherických olejů)<sup>10</sup>. Příkladem chirálních terpenoidů je limonen,  $\alpha$ -pinen a  $\beta$ -pinen.

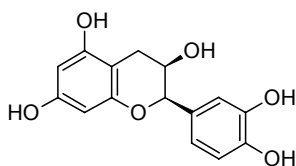
Limonen je obsažen v citronové, pomerančové, mandarinkové, grapefruitové, kmínové a koprované silici<sup>42</sup>. (*S*)-Enantiomer voní po citronech, zatímco (*R*)-limonen má pomerančové aroma.

$\alpha$ -Pinen a  $\beta$ -pinen mají typickou terpentýnovou vůni<sup>10</sup>. Příkladem rozdílného enantiomerního zastoupení pinenu je pryskyřice smrku ztepilého (*Picea abies* (L.) Karsten), kde množství (1*S*)-(–) enantiomerů  $\alpha$ -pinenu a  $\beta$ -pinenu významně převládá nad množstvím (1*R*)-(+)-enantiomerů<sup>44</sup>.

### 3.7. Flavonoidy

Flavonoidy jsou fenolické sloučeniny široce rozšířené v potravinách a nápojích. Tyto látky jsou zpravidla synteti-

zovány rostlinami; nalézají se v zelenině, ovoci, koření, léčivých rostlinách a vyskytují se buď volně (aglykon), nebo ve formě glykosidů. K flavonoidům se řadí zejména flavony, isoflavony, flavonoly, flavonony, katechiny, anthokyanidiny a chalkony. Mnoho z nich přispívá k chuti a barvě potravin. Tyto sloučeniny mají antioxidační, antimikrobiální a antivirovou aktivitu, jsou známy jejich protizánětlivé, a dokonce i protinádorové účinky. Flavonoidy mají v potravinách důležité nutriční, ale i farmaceutické funkce. Z důvodu jejich specifického výskytu v různých druzích rostlin mohou být vhodnými ukazateli kvality a bezpečnosti potravin<sup>12</sup>. Zatímco čokoláda obsahuje pouze (+)-katechin ((2*R*,3*S*)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,4-dihydro-1(2*H*)-benzopyran-3,5,7-triol) a (–)-epikatechin, spektrum katechinů vyskytujících se v čajích je širší<sup>45</sup>. (–)-Epigallokatechin gallát spolu s galláty dalších katechinů tvoří více než 90 % z celkového množství katechinů v zeleném čaji<sup>46</sup>. Světle růžový (–)-epikatechin tvoří podstatnou část fenolických sloučenin v čaji vyráběného z listů čajovníku čínskému (*Camellia sinensis*), které jsou zodpovědné za charakteristickou chuť a vůni čaje<sup>47</sup>. V ovoci guarana (*Paullinia cupana*) byly nalezeny obě enantiomerní formy katechinů, zatímco jiné druhy ovoce obsahují pouze (+)-katechin<sup>48</sup>.



(–)-epikatechin (IT)

### 3.8. Sloučeniny obsahující síru

Mučenka je tropické ovoce, za jehož unikátní chuť jsou zodpovědné sloučeniny obsahující ve své struktuře síru. Směs *cis*- a *trans*-2-methyl-4-propyl-1,3-oxathianu dodává ovoci silné ovocné aroma<sup>7</sup>. Další sloučeninou je 3-merkaptiohexanol, který je přítomný zejména jako (*S*)-enantiomer, ačkoliv poměrné zastoupení obou isomerů se mění v širokém rozmezí. Naopak 3-methylthiohexanol je přítomen v mučenke ve vysoce čisté (*S*)-formě, a proto je vhodným kritériem pro hodnocení kvality produktu<sup>49</sup>.

### 3.9. Vitaminy

Vitaminy tvoří rozsáhlou skupinu strukturně různorodých látek, které obecně obsahují jedno nebo více chirálních center. Vitaminy se vyskytují přirozeně v živých organismech, ale mohou být také používány jako potravinová aditiva. Sledováním stereochemického složení vitaminů mohou být získány informace o jejich odlišné účinnosti, ale také stáří, původu, skladovacích podmínkách atd<sup>10</sup>.

Panhotenová kyselina (vitamin B5) je součástí koenzymu A, biologickou aktivitu vykazuje pouze (+)-enan-

tiomer<sup>10</sup>. Askorbová kyselina (vitamin C), známý přírodní antioxidant a neenzymový přenašeč vodíku, je nezbytná pro syntézu vaziva a odolnost organismu. Těmito vlastnostmi se vyznačuje pouze (*S*)-forma askorbové kyseliny<sup>2</sup>. Biotin (vitamin H), koenzym karboxylas, se podílí na správné funkci kůže. Biologicky aktivní formou je (+)-forma, která má všechny části postranního řetězce v *cis* konfiguraci. Tokoferol (vitamin E), významný přírodní antioxidant, obsahuje ve své molekule tři chirální centra, tudíž existuje osm isomerů. Tokoferol, který má všechna chirální centra v *R* konfiguraci, vykazuje nejvyšší biologickou aktivitu a je označován jako  $\alpha$ -tokoferol. Působí příznivě proti srdečním a cévním chorobám a v pokročilejším věku zpomaluje pokles imunity. (*R*)-isomer fylochinonu (vitamin K) je nezbytný pro srážlivost krve. Dostatek (*S*)-methylmethioninu (vitamin U) slouží jako prevence komplikací v těhotenství a při porodu. Vysoké dávky (6*S*)-isomeru folinové kyseliny v kombinaci s fluorouracilem jsou používány jako protinádorová léčiva u pacientů s pokročilým karcinomem. (6*R*)-isomer je neúčinný<sup>10</sup>.

Vitaminy patří mezi významná přírodní potravinová aditiva s antioxidačními účinky. Širší použití našly především vitaminy C a E.

## 4. Závěr

Znalost chiralit přírodních a uměle připravených sloučenin má pro hodnocení kvality potravin nemalý význam. Enantiomerní poměry potravinových komponent neovlivňují pouze chuť a vůni výrobku, ale také výživovou hodnotu. Vlivem nevhodného zpracování potravin může docházet k racemizaci jednotlivých složek. Ke změně poměru enantiomerů dochází také při nesprávném skladování, např. v důsledku bakteriální kontaminace, či přidávkem syntetické příměsi. Určování enantiomerního zastoupení v potravinách a nápojích má tudíž velkou vypovídající hodnotu a je důležitou součástí potravinářské analýzy.

*Autoři děkují za finanční podporu Grantové agentuře UK, projekt č. 305/2006 B CH, projektu Kontakt ME 895 od MŠMT a dlouhodobému výzkumnému záměru MŠMT, projekt č. MSM0021620857.*

## LITERATURA

1. Maier N. M., Franco P., Lindner W.: *J. Chromatogr., A* 906, 3 (2001).
2. Tesařová E., Armstrong D. W., v knize: *Advanced Chromatographic and Electromigration Methods in BioSciences* (Deyl Z., ed.), kap. 5. Elsevier, Amsterdam 1998.
3. Zahradníčková H., Hartvich P., Holoubek I.: *Chem. Listy* 99, 703 (2005).
4. Lapčík O., Čopíková J., Uher M., Moravcová J., Drašar P.: *Chem. Listy* 101, 44 (2007).
5. Doležal M.: *Chem. Listy* 100, 959 (2006).

6. Čopíková J., Lapčík O., Uher M., Moravcová J., Drašar P.: *Chem. Listy* 100, 778 (2006).
7. Marchelli R., Dossena A., Palla G.: *Trends Food Sci. Technol.* 7, 113 (1996).
8. Červinka O.: *Chem. Listy* 93, 294 (1999).
9. MacDermott A. J.: *Origins Life Evol. Biosphere* 25, 191 (1995).
10. Ekborg –Ott K. H., Armstrong D. W., v knize: *Chiral Separations: Applications and Technology* (Ahuja S., ed.), kap. 9. American Chemical Society, Washington 1997.
11. Pickenhagen W., v knize: *Flavor Chemistry – Trends and Developments* (Teranishi R., Buttery R. G., Shahidi F., ed.). American Chemical Society, Washington 1989.
12. Simó C., Barbas C., Cifuentes A.: *Electrophoresis* 24, 2431 (2003).
13. Tesařová E., Bosáková Z., Pacáková V.: *J. Chromatogr., A* 838, 121 (1999).
14. Berthod A., Liu Y. B., Bagwill C., Armstrong D. W.: *J. Chromatogr., A* 731, 123 (1996).
15. Ilisz I., Berkecz R., Peter A.: *J. Sep. Sci.* 29, 1305 (2006).
16. Gubitz G., Schmid M. G.: *Electrophoresis* 25, 3981 (2004).
17. Beesley T. E., Scott R. P. W.: *Chiral Chromatography*. JohnWiley & Sons, Chichester 1998.
18. Liardon R., Lederman S.: *J. Agric. Food Chem.* 34, 557 (1986).
19. Tovar L. R., Schwass D. E., v knize: *Xenobiotics in Foods and Feeds* (Finley J. W., Schwass D. E., ed.). American Chemical Society, Washington 1983.
20. Nehring U. P.: *Proceedings of the Symposium on Chemical Reactions in Foods* (Velíšek J., ed.). VUPP-STI, Praha 1992.
21. Brückner H., Jaek P., Langer M., Godel H.: *Amino Acids* 2, 271 (1992).
22. Gandolfi I.: *J. Food Sci.* 57, 377 (1992).
23. Marchelli R.: *J. Sci. Food Agric.* 59, 217 (1992).
24. Simó C., Barbas C., Cifuentes A.: *J. Agric. Food Chem.* 50, 5288 (2002).
25. Friedman M. J.: *J. Agric. Food Chem.* 47, 3457 (1999).
26. Poncini L., Wimmer F. L., Vakamoce V.: *Fiji Agric. J.* 45, 65 (1983).
27. Casal S., Alves A. R., Mendes E., Oliveira M. B. P., Ferreira M. A.: *J. Agric. Food Chem.* 51, 6495 (2003).
28. Pantó F., v knize: *Progress in Food Fermentation, Proceedings of the Euro Food Chem.* (Benedito de Barber C., ed.), sv. VII. IATA-CSIC, Valencia 1993.
29. Brückner H., Justus J., Kirschbaum J.: *Amino Acids* 21, 429 (2001).
30. Zagon J., Dehne L. I., Bögl K. W.: *Nutr. Res.* 14, 445 (1994).
31. D'Aniello A., D'Onofrio G., Pischetola M., D'Aniello G., Vetere A., Petrucelli L., Fisher G. H.: *J. Biol. Chem.* 268, 16949 (1993).
32. D'Aniello A., Di Fiore M., Fisher G.: *Trends Compar. Biochem. Physiol.* 4, 1 (1998).
33. Boniglia C., Carratu B., Sanzini E.: *J. Food Sci.* 67, 1352 (2002).
34. Lekh R. J., Djong-Chi C., Tsutomu O., Yukiko N., Hidehiko Y.: *Trends Food Sci. Technol.* 10, 199 (1999).
35. Ekborg-Ott K. H., Armstrong D. W., Taylor A. D.: *J. Agric. Food Chem.* 50, 473 (2002).
36. Kodama S., Yamamoto A., Matsunaga A., Matsui K., Nakagomi K., Hayakawa K.: *J. Agric. Food Chem.* 50, 767 (2002).
37. Kodama S., Yamamoto A., Matsunaga A., Hayakawa K.: *J. Chromatogr., A* 932, 139 (2001).
38. Karl V., Gutser J., Dietrich A., Maas B., Mosandl A.: *Chirality* 6, 427 (1994).
39. Nago H., Matsumoto M.: *Biosci., Biotechnol., Biochem.* 57, 427 (1993).
40. Manitto P., Chialva F., Speranza G., Rinaldo C.: *J. Agric. Food Chem.* 42, 886 (1994).
41. Mosandl A.: *J. Chromatogr.* 624, 267 (1992).
42. Mosandl A.: *Food Rev. Int.* 4, 1 (1988).
43. Schmidt G., Full G., Winterhalter P., Schreier P.: *J. Agric. Food Chem.* 40, 1188 (1992).
44. Silvestrini E., Michelozzi M., Skroppa T., Brancaleoni E., Ciccio P.: *J. Chromatogr., A* 1034, 183 (2004).
45. [http://www.zdrava-rodina.cz/med/med899/med899\\_29.html](http://www.zdrava-rodina.cz/med/med899/med899_29.html), staženo 2.4.2007.
46. Zimeri J., Tonh Ch.: *J. Food Sci.* 64, 753 (1999).
47. Čopíková J., Uher M., Lapčík O., Moravcová J., Drašar P.: *Chem. Listy* 99, 802 (2005).
48. Kofink M.: *Lebensmittelchemie* 59, 111 (2005).
49. Weber B.: *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 199, 48 (1994).

**S. Srkalová, K. Kalíková, and E. Tesařová**  
(*Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **The Presence and Importance of Enantiomers in Food**

The chirality of natural and synthetic compounds is a significant factor in evaluation of food quality. Individual enantiomers or enantiomeric ratios in food components do not influence only flavour and aroma but also affect their nutritional values. As a consequence of foodstuff processing, chiral components can racemize. The enantiomer distribution can change also during storage due to, e.g., bacterial contamination or adulteration with synthetic additives. Determination of enantiomeric ratios in food and beverages can therefore provide valuable information for food quality control.

## PROBLEMATIKA EMISÍ N<sub>2</sub>O VE VÝROBĚ HNO<sub>3</sub>

LUCIE OBALOVÁ a KATEŘINA PACULTOVÁ

Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 17.  
listopadu 15, 708 33 Ostrava  
lucie.obalova@vsb.cz

Došlo 5.10.07, přijato 27.11.07.

Klíčová slova: oxid dusný, snížení emisí, výroba HNO<sub>3</sub>

### Obsah

1. Úvod
2. Vznik N<sub>2</sub>O ve výrobě HNO<sub>3</sub>
3. Možnosti snížení emisí N<sub>2</sub>O
  - 3.1. Rozklad a redukce N<sub>2</sub>O
  - 3.2. Snížení emisí N<sub>2</sub>O z výroby HNO<sub>3</sub>
4. Závěr

### 1. Úvod

Oxid dusný (azooxid, N<sub>2</sub>O) byl identifikován jako látka poškozující stratosférickou ozónovou vrstvu. Díky své relativní chemické stálosti (150 let) se dostává až do stratosféry, kde je fotochemicky oxidován na oxid dusnatý (NO), který spolu s freony přispívá k vyčerpávání ozónové vrstvy. Oxid dusný se také významně podílí na skleníkovém efektu. Ačkoliv se vyskytuje v atmosféře v řádově nižších koncentracích než oxid uhličitý (koncentrace CO<sub>2</sub> je 356 ppm, zatímco současná koncentrace N<sub>2</sub>O je 311 ppb), jeho absorpční schopnost vyjádřená jako GWP (Global Warming Potential) je 310krát vyšší než CO<sub>2</sub>. Odhaduje se, že celkový vliv N<sub>2</sub>O představuje asi 6 % antropogenního příspěvku ke skleníkovému efektu<sup>1</sup>.

Z celkových emisí N<sub>2</sub>O do atmosféry (20 Mt N<sub>2</sub>O/rok) tvoří 65 % oxid dusný vznikající přirozenými procesy v přírodě, které jsou na lidské činnosti nezávislé. Zbývajících 7 Mt N<sub>2</sub>O ročně je způsobeno lidskou činností a je příčinou pozorovaného růstu koncentrace N<sub>2</sub>O v atmosféře, který se odhaduje na 0,5–1,1 ppbv/rok (cit.<sup>1</sup>). Uvádí se, že ke stabilizaci současné koncentrace N<sub>2</sub>O na hodnotě 311 ppbv je nutná 70–80% redukce emisí N<sub>2</sub>O produkovaných lidskou činností<sup>2</sup>.

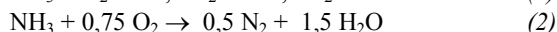
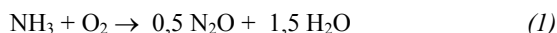
Největším antropogenním zdrojem emisí N<sub>2</sub>O je zemědělská činnost, tyto emise jsou však redukovatelné pouze obtížně. Jako největší průmyslový zdroj antropogenních emisí N<sub>2</sub>O jsou uváděny výroby kyseliny dusičné (celosvětově 400 kt N<sub>2</sub>O/rok)<sup>3</sup>. Mezi další zdroje patří

výroby kyseliny adipové, kaprolaktamu, glyoxalu, obecně tedy procesy, ve kterých se používá HNO<sub>3</sub> jako oxidační činidlo, případně ve kterých dochází k oxidaci NH<sub>3</sub> a aminů. Oxid dusný je dále emitován do ovzduší při spalování fosilních paliv, biomasy a vzniká také při provozu automobilových motorů s třicestnými katalyzátory. Koncentrace N<sub>2</sub>O v odpadních plynech některých procesů, odhad množství N<sub>2</sub>O emitovaného celosvětově do ovzduší a odhad emisních faktorů N<sub>2</sub>O udává tab. I. Údaje pocházející z různých zdrojů se poměrně liší, protože koncentrace N<sub>2</sub>O v odpadních plynech není zatím běžně sledována a provozních dat je poměrně málo.

Emise oxidu dusného představují ekologický problém a výzkumu metod pro jejich snížení je věnována stále větší pozornost. V roce 1992 byla přijata Rámcová úmluva OSN o změně klimatu, která vyzývá ke stabilizaci emisí skleníkových plynů, tedy i oxidu dusného. V roce 1997 byl na konferenci v Kjóto přijat protokol, který smluvními stranám stanovuje konkrétní redukci emisí skleníkových plynů. České republice protokol ukládá, aby do prvního kontrolního období (rok 2008–2012) redukovala emise o 8 % v porovnání s úrovní v roce 1990 (cit.<sup>8</sup>). Ačkoliv z inventarizace emisí skleníkových plynů pro rok 2004 zpracované ČHMÚ (cit.<sup>6</sup>) vyplývá, že ČR má předpoklad splnit závazky dané přijetím Kjótského protokolu, předpokládá se v následujících letech nárůst emisí skleníkových plynů spojených především s emisemi z dopravního sektoru a z energetiky (fluidní kotle). Snížení emisí N<sub>2</sub>O z výroby HNO<sub>3</sub> by tak mohlo přispět k vyrovnaní bilance skleníkových plynů v ČR.

### 2. Vznik N<sub>2</sub>O ve výrobě HNO<sub>3</sub>

Pro vývoj vhodné technologie redukce emisí N<sub>2</sub>O je důležité objasnění mechanismu a místa vzniku N<sub>2</sub>O v daném procesu a určení faktorů ovlivňujících jeho emise. Výroba HNO<sub>3</sub> je založena na Ostwaldově procesu, který zahrnuje katalytické spalování vzduchoamoniakové směsi na NO, oxidaci NO na NO<sub>2</sub> a absorpci NO<sub>2</sub> ve vodě za vzniku HNO<sub>3</sub>. Běžně se uvádí<sup>9,10</sup>, že oxid dusný vzniká spolu s dusíkem neselektivní oxidací NH<sub>3</sub> při vysokoteplotní oxidaci amoniaku na Pt-Rh sítěch (reakce 1 a 2), kdy výtěžek NO je 95–97 %.



Novější prameny uvádějí, že N<sub>2</sub>O (a pravděpodobně i N<sub>2</sub>) není přímým produktem reakce mezi NH<sub>3</sub> (nebo radikály NH<sub>x</sub>) a kyslíkem na povrchu Pt-Rh sítí, ale vzniká až následnou reakcí mezi vzniklým NO a nezreagovaným amoniakem (reakce 3 a 4). Uvádí se, že tyto reakce (3) a (4) mohou probíhat jak homogenním mechanismem

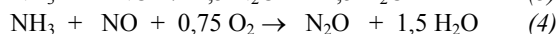
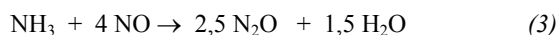
Tabulka I

Koncentrace N<sub>2</sub>O v odpadních plynech některých procesů, odhad množství N<sub>2</sub>O emitovaného ročně celosvětově do ovzduší<sup>1,4,5,11,12</sup> a odhad emisních faktorů N<sub>2</sub>O (cit.<sup>6,7</sup>)

Zdroj	Koncentrace N <sub>2</sub> O v emisích	Emise N <sub>2</sub> O [kt/rok] celosvětově	Emisní faktor N <sub>2</sub> O
Výroba kyseliny adipové <sup>a</sup>	30–50 mol. %	<100	0,3 kg N <sub>2</sub> O/1 kg kyseliny adipové
Výroba kyseliny dusičné	300–3000 ppm	400	2–9 <sup>b</sup> kg N <sub>2</sub> O/t 100 %ní HNO <sub>3</sub>
Výroba glyoxalu	?	100	330 kg N <sub>2</sub> O/ 1 t glyoxalu
Výroba kyseliny šťavelové	500–1500 ppm	?	
Mobilní spalovací procesy	0–1000 ppm	400–900	0,04–0,8 g N <sub>2</sub> O/kg paliva
Spalování fosilních paliv	5–12 ppm	190–520	0,1–1,4 kg N <sub>2</sub> O/TJ
Spalování ve fluidním loži	50–500 ppm	?	14 kg N <sub>2</sub> O/TJ
Spalování odpadů	0–600 ppm	500–1000	5,5–66 kg N <sub>2</sub> O/1000 t odpadu
Spalování biomasy	0–600 ppm	1000	4 kg N <sub>2</sub> O/TJ
Hnojení umělými hnojivy	–	3500	

<sup>a</sup> V ČR není, <sup>b</sup> vyšší hodnoty emisních faktorů byly zaznamenány u některých výroben bez NSCR

v plynné fázi, tak heterogenním mechanismem, který je považován za rychlejší<sup>1</sup>.



Vzniklý oxid dusný, který je nereaktivní a málo rozpustný, prochází dalšími výrobními stupni beze změny do atmosféry.

Diskutovanou otázkou je, zda používané koncové technologie pro redukci NO<sub>x</sub> (DENOX) nemohou rovněž přispívat k emisím N<sub>2</sub>O. V ČR jsou aplikovány především selektivní katalytická redukce (SCR) a v menší míře neselektivní katalytická redukce (NSCR). NSCR podle některých zdrojů<sup>6,12</sup> snižuje i emise oxidu dusného, na druhé straně zde může docházet ke vzniku N<sub>2</sub>O oxidací redukčního činidla<sup>4</sup>. Celosvětově je asi 20 % vyroben HNO<sub>3</sub> vybaveno jednotkami NSCR, jedná se především o starší technologie, u nově stavěných technologií se NSCR nepoužívá z důvodu vysokých nákladů na spotřebu energie spojených s vysokou provozní teplotou<sup>12</sup>. Rovněž v SCR může N<sub>2</sub>O vznikat reakcí NO a NH<sub>3</sub> při optimálních provozních podmínkách a oxidací amoniaku při vyšších teplotách, údaje o vznikajícím množství se různí (30–150 ppm)<sup>2</sup>.

Tabulka II

Odhady souhrnných emisních faktorů N<sub>2</sub>O z výroby HNO<sub>3</sub> v ČR pro rok 2004 podle tlaku ve spalovací části a použité denitrifikační technologie<sup>6</sup>

Tlak, MPa	0,1	0,4	0,4	0,7
DENOX proces	SCR	SCR	NSCR	SCR
Emisní faktor, kg N <sub>2</sub> O/t HNO <sub>3</sub> (100%)	9,05	4,9	2,72	7,8

Emisní faktor N<sub>2</sub>O z výroby HNO<sub>3</sub> závisí na použité technologii výroby HNO<sub>3</sub> a na použité denitrifikační technologii. V tabulce II jsou uvedeny odhady souhrnných emisních faktorů N<sub>2</sub>O z výroby HNO<sub>3</sub> v ČR podle tlaku ve spalovací části a použité denitrifikační technologie DENOX.

### 3. Možnosti snížení emisí N<sub>2</sub>O

#### 3.1. Rozklad a redukce N<sub>2</sub>O

Jednou z potenciálních metod snížení emisí N<sub>2</sub>O v odpadních plynech je přímý rozklad N<sub>2</sub>O podle rovnice:



Jedná se o spinově zakázanou reakci s vysokou aktivační energií (250–270 kJ mol<sup>-1</sup>), kdy k dosažení měřitelné konverze N<sub>2</sub>O je třeba reakční teplota nad 900 K (cit.<sup>2</sup>).

V přítomnosti katalyzátoru je možné dosáhnout téměř 100% konverze N<sub>2</sub>O již při teplotě 700 K v závislosti na použitém katalyzátoru a složení odpadního plynu. Je známo, že při použití některých katalyzátorů mají kyslík, vodní pára, případně další složky, vyskytující se v odpadních plynech spolu s N<sub>2</sub>O, inhibiční efekt<sup>2</sup>. Pro katalytický rozklad bylo v posledních desetiletích laboratorně testováno množství katalyzátorů různého typu<sup>2,13</sup>. Studie z posledních let se zabývají především Fe-zeolity<sup>14–19</sup>, vzácnými kovy Rh, Ru na různých nosičích<sup>20–24</sup> a směsnými oxidy připravenými z hydrotalcitových prekurzorů<sup>25–31</sup>.

Reakční rychlost rozkladu N<sub>2</sub>O podle reakce (5) je dále možné zvýšit přítomností redukčního činidla (Selective Catalytic Reduction N<sub>2</sub>O, SCR N<sub>2</sub>O). Redukční činidlo přidané do vstupní směsi snižuje teplotu potřebnou

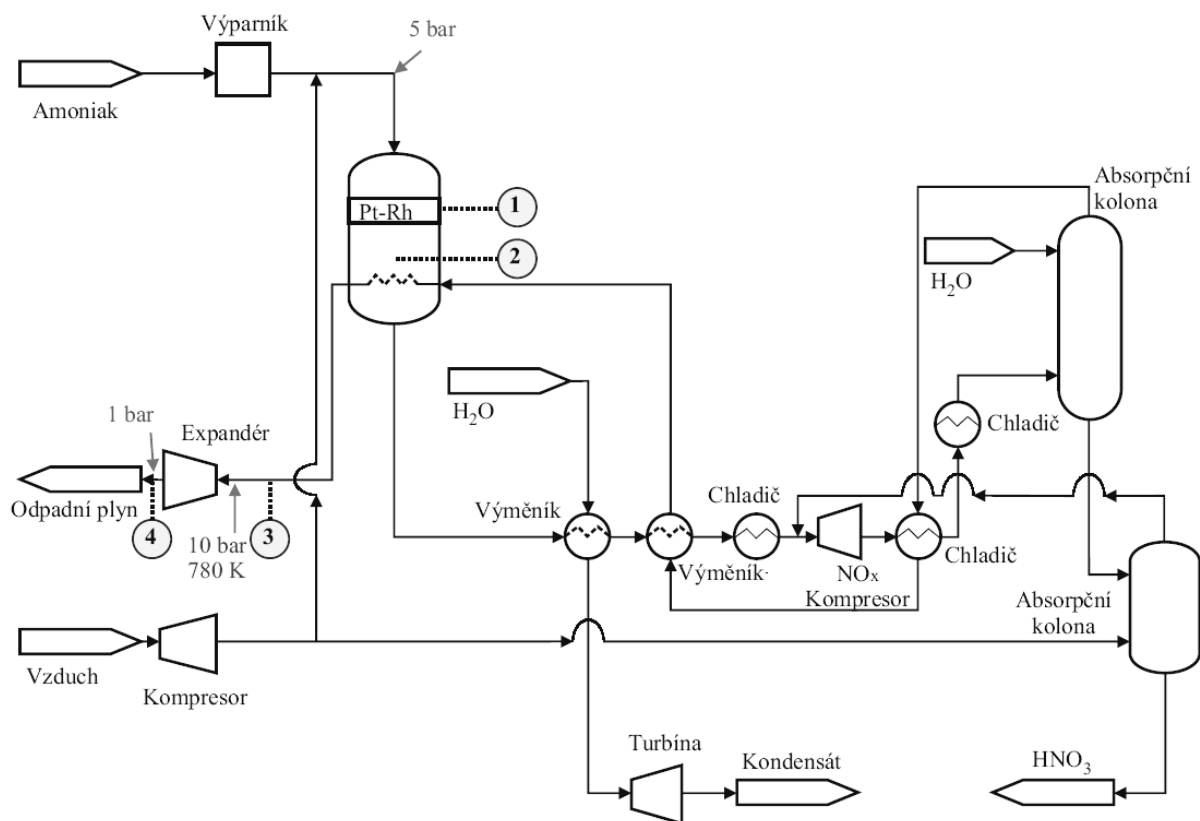
pro úplnou konverzi  $N_2O$ , zvyšuje však celkové náklady na daný proces a je třeba věnovat pozornost selektivitě vzhledem k možným nežádoucím emisím. SCR  $N_2O$  byla laboratorně studována především na zeolitových katalyzátorech (Mordenit, ZSM-5, Beta, Ferrierit, Faujasit Y, Mazzit, Offerit), mezi nimiž se jako nejaktivnější pro SCR  $N_2O$  ukázaly Fe-zeolity<sup>32–36</sup>. Pouze menší pozornost byla věnována i dalším katalytickým systémům jako jsou oxidy, vzácné kovy nanesené na různých nosičích a kalcinované hydrotalcity<sup>37–41</sup>.

### 3.2. Snížení emisí $N_2O$ z výroby $HNO_3$

Na světové výrobce  $HNO_3$  (Grande Paroisse Francie, KTI-Chemico USA, Krupp Uhde Německo, Norsk Hydro Norsko, DSM Holandsko, Giovanola Švýcarsko, GIAP Rusko, Montedison Itálie) je v současnosti vyvíjen vzrůstající nátlak v souvislosti s řešením produkce emisí  $N_2O$ . Důvodů je několik: výrobci kyseliny adipové již instalovali technologie redukce  $N_2O$  a snížili tak jeho emise pod 100 kt  $N_2O$ /rok. I když dosud nebyly v EU vyhlášeny emisní limity pro  $N_2O$ , tato regulační opatření jsou očekávána a bylo by dobré se na ně připravit v předstihu. Např. ve Francii musí nově stavěné výroby  $HNO_3$  od 2.2.1998

splňovat emisní limit 7 kg na 1 t 100%  $HNO_3$  (cit.<sup>10</sup>). Dalším důvodem k zavedení opatření pro snížení emisí  $N_2O$  z výroby  $HNO_3$  je, že v mnoha evropských zemích (Německo, USA, Holandsko) by redukce emisí  $N_2O$  z výroby kyseliny dusičné výrazně přispěla nebo dokonce zcela umožnila splnit závazky dané Kjótským protokolem. Nemalou hnací silou je rovněž cenová efektivnost redukce emisí  $N_2O$  oproti  $CO_2$ . Například cena odstranění 1 t  $CO_2$  změnou paliva v elektrárně z uhlí na plyn se pohybuje okolo 23 EUR, zatímco redukce emisí ve výrobě  $HNO_3$  se pohybuje mezi 0,2 až 3 EUR na tunu  $CO_2$  ekvivalentu<sup>1</sup>. Rovněž v ČR jsou výroby  $HNO_3$  uváděny mezi klíčovými zdroji emisí  $N_2O$  (cit.<sup>6</sup>).

Na obr. 1 je zjednodušené bilanční schéma výroby  $HNO_3$  pracující na dvou úrovních tlaku a možná místa v procesu výroby  $HNO_3$  vhodná ke snižování emisí  $N_2O$  (pozice 1, 2, 3, 4) spolu s informacemi o teplotě a tlaku v těchto místech<sup>1</sup>. Prevence vzniku  $N_2O$  je možná v pozici 1, pozice 2, 3, 4, představují místa vhodná ke snižování emisí již vzniklého  $N_2O$ . V přehledu nejlepších dostupných technologií BAT pro snížení emisí  $N_2O$  z výroby  $HNO_3$  (cit.<sup>10</sup>) jsou uváděny následující možnosti v závislosti na umístění ve výrobě  $HNO_3$ :



Obr. 1. Bilanční schéma výroby kyseliny dusičné pracující na dvou úrovních tlaku s vyznačenými pozicemi vhodnými pro snížení emisí  $N_2O$  (cit.<sup>1</sup>)



*Pozice 1.* V současné době probíhají výzkumné práce, jejichž cílem je modifikace Pt-Rh sítí, případně vývoj nových typů katalyzátorů, které omezují vznik  $N_2O$  při oxidaci  $NH_3$ . Testování nových katalyzátorů je ve fázi provozních zkoušek. Jedná se o katalyzátory různých typů, např. Cu-Zn-Al spinel (BASF),  $ZrO_2$  (DuPont), Co-spinel nanosený na  $CeO_2$  (Norsk Hydro). Možnosti této metody redukce emisí se však jeví jako omezené a není možné vyloučit vliv opatření na celkovou účinnost výroby.

*Pozice 2.* Ve vysokoteplotní zóně přímo pod Pt-Rh sítí je možné uvažovat o těchto opatřeních:

a) Přímý (homogenní) rozklad  $N_2O$

Pro aplikaci je nutné instalovat oxidační reaktor dostatečné velikosti, aby reakční plyn setrval v zařízení dostatečně dlouhou dobu při vysoké teplotě a proběhl tak samovolný rozklad oxidu dusného podle reakce (5). Tato metoda byla patentována institucí Norwegian group HYDRO a byla využita ve většině nedávno stavěných výrobnách v Norsku<sup>10</sup>. Metoda může být aplikována v nově stavěných jednotkách, kdy je navýšení investičních nákladů přijatelné. Pro aplikaci v existující výrobně jsou náklady na využití pokládány za příliš vysoké.

b) Katalytický rozklad  $N_2O$

Podstatou řešení je zařazení dalšího katalyzátoru za platinová katalytická síta. Tento katalyzátor by měl pracovat při teplotách okolo 850 °C. Proces je využitelný i v existujících výrobnách, protože náklady na jeho zavedení je možné charakterizovat jako střední, podmínkou je však dostupnost katalyzátoru s rozumnou dobou životnosti a přijatelnou cenou. Použití této metody však může ovlivnit účinnost přeměny amoniaku na NO. Norská společnost HYDRO zahájila výzkumné práce na vývoji katalyzátoru tohoto typu, který umožňuje snížit emise  $N_2O$  o přibližně 90 %, při přijatelných ztrátách NO. Firma BASF testovala katalyzátory za podobných podmínek po dobu dvou let ve třech výrobních jednotkách<sup>10</sup>. Metoda může být zavedena ve všech výrobnách kyseliny dusičné.

*Pozice 3.* Výhodou umístění technologie redukce  $N_2O$  za absorpci kyseliny dusičné a před expanzní turbínu je vyloučení vlivu této technologie na výrobní proces  $HNO_3$ . Je zde možné situovat tato zařízení:

a) Neselektivní katalytickou redukcí  $N_2O$  a  $NO_x$  např. vodíkem nebo zemním plynem (NSCR). Při tomto řešení jsou odstraňovány současně  $N_2O$  i  $NO_x$ , nevýhodou jsou vysoké reakční teploty, poměrně vysoká spotřeba paliva a sekundární emise z jeho spalování. Vzhledem k silné exotermnosti je ještě nutné plyn před vstupem do expanzní turbíny zchladit. Tato metoda je již dlouhodobě používána v USA<sup>10</sup>.

b) Selektivní katalytickou redukcí  $N_2O$  amoniakem nebo uhlovodíky (SCR  $N_2O$ ). SCR  $N_2O$  v přítomnosti uhlovodíků je zkoumána především na Fe-zeolitech, výzkum je

však ve stadiu laboratorních zkoušek<sup>32–36</sup>. Nevýhodou této technologie jsou zvýšené provozní náklady spojené s nepřetržitou spotřebou redukčního činidla a unik dalších znečišťujících látek do ovzduší podle druhu použitého redukčního činidla. Testovány jsou rovněž katalyzátory pro současnou redukcí  $NO_x$  a  $N_2O$  (cit.<sup>42–44</sup>); slibné polo-provozní výsledky současné redukce  $N_2O$  a  $NO_x$  v přítomnosti amoniaku jako redukčního činidla byly zveřejněny firmami IRMA/Grand Paroisse Company<sup>10</sup>.

c) Katalytický rozklad  $N_2O$ . Výhodou rozkladu  $N_2O$  je snížení nákladů spojených se spotřebou redukčního činidla, rovněž produkty reakce jsou pouze přirozené složky ovzduší. Přes intenzivní výzkum je katalyzátor s dostatečnou aktivitou a stabilitou stále problémem a pro zajištění účinnosti metody musí mít plyn teplotu alespoň 400 °C, což ve většině výroben kyseliny dusičné koncové plyny před expanzní turbínou nemají. Instalace přídavného výměníku tepla (plyn/plyn) pak snižuje přínosy procesu. Pouze ve výrobnách stavěných v poslední době je možné zařadit do procesu katalytický rozklad bez nutnosti ohřívat koncový plyn. Výzkumem této metody se zabývá firma HYDRO Group spolu s firmou Dutch Laboratories<sup>10</sup>.

*Pozice 4.* Za expanzní turbínu před vstupem odpadních plynů do komínu je možné ke snížení emisí  $N_2O$  použít katalytický rozklad, SCR i NSCR. Protože je zde však podstatně nižší teplota i tlak, je zde nutný přehřev odpadního plynu, což výrazně zvyšuje náklady procesu.

#### 4. Závěr

Výroba kyseliny dusičné patří celosvětově k největším zdrojům  $N_2O$  z chemického průmyslu. Vývoji metod redukce emisí  $N_2O$  z výroby kyseliny dusičné je věnována značná pozornost. Z většiny vyroben  $HNO_3$  je však oxid dusný emitován přímo do ovzduší.

Vhodná metoda snížení emisí pro danou výrobu závisí na podmínkách konkrétního procesu a parametrech odpadního plynu. Homogenní rozklad  $N_2O$  je cenově přijatelnou metodou snížení emisí  $N_2O$  pro nově stavěné výroby  $HNO_3$ , pro existující výroby je však cenově nevýhodný. Metoda NSCR je v současnosti již považována za nemoderní vzhledem k vysokým nákladům na spotřebu energie. Ve vývoji jsou nyní katalytické metody, z nichž je cenově nejpřijatelnější katalytický rozklad  $N_2O$  přímo pod katalytickými Pt-Rh sítí ve spalovacím hořáku  $NH_3$  a katalytický rozklad  $N_2O$  situovaný před expanzní turbínou, náklady ve stávajících výrobnách se odhadují na 0,2–1 EUR/t  $CO_2$  ekvivalentu<sup>1</sup>. Příznivé ekonomické hodnocení má také současné katalytické odstranění  $NO_x$  a  $N_2O$  v přítomnosti redukčního činidla. Uvedené metody vyžadují dostatečně aktivní, selektivní a především stabilní katalyzátory, které jsou v současnosti předmětem výzkumu akademických institucí i předních světových výrobců katalyzátorů.

*Poděkování Ing. Miroslavu Markvartovi za zájem a cenné připomínky k dané problematice a MŠMT ČR za finanční podporu v rámci projektu Národního výzkumu II „Ocenění a interpretace odezvy ekosystémů na environmentální zátěž v ČR“ (NPVII2B06068).*

## LITERATURA

- Pérez-Ramírez J., Kapteijn F., Schöffel K., Moulijn J. A.: *Appl. Catal.*, B 44, 117 (2003).
- Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J. A.: *Appl. Catal.*, B 9, 25 (1996).
- Pérez-Ramírez J., Kapteijn F., Mul G., Xu X., Moulijn J. A.: *Catal. Today* 76, 55 (2002).
- de Soete G.: *Revue de l'Institut Francois du Petrole* 48, 413 (1993).
- Noskov A. S., Abdulin I. R.: *Chemistry for Sustainable Development* 1, 351 (1993).
- National Greenhouse Gas Inventory Report of the Czech Republic, Český hydrometeorologický ústav, Praha, 2006. <http://www.chmi.cz/cc/start.html>, staženo 15.2.2007.
- Bernauer B., Markvart M., Obalová L., Fott P.: *Chem. Listy* 7, 392 (2001).
- Kyoto Protocol to the United Nations framework Convention on Climate Change, United Nations 1998. <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>, staženo 5.1.2007.
- Kraft J., Bártla R. *Výroba kyseliny dusičné*. SNTL, Praha 1962.
- Referenční dokument o nejlepších dostupných technických BAT, kapitola 8 přílohy, 2002. <http://www.ipcc.cz/soubory/velanorch/index.html>, staženo 30.6.2002.
- Svoboda K., Hartman M., Veselý V.: *Chem. Listy* 88, 13 (1994).
- Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990–2004, EPA, Washington, 2006. <http://www.epa.gov/globalwarming/publications/emissions>, staženo 2.10.2007.
- Obalová L., Bernauer B.: *Chem. Listy* 97, 255 (2003).
- Pérez-Ramírez J., Kapteijn F., Brückner A.: *J. Catal.* 218, 234 (2003).
- Wood B. R., Reimer J. A., Bell A. T., Janicke M. T., Ott K. C.: *J. Catal.* 224, 148 (2004).
- Wąclaw A., Nowińska K., Schwieger W., Zielińska A.: *Catal. Today* 90, 21 (2004).
- Pérez-Ramírez J., Kapteijn F., Mul G., Xu X., Moulijn J. A.: *Catal. Today* 76, 55 (2002).
- Kiwi-Minsker L., Bulushev D. A., Renken A.: *Catal. Today* 91–92, 165 (2004).
- Pieterse J. A. Z., Booneveld S., van den Brink R. W.: *Appl. Catal.*, B 51, 215 (2004).
- Pieterse J. A. Z., Mul G., Melian-Cabrera I., van den Brink R. W.: *Catal. Lett.* 99, 41 (2005).
- Haber J., Machej T., Janas J., Nattich M.: *Catal. Today* 90, 15 (2004).
- Suárez S., Saiz C., Yates M., Martin J. A., Avila P., Blanco J.: *Appl. Catal.*, B 55, 57 (2005).
- Christoforou S. C., Efthimiadis E. A., Vasalos I. A.: *Catal. Lett.* 79, 137 (2002).
- Angelidis T. N., Tzitzios V.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 2996 (2003).
- Swamy C. S., Kannan S., Li Z., Armor J. N., Braymer T. A. (Engelhard Corporation): US 5 472 652 (B01J 8/00).
- Chang K. S., Song H., Park Y. S., Woo J. W.: *Appl. Catal.*, A 273, 223 (2004).
- Román-Martínez M. C., Kapteijn F., Cazorla-Amorós D., Pérez-Ramírez J., Moulijn J. A.: *Appl. Catal.*, A 225, 87 (2002).
- Pérez-Ramírez J., García-Cortés J. M., Kapteijn F., Illán-Gómez M. J., Ribera A., Salinas-Martínez de Lecea C., Moulijn J. A.: *Appl. Catal.*, B 25, 191 (2000).
- Obalová L., Jirátovej K., Kovanda F., Pacultová K., Lacný Z., Mikulová Z.: *Appl. Catal.*, B 60, 297 (2005).
- Obalová L., Fila V.: *Appl. Catal.*, B 70, 353 (2007).
- Obalová L., Pacultová K., Balabánová J., Jirátovej K., Bastl Z., Valášková M., Lacný Z., Kovanda F.: *Catal. Today* 119, 233 (2007).
- Mauvezin M., Delahay G., Coq B., Kieger S.: *Appl. Catal.*, B 23, L79 (1999).
- Brink R. W., Booneveld S., Pels J. R., Bakker D. F., Verhaak M. J. F. M.: *Appl. Catal.*, B 32, 73 (2001).
- Boutarouch M. N., Cortés J. M. G., Begrani M. S. E., Lecea C. S. M., Pérez-Ramírez J.: *Appl. Catal.*, B 54, 115 (2004).
- Ruiz-Martínez E., Sánchez-Hervás J. M., Otero-Ruiz J.: *Appl. Catal.*, B 50, 195 (2004).
- Vargas A. G., Delahay G., Coq B.: *Appl. Catal.*, B 42, 369 (2003).
- Satsuma A., Maeshima H., Watanabe K., Suzuki K., Hattori T.: *Catal. Today* 63, 347 (2000).
- Cant N. W., Chambers D. C., Yoshinaga Y.: *Catal. Commun.* 5, 625 (2004).
- Christoforou S. C., Efthimiadis E. A., Vasalos I. A.: *Catal. Lett.* 79, 137 (2002).
- Pérez-Ramírez J., García-Cortés J. M., Kapteijn F., Illán-Gómez M. J., Ribera A., Lecea C. S. M., Moulijn J. A.: *Appl. Catal.*, B 25, 191 (2000).
- Chang K. S., Lee H. J., Park Y. S., Woo J. W.: *Appl. Catal.*, A 309, 129 (2006).
- Coq B., Mauvezin M., Delahay G., Butet J. B., Kieger S.: *Appl. Catal.*, B 27, 193 (2000).
- Kögel M., Mönning R., Schwieger W., Tissler A., Turek T.: *J. Catal.* 182, 470 (1999).
- Brink R. W., Booneveld S., Verhaak M. J. F. M., Brujin F. A.: *Catal. Today* 75, 227 (2002).

**L. Obalová and K. Pacultová** (*Department of Physical Chemistry and Theory of Technological Processes, Technical University, Ostrava*): **N<sub>2</sub>O Emissions in HNO<sub>3</sub> Production**

The sources of N<sub>2</sub>O emissions are reviewed and compared with the N<sub>2</sub>O formation in HNO<sub>3</sub> production plants. The current and new methods of controlling emissions

from HNO<sub>3</sub> production are discussed. The methods involve homogeneous decomposition of N<sub>2</sub>O in the combustion burner zone for oxidation of ammonia and nonselective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O in the tail gases. The latter methods include catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O in the ammonia oxidation chamber and that of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O located at the inlet to the expansion turbine.

---

---

### VŠCHT Praha přijme na Ústav biochemie a mikrobiologie vědeckého pracovníka/ci.

#### Požadavky:

- VŠ vzdělání přírodovědného zaměření,
- znalost technik molekulární biologie.

#### Nabízíme:

- místo ve výzkumném centru **REMOROST**: Regulace morfogeneze rostlinných buněk a orgánů,
- zajímavou práci na moderně vybaveném pracovišti,
- příležitost k osobnímu rozvoji,
- pracoviště v blízkosti metra,
- zaměstnanecké výhody (šest týdnů dovolené, pružnou pracovní dobu, příspěvek na stravování, rekreaci, penzijní připojištění, návštěvu kulturních zařízení).

**Nástup:** 1. 9. 2008

na dobu určitou (s možností prodloužení)

**Kontakt:** Ústav biochemie a mikrobiologie, prof. RNDr. Olga Valentová, CSc.,  
e-mail: olga.valentova@vscht.cz, tel. 220 445 102

---

---

## METODA *IN SITU* CHEMICKÉ OXIDACE A JEJÍ POUŽITÍ PŘI NÁPRAVĚ STARÝCH EKOLOGICKÝCH ZÁTĚŽÍ

MARTIN KUBAL, VÁCLAV JANDA,  
PETR BENEŠ a JIŘÍ HENDRYCH

Vysoká škola chemicko technologická v Praze, Technická 5,  
166 28 Praha 6  
Martin.Kubal@vscht.cz

Došlo 28.8.07, přepracováno 15.1.08, přijato 6.2.08.

Klíčová slova: *in situ* chemická oxidace, manganistan draselný, horninové prostředí

### Obsah

1. Úvod
2. Princip *in situ* chemické oxidace
3. *In situ* chemická oxidace s použitím manganistanu
4. Aplikace *in situ* chemické oxidace ve světě a v České republice
5. Závěr

### 1. Úvod

Náprava starých ekologických zátěží je v současné době již nedílnou a zřejmě i trvalou součástí technické péče o životní prostředí České republiky. Termín „stará ekologická zátěž“ dnes bývá zpravidla používán v souvislosti s takovou lokalitou, na které v minulosti docházelo (často po velmi dlouhou dobu) k akumulaci kontaminujících látek, přičemž v dané době nebyl tento problém z různých důvodů řešitelný. Odhady naznačují, že na území naší republiky je lokalit tohoto typu několik tisíc, přičemž nápravná opatření probíhají zatím přibližně na třech stovkách lokalit. Podmínky existující na většině lokalit nesoucích starou ekologickou zátěž (např. rozsah kontaminace a/nebo výskyt kontaminace pod budovami) vedou k jednoznačné preferenci tzv. *in situ* sanačních technologií – tedy takových technických postupů, při kterých zůstává kontaminovaný materiál na původním místě a zde přítomné kontaminanty jsou buď různými transportními cestami z lokality odváděny, nebo přímo v místě výskytu detoxikovány.

Prakticky od zahájení procesu nápravy starých ekologických zátěží v České republice (přibližně v roce 1992 přijetím zákona o velké privatizaci) až do současné doby se technická podstata nápravných opatření opírá o tři dominantní *in situ* sanační technologie – venting (odsávání půdního vzduchu), sanační čerpání (odčerpávání znečiště-

né podzemní vody a/nebo kapalných kontaminantů) a bioremediaci (podporu mikrobiálních rozkladných procesů). Spojujícím prvkem všech těchto tří postupů je jejich neinvazivní charakter – do kontaminovaného horninového prostředí se v průběhu nápravného opatření (s nepodstatnou výjimkou živin v případě bioremediace) v podstatě žádné další chemické látky neaplikují. Již několik let po zahájení nápravných opatření na lokalitách nesoucích staré ekologické zátěže se v rámci České republiky ovšem ukázalo, že tři výše specifikované sanační principy narážejí na některá nepřekročitelná technická omezení. Jejich častým praktickým důsledkem byla neočekávaně dlouhá doba potřebná pro vyčištění lokalit na požadovanou úroveň. Na základě této zkušenosti začaly být následně hledány takové *in situ* sanační postupy, s jejichž pomocí by bylo možné průběh nápravných opatření urychlit. Zřejmě největší pozornost byla v tomto smyslu v posledních letech směřována k technikám tzv. *in situ* chemické oxidace, jejichž principem je aplikace oxidačních činidel přímo do kontaminované matrice.

### 2. Princip *in situ* chemické oxidace

Princip *in situ* chemické oxidace (ISCO) spočívá v infiltraci vodného roztoku oxidačního činidla do horninového prostředí tak, aby zde došlo k destrukci kontaminujících látek rozpuštěných v podzemní vodě, nasorbovaných v horninovém prostředí nebo přítomných ve formě volné fáze<sup>1</sup>. Technologie ISCO je v nejobecnějším možném náhledu použitelná pro sanaci saturované i nesaturované zóny horninového prostředí a v zásadě pro jakýkoli kontaminant, který je oxidovatelný za vzniku netoxických nebo méně toxických produktů<sup>2</sup>. Při bližším vymezení použitelnosti této metody lze ovšem konstatovat, že většina dosud provedených aplikací je směřována do saturované zóny, a to na lokalitách kontaminovaných organickými látkami s relativně vyšší rozpustností. Zdaleka nejčastěji je metoda ISCO uváděna v souvislosti se sanací saturované zóny kontaminované chlorovanými etheny<sup>3–5</sup>. Mezi dalšími cílovými kontaminanty jsou často zmiňovány benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny<sup>3,6–8</sup>, polyaromatické uhlovodíky<sup>3,9–15</sup>, polychlorované bifenyly<sup>3,16</sup>, chlorbenzeny<sup>17,18</sup> a další. I když se technika *in situ* chemické oxidace zatím do značné míry vzpírá generalizaci, byla již učiněna řada pokusů o stanovení obecných zjednodušujících kritérií, na jejichž základě by bylo možné alespoň odhadnout její použitelnost na lokalitách s určitým typem kontaminace či s určitými charakteristikami horninového prostředí. Tímto způsobem byla například přibližně naznačena použitelnost ISCO podle typu cílového kontaminantu<sup>2</sup> a hydraulické propustnosti prostředí<sup>19</sup>, jak je ukázáno v tabulkách I a II.

Jako hlavní obecné výhody této techniky jsou zpravi-

Tabulka I  
Přibližná použitelnost metody ISCO pro vybrané skupiny organických kontaminantů

Vhodnost metody ISCO	Sloučeniny
Vysoká	těkavá chlorovaná rozpouštědla, fenoly, aldehydy, aminy, některé sloučeniny síry
Střední	alkoholy, ketony, organické kyseliny, estery, aromatické sloučeniny substituované alkyly a nitroskupinami
Nízká	vysokohalogenované uhlovodíky, nasycené alifatické sloučeniny

Tabulka II  
Vztah mezi hydraulickou propustností horninového prostředí a obecnou použitelností *in situ* chemické oxidace

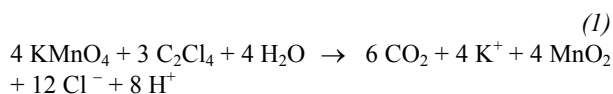
Obecná účinnost metody ISCO	Hydraulická propustnost $K$ [ $\text{m s}^{-1}$ ]
Vysoce účinná až účinná	$K > 10^{-6}$ (písek, štěrk)
Případně účinná, nutně bližší posouzení	$10^{-7} < K < 10^{-6}$ (hlinitopísčité zemina)
Málo účinná případně neúčinná	$K < 10^{-7}$ (jíly)

dla uváděny 1) relativně rychlý průběh destrukce kontaminantů, 2) tvorba netoxických produktů a 3) malé množství odpadů, které při aplikaci metody vznikají. Obecnou nevýhodou je nutnost dodržovat poměrně přísná bezpečnostní pravidla vztahující se k nakládání s oxidačními činidly<sup>1–3</sup>. Komplikace zde mohou nastat jednak v případě, kdy by použití oxidačního činidla přinášelo na lokalitu neúměrně vysoké riziko z hlediska ochrany lidského zdraví a dále tehdy, kdy by v rámci zasakování oxidačního činidla mohlo docházet k jeho únikům mimo prostor sanačního zásahu.

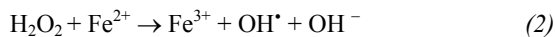
Mezi nejčastěji používanými činidly je v rámci technologie ISCO uváděn zejména manganistan draselný/sodný<sup>3–5,12,20–25</sup>, peroxid vodíku nebo Fentonovo činidlo<sup>6–9,11,13–18,27–29</sup> a ozon<sup>10</sup>. Spíše okrajová pozornost byla věnována některým dalším, potenciálně použitelným oxidačním činidlům, z nichž jako nelimitující příklady lze uvést peroxidisíran<sup>30,31</sup> a rozpuštěný kyslík<sup>27</sup>. Koncovými produkty probíhající reakcí jsou potom (podle použitého oxidačního činidla) oxid uhličitý, voda, běžné sloučeniny železa a oxidy manganu, tedy látky v přírodě zcela obvyklé.

Manganistan draselný byl jako oxidační činidlo použit v rámci techniky ISCO již na několika desítkách loka-

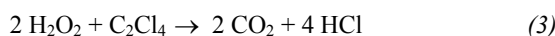
lit<sup>27,32–34</sup>, včetně několika již dokončených nebo probíhající aplikací v České republice<sup>35,36</sup>. Většina byla realizována v rámci sanace saturované zóny, zejména potom v případech, kdy saturovaná zóna byla kontaminována chlorovanými etheny. V případě tetrachlorethenu ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ), který bývá zpravidla dominantním zástupcem této skupiny, probíhá destrukční reakce podle rovnice (1). Manganistan draselný může být obecně použit pro destrukci dalších organických látek, například aromátů, fenolů, pesticidů a organických kyselin. Praktické zkušenosti jsou však v případě těchto látek poměrně omezené. Výsledným produktem redukce manganistanu jsou málo rozpustné oxidy manganu (zde pro jednoduchost uvedené pouze jako  $\text{MnO}_2$ ), které do horninového prostředí mohou vnášet dodatečnou (někdy významnou) sorpční kapacitu.



V případě peroxidu vodíku<sup>37</sup> je jeho destrukční účinek na organické kontaminanty zprostředkován hydroxylovými radikály, které z peroxidu vodíku přechodně vznikají (2). Jejich tvorbu podporuje přítomnost železnatých iontů ( $\text{Fe}^{2+}$ ), přičemž směs peroxidu vodíku a železnatých iontů bývá označována jako Fentonovo činidlo.



Pokud je jako kontaminant uvažován tetrachlorethen, potom princip jeho destrukce peroxidem vodíku naznačuje zjednodušená rovnice (3):



Použití peroxidu vodíku v rámci techniky ISCO bývá často uváděno jako výhodné pro sanaci polyaromatických uhlovodíků, ropných produktů a také chlorovaných aromatických rozpouštědel<sup>6,8,9,13,27,38–41</sup>. V případě Fentonova činidla je zásadní otázkou jeho správná příprava tak, aby toto činidlo bylo stabilní po celou dobu zasakování. Na jeho stabilitu má zásadní vliv hodnota pH a teplota. Zřejmě nejvýhodou je potřeba jeho přípravy až na místě použití.

Ozon je stejně jako peroxid vodíku a manganistan silným oxidačním činidlem, přičemž oxiduje organické kontaminanty dvěma způsoby: přímou oxidací nebo pomocí tvorby volných přechodných radikálů; tento druhý způsob oxidace je rychlejší. Rovnice (4) ukazuje souhrnnou reakci ozonu s tetrachlorethenem ve vodě:



Použití ozonu je nejčastěji zmiňováno v souvislosti se sanací chlorovaných rozpouštědel a polyaromatických uhlovodíků. Vzhledem k jeho vysoké reaktivitě a nestabilitě musí být vyroben přímo na lokalitě.

Z výše uvedených oxidačních činidel má zatím největší praktický význam manganistan draselný. Ten bývá používán ve formě vodného roztoku, jehož koncentrace se zpravidla pohybuje v rozmezí 20–30  $\text{g l}^{-1}$ . V rámci techniky ISCO je také nejlépe prostudovaným oxidačním činidlem.

### 3. *In situ* chemická oxidace s použitím manganistanu

Poměrně vysoká obliba manganistanu vychází (vedle snadné dostupnosti a vcelku příznivé ceny) zejména z následujících skutečností:

- může oxidovat kontaminující látky v širokém rozmezí pH,
- v horninovém prostředí se rozkládá pomaleji než ostatní oxidanty,
- jeho rozklad v horninovém prostředí probíhá vcelku předvídatelným způsobem a bez významného uvolňování energie.

Praktickým důsledkem těchto výhodných charakteristik je široká použitelnost manganistanu v různých typech kontaminovaných matric a dále poměrně vysoká kontrolovatelnost všech kroků, které je v rámci přípravy a realizace procesu *in situ* chemické oxidace nutné realizovat. Manganistan se tím významně odlišuje od hlavního konkurenta ve funkci oxidačního činidla, peroxidu vodíku. Dosavadní zkušenosti s jeho použitím v rámci *in situ* chemické oxidace naznačují, že je rozumné tuto techniku realizovat postupně v následujících krocích:

#### Laboratorní oxidační test

Oxidační test je v zásadě značně zjednodušenou simulací procesu *in situ* chemické oxidace, při kterém se v laboratorním měřítku (desítky až stovky gramů kontaminovaného materiálu) a za přesně definovaných podmínek sleduje kinetika úbytku oxidačního činidla a případně některé další parametry. Test probíhá za stálého míchání, což celý proces idealizuje. Ve výsledné časové závislosti lze zaznamenat okamžik, kdy již oxidační činidlo dále neubývá. Tento okamžik odpovídá maximální možné spotřebě daného činidla. Tento údaj je důležitý pro přípravu poloprovozního testu.

#### Stopovací zkouška

Zkouška spočívá v jednorázovém zasáknutí definovaného množství stopovacího činidla, jehož transport horninovým prostředím je sledován prostřednictvím monitorovacích vrtů. Cílem zkoušky je získat přesnější představu o rychlosti transportních procesů v dané lokalitě a zejména vyloučit existenci takových preferenčních cest, kterými by oxidační činidlo mohlo případně později pronikat mimo prostor sanačního zásahu. Jako stopovací činidlo může být použita látka, která vykazuje relativně malou schopnost se sorbovat v horninovém prostředí a v prostoru sanačního zásahu se nevyskytuje (příkladem může být fluorescein nebo lithné soli).

#### Poloprovozní zkouška

Poloprovozní zkouška vychází zpravidla z principu tzv. push-pull testu<sup>42–44</sup>. Podstatou tohoto třístupňového testu je nejprve zasáknutí určitého objemu vodného roztoku manganistanu (spolu s nereaktivní látkou) do zkušební vrtu, ponechání zasáknutého roztoku v daném prostoru

po dobu potřebnou k oxidaci relevantních látek a konečně zpětné odčerpání zbývajících roztoku. Jako nereaktivní látka bývá zpravidla používán bromid draselný, jehož koncentrace v zasakovém roztoku je výrazně menší ve srovnání s koncentrací manganistanu. Přítomnost nereaktivní látky v prostoru zasakování umožní provedení korekce na sorpční procesy. Tím lze přesněji určit, jaká část zasáknutého manganistanu byla skutečně spotřebována probíhajícími reakcemi a jaká byla pouze sorbována na tuhých složkách horninového prostředí. Push-pull test může být interpretován několika způsoby: při jednodušší interpretaci získáme pouze údaj o aktuální celkové spotřebě pro konkrétní podmínky zasakování, při exaktnějším náhledu je možné se dostat k popisu kinetiky těchto reakcí. Nezpochybnitelnou výhodou push-pull testu v porovnání s laboratorními zkouškami zůstává skutečnost, že získaná data popisují neidealizovaný systém a jsou tak bezprostředně využitelná pro návrh provozní aplikace.

#### Provozní aplikace

Provozní realizace techniky ISCO spočívá v navržení, instalaci a provozování vhodného dávkovacího systému, jehož prostřednictvím lze v požadovaném čase vnést do kontaminovaného horninového prostředí potřebnou dávku oxidačního činidla<sup>2</sup>. Tento dávkovací systém může vycházet z vertikálních, šikmých nebo horizontálních vrtů, reaktivních stěn či tlakových sond. Lze nalézt také práce popisující přímé vmíchávání oxidačního činidla do zeminy, případně dávkování oxidačního činidla současně s hydraulickým narušováním horninového prostředí. Konkrétní technické provedení bude záviset zejména na hydraulické propustnosti a homogenitě prostředí, hloubce výskytu kontaminantů a existenci zástavby na povrchu.

S provozní realizací procesu ISCO se dnes již spojuje řada dílčích patentově chráněných technických řešení, mezi kterými lze zmínit dávkování manganistanu v práškovité formě<sup>45</sup>, současnou aplikaci dvou a více oxidačních činidel<sup>46</sup>, souběžnou nebo navazující kombinaci techniky ISCO s jinými sanačními postupy<sup>47</sup>, a v neposlední řadě také aplikaci manganistanu společně s dalšími neoxidujícími látkami, například hydroxidy<sup>48</sup> nebo komplexotvornými činidly<sup>49</sup>.

Vedle výše naznačených výhod, které aplikace manganistanu v rámci *in situ* chemické oxidace nepochybně přináší, existuje také několik komplikujících faktorů, které v konečném důsledku snižují celkovou účinnost a zvyšují náklady procesu. Mezi tyto faktory lze zahrnout 1) reakci manganistanu s přirozenými složkami horninového prostředí, 2) odolnost některých kontaminantů vůči působení manganistanu, 3) možný vývoj toxických plynů a 4) komplikace vznikající v případě kontaminace ve volné fázi.

Prokazatelně nejzávažnější komplikací je nadbytečná spotřeba oxidačního činidla vyplývající z přítomnosti nekontaminujících oxidovatelných látek v prostoru sanačního zásahu. Jedním z nepříjemných praktických důsledků již při prvních aplikacích techniky ISCO bylo například výrazné zvýšení provozních nákladů. Posouzení otázky nadbytečné spotřeby manganistanu byla zatím věnována pře-

kvapivě malá pozornost. To je o to více překvapující, že tato nadbytečná spotřeba může být z hlediska celkové bilance manganistanu na kontaminované lokalitě zcela dominantní položkou. Určitý pokus o korelaci mezi vlastnostmi kontaminované matrice a spotřebou manganistanu na oxidaci přirozených složek provedl Siegriest a spol.<sup>50</sup>: byl prokázán dominantní vliv přirozených organických látek na celkovou spotřebu manganistanu při kontaktu s různými typy porézních matric. Snaha o bližší poznání mechanismu oxidačně-redukčních procesů se zde ovšem omezila na konstatování, že spotřeba manganistanu související s přirozenými organickými látkami v kontaminovaných matricích se pohybuje v rozmezí od 2 do 100 mg MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> na 1 mg celkového organického uhlíku.

Vyjdeme-li z prokázání zásadního vlivu přirozených organických látek na rozklad manganistanu aplikovaného do horninového prostředí, můžeme se při pokusu o vysvětlení opřít o závěry studií, při kterých bylo působení manganistanu na huminové látky sledováno nikoli sice přímo v souvislosti s technikou ISCO, ale například v rámci vývoje některých příbuzných technologií (úprava vody) nebo při studiu makromolekulární struktury huminových látek. V podmínkách několikahodinové alkalické oxidace huminových kyselin a fulvokyselin výrazným přebytkem manganistanu draselného došlo k prakticky úplné depolymeraci výchozí organické matrice za vzniku širokého spektra reakčních produktů zahrnujícího zejména alifatické a monoaromatické karboxylové kyseliny a estery<sup>51–54</sup>, přičemž bilančně zcela nevýznamná část huminových látek byla přeměněna až na oxid uhličitý. Při 20 °C bylo z výchozího množství 100 g huminových kyselin nalezeno pouze 2–7 mg oxidu uhličitého<sup>52</sup>. Výrazný posun v míře oxidace koncových reakčních produktů byl pozorován při oxidaci huminových kyselin a oxihumolitu manganistanem při neutrálním pH. Experimenty prováděné ve vsádkovém systému s řízeným průtokem dusíku a možnosti kontinuální detekce výstupních plynů ukázaly, že část organického uhlíku přecházela až do formy oxidu uhličitého, přičemž bylo na výstupu z aparatury překvapivě detegováno i určité množství oxidu uhelnatého<sup>20,21</sup>.

Jestliže dominantní vliv přirozených organických látek vyskytujících se v horninovém prostředí na celkovou spotřebu manganistanu v rámci ISCO byl již spolehlivě prokázán, potom působení manganistanu na anorganické složky horninového prostředí je podstatně komplikovanější. Nedávno bylo realizováno několik studií<sup>22–24</sup>, při kterých byl na zeminách s nízkým (případně neměřitelně malým) obsahem organického uhlíku studován vztah mezi celkovou spotřebou manganistanu a složením zeminy. Prostřednictvím laboratorních vsádkových testů tak byla například na souboru 31 vzorků písčitých a jílovitých sedimentů zjištěna celková spotřeba manganistanu v rozmezí 5–25 g kg<sup>-1</sup> u jílovitých a 2–10 g kg<sup>-1</sup> u písčitých sedimentů<sup>22</sup>. Vliv anorganických složek studovaných materiálů nebyl podrobněji interpretován. Podobným způsobem byl studován soubor 19 vzorků různých tuhých porézních materiálů (včetně aluminu a silikagelu). Bylo zjištěno, že i materiály s neměřitelně nízkým obsahem organického

uhlíku vykázaly poměrně významnou spotřebu manganistanu<sup>24</sup>. Snaha o nalezení korelací mezi spotřebou manganistanu a obsahem potenciálně oxidovatelných anorganických složek rovněž v tomto případě zatím nebyla úspěšná.

Součástí experimentů zaměřených na zjištění celkové spotřeby manganistanu ve vzorcích kontaminovaných i nekontaminovaných matric bývá zpravidla také sledování kinetiky úbytku manganistanu v reakčním systému. Při snahách o interpretaci takto získaných kinetických dat bylo zjištěno, že celkový úbytek manganistanu nelze uspokojivě vysvětlit kinetikou prvního řádu<sup>21,22</sup> a že se na tomto celkovém úbytku podílí několik souběžně probíhajících reakcí<sup>25</sup>. Z čistě empirického hlediska bylo navrženo rozdělit časovou závislost celkového úbytku manganistanu ve zvodnělém porézním materiálu na dvě části: rychlejší a pomalejší fázi souhrnné reakce manganistanu. Počáteční, rychle klesající část kinetické křivky byla obecně přisouzena reakci manganistanu s oxidovatelnými složkami horninového prostředí (zejména přirozenými organickými látkami), zatímco pro pomalejší část byly navrženy reakční mechanismy, ve kterých na straně reaktantů vystupují také produkty z předcházející rychlejší fáze. Mezi možné procesy v pomalejší fázi byla navržena reakce manganistanu s vodou (rovnice (5)), která v čistém roztoku manganistanu probíhá prakticky nepostřehnutelnou rychlostí, ale je zřejmě katalyzována přítomností vysrážených oxidů manganu<sup>3,26</sup>. Reakce manganistanu s vodou byla pozorována také v rámci *in situ* experimentů<sup>34</sup>, ve kterých byl roztok manganistanu zasáknut do písčité zvodně, kde vydržel po dobu 14 měsíců. Jeho pomalý rozklad vodou byl podpořen i nárůstem pH na hodnotu mezi 9,0–10,0. Touto reakcí by bylo možné vysvětlit skutečnost, že v rámci laboratorních vsádkových experimentů nelze prakticky dosáhnout rovnovážného stavu<sup>24</sup>. Schopnost manganistanu reagovat s vodou za katalytického působení oxidů manganu svědčí o existenci určitého technologického limitu, neboť při rostoucím množství vysrážených oxidů manganu ve zvodni se zřejmě stále větší část manganistanu spotřebovává právě touto cestou.



Praktický význam nadbytečné spotřeby oxidačního činidla je ještě zřejmější v okamžiku, kdy máme možnost porovnat podíl manganistanu spotřebovaný na oxidaci přirozených látek s podílem zajišťujícím oxidaci přítomných kontaminantů. Pro ilustraci je možné uvést příklad lokality Motoco diskutovaný v kapitole 4.

#### 4. Provozní aplikace *in situ* chemické oxidace ve světě a v České republice

Praktické používání *in situ* chemické oxidace je velmi rozšířené a akceptované mnoha státními dohlížecími a kontrolními orgány v Americe, Asii i Evropě. ISCO se zařazuje na třetí místo v četnosti používání při sanacích starých zátěží v USA, kde první aplikace při čištění konta-



minovaných lokalit byly realizovány již koncem 80. let minulého století. Používání se rychle rozšířilo v 90. letech, kdy bylo na základě validačních studií federálních úřadů prokázáno, že chemická oxidace *in situ* je účinnou a dobře aplikovatelnou sanační technologií, zejména ve spojení s dalšími sanačními technikami, jako biologické dočištění, vakuová extrakce půdního vzduchu (venting), air-sparging (vhánění vzduchu pod hladinu podzemní vody, stripování kontaminantů do nesaturované zóny a jejich následné odvádění prostřednictvím odsávacích vrtů), apod. Praktických aplikací ISCO ve světě rok od roku přibývá. Ukázalo se, že i přes počáteční okamžité vysoké finanční náklady na vybudování zařízení k dopravení oxidačního roztoku do horninového prostředí se jedná o výhodnou sanační techniku<sup>50,55</sup>. Konkrétní údaje o typu kontaminantu a podmínkách na lokalitě lze nalézt na různých internetových stránkách, např. <http://www.clu-in.org>.

V České republice došlo již k několika úspěšným aplikacím ISCO. Zatím lze ale říci, že v porovnání se zahraničím jsou u nás s touto technologií doposud malé praktické zkušenosti, z čehož plyne i relativně malé množství publikovaných výsledků. Ministerstvo životního prostředí ČR doporučuje zvážení aplikace technologie ISCO při návrhu sanačního opatření ve vztahu k charakteru kontaminace a podmínkám na lokalitě. Pro tyto účely byla zpracována „Metodická příručka MŽP pro použití oxidačních technologií *in situ*“<sup>56</sup>. Konkrétním příkladem mohou být sanace na lokalitách Motoco České Budějovice, Pilana Tools Zborovice a Autopal Nový Jičín.

Lokalita Motoco České Budějovice<sup>35,36,55</sup> se nachází v jižní části Českých Budějovic na břehu Mlýnské stoky a nedaleko řeky Malše. Podloží je tvořeno šterkopísky. Hlavními technologickými procesy bylo obrábění za použití řezných olejů (kontaminace první zvodně ropnými látkami) a odmašťování za použití perchlorethenu (kontaminace první i druhé zvodně). Sanace staré ekologické zátěže zde probíhala od roku 1995 (sanační čerpání a venting). Původně byly zásahy omezeny pouze mimo zdroj kontaminace pod výrobní halou. Až po změně majitele v roce 2001 došlo k průzkumným pracím uvnitř haly a v roce 2003 byla ve spolupráci s novým vlastníkem umožněna aplikace metody ISCO. Celkem bylo touto metodou úspěšně odstraněno přibližně 8 tun perchlorethenu. Bilanční výpočty ukázaly, že pouze cca 1–2 % aplikovaného manganistanu bylo využito na oxidaci přítomných kontaminantů (tetrachlor- a trichlorethenu), zatímco zbývajících 98 % manganistanu bylo redukováno reakčními mechanismy, které s přítomnou kontaminací nesouvisely. Příklad této konkrétní lokality je o to zajímavější, že v kontaminované zvodni byl obsah organického uhlíku menší než 0,2 hm. %.

Lokalita Autopal Nový Jičín<sup>55,57</sup> byla kontaminována chloretheny. Podloží se vyznačuje velkou proměnlivostí. Šterkopísky vykazovaly různé zahlinění a podloží bylo ovlivněno lidskou činností (v některých místech navážky, výskyt betonových základů). Metodou ISCO bylo uvažováno sanovat tři z pěti ohnisek znečištění, zbylá dvě ohniska měla být dočištěna pomocí  $\text{KMnO}_4$  (původní sanační

metody na těchto dvou ohniscích byly řízené propařování, čerpání podzemní vody a venting). Sanace se oproti plánům zpomalila kvůli podmínkám na lokalitě; vlivem zasakování roztoku oxidantu docházelo ke zvyšování hladiny podzemní vody. Po ukončení sanace v okolí některých zasakovacích vrtů docházelo ke zpětnému nárůstu koncentrace chlorovaných uhlovodíků. Na lokalitě došlo k destrukci původního kontaminantu. V roce 2006 bylo dosaženo cílových sanačních limitů, je ale nutné uvažovat postupné dočišťování kontaminovaného prostoru, kde došlo ke zpětnému nárůstu koncentrace chlorovaných ethenů v podzemní vodě.

Lokalita Pilana Tools Zborovice<sup>55</sup> se vyznačuje nízkou propustností horninového prostředí. Původně byla aplikována hydraulická metoda sanace v letech 1998 až 2003. Vzhledem k vysokým zbytkovým koncentracím chlorovaných uhlovodíků na malé ploše a vlastnostem horninového prostředí byla schválena intenzifikace sanace metodou ISCO. Po provedení pilotního testu byla zjištěna dobrá účinnost odstranění chlorovaných uhlovodíků a vhodnost této metody.  $\text{KMnO}_4$  byl aplikován od listopadu 2004 do března 2005, na počátku do 10 injekčních vrtů, postupně s dosažením sanačního limitu byl jejich počet snižován. Sanační limity na odtokové linii z areálu byly splněny.

## 5. Závěr

Metodu *in situ* chemické oxidace lze v rámci procesu nápravy starých ekologických zátěží použít jako moderní, relativně rychlý a účinný postup při odstraňování znečištění na lokalitě. Důležité je však uvážení vhodnosti metody vzhledem k přítomnému kontaminantu v horninovém prostředí. Limitující jsou charakteristiky lokality. Stěžejním ukazatelem, který může vyloučit její zamýšlené použití, je obsah přirozeně se vyskytujících organických látek, vyjádřený jako obsah organického uhlíku v dané matici. Vliv tohoto parametru na spotřebu manganistanu draselného byl prokázán a kvantifikován. Často se vyskytující nadměrná spotřeba oxidantu v případě nepřítomnosti přirozených organických látek v matici vedla k provedení korelační a multivariační analýzy mezi pozorovanou specifickou spotřebou manganistanu draselného a řadou fyzikálně-chemických charakteristik zkoumaných matic. Zatím nebyly spolehlivě nalezeny parametry, které by měly na tuto spotřebu přímý vliv. V rámci laboratorních experimentů nebylo při oxidačních reakcích dosaženo rovnováhy, což odráží možnost manganistanu draselného reagovat s vodou za katalytického účinku přítomných oxidů manganu. Tento jev může být závažný z hlediska praktické aplikace metody *in situ* chemické oxidace.

*Příspěvek byl připraven v rámci výzkumu realizovaného s podporou projektu: In situ chemická oxidace environmentálních kontaminantů v horninovém prostředí (GA ČR 203/06/0836) a Studium chemických a biologických procesů pro ochranu životního prostředí (MSM6046137308).*

## LITERATURA

1. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA): "A Citizen's Guide to Chemical Oxidation". *EPA 542-F-01-013*. Washington, D.C., 2001.
2. Kubal M., v knize: *Kompendium sanačních technologií* (Matějů V., ed.) str. 117–119. Vodní zdroje Ekomonitor, s.r.o., Chrudim 2006.
3. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA): "In situ Chemical Oxidation for Remediation of Contaminated Soil and Ground Water". *EPA 542-N-00-006*. Washington, D.C., 2000.
4. MacKinnon L. K., Thomson N. R.: *J. Contam. Hydrol.* **56**, 49 (2002).
5. Hood E. D., Thomson N. R., Grossi D., Farquhar G. J.: *Chemosphere* **40**, 1383 (2000).
6. Watts R. J., Haller D. R., Jones A. P., Teel A. L.: *J. Hazard. Mater.* **76**, 73 (2000).
7. Kang N., Hua I.: *Chemosphere* **61**, 909 (2005).
8. Kong S., Watts R. J., Choi J.: *Chemosphere* **37**, 1473 (1998).
9. Lee B., Nakai S., Hosomi M.: *J. Chem. Eng. Jpn.* **35**, 582 (2002).
10. Masten S. J., Davies S. H. R.: *J. Contam. Hydrol.* **28**, 327 (1997).
11. Watts R. J., Stanton P. C., Howsawkung J., Teel A. L.: *Water Res.* **36**, 4283 (2002).
12. Brown G. S., Barton L. L., Thomson B. M.: *Waste Manage.* **23**, 737 (2003).
13. Kawahara F. K., Davila B., Al-Abed S. R., Vesper S. J., Ireland J. C., Rock S.: *Chemosphere* **31**, 4131 (1995).
14. Flotron V., Delteil C., Padellec Y., Camel V.: *Chemosphere* **59**, 1427 (2005).
15. Lundstedt S., Persson Y., Öberg L.: *Chemosphere* **65**, 1288 (2006).
16. Sedlak D. L., Andren A. W.: *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1419 (1991).
17. Sedlak D. L., Andren A. W.: *Environ. Sci. Technol.* **25**, 777 (1991).
18. Watts R. J., Kong S., Dippre M., Barnes W. T.: *J. Hazard. Mater.* **39**, 33 (1994).
19. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA): "How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers". *EPA 510-B-94-003; EPA 510-B-95-007; EPA 510-R-04-002*. Washington, D.C., 2004.
20. Beneš P., Kubal M., Hendrych J.: *Konference Oxidační a redukční metody odstraňování ekologických zátěží, Medlov, 4.–5. října 2006*. Sborník konference (Burkhard J., Halousková O., ed.), str. 34.
21. Hendrych J.: *Diplomová práce*. Vysoká škola chemiko-technologická v Praze, Praha 2006.
22. Hønning J., Broholm M. M., Bjerg P. L.: *J. Contam. Hydrol.* **90**, 221 (2007).
23. Hønning J., Broholm M. M., Larsen T. H., Bjerg P. L.: *The Third International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater, San Diego, October 24–28, 2004*.
24. Hendrych J., Beneš P., Kubal M., Janda V.: *Konference Odpadové fórum 2007, Milovy, 18 – 20. dubna 2007*. Sborník konference (PCHP - PetroCHemProgress., ed.), str. 3429.
25. Mumford K. G., Thomson N. R., Allen-King R. M.: *Environ. Sci. Technol.* **39**, 2835 (2005).
26. Rees T.: *J. Chem. Educ.* **64**, 1058 (1987).
27. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA): "Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Chemical Oxidation". *EPA 542-R-98-008*, Washington, D.C., 1998.
28. Gates D. D., Siegrist R. L.: *J. Environ. Eng.* **121**, 639 (1995).
29. Gates-Anderson D. D., Siegrist R. L., Cline, S. R.: *J. Environ. Eng.* **127**, 337 (2001).
30. Liang C., Wang Z., Mohanty N.: *Sci. Total Environ.* **370**, 271 (2006).
31. Liang C., Wang Z., Bruell C. J.: *Chemosphere* **66**, 106 (2007).
32. Stafford T. L. (ITRC ISCO Team): *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater*. Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group – In Situ Chemical Oxidation Work Team, Baton Rouge 2001.
33. Cadorette R., Walker D., Nesbitt L.: *Contam. Soils* **9**, 135 (2005).
34. Nelson M. D., Parker B. L., Al T. A., Cherry J. A., Loomer D.: *Environ. Sci. Technol.* **35**, 1266 (2001).
35. Hosnedl P., Kubal M.: *Konference Sanační technologie VIII, Uherské Hradiště, 25. – 26. 5. 2005*. Sborník konference (Burkhard J., Halousková O., ed.), str. 139.
36. Bláha J.: *Konference Oxidační a redukční metody odstraňování ekologických zátěží, Medlov, 4.–5. října 2006*. Sborník konference (Burkhard J., Halousková O., ed.), str. 7.
37. Mecozzi R., Di Palma L., Merli C.: *Chemosphere* **62**, 1481 (2006).
38. Baciocchi R., Boni M. R., D'Aprile L.: *J. Hazard. Mater.* **B96**, 305 (2003).
39. Ravikumar J. X., Gurol M. D.: *Environ. Sci. Technol.* **28**, 394 (1994).
40. Hua I., Rao P. S., Lee L.: *Final Report FHWA/IN/JTRP-2004/1*. Purdue University, West Lafayette 2004.
41. USEPA, Technology Innovation Program: *Technology Status Review In Situ Oxidation*, Environmental Security Technology Certification Programme, 1999: [www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/In\\_Situ\\_Oxidation/cat/Application/](http://www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/In_Situ_Oxidation/cat/Application/), staženo 17.5.2007.
42. Mumford K. G., Lamarche C. S., Thomson N. R.: *J. Environ. Eng.* **130**, 1139 (2004).
43. Haggerty R., Schroth M. H., Istok J. D.: *Ground Wa-*

- ter 36, 314 (1998).
44. Istok J. D., Humphrey M. D., Schroth M. H., Hyman M. R., O'Reilly K. T.: *Ground Water* 35, 619 (1997).
  45. Beal D.: US 20030069142 (E21B 001/00).
  46. Hoag G. E., Chheda P. V., Woody B. A., Dobbs G. M. (The University of Connecticut, United Technologies Corp.): WO 9956894 (B09C1/08 (20060101)).
  47. Brusco B. L.: US 20010038773 (B09C001/00).
  48. Oberle D. W.: US 6315494 (B09C 1/00).
  49. Matsutani H., Hashimoto M. (Kurita Water Ind Ltd): JP 2000301172 (C02F001-72).
  50. Siegriest R. L., Urynowicz M. A., West O. R., Crimi M. L., Lowe K. S.: *Principles and Practises of In situ Chemical Oxidation Using Permanganate*. Battelle Press, Columbus 2001.
  51. Griffith S. M., Schnitzer M.: *Can. J. Soil Sci.* 55, 251 (1975).
  52. Almendros G., González-Vila F. J., Martín F.: *Soil Biol. Biochem.* 21, 481 (1989).
  53. Ortiz de Serra M. I., Schnitzer M.: *Soil Biol. Biochem.* 5, 281 (1973).
  54. Khan S. U., Schnitzer M.: *Can. J. Chem.* 49, 2302 (1971).
  55. *Metodická příručka MŽP pro použití oxidačních technologií in situ*. Ministerstvo životního prostředí, Praha 2006.
  56. Topinka D.: *Konference Oxidační a redukční metody odstraňování ekologických zátěží, Medlov, 4.–5. října 2006*. Sborník konference (Burkhard J., Halousková O., ed.), str. 5.
  57. Koppová H.: *Konference Oxidační a redukční metody odstraňování ekologických zátěží, Medlov, 4.–5. října 2006*. Sborník konference (Burkhard J., Halousková O., ed.), str. 64.

**M. Kubal, V. Janda, P. Beneš, and J. Hendrych**  
(*Institute of Chemical Technology, Prague*): ***In situ Chemical Oxidation and Its Application to Remediation of Contaminated Soil and Groundwater***

A comprehensive review on *in situ* chemical oxidation, which ranks among progressive methods of remediation of contaminated ground, in particular by the removal of organic pollutants from soil and groundwater. The method is based on direct injection of an aqueous solution of the oxidant (mostly  $\text{KMnO}_4$  or  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) into the subsurface. The main advantage of the method consists in fast destruction of organic pollutants. The method is well applicable to grounds showing high hydraulic permeability, without preferential pathways. Its main drawback is the nonselectivity of the oxidant, a significant part of which is consumed by oxidation of natural soil and groundwater components.

## Nový impaktový faktor Chemických listů trhá rekordy !

Společnost Thomson vyhlásila nové impaktové faktory časopisů (za rok 2007). IF Chemických listů stoupl z hodnoty 0,431 (za rok 2006) na neuvěřitelných

**0,683**

a tak poprvé ve své historii překonal hranici 0,5.

*redakce*

## ZACHYCOVÁNÍ EMISÍ CO<sub>2</sub> Z PRŮMYSLOVÝCH ZDROJŮ

JANA WICHTERLOVÁ, VÁCLAV ROUBÍČEK  
a PETR PÁNEK

VŠB-Technická Univerzita Ostrava, Tř. 17.listopadu, 708  
00 Ostrava-Poruba  
jana.wichterlova@vsb.cz

Došlo 22.6.07, přijato 25.10.07.

Klíčová slova: emise CO<sub>2</sub>, separace CO<sub>2</sub>

### Obsah

1. Úvod
2. Metody zachycení CO<sub>2</sub> u největších průmyslových znečišťovatelů
  - 2.1. Elektrárny na fosilní paliva, teplárny, topeniště
  - 2.2. Ostatní průmysl
    - 2.2.1. Výroba amoniaku
    - 2.2.2. Výroba železa a oceli
    - 2.2.3. Výroba vápna a cementu
    - 2.2.4. Rafinerie a petrochemie
    - 2.2.5. Těžba zemního plynu
3. Cena
4. Závěr

### 1. Úvod

V několika stoletích se lidskou činností vrací do atmosféry organický uhlík shromažďovaný pod zemí ve formě fosilních paliv stovky milionů let. Vracíme ho jako významný skleníkový plyn – CO<sub>2</sub>. Růst spotřeby fosilních paliv ve stabilizovaných ekonomikách je asi 2 % ročně, růst v Číně, Indii a rozvojových zemích, doprovázející růst počtu obyvatel a zvyšování životní úrovně, je mnohem dynamičtější. Neovládne-li např. fúzi, lze proto v nejbližších desetiletích očekávat prudce rostoucí spotřebu fosilních paliv a stejně tak rostoucí emise CO<sub>2</sub>. Zjistě se jedná o grandiózní geofyzikální experiment. A právě proto, že jeho dopad neumíme jednoznačně předpovědět, je naší povinností se problémem rostoucích emisí CO<sub>2</sub> zabývat. Řešení tohoto problému bude nepochybně drahé, ale proti takto vynaloženým prostředkům stojí riskantní experiment s naší planetou. A nic na tomto závěru nemění skutečnost, že lidskou činností způsobené emise uhlíku tvoří asi jen 3 % (cit.<sup>1,2</sup>) celkového, ovšem po věky přírodou vyvažovaného toku uhlíku mezi atmosférou a pozemským ekosystémem a mezi atmosférou a oceány.

Asi 3/4 celosvětových antropogenních emisí CO<sub>2</sub> jsou

způsobeny hořením fosilních paliv, zbytek souvisí se změnami v používání půdy. Pro rok 2001 byl odhad celosvětových antropogenních emisí CO<sub>2</sub> ze spalování fosilních paliv 23,7 Gt (cit.<sup>3</sup>). Z nich asi 24 % odpovídá emisím CO<sub>2</sub> v dopravě a 60 % se připisuje tzv. velkým<sup>4</sup> (více než 0,1 Mt CO<sub>2</sub>/rok) zdrojům emisí. Velké zdroje emisí CO<sub>2</sub> tvoří přibližně z 80 % elektrárny na fosilní paliva, ze 7 % výroba cementu, ze 6 % výroba železa a oceli a z 5 % rafinerie<sup>5</sup>. V ČR je celkové množství antropogenních emisí CO<sub>2</sub> asi 130 Mt/rok. Z toho asi polovina připadá na deset největších uhelných elektráren<sup>6</sup>. A protože např. 500 MW uhelná elektrárna při 40 % účinnosti vypouští asi 3 Mt CO<sub>2</sub>/rok s koncentrací CO<sub>2</sub> v kouřových plynech do 15 %, musí metody zabývající se snížením emisí CO<sub>2</sub> počítat s obrovským množstvím CO<sub>2</sub>, s oddělováním CO<sub>2</sub> od ostatních plynů a s rozhodnutím, jak se získaným CO<sub>2</sub> naložit včetně dopravy CO<sub>2</sub> na příslušné místo. Tyto kroky jsou spjaty s vynaložením prostředků, se spotřebou energie, a tedy s emisí dalšího CO<sub>2</sub>.

Je zřejmé, že hledané technologie by měly být co nejefektivnější a nejlacinější. Ekonomicky je nejvýhodnější začít snižovat emise CO<sub>2</sub> u největších znečišťovatelů. A především těmi se dále zabýváme. Ale žádná z dále uvedených technologií nebyla dosud testována u velkých zdrojů emisí CO<sub>2</sub>. I proto doposud nelze označit jednu z nich za nejlepší.

Ke snížení emisí CO<sub>2</sub> dochází také zvýšením účinnosti získávání energie, snížením spotřeby energie, využíváním recentních surovin i paliv – biomasa je palivo s nulovou emisí CO<sub>2</sub>, kolik CO<sub>2</sub> spálením vznikne, tolik CO<sub>2</sub> se spotřebovalo při růstu biomasy. Proto jsou dále zmiňovány i méně obvyklé postupy vedoucí ke snížení energetické náročnosti procesu.

V literatuře se metody zabývající se zachycením CO<sub>2</sub>, jeho dopravou k místu uložení a dlouhodobým uložením CO<sub>2</sub> označují zkratkou CCS (carbon dioxide capture and storage).

Vzhledem k tomu, že téma je široké, je článek rozdělen na dvě části. V první se budeme zabývat zachycením CO<sub>2</sub> u největších znečišťovatelů, ve druhé pak dlouhodobým uložením CO<sub>2</sub>.

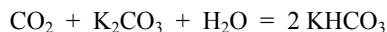
### 2. Metody zachycení CO<sub>2</sub> u největších průmyslových znečišťovatelů

Oxid uhličitý je téměř vždy nutno oddělit od ostatních složek ze směsi plynů. Jeho oddělení je snazší při vyšší koncentraci CO<sub>2</sub>. Uvažuje se hlavně o třech možnostech separace<sup>7,8</sup>.

Chemická absorpce CO<sub>2</sub> do aminů (např. do monoethanolaminu – MEA) využívá vratnou povahu reakce mezi aminem a oxidem uhličitým. K absorpci CO<sub>2</sub> dochází

při asi 50 °C, k desorpci CO<sub>2</sub> dochází ohřevem na 100 až 140 °C. Absorpce aminy má vysokou účinnost zachycení a velkou selektivitu. Je vhodná pro zředěné plyny o nízkém tlaku. Tato metoda je dnes používána např. k oddělení CO<sub>2</sub> od methanu při těžbě zemního plynu a pro oddělení CO<sub>2</sub> z kouřových plynů u menších energetických jednotek.

Oxid uhličitý lze absorbovat i do roztoku uhličitanu draselného:



K regeneraci uhličitanu pak dojde zahřátím roztoku:



Tento postup se používá např. k oddělení CO<sub>2</sub> ze směsi plynů při výrobě amoniaku<sup>9</sup>.

Fyzikální absorpce CO<sub>2</sub> do rozpouštědel (např. do Selexolu – dimethyletheru polyethylenglykolu, příp. Rectisolu – methanolu) byla testována např. v jednotkách se zplyňováním uhlí v Severní Dakotě. K absorpci dochází za zvýšeného tlaku plynu a snížené teplotě, k desorpci za sníženého tlaku.

Při fyzikální adsorpci na molekulových sítích, aktivním uhlí či zeolitech je za zvýšeného tlaku plyn adsorbován a za sníženého tlaku desorbován (PSA – pressure swing adsorption). Metoda obvykle není selektivní pro CO<sub>2</sub>. Komerčně se používá např. k dělení H<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> při výrobě vodíku reakcí zemního plynu s vodní parou.

Absorpce, podobně jako absorpce do rozpouštědel, je méně energeticky náročná než absorpce do aminů a je vhodná pro plyny s více než 15 % CO<sub>2</sub> a větším tlakem.

Membrány jsou komerčně používány např. pro odstranění CO<sub>2</sub> ze zemního plynu; jsou vhodné pro směsi plynů o velkém tlaku. Jsou voleny tak, že jeden plyn selektivně odděluje. Mohou být keramické, kovové či polymerní. Potřebujeme-li CO<sub>2</sub> o velké čistotě, je nutno použít více stupňů a tím roste i cena separace. Při použití absorpčních membrán je selektivita primárně daná absorbentem a membrána poskytuje velkou mezifázovou plochu pro přestup hmoty z plynu do rozpouštědla.

Uvedené separační postupy potřebují velký prostor a jsou náročné na čištění zpracovávaného plynu. Tvoří hlavní část ceny za zachycení, dopravu a uložení CO<sub>2</sub>.

Proto je dnes vývoji nových ab/adsorbentů, nových membrán a hlavně nových absorpčních membrán věnováno značné úsilí.

## 2.1. Elektrárny na fosilní paliva, teplárny, topeniště

Literatura se zabývá téměř jen těmito zdroji emisí CO<sub>2</sub>. Metody vhodné pro zachycení CO<sub>2</sub> u těchto zdrojů lze rozdělit, opět v souladu s literaturou<sup>7,8</sup>, na tři skupiny.

A) K oddělení CO<sub>2</sub> z kouřových plynů dochází po spalení paliva (post-combustion capture) – separační technologie je tedy napojena na výstupní kouřové plyny.

Palivo se v běžných elektrárnách a teplárnách spaluje v prostředí vzduchu. Kouřové plyny z uhelných elektráren obsahují až 15 obj.% CO<sub>2</sub>; z elektráren na zemní plyn asi 3 obj.% CO<sub>2</sub>. Objem kouřových plynů je tedy obrov-

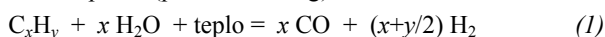
ský, koncentrace CO<sub>2</sub> je v nich nízká a tlak plynů je atmosferický.

Pro oddělení CO<sub>2</sub> ze spalin se u menších zařízení přednostně používá absorpce do aminů. Před absorpcí jsou spaliny ochlazeny a jsou z nich odstraněny nečistoty (saze, polétavý popílek, NO<sub>x</sub> a SO<sub>2</sub>). Napojení této technologie na stávající uhelnou elektrárnu, jejíž energetická účinnost je kolem 30 %, znamená další snížení účinnosti spotřebou části vyrobené energie na zachycení CO<sub>2</sub>. Proto osazení starých elektráren touto technologií je považováno za příliš drahé.

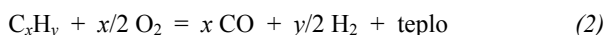
Cena separace je nižší při vyšší koncentraci CO<sub>2</sub> ve výstupním plynu a při větším tlaku plynu. Vyšší koncentraci lze dosáhnout jen za cenu zásahu do samotného spalovacího procesu, a to je záměrem v obou následujících technologiích.

B) Uhlík je zachycen před spálením paliva (pre-combustion capture) – podstatou postupu je transformace původního paliva na ušlechtlejší se zvýšeným podílem H/C.

V prvním kroku se získá plynná směs oxidu uhelnatého s vodíkem (syntézní plyn), a to buď reakcí paliva s vodní parou (parní reforming):

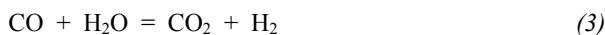


nebo částečnou oxidací paliva kyslíkem:



Reakce (1) probíhá při asi 800 °C v přítomnosti Ni katalyzátoru, palivem bývají lehké uhlovodíky. Reakce (2) probíhá asi při 1300 °C; okruh paliv použitelných pro tuto reakci je širší. Teplo, potřebné pro reakci (1), lze dodat reakcí (2), proto se někdy tyto reakce provádí v jednom reaktoru.

Ve druhém kroku je syntézní plyn obohacen vodíkem reakcí CO s vodní parou (konverze - shift reakce):



$$\Delta H = -41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Reakce (3) probíhá v přítomnosti katalyzátoru FeO a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> při asi 450 °C.

K oddělení CO<sub>2</sub> ze směsi plynů se dá použít např. absorpce do Selexolu. Vodík se pak může spálit ve vhodné turbíně nebo by mohl být v budoucnosti veden do palivového článku. Dnešní turbíny snesou plyn s nejvýše 45 % H<sub>2</sub>, proto se vývoj soustřeďuje na nové turbíny pro spalování čistého vodíku.

V uhelných elektrárnách IGCC (integrated gasification combined cycle) se zplyňováním a s kombinovaným paroplynovým oběhem probíhají reakce (1) a (2) v jednom reaktoru. Do reaktoru je kromě uhlí přiváděn jak kyslík, tak vodní pára, teplota je do 1350 °C, tlak je 0,1 až 7 MPa a vzniká syntézní plyn. Vyčištěný syntézní plyn se dnes spaluje a elektrina se vyrábí pomocí kombinace plynové a parní turbíny. Účinnost těchto jednotek se pohybuje kolem 45 %. Před běžná zařízení elektrárny je ovšem nutno předřadit rozsáhlou chemickou technologii (zplyňování paliva, výrobu kyslíku, čištění syntézního plynu). Současně i navazující část elektrárny musí být volena s ohledem na to, že se palivem stává vysoce výhřevný plyn. Protože

se jedná o poměrně náročné procesy, je zplyňování vhodné jen pro velká zařízení. Pro uhelné elektrárny je IGCC technologie považovaná za jednu z nejprogresivnějších též proto, že CO<sub>2</sub> se dá separovat jednoduchým přiřazením konverzního (shift) reaktoru a např. absorpce.

K podobným reakcím dochází i při zplyňování biomasy a průmyslových či biologických zbytků. Při spalování biomasy je problémem měřítko operací, typická elektrárna na biomasu má, s ohledem na svoz paliva, kapacitu 25 až 50 MW, zatímco uhelná 500 i 1000 MW. Proto i investiční cena na kW je pro elektrárnu na biomasu asi dvakrát větší, navíc je dnes ve většině světa biomasa dražší než uhlí. Ovšem z hlediska snižování emisí CO<sub>2</sub> i šetření fosilních paliv je současné zpracování biomasy s uhlím velmi vítané.

Ze syntézního plynu, v němž lze poměr H<sub>2</sub>/CO nastavit pomocí reakce (3), můžeme také pomocí Fischerovy-Tropschovy reakce vyrobit uhlovodíky; vedlejším produktem je H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub>. Takto jsou z uhlí vyráběna např. motorová paliva a chemikálie v jižní Africe, methan v Severní Dakotě a methanol v Číně.

I další potenciálně progresivní technologie se pokoušejí integrovat několik kroků do jednoho reaktoru. Jsou prozatím ve stádiu vývoje. Příkladem integrace některé z reakcí (1) až (3) se separací může být smíšená katalyzátoru se selektivním adsorbentem (oddělení CO<sub>2</sub>) nebo použití vysokoteplotní membrány v reaktoru pro parní reforming či v „shift“ reaktoru (oddělení H<sub>2</sub>). Výsledkem je nejen oddělení plynu, ale také posun rovnováhy směrem k produktu. Adsorbent je ovšem nutno periodicky regenerovat změnou tlaku či teploty. K současnému zachycení CO<sub>2</sub> lze též použít CaO. Regenerace CaO pak probíhá v odděleném reaktoru kalcinací CaCO<sub>3</sub> při teplotě nad 850 °C.

Pro zvýšení účinnosti uhelných elektráren se zkoumá i využití superkritické a ultrasuperkritické páry. V zemích EU se očekává komerční využití uhelných elektráren s ultrasuperkritickým (720 °C a 35 MPa) parním cyklem a účinností větší než 50 % po roce 2020.

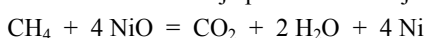
C) Spalování paliva s kyslíkem (oxy-fuel combustion capture). Cílem je vyloučit z procesu dusík, který ředí spalné plyny, zvětšuje jejich objem a ztěžuje separaci CO<sub>2</sub>. Také se při vyšší spalovací teplotě dosahuje větší konverze tepla na elektrickou energii. Produktem spalování je hlavně CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O, které se od sebe snadno oddělují. Tyto metody se dají rozdělit na dvě skupiny.

U metod první skupiny se do topeniště vhání místo vzduchu kyslík. Při spalování paliva v kyslíku se dosahuje teplot nad 2000 °C, což je příliš vysoká teplota pro typické materiály v elektrárnách (v běžné plynové turbíně je maximální dovolená teplota 1400 °C). Proto je dnes teplota spalování regulovaná recyklem spalin příp. vodní páry do spalovacího prostoru. Po ochlazení a kondenzaci vodní páry spaliny obsahují 80 až 98 % CO<sub>2</sub>. Pokud je palivo s kyslíkem spalováno ve vařáku pro výrobu vodní páry, lze pracovat s libovolným palivem a poloprovozních experimentů bylo provedeno mnoho. Pokud spalování paliva s kyslíkem probíhá v plynové turbíně, palivem bývá zemní či syntézní plyn a poloprovozních experimentů bylo provedeno jen několik.

deno jen několik.

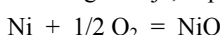
Ke spalování je ovšem zapotřebí velké množství kyslíku; 500 MW uhelná elektrárna typu IGCC potřebuje 4000 t O<sub>2</sub>/den. Kyslík se získává ze vzduchu. Pro dělení plynů se při menších spotřebách kyslíku (do 200 t O<sub>2</sub>/den) používá adsorpce, při větších spotřebách destilace vzduchu za kryogenních teplot. Ta je ale dosti drahá. Za perspektivní jsou dnes považovány vysokoteplotní keramické transportní membrány na bázi podvojných oxidů, intenzivně se pracuje na jejich vývoji a počátečních poloprovozních zkouškách.

Ve druhé skupině metod, při tzv. spalování paliva v chemické smyčce (chemical loop combustion), kyslík palivu dodávají oxidy kovů. Využívá se vratné reakce mezi vhodným kovem a oxidem kovu. V palivovém reaktoru oxid kovu oxiduje palivo a redukuje se na kov, např.



$$\Delta H_{1200} = 136 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ve vzduchovém reaktoru se kyslíkem ze vzduchu oxid kovu regeneruje, např.



$$\Delta H_{1200} = -234 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Kov/oxid kovu cirkuluje ve fluidním stavu mezi oběma reaktory. Nosičem kyslíku je tedy oxid kovu a není třeba zařízení pro dělení vzduchu. Vhodnými oxidy kovů jsou např. NiO, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Částice kov/oxid kovu mívají průměr do 500 μm a musí být dlouhodobě mechanicky i chemicky stabilní, lože se nesmí ucpávat. Teplota v reaktorech bývá 800 až 1200 °C. Podobně lze uskutečňovat i parní reforming, do palivového reaktoru se pak přivádí i vodní pára a hlavním produktem je syntézní plyn. Pokud následuje plynová turbina, reakce v reaktorech probíhají za tlaku. Pokud následuje cyklus s parní turbínou, je tlak v reaktorech atmosférický. Jako palivo je obvykle používán zemní plyn. Tyto technologie jsou ve stádiu vývoje a prvních poloprovozních experimentů.

## 2.2. Ostatní průmysl

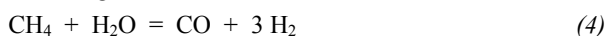
Malé množství (méně než 200 Mt CO<sub>2</sub> na světě za rok) značně čistého oxidu uhličitého lze získat např. při výrobě amoniaku, vodíku, železa přímou redukcí a při výrobě ethylenoxidu<sup>7,8</sup>. Některé z těchto výrob jsou malé, ale protože odpadá technologie separace, je získaný CO<sub>2</sub> laciný.

V jiných výrobcích, např. při výrobě železa ve vysoké peci, při výrobě oceli, vápna a cementu, při regeneraci katalyzátorů při krakování, odchází z technologie plyn obsahující různé koncentrace CO<sub>2</sub>. V těchto případech se metody zachycení CO<sub>2</sub> neliší od metod uvedených v předchozí kapitole.

Jen asi 115 Mt CO<sub>2</sub> je na světě ročně používáno chemickým průmyslem, v potravinářství a pro dodatečnou těžbu ropy. Je zřejmé, že touto spotřebou nelze významně ovlivnit emise CO<sub>2</sub>.

### 2.2.1. Výroba amoniaku

Amoniak se vyrábí syntézou z vodíku a dusíku. Vodík se ve většině případů získává ze zemního plynu parním reformingem:



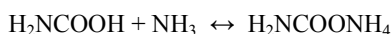
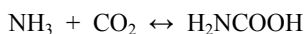
$$\Delta H = 208 \text{ kJ mol}^{-1}; \text{ katal. Ni, } T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$$

za nímž následuje konverzní reakce (3).

Dříve se z výsledné směsi plynů odděloval  $\text{CO}_2$  absorpcí do vody, MEA, roztoku  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , do Selexolu či Rectisolu, jak je též uvedeno v předchozí kapitole. Nyní se ze směsi plynů odděluje vodík, např. adsorpcí na zeolitech; zbývající plyny se vedou do spalovací části reaktoru pro parní reforming. Dusík se získává kryogenní separací ze vzduchu.

Snaha snížit emise  $\text{CO}_2$  pravděpodobně povede k návratu k separaci oxidu uhličitého. Nabízí se i možnost vynechat kryogenní výrobu dusíku a ušetřit tak energii tím, že se mezi parní reforming a „shift“ reaktor zařadí sekundární reforming. Do reaktoru pro sekundární reforming se pak přivádí i zemní plyn a vzduch, v přítomnosti Ni katalyzátoru a při  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  probíhá i reakce (2). To znamená, že se z přivedeného vzduchu spotřebuje kyslík a zůstane dusík s vodíkem v poměru, který je dál zapotřebí pro syntézu amoniaku. V moderních zařízeních na výrobu amoniaku se sekundárním reformingem vzniká  $1,27 \text{ t CO}_2/\text{t NH}_3$ .

Protože u výroby amoniaku často bývá i výroba dusíkatých hnojiv, lze zachycený oxid uhličitý použít na výrobu močoviny. Reakce probíhají v přebytku amoniaku při tlaku  $3,5 \text{ MPa}$ . Postupně vzniká kyselina karbamová a karbaminan amonný:



z něhož se při  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  odštěpí voda za vzniku močoviny



Ale z hmotnostní bilance plyne, že při výrobě močoviny se přibližně tolik  $\text{CO}_2$  spotřebuje, kolik  $\text{CO}_2$  vznikne při výrobě potřebného  $\text{NH}_3$  pomocí zemního plynu.

V roce 2000 bylo na světě vyrobeno asi  $110 \text{ Mt}$  amoniaku a  $46 \text{ Mt}$  močoviny.

### 2.2.2. Výroba železa a oceli

Při výrobě železa přímou redukcí je železná ruda redukována směsí oxidu uhelnatého a vodíku při teplotách menších než je teplota tání železa. Směs  $\text{CO}$  a  $\text{H}_2$  se získává hlavně ze zemního plynu, příp. z uhlí či z ropných zbytků. Součástí technologie by relativně snadno mohlo být i zachycení  $\text{CO}_2$ . Železo se přímou redukcí vyrábí hlavně v zemích Středního Východu, kde je laciný zemní plyn. V roce 2005 se tak vyrobilo  $56 \text{ Mt}$  železa, což odpovídá  $30$  až  $45 \text{ Mt}$  emisí  $\text{CO}_2$ .

Moderní vysoké pece se standardní technologií pracují blízko teoretického minima spotřeby koksu. To také znamená, že pro další redukcí emisí  $\text{CO}_2$  je nutná radikální změna technologie. Proto vznikl velký projekt ULCOS sdružující 48 evropských průmyslových a akademických pracovišť s ambiciózním cílem snížit při redukcí rud žele-

za až o  $50 \%$  emise oxidu uhličitého navržením jedné až dvou nových technologií. První fáze projektu začala v září 2004 a potrvá 5 let. Zaměřuje se na technologie používající jako redukční činidlo místo koksu uhlí, zemní plyn (dosud jen jedno takové zařízení pracuje v Evropě) a vodík; na elektrolýzu železné rudy – to je zřejmě nejradikálnější zkoumaná technologie; na použití biomasy, včetně pěstování specifických rostlin, výrobu dřevěného uhlí či bionafty; na současné použití uhlíku a elektrické energie jako energetických zdrojů včetně plasmového ohřevu. Pozornost je též věnována metodám zachycení  $\text{CO}_2$  a jeho uložení (např. absorpce, adsorpce, membrány, karbonatace přírodních silikátů a strusek a zachycení  $\text{CO}_2$  do hydrátů).

Celková světová produkce železa je asi  $550 \text{ Mt}$ . Odhad světových ročních emisí  $\text{CO}_2$  z výroby železa a oceli činí asi  $1,5 \text{ Gt}$ .

Několik, převážně japonských výzkumných pracovišť<sup>10–12</sup>, se věnuje myšlence využít odpadní teplo výstupních plynů a příp. strusek z vysokých pecí, konvertorů pro výrobu oceli, koksáren a cementárenských pecí. K převodu tepla z roztavené strusky lze použít např. probublávání plynů struskou či atomizaci strusky pomocí plynné trysky.

Nejjednodušší postup spočívá v ohřátí vzduchu zbytkovým teplem a v použití horkého vzduchu k výrobě vodní páry. Není to nejvýhodnější postup, protože se přenos tepla realizuje při teplotním gradientu. Lepší alternativou je dodat teplo endotermnímu procesu při asi téže teplotě; možným endotermním procesem je např. parní reforming, zplyňování paliv a rozklad vápence. Odpadní teplo lze též převést na chemickou energii, tu transportovat a na vzdáleném místě konvertovat na teplo<sup>10</sup>. K tomuto postupu lze použít reakci parního reformingu methanu, syntézní plyn pak transportovat na vzdálené místo a tam realizovat vratnou exotermní reakci – methanaci, tak získat energii a návratem methanu tuto smyčku transportu energie uzavřít.

Elegantní postup využívá pro přenos tepla fázovou změnu vhodně voleného materiálu; výhodou je, že latentní teplo fázové přeměny je řádově větší než specifické teplo, a že tepelná energie je dodávána při konstantní teplotě. Pro přenos energie v rozmezí od  $1400$  do  $1700 \text{ K}$  jsou autory<sup>11</sup> doporučeny kuličky mědi ( $T_f = 1356 \text{ K}$ ) elektrolýzou potažené tenkou vrstvou niklu ( $T_f = 1723 \text{ K}$ ), příp. Ni a Ru. V tomto teplotním rozmezí Cu opakovaně taje a tuhne, zatímco Ni je stále v pevném skupenství. Jsou-li kuličky použity pro dodání energie endotermní reakci methanu s vodní párou, nikl je současně katalyzátorem reakce a vznikající syntézní plyn lze dál použít k redukcí železné rudy nebo přímo k výrobě methanolu. Laboratorní experimenty ukázaly, že lze takto převést i teplo přerušované emitovaného plynu z ocelárenského konvertoru na kontinuální zdroj tepla o konstantní teplotě, a že jsou Ni-Cu kuličky dostatečně mechanicky odolné.

### 2.2.3. Výroba vápna a cementu

Ve výstupním plynu z cementárenských pecí je asi dvakrát větší koncentrace  $\text{CO}_2$  než v kouřových plynech z uhelných elektráren, protože asi polovina  $\text{CO}_2$  vzni-

ká reakcí:



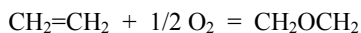
Pro zachycení  $\text{CO}_2$  u cementárenských pecí by se asi použila, podobně jako u elektráren IGCC, fyzikální absorpce  $\text{CO}_2$  např. do Selexolu. Místo vzduchu by též bylo možné použít kyslík, ale pec by musela být kvůli většímu opotřebení rekonstruována. Velikost celosvětových emisí z těchto pecí je asi 1,5 Gt  $\text{CO}_2$ /rok.

#### 2.2.4. Rafinerie a petrochemie

V rafinerii se ropa rozdělí rektifikací na několik frakcí. Konverze získaných těžších organických látek do žádaných, obvykle benzinových složek, se děje hlavně krakováním a hydrogenací.

K destilaci je potřebné teplo a k hydrogenaci vodík, který se obvykle vyrábí z těžkých olejových zbytků reakcemi (1) a (2). Při katalytickém krakování se katalyzátor zanáší vznikajícím uhlíkem a musí být regenerován. Regenerace se provádí spalováním uhlíku ve vzduchu, příp. v kyslíku. Unik organických sloučenin ze zařízení je minimalizován a unikající sloučeniny jsou řízeně spalovány. Při všech těchto procesech tedy vzniká i  $\text{CO}_2$ . Odhad ročních světových emisí  $\text{CO}_2$  z rafinerií je necelá 1 Gt.

Při výrobě ethylenoxidu oxidací ethylenu vzduchem:



Ag katalyzátor, 280 °C

vzniká  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  jako vedlejší produkt. Světová produkce ethylenoxidu je jen několik Mt za rok.

#### 2.2.5. Těžba zemního plynu

Těžený zemní plyn obsahuje různé množství  $\text{CO}_2$ . Aby se při transportu předešlo korozi potrubí, musí být obsah  $\text{CO}_2$  snížen na asi 2 %. K oddělení  $\text{CO}_2$  se používá jak absorpce do aminů, tak adsorpce do Rectisolu či Selexolu, tak i membránová separace.

Pro další odhad použijme předpoklad, že asi polovina těženého zemního plynu obsahuje 4 %  $\text{CO}_2$ . V roce 2003 byla světová produkce zemního plynu asi  $2,5 \cdot 10^{12} \text{ m}^3$ . Pokud se v polovině tohoto plynu redukoval obsah  $\text{CO}_2$  ze 4 na 2 %, separovalo se nejméně 50 Mt  $\text{CO}_2$ . V USA je ročně asi 6,5 Mt takto získaného  $\text{CO}_2$  používáno k dodatečné těžbě ropy.

### 3. Cena

K zachycení, dopravě i uložení  $\text{CO}_2$  (CCS – carbon dioxide capture and storage) je zapotřebí energie, proto vzniká další  $\text{CO}_2$ . Např. je-li velikost emisí 500 MW uhelné elektrárny 2,9 Mt  $\text{CO}_2$ /rok, pak srovnatelná elektrárna vyrábějící totéž množství elektřiny se zachycením 85 %  $\text{CO}_2$  bude emitovat 0,6 Mt  $\text{CO}_2$ /rok a zachycovat 3,4 Mt  $\text{CO}_2$ /rok.

Dominantní část ceny za CCS tvoří cena za zachycení<sup>13</sup>. Tato cena se obvykle udává včetně ceny za kompresi  $\text{CO}_2$ , a to obvykle na 10 až 14 MPa. Např. cena za absorpci

$\text{CO}_2$  z kouřových plynů do MEA je asi 60\$  $\text{t}^{-1}$  zachyceného  $\text{CO}_2$ . Ceny za dopravu a uložení  $\text{CO}_2$  budou diskutovány v samostatném článku.

Studie ukazují, že postavíme-li dodatečně u uhelné elektrárny s účinností 40 % separaci  $\text{CO}_2$  absorpcí do aminů a snížíme-li tím emise  $\text{CO}_2$  na kWh o 85 %, vzroste cena elektrické energie o 40 až 70 %. Pro novou uhelnou elektrárnu IGCC s „shift“ reaktorem a fyzikální absorpcí  $\text{CO}_2$  vzroste cena elektrické energie jen o 20 až 55 %. Poněkud překvapuje, že doporučení nejprve snižovat emise  $\text{CO}_2$  u elektráren s nízkou účinností, které vypouštějí nejvíce  $\text{CO}_2$ /kWh, je chybné. Ukazuje se<sup>14</sup>, že neefektivnějšího snížení emisí  $\text{CO}_2$  lze dosáhnout u nových elektráren s největší účinností, tzn. u nových velkých elektráren vybavených nejlepšími technologiemi.

### 4. Závěr

Asi 60 % světových antropogenních emisí  $\text{CO}_2$  způsobených spalováním fosilních paliv připadá na zdroje s emisemi většími než 0,1 Mt  $\text{CO}_2$ /rok. Nejprve je nutno začít snižovat emise  $\text{CO}_2$  u těchto znečišťovatelů a jen těmito jsme se zde zabývali. Koncentrace  $\text{CO}_2$  ve výstupních plynech bývá od 3 % výše, proto je nutno nejprve oxid uhlíčitý zachytit a pak dopravit a obvykle uložit (CCS – carbon dioxide capture and storage).

V tomto článku byly uvedeny jen metody vhodné pro zachycení  $\text{CO}_2$ . Je zřejmé, že tyto metody jsou známé, i když chybí zkušenost s jejich použitím u velkých zdrojů emisí  $\text{CO}_2$ . Také proto se dnes nedá označit jedna z nich za nejlepší.

Asi 80 % velkých zdrojů emisí  $\text{CO}_2$  tvoří elektrárny na fosilní paliva. Ekonomicky nejvýhodnější je začít snižovat emise u nových elektráren s vysokou účinností, tzn. u nejprogresivnějších technologií. Dominantní část ceny za CCS tvoří cena za zachycení  $\text{CO}_2$  a její velikost se dnes pohybuje kolem 50\$  $\text{t}^{-1}$  zachyceného  $\text{CO}_2$ .

Cena za zachycení  $\text{CO}_2$  v jiných průmyslových odvětvích bude záviset na tlaku a koncentraci  $\text{CO}_2$  ve výstupním plynu. Čím bude větší koncentrace  $\text{CO}_2$  a čím větší bude tlak, tím nižší cenu lze očekávat.

Teprve později by měla být pozornost obrácena na zdroje emisí malé a rozptýlené (doprava, místní topeniště). Předpokládá se, že zdrojem energie bude elektřina a vodík. V místě použití tedy nebude vznikat  $\text{CO}_2$  a vodík a elektrická energie se budou vyrábět v centralizovaných zařízeních, která mohou být vybavena odstraněním emisí  $\text{CO}_2$ .

Zachycování emisí  $\text{CO}_2$  tedy ani není technicky jednoduchou záležitostí, ani není laciné. Navíc, jak uvidíme v navazujícím článku, vzniká problém, jak se zachyceným  $\text{CO}_2$  dále naložit. Proto by se mělo vážně uvažovat o všech možnostech snižování emisí  $\text{CO}_2$ , k nimž patří snaha o co nejvyšší účinnost využití paliv a energie, šetření energie, využívání obnovitelných surovin a energetických zdrojů, podpora biologické absorpční kapacity lesů a půd apod.



## Zkratky a termíny

CCS	carbon dioxide capture and storage – zachycení, doprava a uložení CO <sub>2</sub>
IGCC	(integrated gasification combined cycle) power plants – elektrárny se zplyňováním paliva a s kombinovaným paroplynovým oběhem
post-combustion capture	zachycení CO <sub>2</sub> po spálení paliva
pre-combustion capture	zachycení uhlíku z paliva před spálením paliva
oxy-fuel combustion capture	zachycení CO <sub>2</sub> při spalování paliva v atmosféře kyslíku
chemical loop combustion	spalování paliva v chemické smyčce; kyslík palivu dodává oxid kovu v palivovém reaktoru, ve vzduchovém reaktoru se kyslíkem ze vzduchu oxid kovu regeneruje; kov a oxid kovu cirkuluje mezi oběma reaktory

Práce vznikla v rámci řešení projektu MSM 61989100.

## LITERATURA

- Prentice I. C., v knize: *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the IPCC* (Houghton J. T., Ding Y., Griggs D. J., Noguer M., van der Linden P. J., D. Xiaosu D., ed.), str.188. Cambridge University Press, Cambridge 2001.
- Alpern B., de Sousa M. J. L.: *Int. J. Coal Geol.* 50, 3 (2002).
- Freund P., v knize: *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage* (Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L., ed.), str. 55. Cambridge University Press, Cambridge 2005.
- Gale J., v knize: *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage* (Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L., ed.), str. 78. Cambridge University Press, Cambridge 2005.
- Gale J., v knize: *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage* (Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L., ed.), str. 81. Cambridge University Press, Cambridge 2005.
- Ministerstvo životního prostředí: *Statistická ročenka životního prostředí ČR 2006*.
- Abanades J. C., Soltanieh M., Thambimuthu K., v knize: *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage* (Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L., ed.), kap. 3. Cambridge University Press, Cambridge 2005.
- Gielen D., Podkanski J.: *Prospects for CO<sub>2</sub> Capture and Storage*. OECD/IEA (2004). <http://library.iea.org/textbase/nppdf/free/2004/prospects.pdf>, staženo 10.4.2007.
- Hocking M. B.: *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*, str. 321. Academic Press, San Diego 1998.
- Kasai E., Kitajima T., Akiyama T., Yagi J., Saito F.: *ISIJ Int.* 37, 1031 (1997).
- Maruoka N., Sato K., Yagi J., Akiyama T.: *ISIJ Int.* 42, 215 (2002).
- Maruoka N., Akiyama T.: *ISIJ Int.* 42, 1189 (2002).
- Herzog H., Smekens K., v knize: *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage* (Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L., ed.), kap. 8. Cambridge University Press, Cambridge 2005.
- Gielen D., Podkanski J.: *Prospects for CO<sub>2</sub> Capture and Storage*, str. 65. OECD/IEA (2004). <http://library.iea.org/textbase/nppdf/free/2004/prospects.pdf>, staženo 10.4.2007.

**J. Wichterlová, V. Roubíček, and P. Pánek**  
(Department of Chemistry, Technical University, Ostrava): **Mitigation of CO<sub>2</sub> Emissions from Large Industrial Sources**

Carbon dioxide capture and storage (CCS) is considered as one of the options for reducing CO<sub>2</sub> emissions. CCS can be applied to large point sources of CO<sub>2</sub>, such as power plants and in large industrial processes. The CO<sub>2</sub> capture is to produce a concentrated stream of high-pressure CO<sub>2</sub>. The capture systems typically employ absorption of CO<sub>2</sub> from flue gases with CO<sub>2</sub> concentration up to 15 %. The oxygen-fuel systems use oxygen instead of air for fuel combustion to produce mainly water vapour and CO<sub>2</sub> (more than 80 %); the water vapour is easily removed by cooling. In precombustion capture, the fuel is converted to CO<sub>2</sub> (15–60 %) and H<sub>2</sub> at high pressure; then CO<sub>2</sub> is separated by adsorption or absorption. The emerging capture technologies require development of large-scale membrane separation processes, novel absorption solvents and sorbents, membrane-absorbent systems, high-temperature oxygen transport membranes for oxygen production, oxyfuelling via chemical looping, combined reaction/separation systems and new high-temperature materials.

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### RÝCHLA KONTROLA TRANSPORTU PRVKOVÝCH KONTAMINANTOV V ŽIVOTNOM PROSTREDÍ

VIERA VOJTEKOVÁ<sup>a,\*</sup>, JARMILA NOVÁKOVÁ<sup>b</sup>,  
HENRIETA ŠOLTÝSOVÁ<sup>b</sup> a DANIELA  
MACKOVÝCH<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Katedra analytickej chémie, Ústav chemických vied, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovensko, <sup>b</sup> Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Geoanalytické laboratóriá, Markušovská cesta 1, 052 40 Spišská Nová Ves, Slovensko  
viera.vojtekova@upjs.sk

Došlo 12.12.07, prijaté 21.2.08.

Kľúčové slová: životné prostredie, spektro-analytické metódy, ťažké kovy, sedimenty, frakcionácia, jedнокroková a sekvenčná extrakcia, komplexačné činidlá

#### Úvod

Mobilita, biopristupnosť a ekotoxicita prvkových kontaminantov úzko súvisí s ich špecifickou chemickou a väzbovou formou, v ktorej sa nachádzajú v prírode. Preto sú chemické a väzbové formy prvkov stanovované v jednotlivých zložkách životného prostredia častejšie ako ich celkové obsahy. Izolácia a stanovenie individuálnych prvkových špecií a väzbových foriem je často obtiažna, ťažko možná a v mnohých prípadoch samoučelná. Preto sa pristúpilo k izolácii väčších skupín prvkových foriem, ktoré je možné izolovať do spoločného extrakčného média. Izolácia takýchto operačne definovaných frakcií prvkov je rozumným kompromisom a poskytuje dostatočné množstvo informácií pre hodnotenie environmentálneho rizika študovaného systému. Výsledkom tohto myšlienkového a experimentálneho modelu sú sekvenčné a jedнокrokové extrakčné schémy navrhnuté pre hodnotenie mobility prvkových foriem v pôdnych, sedimentárnych a iných tuhých vzorkách životného prostredia (prašné spady, cestný prach, atď.). V tejto práci je prezentovaná jedнокroková extrakcia sedimentov do prostredia kyseliny etyléndiamintetraoctovej (EDTA) v porovnaní so sekvenčným postupom navrhnutým IRMM pre extrakciu sedimentov (IRMM – Institute for Reference Materials and Measurements, predtým BCR – Bureau Communautaire de Références). „EDTA extrakcia“ v prezentovaných optimalizovaných podmienkach

umožňuje izolovať mobilnú a potenciálne mobilnú frakciu prítomných prvkov a tak poskytuje rýchlu informáciu o podiele vodorozpustnej iónovymeniteľnej, uhličitanovej a redukovateľnej frakcii prvkov<sup>1,2</sup>. Pri periodických kontrolách tiež rýchlo informuje o zmene extrahovateľnosti do príslušných extrakčných médií a môže byť rýchlym skriningovým hodnotením zmenenej mobility prvkov, ktoré je často postačujúce na hodnotenie environmentálneho rizika v študovaných systémoch (sedimenty, pôdy, prašné spady, poletavý prach, cestný prach, atď.). Je prezentovaná ako doplnkové hodnotenie k BCR (IRMM) sekvenčnej extrakcii. Extrakcia do prostredia 0,05 mol l<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>EDTA môže byť aplikovaná ako ekonomicky zaujímavá a časovo úsporná doplnková kontrola prvkového transportu cez jednotlivé rozhrania životného prostredia. Environmentálny osud EDTA a iných analogických v prírode prítomných komplexačných činidiel je hodný experimentálnej pozornosti<sup>1,3</sup>. Konkrétne EDTA sa nachádza v prírodných vodných prostrediach vo vyšších obsahoch ako iné syntetické komplexačné činidlá<sup>4</sup> a spolu s inými je schopná narušiť pôvodnú prírodnú distribúciu prvkov vo vodnom roztoku<sup>5</sup>. To je ďalším dôvodom, prečo aplikovať EDTA extrakciu v environmentálnych monitoringoch. EDTA a jej soli sú ľahko dostupné, dlhodobo používané a ich vlastnosti sú podrobne preštudované. Sú schopné rozpúšťať tie potenciálne mobilné podiely prvkov v tuhých médiách, ktoré možno pokladať za environmentálne reaktívne – biopristupné<sup>6,7</sup>. EDTA je v určitých podmienkach schopná extrahovať celkový nereziduálny prvkový podiel zo sedimentovej matrice<sup>1</sup> a lúhovateľnosť najmobilnejšieho podielu prvkov do prírodne prítomnej EDTA otvára možnosti následného lúhovania ostatných kontaminantov<sup>8</sup>.

#### Experimentálna časť

##### Extrakcia

Použitá sekvenčná extrakcia je modifikáciou normovaného BCR postupu pre frakcionálnu analýzu sedimentov<sup>9–13</sup>. Do BCR trojkrokového postupu bol pridaný 1. krok pre prvkové podiely extrahovateľné do vody a posledný, piaty, pre stanovenie obsahu prvkov viazaných v silikátovom zvyšku (mineralizačný krok). Výsledná päťkroková extrakcia distribuuje izolované prvkové podiely do piatich frakcií: vodorozpustnej, iónovymeniteľnej a uhličitanovej – extrahovanej v jednom kroku a nazývanej tiež „extrahovateľná do kyslého prostredia“ tzv. „acid extractable“, redukovateľnej, oxidovateľnej (oxidovateľný podiel organických látok a sulfidov) a reziduálnej (podiel prvkov viazaných na primárne a sekundárne minerály – celkový rozklad).

Pre jedнокrokovú extrakciu bola ako extrakčné činid-

Tabuľka I  
Štandardná a optimalizovaná extrakcia do prostredia 0,05 mol l<sup>-1</sup> EDTA

Podmienky extrakcie	EDTA štandardný protokol	Optimalizovaná EDTA extrakcia
Činidlo	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> EDTA	Na <sub>2</sub> EDTA
Čas	1 h	6 h
Teplota	20±2 °C	20±2 °C
Extrakčný pomer (w/v pomer)	1:10	1:150
pH činidla	pH 7 (upravené NH <sub>4</sub> OH)	pH 4,7
Extrakčné nádoby	250 ml – PE – premyté deionizovanou H <sub>2</sub> O, 4 mol l <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> a 0,05 mol l <sup>-1</sup> roztokom EDTA-soli)	
Filtrácia	„papier s modrou páskou“ Ø = 18,5 cm	

lo použitá Na<sub>2</sub>EDTA. Pre vlastný experiment bol modifikovaný normovaný postup pre extrakciu prvkov v pôdach<sup>14</sup>. Optimalizované boli tieto parametre: extrakčný pomer (w/v pomer), čas a pH extrakčného média. V pôvodnom „EDTA extrakčnom protokole“ je prostredie upravované na pH 7. Vzhľadom na to, že pôvodné pH 0,05 mol l<sup>-1</sup> roztoku Na<sub>2</sub>EDTA je zhodné s aciditou vodných roztokov, v ktorých sa najlepšie prejavuje bio-prístupnosť a toxický efekt väčšiny sledovaných prvkov<sup>6</sup>, ako optimálne bolo zvolené toto pH (pH 4,7). Predĺženie extrakčného času na 6 hodín je výhodné z hľadiska vyšších extrahovaných obsahov a z hľadiska RSD hodnôt, ktoré so stúpajúcim extrakčným časom výrazne klesajú<sup>12,16</sup>. Porovnanie štandardnej a modifikovanej EDTA extrakcie je uvedené v tab. I.

#### Odber vzoriek

Odber vzoriek riečnych sedimentov bol vykonaný v environmentálne zaťaženej oblasti Spišsko-gemerského Rudohoria a realizovaný v súlade s metodickým predpisom Ministerstva životného prostredia SR (bol odobraný aktívny riečny sediment, charakterizovaný ako jemnozrnný, akumulovaný za vhodných podmienok prúdenia v povrchovom toku)<sup>15</sup>. Bola rešpektovaná hĺbka fyzikálneho a biologického zvierania (hrúbka odobranej vrstvy sedimentu 20 cm). Sedimenty boli odobrané na štyroch miestach zmienenej oblasti (tab. II).

Tabuľka II  
Odberové miesta študovaného regiónu

Miesto odberu	Sediment	Vodný tok
Rudňany – Markušovce	sediment 1	Hornád
Slovinky	sediment 2	Poráčsky jarok
Richnava	sediment 3	Hornád
Jaklovce	sediment 4	Hnilec

#### Úprava vzoriek

Vzorky boli sušené pri teplote do 40 °C a preosiate sitom s veľkosťou otvorov 0,125 mm. 100 g podsitnej frakcie bolo upravené bezoteroovou homogenizáciou v achátovom planetárnom mlyne na jemnosť pod 0,09 mm. K extrakcii prvkov bolo odvážené 0,5 g sedimentu. Extrakcia každého sedimentu v každom kroku bola opakovaná päť krát.

#### Chemikálie

Zásobné štandardy a chemikálie boli zakúpené od firmy Sigma-Aldrich a Merck. Upravované roztoky boli overené na obsah sledovaných prvkov. Destilovaná voda bola dočistená na iónomeniči (zariadenie Purelab Clasic) a reverznou osmózou (zariadenie Purelab Option R3), pH deionizovanej vody bolo 6,7 a táto bola použitá v priebehu celého experimentu.

#### Príprava extrakčných roztokov

- 1) Sekvenčná extrakcia – roztoky: 1: 0,11 mol l<sup>-1</sup> kyselina octová (CH<sub>3</sub>COOH); 2: 0,1 mol l<sup>-1</sup> hydroxylamín hydrochlorid (NH<sub>2</sub>OH.HCl); 3: koncentrovaný peroxid vodíka (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), pH 2–3 – upravené vodným roztokom HNO<sub>3</sub> (riedenie – 1:1); 4: 1 mol l<sup>-1</sup> octan amónny (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>).
- 2) Jednokroková extrakcia: roztok 0,05 mol l<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>EDTA (pH 4,7).

#### Sekvenčný extrakčný postup

Do 100 ml polyetylénovej (PE) nádoby bolo odvážené 0,5 g vzorky. Pred navážením vzorky bol obsah nádoby so vzorkou zhomogenizovaný premiešaním asi 1 min. Extrahované podiely prvkov boli analyzované z roztokov pripravených popísaným spôsobom (tab. III). Extrakcia bola vykonaná na laboratórnej trepačke. Extrakty boli uskladnené v PE nádobkách pri teplote 4 °C, alebo hneď použité k stanoveniu prvkových podielov. Boli analyzované podiely Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Co, Hg, As, Sb, Al, Fe, Mn, Zn, Ca a Mg.

Tabuľka III

Sekvenčný extrakčný postup – chemikálie a spracovanie vzorky v priebehu modifikovanej IRMM extrakcie

Extrakčný krok	Extrahovaná frakcia	Chemikálie a postup
1	vodo-rozpustná	návažok 0,5 g vzorky; pridať 50 ml deionizovanej H <sub>2</sub> O; extrahovať 16 h pri 20±2 °C; separovať extrakt od tuhého zvyšku centrifugáciou – 4000 ot. min <sup>-1</sup> (20 min)
2	extrahovateľná do kyslého prostredia	ku zvyšku z kroku 1 pridať 40 ml 0,11 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COOH, extrahovať 16 h pri 20±2 °C; separovať extrakt od tuhého zvyšku (centrifugácia – 4000 ot. min <sup>-1</sup> , 20 min); premyť tuhý zvyšok s 20 ml H <sub>2</sub> O; centrifugovať (4000 ot. min <sup>-1</sup> , 15 min)
3	redukovateľná	ku zvyšku z kroku 2 pridať 40 ml 0,1 mol l <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH.HCl (pH 2, upravené HNO <sub>3</sub> ); extrahovať 16 h pri 20±2 °C; separovať extrakt od tuhého zvyšku centrifugáciou – 4000 ot. min <sup>-1</sup> (20 min); premyť tuhý zvyšok s 20 ml H <sub>2</sub> O; centrifugovať pri 4000 ot. min <sup>-1</sup> (15 min)
4	oxidovateľná	ku zvyšku z kroku 3 pridať 10 ml 8,8 mol l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2); pretrepať pri izbovej teplote 1 h; ohriať na 85 °C a odpariť takmer dosucha; pridať ďalších 10 ml 8,8 mol l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; ohriať na 85 °C, odpariť dosucha; pridať 50 ml 1 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (pH 2); extrahovať 16 h pri 20±2 °C; separovať extrakt od tuhého zvyšku centrifugáciou – 4000 ot. min <sup>-1</sup> , 20 min; ďalší postup tak ako je uvedené vyššie
5	zvyšková (reziduálna)	ku zvyšku z kroku 4 pridať 10 ml HF a 1 ml HClO <sub>4</sub> ; krátko pretrepať; odparovať do tvorby bielych dymov; pridať ďalších 10 ml HF; odpariť dosucha; pridať 5 ml HNO <sub>3</sub> (riedenie – 1:1); digerovať 20 min

*Jednokrokový extrakčný postup*

Do PE nádoby sa k 0,5 g vzorky pridal 75 ml roztoku 0,05 mol l<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>EDTA, optimalizované podmienky extrakcie sú uvedené v tab. I. Extrakcia bola vykonaná na laboratórnej trepačke (200 kmitov min<sup>-1</sup>). Extrakt boli prefiltrované a roztoky analyzované, alebo uchované v PE nádobkách (pri 4 °C). Z roztokov boli stanovené nereziiduálne podiely prvkov. Pre stanovenie reziduálnych podielov boli sedimentové zvyšky mineralizované tak, ako pri sekvenčnej extrakcii.

## Analytické metódy a prístroje

Na stanovenie sledovaných prvkov v extraktoch boli aplikované analytické metódy: atómová emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICPOES) – stanovenie Pb, Cu, Cr, Ni, Co, Al, Fe, Mn, Zn, Ca a Mg; atómová absorpčná spektrometria (AAS) s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS) – stanovenie Cd v extraktoch, AAS s plameňovou atomizáciou (FAAS) – stanovenie celkového obsahu Cd, AAS s generáciou hydridov (HGAAS) – stanovenie As a Sb, AAS s termooxidácnou generáciou a amalgamáciou ortuťových pár – stanovenie Hg. Pre ICP OES merania bol použitý spektrometer firmy Varian – Liberty 200, s ultrazvukovým rozprašovaním vzorky (rozprašovač Cetac); pre ETAAS merania bol použitý spektrometer Varian – Spectr AA-400, atomizátor GTA-96; pre HGAAS merania bol použitý spektrometer Varian – Spekr AA 20, generátor hydridov VGA-76 (výrobca

všetkých troch spektrometrov – firma Varian, Austrália); pre stanovenie ortuti bol použitý jednocelový AA spektrometer (AMA 254, výrobca Altech Praha, Česká republika). Stanovenie celkových obsahov prvkov (okrem Hg a Cd) bolo realizované metódou energodisperznej röntgen fluorescenčnej spektrometrie (EDXRF) na XRF spektrometri – Spectro X-LAB 2000 (výrobca – firma Spectro, Nemecko). Koncentračné rozsahy študovaných prvkov vyžadovali použitie analýzy z lisovaných tabliet (príprava, pracovné a experimentálne podmienky sú popísané v citovaných publikáciách<sup>12,13</sup>). Metodiky pre stanovenie prvkov sekvenčnou a jednokrokovou extrakciou boli optimalizované pre vzorky sedimentov. Pri ICPOES boli interferencie eliminované výberom spektrálnej čiary, počítačovými korekciami a použitím kalibračných roztokov s identickou maticou ako vo vzorkách. Vplyv obsahu maticových zložiek bol testovaný meraním riedenej a neriedenej vzorky. Obsah rozpustených solí neovplyvňoval meranie (vyhodnotenie emisného signálu – možné metódou kalibračnej krivky). Základné experimentálne podmienky sú pre všetky prvky uvedené v tab. IV; podmienky plazmy pre ICPOES merania boli nasledovné: výkon – 1,00 kW; prietok plazmového Ar – 12 l min<sup>-1</sup>, vedľajší prietok Ar – 0,75 l min<sup>-1</sup>, pumpa – 19,0 otáčok min<sup>-1</sup>. Obsah Cr v jednotlivých extraktoch bol stanovený priamo, okrem piateho – mineralizačného kroku. Použitý typ mineralizácie nie je vhodný pre analýzu Cr, dochádza k 10–20% stratám. Preto bol Cr v 5. kroku určený odčítaním súčtu extrahovaných obsahov Cr

Tabuľka IV

Pracovné podmienky merania na ETAAS, FAAS, HGAAS a ICPOES spektrometri

Prvok (metóda)	Vlnová dĺžka [nm]	Korekcia	Detekčný limit [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
Cd (ETAAS)	228,800	D <sub>2</sub> (deutériová lampa)	0,003
Cd (FAAS)	228,800	–	0,303
Pb(ICPOES)	220,353	automatická	0,6
Cu (ICPOES)	324,754	automatická	0,3
Ni (ICPOES)	231,604	dynamická	0,3
Cr (ICPOES)	267,716	dynamická	0,3
Hg (AAS)	253,650	D <sub>2</sub>	0,003
As (HGAAS)	193,700	–	0,16
Sb (HGAAS)	217,600	–	0,16
Zn (ICPOES)	213,856	dynamická	0,6
Mn (ICPOES)	257,610	dynamická	0,6
Fe (ICPOES)	259,940	dynamická	3,0
Al (ICPOES)	396,152	dynamická	3,0
Ca (ICPOES)	317,933	dynamická	3,0
Mg (ICPOES)	279,079	dynamická	3,0
Co (ICPOES)	228,616	dynamická	0,3

v prvých štyroch krokoch od celkového obsahu Cr stanoveného metódou XRF. Extrahované obsahy Cd boli stanovené metódou ETAAS, experimentálne podmienky boli nasledovné: atomizácia – zo steny kvety; modifikátor – 2% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; režim merania – výška píku; prúd lampy – 10 mA; štrbina – 0,5 nm; pyrolýza – pri 600 °C; atomizácia – pri 2200 °C; vyhodnotenie signálu – metóda kalibračnej krivky (koncentrácia vrchného štandardu – 10  $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Celkové obsahy Cd boli stanovené z mineralizátov metódou FAAS (plameň acetylén-vzduch). Extrahované aj celkové obsahy Hg boli stanovené na jednocelovom AA spektrometri AMA 254, s výnimkou 4. kroku (oxidovateľná frakcia), kde dochádza k stratám Hg, spôsobeným ohrevom (oxidácia s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Obsah Hg v oxidovateľnej frakcii sa preto určí výpočtom podľa vzťahu:  $c\text{Hg}(4) = c\text{Hg}(\text{celkový}) - c\text{Hg}(1) - c\text{Hg}(2) - c\text{Hg}(3) - c\text{Hg}(5)$ ;  $c\text{Hg}(1)\dots(5)$  – obsah Hg v jednotlivých frakciách;  $c\text{Hg}(\text{celkový})$  – celkový obsah Hg.

## Výsledky a diskusia

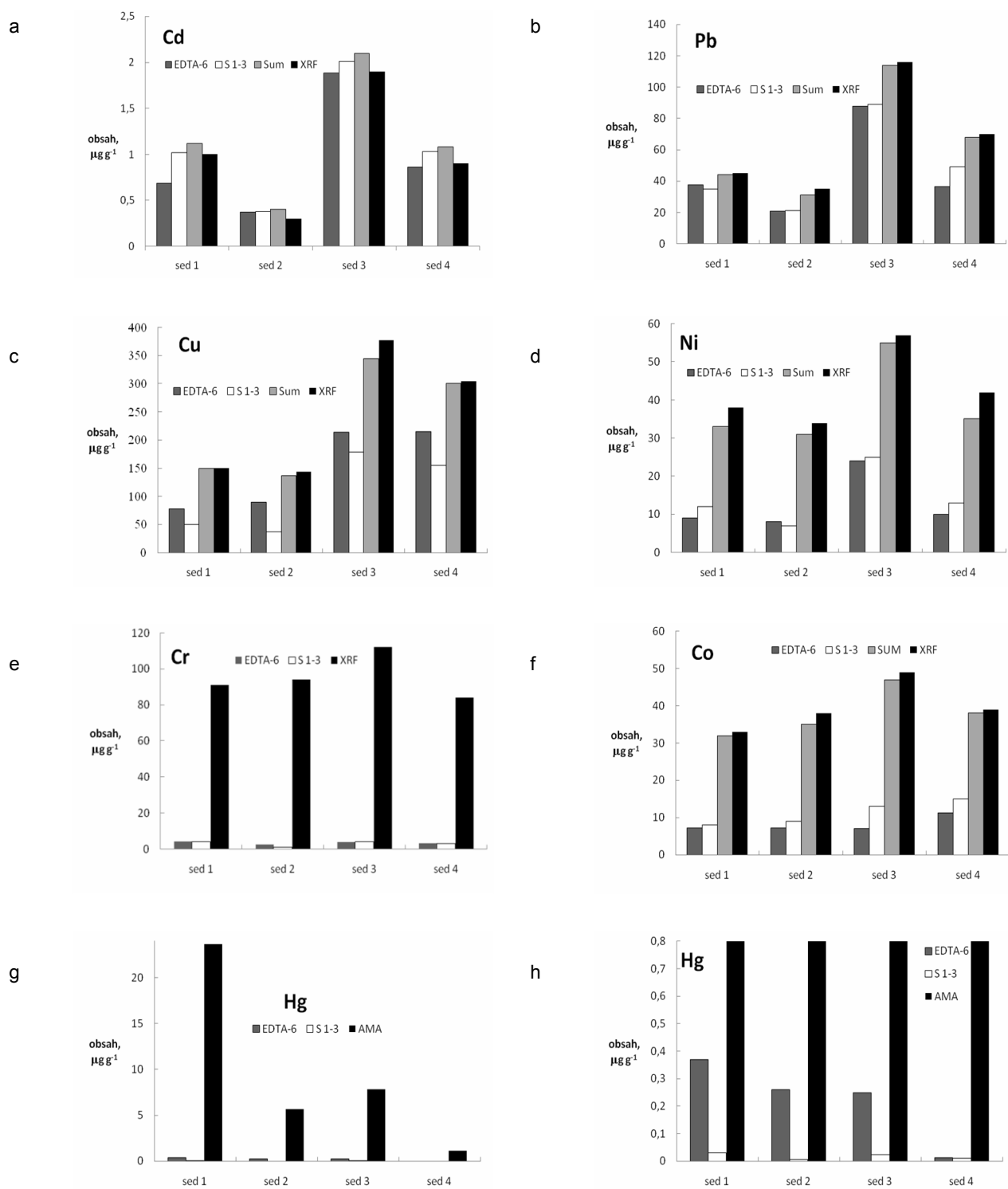
Porovnanie priebehu sekvenčnej a jednokrokovej extrakcie do EDTA možno diskutovať nasledovne: Kadmium (obr. 1a) sa u všetkých vzoriek v najväčšej miere extrahuje v 2. kroku (0,11 mol l<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COOH) a to v rozsahu 60 až 80 % celkového obsahu. V priebehu 2., 3. a 4. kroku, ktoré reprezentujú iónovymeniteľnú, uhličitanovú, redukovateľnú a oxidovateľnú frakciu, sa odextrahuje prakticky 100 % Cd, čo znamená jeho vysokú mobilitu v odberovej oblasti. Extrahované podiely Cd do 0,05 mol l<sup>-1</sup>

Na<sub>2</sub>EDTA sa u všetkých vzoriek blížila súčtu prvých troch krokov sekvenčnej extrakcie, čo predstavuje podiel 61 až 90 % z celkového obsahu Cd.

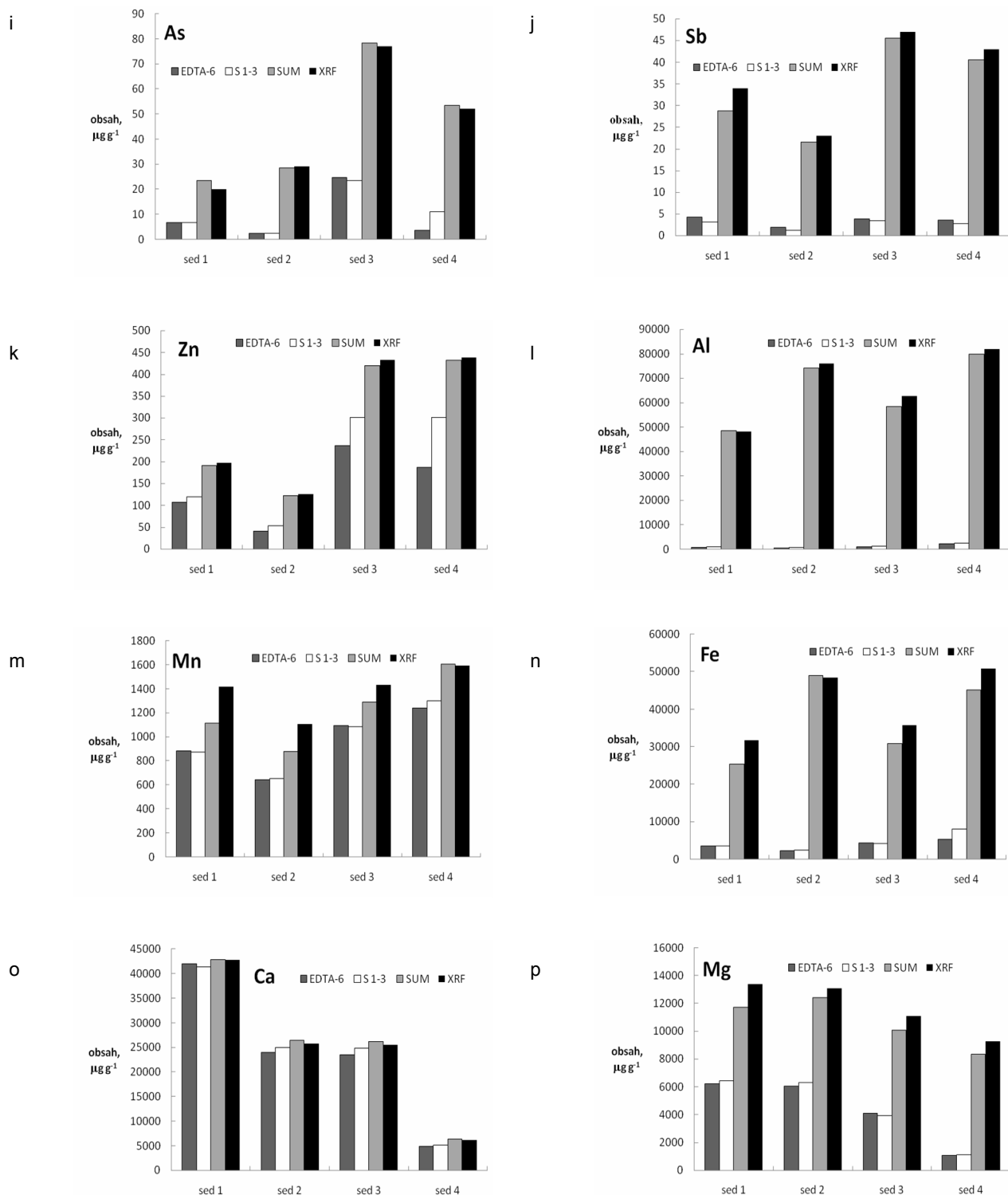
Olovo (obr. 1b) sa najviac extrahuje v 3. kroku (0,1 mol l<sup>-1</sup> NH<sub>2</sub>OH.HCl), a to 50 až 80 % celkového obsahu, čo je v súlade so schopnosťou Pb koprecipitovať s oxidmi železa a mangánu (redukovateľná frakcia sedimentu). Extrahované podiely Pb v priebehu „EDTA extrakcie“ dosahujú tiež súčet prvých troch krokov extrakcie sekvenčnej a predstavujú podiel 53 až 85 % z celkového obsahu Pb.

Meď (obr. 1c) sa extrahuje už v vodnom prostredí (1. krok) ale nepresahuje 1,5 %, v 2. kroku (0,11 mol l<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COOH) sa extrahované podiely pohybujú v rozmedzí 2,2–18,6 %, v 3. kroku (0,1 mol l<sup>-1</sup> NH<sub>2</sub>OH.HCl) v rozmedzí 23–40 % celkového obsahu (percentuálne maximum zodpovedá vzorke s najvyšším obsahom – sediment 3). Vo 4. kroku (8,8 mol l<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 1 mol l<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) boli extrahované obsahy od 33 do 53 % a v 5. kroku 13 až 28 %. Extrahovaný podiel Cu do EDTA presahuje súčet prvých troch krokov sekvenčnej extrakcie, čo znamená 50 až 72 % Cu, v závislosti od vzorky. Pravdepodobne sa okrem vodorozpustnej „kyslo extrahovateľnej“ a redukovateľnej frakcie extrahuje aj tá časť organicky a sulfidicky viazanej medi, ktorá nepotrebuje oxidáciu.

Stanovenia niklu (obr. 1d) sú vo vodnom extrakte pod detekčným limitom metódy. V 2. kroku sa extrahujú podiely Ni v rozsahu 6 až 20 %, v 3. kroku 16–24 %, v 4. kroku 6–12 % a v mineralizáte sedimentového rezídua bolo stanovené 49–68 % celkového obsahu Ni, v závislosti od vzorky. Extrahovaný nikel do EDTA sa blížil súčtu



Obr. 1. Porovnanie jednokrokovej extrakcie, sekvenčnej extrakcie a celkového obsahu analyzovaných prvkov: Cd (a), Pb (b), Cu (c), Ni (d), Cr (e), Co (f), Hg (g), Hg detail (h), As (i), Sb (j), Zn (k), Al (l), Mn (m), Fe (n), Ca (o), Mg (p). EDTA-6 – šesťhodinová extrakcia do  $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{EDTA}$ ; S 1–3 – suma 1.–3. kroku sekvenčnej extrakcie; SUM – suma 1.–5. kroku sekvenčnej extrakcie; XRF, AMA – stanovenie celkového obsahu prvkov (na XRF, alebo na AMA spektrometri – pre Hg); sed 1, 2, 3, 4 – analyzované vzorky sedimentov 1–4



Obr. 1. Porovnanie jednokrokovej extrakcie, sekvenčnej extrakcie a celkového obsahu analyzovaných prvkov: Cd (a), Pb (b), Cu (c), Ni (d), Cr (e), Co (f), Hg (g), Hg detail (h), As (i), Sb (j), Zn (k), Al (l), Mn (m), Fe (n), Ca (o), Mg (p). EDTA-6 – šesťhodinová extrakcia do  $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{EDTA}$ ; S 1–3 – suma 1.–3. kroku sekvenčnej extrakcie; SUM – suma 1.–5. kroku sekvenčnej extrakcie; XRF, AMA – stanovenie celkového obsahu prvkov (na XRF, alebo na AMA spektrometri – pre Hg); sed 1, 2, 3, 4 – analyzované vzorky sedimentov 1–4

Tabuľka V

Porovnanie nameraných a certifikovaných (indikatívnych) hodnôt pre prvky v CRM 601

Extrakčný krok	Hodnoty±rozšírená neistota [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ], výťažnosť [%]								
	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Cu	Cu	Cu
	nameraná	certifikovaná <sup>10</sup>	výťažnosť <sup>a</sup>	nameraná	indikatívna <sup>11</sup>	výťažnosť <sup>a</sup>	nameraná	certifikovaná	výťažnosť <sup>a</sup>
1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2	4,1±0,8	4,45±0,62	92	<1	<1	–	7,6±1,5	10,5±0,8	72
3	4,2±0,8	3,95±0,53	106	199±10	205±11	97	71±7	72,8±4,9	98
4	1,5±0,3	1,83±0,20	82	25±6	19,7±5,8	127	93±9	78,6±8,9	118
5	2,7±0,5			37±4	38,0±8,7	97	64±6	60,4±4,9	106
Suma	12,4±1,2			261±13	262,7±27	99	235,6±11,8	222,3±20	105
Celkový obsah	12,4±1,2			264±7	265±27	100	246±12	222±20	111
Výťažnosť <sup>b</sup>	100			99	99		96	100	
	Cr	Cr	Cr	Al	Al	Al	As	Sb	Hg
Extrakčný krok	nameraná	certifikovaná <sup>10</sup>	výťažnosť	nameraná	indikatívna	výťažnosť	nameraná	nameraná	nameraná
1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2	<1	0,35±0,08	–	26±7	34±3	76	1,8±0,3	0,20±0,05	<0,001
3	10,4±2,1	10,6±0,9	98	4340±326	4060±104	107	8,5±1,3	0,20±0,05	<0,001
4	17,3±3,5	14,4±2,6	120	1385±104	1170±16	118	1,2±0,2	0,20±0,05	1,08±0,05
5	128±13	–		68480±685	59167±500	115	13,3±1,1	2,70±0,68	0,17±0,02
Suma	156±16	–		74231±742	64431±515	115	24,8±2,0	3,30±0,83	1,25±0,06
Celkový obsah	156±8	148±7	102	80600±81	–	–	26,4±1,3	3,6±0,3	1,25±0,06
Výťažnosť <sup>b</sup>	–	–	–	92	–	–	92	92	100

<sup>a</sup> Pomer nameranej a certifikovanej (indikatívnej) hodnoty v %; <sup>b</sup> pomer hodnoty súčtu extrahovaných obsahov v priebehu sekvenčnej extrakcie a hodnoty celkového obsahu stanoveného XRF v %

prvých troch extrakčných krokov sekvenčného postupu, čo znamená 25 až 43 % celkového obsahu Ni.

Chróm (obr. 1e) sa v prvých dvoch krokoch neextrahuje vôbec, v 3. a 4. kroku len do 6 % celkového obsahu. Viac ako 90 % celkového obsahu Cr teda ostane v silikátovom zvyšku. Tento fakt svedčí o skutočnosti, že Cr je inkorporovaný do mriežkových štruktúr sedimentu. Extrahovaný podiel Cr do EDTA dosahuje rovnako súčet prvých troch krokov sekvenčnej extrakcie, čo z hľadiska percentuálneho podielu znamená 1 až 5 % Cr.

Extrakt kobaltu (obr. 1f) do vodného prostredia sú pod detekčným limitom metódy, v 2. kroku sú extrahované podiely od 8 do 19 %, v 3. kroku od 15 do 21 %, v 4. kroku podiely 8 až 13 %, na 5. mineralizačný krok ostáva 52 až 63 %.

Ortuť (obr. 1g,h) sa prakticky extrahuje až v 4. kroku v rozsahu 63 až 91 % (oxidovateľná frakcia) a v sedimentovom zvyšku ostáva od 8,7 do 36,8 % celkového obsahu

Hg. Do prostredia EDTA možno oextrahovať podiel v rozsahu 1 až 5 %, čo predstavuje súčet prvých troch krokov sekvenčnej extrakcie a čiastočne aj časť obsahu zo štvrtého kroku. Pravdepodobne ide o tú časť organicky a sulfidicky viazanej ortuti, ktorá nepotrebuje oxidáciu.

Extrahované podiely arzénu (obr. 1i) do vody (1. krok) nepresahujú 1,8 % jeho celkového obsahu, v 2. kroku extrahované podiely tiež nie sú zaujímavé (do 0,4 %), v 3. kroku je to v rozsahu 8,1 až 28,3 %, v 4. kroku od 1,1 do 6,1 % a v 5. kroku (mineralizácia) sú stanovené podiely v rozsahu 63,8 až 90,5 %. Extrahovaný podiel As do EDTA dosahuje súčet prvých štyroch krokov sekvenčnej extrakcie, čo znamená 7,3 až 32,1 % jeho celkového obsahu.

Antimón (obr. 1j) je extrahovaný v prvých štyroch krokoch do 5 % celkového obsahu. V sedimentovom rezidu ostávajú podiely 85,1 až 92,6 %, čo svedčí o prevažne litogénom pôvode Sb v študovanom regióne. Extrahova-



né podiely Sb do EDTA sa pohybujú od 8,6 do 24,8 %. Podobne ako v prípade As možno do prostredia EDTA odextrahovať prakticky celkový nereziduálny podiel Sb (cit.<sup>16</sup>).

Stanovenia zinku (obr. 1k) sú vo vodnom extrakte pod detekčným limitom metódy. V 2. kroku sa extrahuje v rozsahu 15 až 41 %, v 3. kroku 17–34 %, v 4. kroku 10 až 19 % a v 5. kroku (v mineralizáte) 19–44 % celkového obsahu Zn. Extrahovaný zinok do EDTA sa blíži súčtu prvých troch extrakčných krokov sekvenčného postupu, čo znamená 34 až 55 % jeho celkového obsahu.

Extrahované podiely hliníka (obr. 1l) v 1. a 2. kroku nepresahujú 0,2 % jeho celkového obsahu, v 3. kroku (redukovateľná frakcia) sú extrahované rozhodujúce podiely obsahu Al a to v rozsahu 1–2,3 % a v 4. kroku sa extrahuje v rozsahu 0,4 až 0,9 % Al a v 5. kroku od 96 do 98,5 %. Extrahovaný podiel Al do EDTA dosahuje súčet prvých troch krokov sekvenčnej extrakcie (0,7–2,6 % celkového obsahu Al).

Mangán (obr. 1m) sa extrahuje už v vodnom prostredí (1. krok), ale nepresahuje 1 % celkového obsahu, v 2. kroku sa extrahované podiely pohybujú od 64 do 74 %, v 3. kroku od 6 do 11 %, v 4. kroku od 2 do 5 % a v 5. kroku od 12 do 23 %. Extrahovaný podiel Mn do EDTA dosahuje súčet prvých troch krokov sekvenčnej extrakcie, čo znamená 58 až 77 % celkového obsahu Mn.

Stanovenia železa (obr. 1n) sú v 1. a 2. kroku pod detekčným limitom metódy, v 3. kroku v rozsahu 5–17 % (v súlade s rozpustením fázy oxo-hydroxidov železa a mangánu), v 4. kroku v rozsahu 1–5 % a v mineralizáte sedimentového rezídua ostáva 80–94 % celkového obsahu Fe, v závislosti od vzorky sedimentu. Extrahované Fe do EDTA sa blíži súčtu prvých troch krokov sekvenčného postupu, čo znamená 5 až 12 % jeho celkového obsahu.

Vysoká mobilita vápnika (obr. 1o) v študovanej oblasti je dokumentovaná priebehom oboch typov extrakcie. V priebehu sekvenčnej sa Ca extrahoval nasledovne: v 1. kroku od 4 do 11 %, v 2. kroku od 64 do 86 %, v 3. kroku 5 až 6 % celkového obsahu Ca, vo 4. kroku do 3 % a v 5. kroku od 3 do 17 %. Extrahovaný podiel Ca do EDTA je v súlade s týmito výsledkami, dosahuje súčet prvých troch krokov sekvenčnej extrakcie, čo znamená 80 až 98 % celkového obsahu Ca.

Horčík (obr. 1p) sa extrahuje v 1. kroku do 2 % svojho celkového obsahu, v 2. kroku od 10 do 48 %, v 3. kroku od 2 do 6 %, v 4. kroku od 1 do 3 % a v 5. kroku od 43 do 23 % celkového obsahu Mg. Extrahovaný podiel Mg do EDTA dosahuje súčet prvých dvoch krokov sekvenčnej extrakcie, čo znamená 12 až 47 % najmobilnejšieho podielu Mg.

Stanovenia celkových obsahov pre sedimenty (XRF) sú v súlade so súčtom extrahovaných obsahov v priebehu sekvenčnej extrakcie a svedčia o kvalite experimentálneho prevedenia extrakcií a analytických meraní (viď obr. 1; 4. a 5. stĺpec diagramov – označených ako SUM a XRF). Pre ďalšiu kontrolu kvality experimentálnej práce bol do experimentu zaradený vhodný referenčný materiál – sediment

– CRM 601, ktorý bol použitý v priebehu celého experimentu. Jeho analýza priniesla akceptovateľné výsledky (tab. V). Stanovenia referenčného sedimentu boli porovnateľné s certifikovanými a indikatívnymi hodnotami<sup>9–11</sup> a priniesli výsledky, svedčiace o presnosti a správnosti experimentálnych výsledkov (viď výťažnosti v tab. V.). Hodnoty výťažností boli počítané vzhľadom k certifikovanej hodnote a sú v tab. V označené ako „výťažnosť<sup>abc</sup>“. „Výťažnosť<sup>bc</sup>“ je počítaná ako pomer hodnoty súčtu extrahovaných obsahov v priebehu sekvenčnej extrakcie a hodnoty celkového obsahu stanoveného XRF.

## Záver

Výsledky štúdie poukazujú na možnosť kombinovať, alebo čiastočne nahrádzať periodické kontroly sedimentárneho systému sekvenčnými postupmi, jednoduchými extrakciami do vhodne zvoleného komplexačného činidla. Vyššie uvedená diskusia nás informuje o mobilite prvkov v študovanej oblasti na základe sekvenčnej BCR extrakcie a jedнокrokovvej EDTA extrakcie. Možno konštatovať, že tie prvky ktoré sa javili v priebehu BCR extrakcie ako najmobilnejšie (Cu, As, Sb, Hg, Ca), mali aj najvyššiu extrahovateľnosť do EDTA. Celkovo extrahovateľnosť všetkých študovaných prvkov do EDTA presne kopirovala chovanie v priebehu BCR extrakcie. V študovaných podmienkach je EDTA schopná odextrahovať najmobilnejšie podiely prvkov zodpovedajúce prvým trom krokom sekvenčnej extrakcie a teda môže byť jej „orientačnou náhradou“ napríklad v prípadoch havárií a aj vo všetkých situáciách „vyžadujúcich rýchle rozhodnutia v krátkom čase“. Za ekonomicky aj časovo úsporných podmienok prináša obsahovo porovnateľnú informáciu ako BCR extrakcia, ktorej jeden extrakčný stupeň trvá 16 hodín a teda komplexnú informáciu k hodnoteniu mobility prvkov priniesie za 5 dní. EDTA extrakcia (6 hodinová) je porovnateľne informatívna v priebehu jednej pracovnej smeny prevádzkového analytického chemika. Možno ju použiť pre orientačne hodnotenie a rozhodovanie v oblasti ochrany životného prostredia.

## Zoznam použitých skratiek

AA	atómovo-absorpčný
BCR	Bureau Communautaire de Références
CRM	certifikovaný referenčný materiál (Certified Reference Material)
D <sub>2</sub>	deutériová lampa
Na <sub>2</sub> EDTA	disódna soľ kyseliny etyléndiamíntetraoctovej
EDXRF	energiodisperzná röntgenfluorescenčná spektrometria
ETAAS	atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou
FAAS	atómová absorpčná spektrometria s plameňovou atomizáciou

HGAAS	atómová absorpční spektrometrie s generáciou hydridov
ICPOES	optická (atómová) emisná spektrometrie s indukčne viazanou plazmou
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements
PE	polyetylénový, -á, -é
XRF	röntgenfluorescenčná spektrometrie
ot. min <sup>-1</sup>	otáčky min <sup>-1</sup>

*Autori d'akujú za finančnú podporu grantu VEGA 1/4451/07 a grantu MVTs Mad/Ukr/SR/UPJS 07.*

## LITERATÚRA

- Batley G. E.: *Trace element speciation: Analytical methods and problems*. CRC Press, Boca Raton 1990.
- Vojteková V., Krakovská E.: Chem. Listy 100, 1096 (2006).
- Choi S. Y., Imura H., Ohashi K.: Anal. Sci. 16, 923 (2000).
- Nowack B.: Environ. Sci. Tech. 36, 4009 (2002).
- Schowanek D., McAvoy D., Versteeg D., Hanstveit A.O.: Aquatic Toxicol. 36, 253 (1996).
- Tam N. F. Y., Wong Y. S., Wong M. H.: Hydrobiologia 188, 385 (1989).
- Merry R. H., Tiller K. G., Richards A. F.: Austr. J. Soil Res. 28, (1990).
- Van der Vaals J. H., Snyman H. G., Claassens A. S.: Water SA 3, 271 (2005).
- Fiedler H. D., López-Sánchez J. F., Rubio R., Rauret G., Quevauviller Ph., Ure A. M., Muntau H.: Analyst 119, 1109 (1994).
- Rauret G., López-Sánchez J. F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A. M., Quevauviller Ph.: J. Environ. Monit. 1, 57 (1999).
- Sutherland R. A., Tack F. M. G.: Anal. Chim. Acta 454, 249 (2002).
- Vojteková V.: *Kandidátska dizertačná práca*. Technická univerzita, Košice 2004.
- Mackových D.: *Subprojekt 2, GAL/ŠVL/ČS/3-2000*. Geologická služba SR, Geoanalytické laboratóriá, Spišská Nová Ves 2000.
- Ure A. M., Davidson C. M., Thomas R. P., v knihe: *Quality Assurance for Environmental Analysis* (Quevalier P., Maier E. A., Griepink B., ed.) kap. 20. Elsevier, Amsterdam 1995.
- Metodický pokyn Ministerstva životného prostredia SR, č. 549/1998-2, *na hodnotenie rizík zo znečistených tokov a vodných nádrží*.
- Vojteková V., Mackových D., Krakovská E.: Microchim. Acta 150, 261 (2005).

### V. Vojteková, J. Nováková, H. Šoltýsová, and D. Mackových (Department of Analytical Chemistry, P. J. Šafárik University, Košice, Slovakia): **Screening Control of Transport of Element Contaminants in the Environment**

A rapid single-step method of extraction of a number of elements (Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Co, Hg, As, Sb, Al, Fe, Mn, Zn, Ca a Mg) with a Na<sub>2</sub>EDTA solution was developed and compared with a reference method. A single-step extraction with a 0.05 mol l<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>EDTA was used. The extraction with Na<sub>2</sub>EDTA was compared with the recommended extraction. After optimization, the element amounts extracted with Na<sub>2</sub>EDTA are in good accordance with the sum of the acid-extractable and “reducible” extraction step of the BCR protocol. Therefore the economically viable and time-saving Na<sub>2</sub>EDTA extraction can serve as a supplementary test for the BCR-recommended extraction procedure and as rapid indication of changes in element mobility in sedimentary (soil) systems. Usually, such information about element pollution could be sufficient for decision-making in environmental protection.

# STANOVENÍ VYSOCE TĚKAVÝCH CHLOROVANÝCH UHLOVODÍKŮ VE SKLÁDKOVÝCH VODÁCH METODOU PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE S PLAMENOVĚ-IONIZAČNÍM DETEKTOREM S VYUŽITÍM MIKROEXTRAKCE DO XYLENU

PAVEL KURÁŇ<sup>a,b</sup> a PAVEL JANOŠ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Revoluční 84, 400 01 Ústí nad Labem, <sup>b</sup> Univerzita Jana Evanelisty Purkyně, Fakulta životního prostředí, Králova výšina 3132/7, 400 96 Ústí nad Labem

pavel.kuran@vuanch.cz, pavel.janos@ujep.cz

Došlo 16.8.07, přijato 29.3.08.

Klíčová slova: VOX, mikroextrakce kapalina-kapalina, analýza vod, GC-FID

## Úvod

Stanovení těkavých halogenovaných uhlovodíků (VOX) ve vodách je stále věnovaná značná pozornost vzhledem k jejich častému výskytu v různých maticích a jejich škodlivým účinkům na živé organismy. Je k dispozici řada technik pro stanovení VOX ve vodách a sedimentech a byly diskutovány v několika přehledných člancích (např.<sup>1</sup>). Všeobecně je možno rozdělit tyto techniky podle extrakčního média a způsobu extrakce do šesti základních skupin<sup>1</sup>: extrakce plynem, extrakce kapalinou, mikroextrakce tuhou fází, membránová extrakce, destilační techniky a techniky přímého nástřiku. V posledních letech byla rozvíjena především technika mikroextrakce tuhou fází (SPME)<sup>2–4</sup> a extrakce do malého množství kapaliny (liquid-liquid microextraction, single-drop microextraction – SDME)<sup>5,6</sup>.

Stanovením vysoce těkavých halogenovaných uhlovodíků se podrobně zabývá norma<sup>7</sup> ČSN EN ISO 10301, která popisuje jejich stanovení plynovou chromatografií s detektorem elektronového záchytu (GC-ECD) po extrakci kapalina-kapalina nebo statickou „head-space“ metodou. Tato norma je ověřena především pro VOX počínaje dichlormethanem, který má teplotu varu o 2,6 °C vyšší než 1,1-dichlorethen a podstatně vyšší než vinylchlorid (viz tab. I). Cílem této práce bylo vyvinout metodu pro stanovení vybraných VOX v průsakových skládkových vodách za účelem vyhodnocení účinnosti sanace; přehled a vybrané vlastnosti sledovaných VOX jsou uvedeny v tab. I. Vzhledem k dostupnému technickému vybavení byly nejprve testovány techniky SPME a mikroextrakce kapalina-

kapalina. Předběžné pokusy stanovení sledovaných chlorovaných uhlovodíků technikou SPME s polydimethylsiloxanovým vláknem ovšem prokázaly přítomnost dvou stanovených analytů (trichlorethen, tetrachlorethen) v slepém stanovení z ovzduší laboratoře na úrovních přibližně 0,1 až 10 µg l<sup>-1</sup>. Další předběžné pokusy se statickou „head-space“ technikou a klasickou mikroextrakcí v extrakční nádobě s „headspace“ prostorem nad kapalinou ukázaly, že použití obou technik pro stanovení vinylchloridu by bylo technicky náročné, protože vinylchlorid za normálních podmínek analýzy téká velmi snadno ze soustavy. Z tohoto důvodu byla pozornost zaměřena především na ověření možnosti využití mikroextrakce kapalina-kapalina v uzavřené nádobě se septem bez „headspace“ prostoru nad kapalinou.

## Experimentální část

### Zařízení a chemikálie

Všechny analýzy byly provedeny na plynovém chromatografu HP 6890 Series II s kolonou Rtx-Vms (60 m × 0,25 mm × 1,4 µm) firmy Restek (Bellefonte, USA) a plamenově-ionizačním detektorem (FID) popř. detektorem elektronového záchytu (ECD). Pro mikroextrakci kapalina-kapalina byly použity nádoby nebo vialky se závitkem o objemu 1 litr nebo 60 ml a septem potaženým vrstvou polytetrafluorethylenu (PTFE). Jako extrakční činidlo pro mikroextrakci byl použit xylen p.a. ACS, ISO (Merck, Darmstadt, Německo). Standardy VOX byly čistoty 97 % nebo vyšší (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo). Standardní roztoky VOX byly připravovány v metanolu (HPLC-grade, Labscan Analytical Sciences, Dublin, Irsko) a pro účely kalibrace úplným postupem přidávány do deionizované vody. Deionizovaná voda byla připravována v zařízení Demi Ultra 20 (Goro, Praha) využívajícím reverzní osmózy a směšného měniče iontů.

### Pracovní postup při mikroextrakci xylenem v uzavřené nádobě

Láhev o objemu 1 litr resp. 60 ml s uzávěrem na závit se naplnila analyzovanou vodou tak, aby nezbyl žádný vzduchový prostor. Do septa s uzávěrem se napíchla kovová jehla a zasunula asi 1 cm pod septum. Septum s uzávěrem i jehlou se opatrně nasadily na nádobu se vzorkem a uzávěr se pozvolna dotáhnul. Poté se injekční stříkačkou do nádoby se vzorkem přidal xylen jako extrakční činidlo (2 ml resp. 1 ml xyleny). Nádoba se držela přitom dnem vzhůru. Obsah nádoby se intenzivně 15 min protřepával, aby se dosáhlo co nejlepšího rozptýlení xyleny ve vodě. Poté se nádoba nechala stát ve vertikální poloze dnem vzhůru alespoň 10 min. Před nástřikem vzorku se nádoba položila do horizontální polohy a přes septum se odebral 1 µl extraktu. Odebraný extrakt byl dávkován na kolonu plynového chromatografu v režimu „splitless“.

Tabulka I  
Vlastnosti sledovaných VOX<sup>7</sup>

Název	Vzorec	Relativní molekulová hmotnost	Bod varu [°C]	Hustota [g cm <sup>-3</sup> ]	Rozpustnost ve vodě [g l <sup>-1</sup> ]
Vinylchlorid	CHCl=CH <sub>2</sub>	62,50	-13,3	0,91	0,06
1,1-Dichlorethen	CCl <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	96,94	37,0	1,22	0,4
Dichlormethan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84,93	39,6	1,32	16,7
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	CHCl=CHCl	96,94	48,4	1,26	6,3
<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	CHCl=CHCl	96,94	60,3	1,28	3,5
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	119,38	61,2	1,49	7,3
Tetrachlormethan	CCl <sub>4</sub>	153,82	76,6	1,59	1,16
1,2-Dichlorethan	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	98,87	83,5	1,25	8,7
Trichlorethen (TCE)	CCl <sub>2</sub> =CHCl	131,40	86,9	1,46	1,1
Tetrachlorethen (PCE)	CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	165,83	121,2	1,62	0,1

Tabulka II  
Parametry pro GC analýzu sledovaných VOX

Parametr	Hodnota
Kolona	Rtx-Vms, 60 m × 0,25 mm × 1,4 μm
Nosný plyn	N <sub>2</sub> , režim „const flow“ 1,2 ml min <sup>-1</sup>
Teplotní program	40 °C, 2 min, 10 °C/min, 200 °C, 10 min
Injektor	230 °C, splitless 0,1 min, purge flow 60 ml min <sup>-1</sup>
Liner	s průměrem 4 mm pro split/splitless nástřik
Detektor FID	230 °C, „make up gas“ – dusík – 30 ml min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> – 40 ml min <sup>-1</sup> , vzduch – 450 ml min <sup>-1</sup>
Detektor ECD	230 °C, „make up gas“ – dusík – 60 ml min <sup>-1</sup>

V případě stanovení CHCl<sub>3</sub> a CCl<sub>4</sub> se provedla stejná analýza za použití detektoru ECD. Parametry GC analýzy jsou uvedeny v tab. II.

#### Odběr a úprava vzorků

Vzorky vod byly odebírány buď do skleněných lahví o objemu 1 litr nebo (v případě omezeného množství vzorku) do 60 ml vialek s uzávěrem a uchovávány do analýzy při teplotě 4 až 7 °C. Všechny vzorky vod byly analyzovány většinou okamžitě, nejpozději do 24 h po odběru.

### Výsledky a diskuse

#### Vývoj metody

Při testování mikroextrakce sledovaných analytů do organického rozpouštědla v uzavřené nádobě bez vzduchového prostoru techniky se pracovalo nejdříve s objemem vzorku 1 litr, aby bylo dosaženo co nejnižších mezí detek-

ce. K extrakci byly použity 2 ml xylenu. Při analýze reálných vzorků v rámci sledování účinnosti sanace však z technologických důvodů nebylo možné odebrat k analýze 1 litr vzorku, proto došlo k redukci objemu analyzovaného vzorku na 60 ml a objemu přidávaného extrakčního činidla na 1 ml. Postup stanovení sledovaných VOX je popsán v experimentální části. Při stanovení sledovaných analytů s použitím 1 litru vzorku bylo touto technikou dosaženo úrovně stanovitelnosti přibližně 10 až 20 μg l<sup>-1</sup>. Po redukci objemu bylo možno stanovit sledované analyty na úrovních přibližně 30–50 μg l<sup>-1</sup>. Správnost a opakovatelnost stanovení obsahu jednotlivých VOX při použití 1 litru vzorku resp. 60 ml vzorku byly testovány pomocí obohacených vzorků vody metodou externího standardu kalibrací úplným postupem (t.j. pomocí vodných roztoků standardů podle<sup>7</sup>) na úrovni 10 μg l<sup>-1</sup> (resp. 30–50 μg l<sup>-1</sup>) s použitím FID detektoru (tab. III). Pro zvýšení přesnosti měření a snížení detekčních limitů byly zkoumány další možnosti zlepšení metody, a to optimalizací nástřiku většího množství extraktu a snížením úrovně šumu zlepšením kvality pracovních plynů pro GC.

Tabulka III

Stanovení obsahu jednotlivých VOX v obohacených vzorcích vody při použití 1 litru resp. 60 ml vzorku metodou externího standardu kalibrací úplným postupem pomocí GC-FID [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]

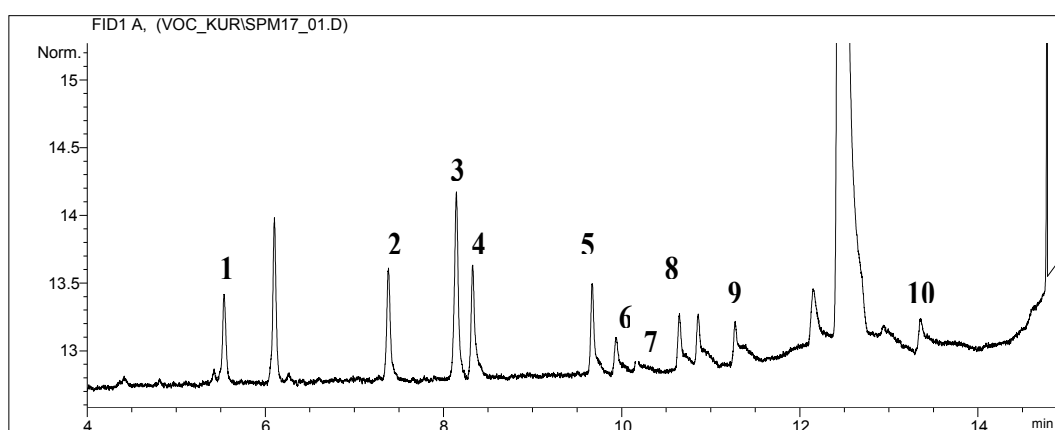
VOX	1 litr vzorku			60 ml vzorku		
	s.h.	$x_{\text{pr}}$	s	s.h.	$x_{\text{pr}}$	s
Vinylchlorid	9,1	18,2	5,7	30	34	9,8
1,1-dichlorethen	12,2	10,1	8,3	37	20	5,4
Dichlormethan	13,2	9,6	12,1	40	28	15,3
<i>trans</i> -1,2-dichlorethen	12,6	9,1	8,2	38	25	9,2
<i>cis</i> -1,2-dichlorethen	12,8	9,2	5,3	38	29	7,6
Chloroform	14,9	10,4	10,3	45	43	5,9
Tetrchlormethan	15,9	7,3	12,3	48	28	17,8
1,2-dichlorethan	12,5	6,6	8,2	38	31	7,8
Trichlorethen (TCE)	14,6	11,5	10,1	44	21	4,4
Tetrchllorethen (PCE)	16,2	12,7	11,6	49	15	21,7

Pzn.: s.h. – skutečná hodnota,  $x_{\text{pr}}$  – průměr, s – směrodatná odchylka, n=6

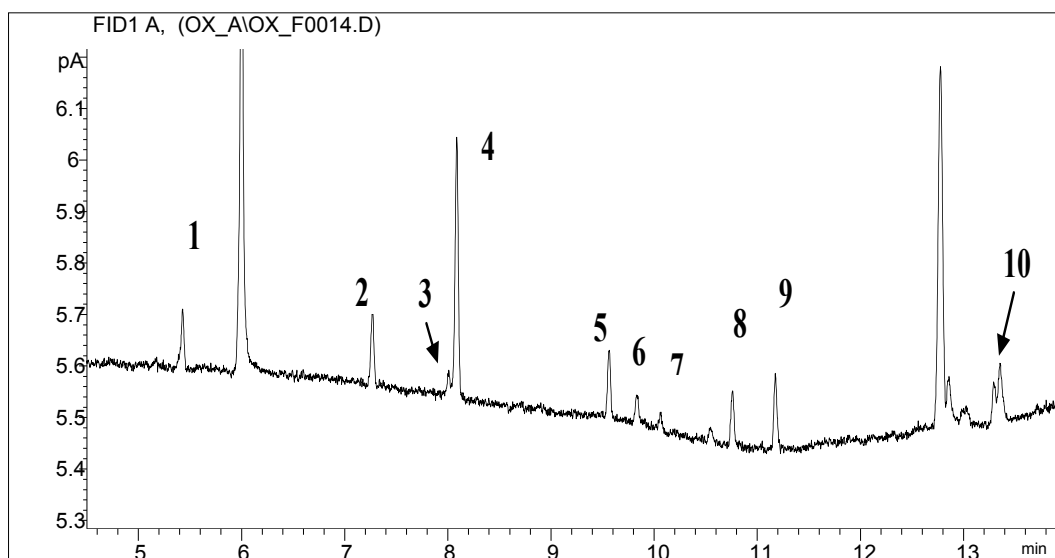
#### Optimalizace nástřiku většího množství extraktu (velkoobjemové dávkování)

Meze detekce u metody s mikroextrakcí je obecně možno snížit dalším zvětšováním objemu vzorku, zmenšováním objemu použitého extrakčního činidla a nebo zvětšením objemu dávkovaného extraktu. Další zvětšování objemu vzorku bylo z již uvedených technických příčin problematické. Zmenšení objemu extrakčního činidla by vedlo k velice tenké vrstvě xylenevé fáze, což by zkomplikovalo odběr extraktu k nástřiku na kolonu. Při velmi malém objemu extrakčního činidla se může zvýšit chyba způ-

sobená rozdílnou rozpustností xylenu v různých typech odpadních vod. Z těchto důvodů byla testována možnost zvětšení dávkovaného objemu extraktu při různých teplotách injektoru. Za tímto účelem byl liner modifikován přidavkem 10 mg sorbentu CHROMOSORB W a zabezpečen skelnou vatou. V uspořádání s modifikovaným linerem byly provedeny analýzy s extraktem VOX na úrovni  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  pro teploty injektoru 110 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C a nastříkané objemy 5  $\mu\text{l}$ , 10  $\mu\text{l}$ , 20  $\mu\text{l}$ , 30  $\mu\text{l}$  a 50  $\mu\text{l}$ . Po otevření splitu byl injektor vyhřát na 240 °C, aby se odstranily zbytky extraktu. Po skončení analýzy byla teplota injektoru nastavená opět na jednu z testovaných teplot. Optimální objem byl 10  $\mu\text{l}$  při teplotě injektoru 130 °C. Za těchto



Obr. 1. GC-FID chromatogram 10  $\mu\text{l}$  xylenevého extraktu (velkoobjemové dávkování) standardů VOX na úrovni přibližně  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ . Experimentální podmínky uvedeny v tab. II. Identifikace píkú: 1 – vinylchlorid, 2 – 1,1-dichlorethen, 3 – dichlormetan, 4 – *trans*-1,2-dichlorethen, 5 – *cis*-1,2-dichlorethen, 6 – chloroform, 7 – tetrchlormethan, 8 – 1,2-dichlorethan, 9 – trichlorethen, 10 – tetrchllorethen



Obr. 2. GC-FID chromatogram standardu při kalibraci úplným postupem. Experimentální podmínky uvedeny v tab. II, koncentrace jednotlivých VOX přibližně  $15 \mu\text{g l}^{-1}$ . Číslo píků jako na obr. 1

podmínek bylo dosaženo požadovaných detekčních limitů především pro těkavější chlorované uhlovodíky – pro vinylchlorid, 1,1-dichlorethen,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , *trans*-1,2-dichlorethen, *cis*-1,2-dichlorethen a částečně i pro  $\text{CHCl}_3$  a 1,2-dichlorethan (obr. 1, píky číslo 1 až 5, 8). Široké asymetrické píky  $\text{CCl}_4$ , trichlorethenu a tetrachlorethenu nebylo možné spolehlivě vyhodnotit (obr. 1, píky 7, 9, 10). Tyto tři analyty (spolu s chloroformem) bylo s ohledem na vysoký počet atomů chloru ovšem možné analyzovat pomocí detektoru elektronového záchytu (ECD). Spojením výsledků z ECD a FID detektorů bylo možné analyzovat 9 z 10 požadovaných analytů na úrovních jednotek  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Pouze v případě 1,2-dichlorethanu nebylo dosaženo ani na jednom z detektorů požadované úrovně detekce. Pomocí FID detektoru lze dosáhnout úrovně cca  $10\text{--}20 \mu\text{g l}^{-1}$ . Uvedený způsob dávkování lze ovšem doporučit především pro kvalitativní ověření přítomnosti některých analytů ve vzorcích, pro rutinní analýzu představuje značnou zátěž pro kolonu a celý analytický systém.

#### Snížení úrovně šumu výměnou pracovních plynů

Pro snížení mezí stanovitelnosti VOX na požadovanou úroveň byla provedena výměna všech provozních plynů za čistší (dusík čistoty 4.0 za dusík s BIP technologií, vodík čistoty 3.0 za 6.0, vzduch technický vyměněn za syntetický THC-free). Pro dočištění nosného plynu byl nainstalován čistič „all purifier“ s indikátorem saturace použitého čističe. Současně byly vyměněny nebo dekontaminovány všechny pneumatické cesty vně i uvnitř plynového chromatografu. Dále byl ke standardům i k vzorkům přidáván 1-chloropropan v methanolu na koncentrační úrov-

ni  $33 \mu\text{g l}^{-1}$  jako vnitřní standard sloužící ke korekci posunu retenčních časů, nastříkovaného množství a výtěžnosti pro zvýšení přesnosti měření. Po provedených úpravách v metodice byl opět testován jejich vliv na stanovení VOX. Úpravy vedly ke snížení detekčních limitů na úroveň 2 až  $20 \mu\text{g l}^{-1}$  při použití 60 ml vzorku pomocí FID detektoru bez složité úpravy injektoru a bez potřeby dávkovat větší, injektor i kolonu zatěžující objemy xylenového extraktu (obr. 2).

Opakovatelnost, meze detekce a meze stanovitelnosti jednotlivých VOX při analýze 60 ml vody metodou externího standardu (ESTD) a interního standardu (ISTD) kalibrací úplným postupem s použitím FID detektoru na úrovni přibližně  $10\text{--}35 \mu\text{g l}^{-1}$  jsou uvedeny v tab. IV. Z porovnání skutečných a naměřených obsahů standardů VOX v destilované vodě (v podstatě výtěžností VOX) získaných oběma metodami kvantifikace je zřejmé, že hodnoty získané metodou ISTD jsou přesnější ( $s = 0,6$  až  $16,1$  pro ISTD vs.  $s = 1,5$  až  $21,5$  pro ESTD), i když ve většině případů nižší ve vztahu ke skutečným hodnotám nežli v případě metody ESTD. Přínos metody ISTD je patrný v případě PCE, kdy se dosáhlo zlepšení meze detekce z  $25,6 \mu\text{g l}^{-1}$  pro ESTD na hodnotu  $6 \mu\text{g l}^{-1}$  v případě metody ISTD. Z uvedených hodnot mezí detekce pro metodu ISTD lze také konstatovat, že pro stanovení  $\text{CHCl}_3$  a  $\text{CCl}_4$  na dané koncentrační úrovni (jednotky až desítky  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) je vhodnější použít detektor ECD.

#### Analýza skládkových vod

Vyvinutá metoda byla využita pro monitorování průběhu sanace skládkových vod obsahujících sledované chlorované uhlovodíky. Vzorky byly odebírány na vstupu

Tabulka IV

Stanovení jednotlivých VOX metodou externího standardu (ESTD) a interního standardu (ISTD) kalibrací úplným postupem pomocí GC-FID po výměně provozních plynů pro plynovou chromatografii

VOX	Metoda ESTD [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]					Metoda ISTD [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]			
	s.h.	$x_{\text{pr}}$	s (n=6)	MD	MS	$x_{\text{pr}}$	s (n=6)	MD	MS
Vinylchlorid	15	10,5	1,6	6,8	22,7	7,4	1,0	6,1	20,4
1,1-Dichlorethen	11,6	11,6	2,7	8,0	26,7	9,0	1,5	5,8	12,5
Dichlormethan	34,9	33,3	5,4	16,9	56,3	23,2	4,5	20,3	43,7
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	11,6	12,6	3,2	8,8	29,3	8,9	2,5	9,6	20,7
<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	11,6	10,8	2,4	7,9	26,3	9,2	1,4	5,2	11,1
Chloroform	34,9	43,9	3,9	9,3	30,9	31,1	4,2	14,1	30,3
Tetrachlormethan	46,5	100,3	21,2	29,3	98,1	68,7	16,1	32,8	70,5
1,2-Dichlorethan	18,6	17,7	2,5	8,0	26,7	12,0	1,7	7,9	17,1
Trichlorethen (TCE)	11,6	12,4	1,5	4,3	14,4	10,8	0,6	2,1	4,5
Tetrachlorethen (PCE)	11,6	11,0	8,1	25,6	85,4	12,2	2,1	6,0	12,8

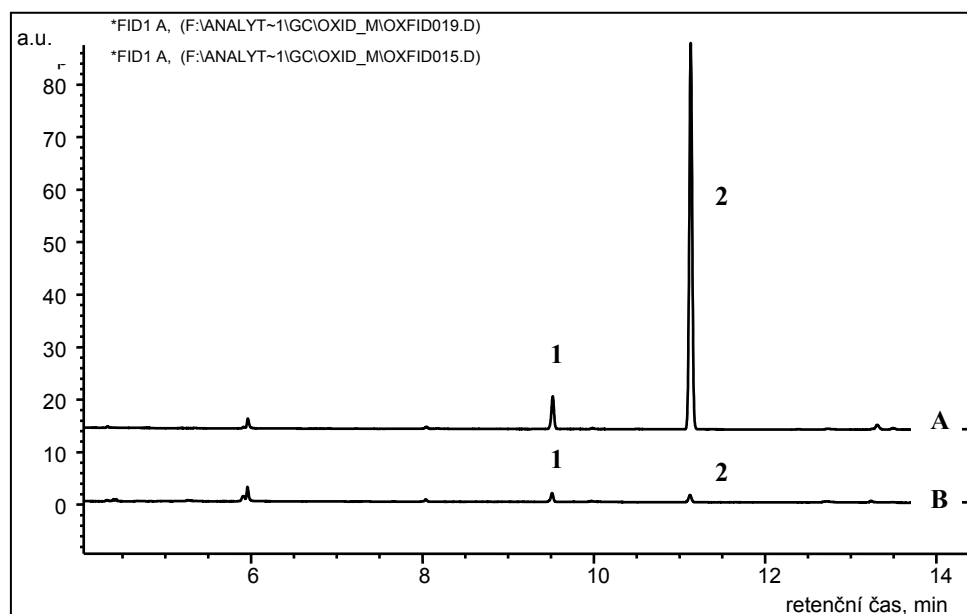
MD – mez detekce vypočtená jako trojnásobek směrodatné odchylky<sup>8</sup>, MS – mez stanovitelnosti vypočtená jako desetnásobek směrodatné odchylky<sup>8</sup>, význam ostatních zkratk stejný jako v tab. III

a výstupu z čistícího zařízení, které bylo tvořeno kolonou naplněnou železnými pilinami. V obou vzorcích byly identifikovány jako makrosložky *cis*-1,2-dichlorethen a trichlorethen, ostatní chlorované uhlovodíky byly minoritní, na úrovních maximálně jednotek až desítek  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Pro vysoký obsah trichlorethenu musely být vzorky ředěny 1 : 100 a znovu analyzovány. Chloroform a tetrachlormethan byly na úrovni jednotek  $\mu\text{g l}^{-1}$  stanovovány detektorem ECD.

Typické GC-FID chromatogramy obou typů vzorků jsou uvedeny na obr. 3, výsledky analýz jsou uvedeny v tab. V.

### Závěr

Byla vypracována metoda umožňující stanovení deseti monitorovaných vysoce těkavých chlorovaných uhlo-



Obr. 3. GC-FID chromatogramy analýzy průsakových vod před vstupem (A) a na výstupu (B) z čistícího zařízení. Experimentální podmínky uvedeny v tab. II. Identifikace piků: 1 – *cis*-1,2-dichlorethen, 2 – trichlorethen

Tabulka V

Výsledky analýzy reálných vzorků skládkových vod na vstupu a výstupu čistícího zařízení – porovnání ESTD a ISTD kalibrace

VOX	Vstup [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]		Výstup [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]	
	ESTD	ISTD	ESTD	ISTD
Vinylchlorid	<MD	<MD	8	7
1,1-Dichlorethen	8	8	<MD	<MD
Dichlormethan	<MD	<MD	<MD	<MD
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	19	18	<MD	<MD
<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	1050, (910 <sup>c</sup> )	1240, (1060 <sup>c</sup> )	290	310
Chloroform <sup>a</sup>	2	2	< 1	< 1
Tetrachlormethan <sup>a</sup>	< 1	< 1	< 1	< 1
1,2-dichlorethan	<MD	<MD	<MD	<MD
Trichlorethen (TCE)	14000 <sup>b</sup> , (15000 <sup>c</sup> )	16000 <sup>b</sup> , (18000 <sup>c</sup> )	260	280
Tetrachlorethen (PCE)	260	400	<MD	<MD

<sup>a</sup> Hodnoty získané pomocí ECD detektoru, <sup>b</sup> odhad získaný extrapolací kalibrační křivky, <sup>c</sup> hodnoty získané analýzou vzorků zředěných v poměru 1 : 100

díků v průsakových skládkových vodách mikroextrakcí kapalina-kapalina v uzavřené nádobce se septem. Metoda umožňuje stanovení sledovaných VOX na úrovních 10 až 20  $\mu\text{g l}^{-1}$  při použití 1 litru vzorku resp. 30–50  $\mu\text{g l}^{-1}$  při použití 60 ml vzorku. Snížením úrovně šumu výměnou pracovních plynů pro GC a použitím 1-chloropropanu jako vnitřního standardu bylo dosaženo mezi detekce na úrovni 2–20  $\mu\text{g l}^{-1}$  při použití 60 ml vzorku. Stanovení  $\text{CHCl}_3$  a  $\text{CCl}_4$  na dané koncentrační úrovni (jednotky až desítky  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) je možné detektorem ECD. Úpravou injektoru a dávkováním větších objemů extraktu je možné v případě potřeby dosáhnout ještě nižších koncentračních úrovní.

*Prezentované výsledky byly získány v rámci projektu řešeného s finanční podporou MPO ČR, evidenční číslo projektu FD-K3/025, a dále jako součást řešení projektů výzkumného centra „Pokročilé sanační technologie a procesy“ podporovaného MŠMT, projekt č. 1M0554.*

#### LITERATURA

1. Kuráň P., Soják L.: J. Chromatogr., A 733, 119 (1996).
2. Wypych J., Manko T.: Chem. Anal. 47, 507 (2002).
3. Arthur C. L., Pawliszyn J.: Anal. Chem. 62, 2145 (1990).
4. Zhang Z., Pawliszyn J.: Anal. Chem. 67, 34 (1995).
5. Jeannot M. A., Cantwell F. F.: Anal. Chem. 68, 2236 (1997).
6. He Y., Lee H. K.: Anal. Chem. 69, 4634 (1997).
7. ČSN EN ISO 10301, *Jakost vod – Stanovení vysoce těkavých halogenovaných uhlovodíků – Metody plynové chromatografie.*

8. EURACHEM: *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.* LGC, Teddington 1998. České vydání: Suchánek M. (ed.): *Vhodnost analytických metod pro daný účel. Kvalimetrie 9.* EURACHEM-ČR, Praha 1999.

**P. Kuráň<sup>a,b</sup> and P. Janoš<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Research Institute of Inorganic Chemistry, Ústí nad Labem,* <sup>b</sup> *Faculty of the Environment, J. E. Purkyně University, Ústí nad Labem*) : **Determination of Highly Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Landfill Waters by GC-FID Using Microextraction into Xylene**

To fulfil the requirements of health regulations and water quality, it is necessary to monitor the concentrations of volatile hydrocarbons in water at rather low levels. A simple and rapid GC-FID method utilizing liquid-liquid microextraction with xylene in closed vials for the determination of ten selected volatile chlorinated hydrocarbons in water before and after remediation was developed. The procedure allowed to determine selected hydrocarbons at concentrations 10–20  $\mu\text{g l}^{-1}$  using 1000-ml samples or 30–50  $\mu\text{g l}^{-1}$  using 60-ml samples. A significant decrease in the detection limits to 2–20  $\mu\text{g l}^{-1}$  (for 60-ml samples) was achieved by lowering the noise level after replacing GC gases by higher-purity gases and using 1-chloropropane as internal standard. The determination of  $\text{CHCl}_3$  and  $\text{CCl}_4$  at the  $\mu\text{g l}^{-1}$  levels was feasible using an ECD detector. Even lower detection limits can be achieved by modification of the GC injector and by injecting a large volume of the xylene extract.



## PŘÍSPĚVEK KE STANOVENÍ CELKOVÉHO DUSÍKU V ODPADNÍCH VODÁCH METODOU OXIDAČNÍ MINERALIZACE PEROXODISÍRANEM

MIROSLAV HOLACKÝ<sup>a</sup> a PETR PRAUS<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Intrel a.s., Martinovská 3168, 723 02 Ostrava-Martinov,

<sup>b</sup> Katedra analytické chemie a zkoušení materiálu, VŠB-  
Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33  
Ostrava-Poruba  
petr.praus@vsb.cz

Došlo 13.6.07, přepracováno 10.1.08, přijato 23.1.08.

Klíčová slova: celkový dusík, oxidační mineralizace, UV  
absorpční spektra, odpadní vody

### Úvod

Metoda stanovení celkového dusíku ( $N_c$ ) ve vodách oxidační mineralizací peroxidisíranem je známa již od roku 1969 (cit.<sup>1</sup>). Její podstatou je oxidace dusíkatých látek peroxidisíranem draselným v alkalickém prostředí na dusičnany<sup>2–5</sup>, které se stanoví vhodnou analytickou technikou:



Oxidační mineralizace probíhá při teplotách od 120 do 150 °C v uzavřených nádobách (skleněných ampulích). Do současnosti doznal tento způsob značných obměn. Efektivnější mineralizace se dosahuje ohřevem mikrovlnným zářením<sup>6,7</sup>, často i v kombinaci s UV zářením, kdy oxidačně spolupůsobí hydroxylové radikály uvolňující se fotochemickým rozkladem molekul vody<sup>8,9</sup>. Vyšších koncentrací hydroxylových radikálů se dosahuje přidávkou peroxidu vodíku. Samostatná mineralizace UV zářením<sup>10</sup> je však ve srovnání s peroxidisíranovou mineralizací méně účinná a hůře reprodukovatelná<sup>11</sup>.

Vznikající dusičnany se nejčastěji stanovují spektrometrickými metodami, kde na rozdíl od separačních metod (iontová chromatografie, elektroforéza) neruší přebytek síranů vznikajících redukcí peroxidisíranu dle rovnice (I). Fotometricky lze dusičnany stanovit přímo v UV oblasti, avšak s rušivými vlivy ostatních složek přítomných v mineralizátech a/nebo ve VIS oblasti po reakcích s různými činidly (kyselina salicylová, 2,6-dimethylfenol, 4-fluorofenol). Dusičnany lze stanovit také jako dusitany vzniklé po redukcí hydrazinem či poměděným kadmiiem.

Do současné doby byla provedena řada srovnávacích studií, v kterých byla ověřena srovnatelná účinnost oxidační mineralizace různých dusíkatých látek v porovnání

s jinými metodami stanovení celkového dusíku – kjeldahlizací a spalováním vzorků vod při vysokých teplotách. Do české legislativy byla zařazena v roce 1999 jako česká technická norma ČSN EN ISO 11905-1 (cit.<sup>12</sup>).

Cílem této práce je ověřit možnost stanovení dusičnanů v mineralizátech odpadních vod přímou UV fotometrií. Za předpokladu, že převážná většina rušivých vlivů matrice odpadních vod byla odstraněna již během mineralizace, představuje UV fotometrie rychlou a ekonomicky nenáročnou analytickou koncovku pro stanovení celkového dusíku ve vodách. Dále bylo cílem přispět k objasnění dosud nedostatečně diskutovaného problému oxidační mineralizace amonných iontů, které mají tendenci unikát z modelových roztoků ve formě amoniaku, jak bylo zjištěno již dříve<sup>13,14</sup>.

### Experimentální část

#### Přístroje

Mineralizační blok TR 200 a skleněné ampule objemu cca 10 ml se šroubovacími uzávěry (MERCK, Německo), UV-VIS spektrometr Lambda 25 (Perkin Elmer Instruments, USA). Vzorky vod byly homogenizovány zařízením Ultra-Turrax T 25 (IKA, Německo). Absorpční spektra mineralizátů v UV oblasti byla měřena v křemenných kvytetách optické délky 1 cm.

#### Chemikálie

Všechny použité chemikálie byly čistoty p.a.: salicylan sodný, hydroxid sodný, dusičnan draselný, chlorid amonný, formaldehyd, hexamethylentetramin a peroxidisíran draselný (Lachema, Brno). Byl použit certifikovaný referenční materiál (CRM) ASTASOL o koncentraci dusičnanů 1,000 g l<sup>-1</sup> (Analytika, Praha). K přípravě roztoků byla použita redestilovaná voda s konduktivitou < 0,2 mS m<sup>-1</sup>.

#### Oxidační mineralizace

Vzorky splaškových a vyčištěných odpadních vod slévaných po dobu 24 h byly před analýzou 10 min homogenizovány při otáčkách 19 000 min<sup>-1</sup>. Postup oxidační mineralizace byl převzat z práce Krýsla a spol.<sup>13</sup>: do rozkladné ampule se odměří 5 ml zhomogenizovaného vzorku, 1 ml 3% roztoku hydroxidu sodného a upravenou laboratorní lžičkou se přidá 0,2 g peroxidisíranu draselného. Zkumavka se uzavře šroubovým uzávěrem, protřepává se do rozpuštění peroxidisíranu a vloží se do mineralizačního bloku vytemperovaného na teplotu 148 °C. Po 30 min se zkumavka vyjme, ochladí na laboratorní teplotu, její obsah se kvantitativně převede do 50 ml odměrné baňky a redestilovanou vodou doplní po rysku. Poté se dusičnany stanovují přímo měřením absorbance v UV oblasti.

## Zpracování dat

Všechny statistické výpočty včetně kalibrací metody byly provedeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$  programem QC.Expert (Trilobyte, Pardubice). Spektra byla měřena pomocí programu UV WinLab, v. 2.85.04 (Perkin Elmer Instruments, USA) a následně exportována do programu Excel 2000 pro další zpracování.

## Výsledky a diskuse

Přímé stanovení dusičnanů ve vodách UV spektrometrií je vzhledem k interferencím ostatních složek ve vzorcích možné jen v omezených případech, např. při analýze pitných nebo málo znečištěných povrchových vod. Některé rušivé vlivy (organické látky, hydrogenuhličitany, dusitany, železo, chrom apod.) lze eliminovat chemicky nebo alespoň korigovat měřením absorpce při různých vlnových délkách<sup>15–19</sup>.

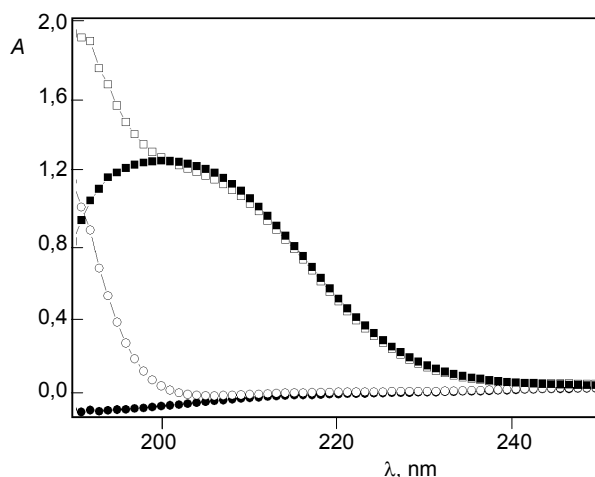
Z nedávné doby lze v literatuře nalézt aplikace online UV spektrometrie při průtokové analýze celkového dusíku v odpadních vodách<sup>8,20</sup>, kde bylo pro měření dusičnanů použito dekonvoluční spektrum v oblasti 205 až 335 nm, resp. vlnová délka 226 nm. Dále je např. pro stanovení dusičnanů v mineralizátech<sup>12</sup> doporučeno měření absorpce při 210 nm za předpokladu, že organické látky obsažené ve vzorcích vod byly při mineralizaci z převážné části rozloženy. Tato podmínka má být potvrzena tehdy, když absorpce při 275 nm dosahuje maximálně 5 % absorpce při 210 nm.

Otázka hodnocení UV spekter pro měření dusičnanů v mineralizátech vzorků bude vždy diskutabilní a bude závislá na typu analyzovaných vod. Proto úvodní část práce byla věnována způsobu vyhodnocování UV spekter dusičnanů po mineralizaci vzorků surových a vyčištěných odpadních vod.

## Podmínky přímého stanovení dusičnanů po oxidační mineralizaci

Na obr. 1 je znázorněn typický průběh spektra mineralizátu modelového roztoku dusičnanů. Vedle dusičnanů absorbují UV záření i sírany, které vznikají rozkladem peroxodisíranu a jsou ve velkém přebytku. Rozklad je kvantitativní a tudíž spektrum zbytkového peroxodisíranu nebylo pozorováno. Čisté spektrum dusičnanů dostaneme jako rozdíl spekter mineralizátu a slepého pokusu.

Obdobná spektra byla získána i při měření mineralizátů reálných vzorků ( $n = 44$ ). Pro přehlednost jsou na obr. 2a znázorněna typická spektra pouze čtyřech vzorků. Na tomto obrázku je však vidět, že některé absorpční pásy se tvarově výrazně liší od pásů dusičnanů, což naznačuje přítomnost dalších absorbujících složek, které se během mineralizace nerozložily. Přítomnost těchto látek, které tvoří pozadí vzorků, je zřetelněji vidět na rozdílových spektrech mineralizátů reálných vzorků a dusičnanových standardů o různých koncentracích (obr. 2b). Koncentrace



Obr. 1. UV spektrum dusičnanů po mineralizaci: redestilovaná voda (●), slepý pokus (○), mineralizát standardu o koncentraci  $p(\text{N-NO}_3^-) = 5 \text{ mg l}^{-1}$  (□), mineralizát slepého pokusu (■)

odečítaných standardů 5 a  $9 \text{ mg l}^{-1}$  byly voleny tak, aby byly blízké koncentracím dusičnanů v mineralizátech. Jak je zřejmé, pozadí vzorků vykazuje absorpční maxima při vlnových délkách  $< 210 \text{ nm}$ . Jedná se patrně o nerozložené zbytky organických látek, jejichž absorpce při vyšších vlnových délkách není tak zřetelná. V další části práce byl hledán vhodný způsob korekce rušivého vlivu těchto složek.

Nabízejí se možnosti empirické korekce, kdy se měří absorpce dusičnanů při několika vlnových délkách<sup>17</sup> nebo při jedné vlnové délce. Např. se měří absorpce při 220 nm, od které se odečítají absorpce pozadí při 250 nm (cit.<sup>18</sup>) nebo 275 nm (cit.<sup>19</sup>), způsobené nejčastěji přítomnými organickými látkami. Přednost byla dána korekci odvozené čistě matematicky z obecně platného principu aditivity absorpce dusičnanů a pozadí:

$$A(\lambda) = A_{\text{NO}_3}(\lambda) + A_p(\lambda) \quad (2)$$

kde  $A(\lambda)$  je celková absorpce,  $A_{\text{NO}_3}(\lambda)$  a  $A_p(\lambda)$  jsou absorpce dusičnanů resp. pozadí vzorku. Diferencováním rovnice (2) v úzkém intervalu vlnových délek  $\Delta\lambda$  získáme vztah

$$\frac{\Delta A(\lambda)}{\Delta\lambda} = \frac{\Delta A_{\text{NO}_3}(\lambda)}{\Delta\lambda} + \frac{\Delta A_p(\lambda)}{\Delta\lambda} \quad (3)$$

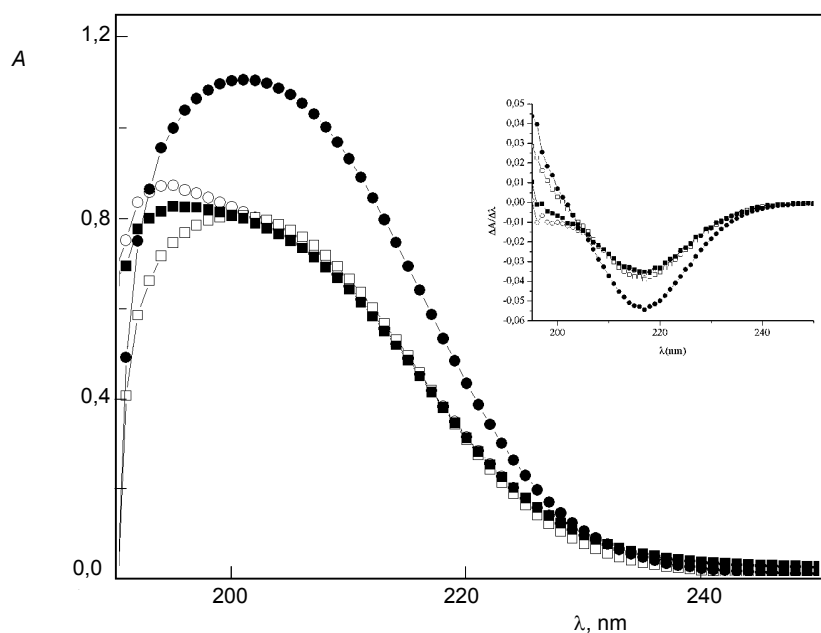
nebo také

$$\Delta A(\lambda) = \Delta A_{\text{NO}_3}(\lambda) + \Delta A_p(\lambda) \quad (4)$$

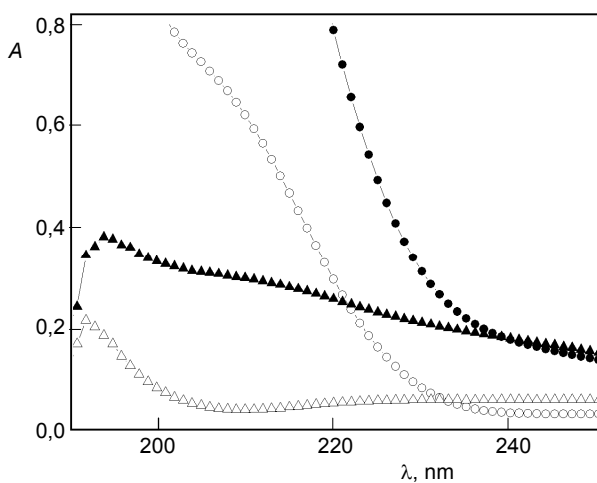
Za předpokladu, že v určité oblasti spektra bude platit

$$\frac{\Delta A_{\text{NO}_3}(\lambda)}{\Delta\lambda} \gg \frac{\Delta A_p(\lambda)}{\Delta\lambda} \quad (5)$$

je možné vliv pozadí v rovnici (3) zanedbat. Potom se



Obr. 2a. UV spektra po odečtení slepého pokusu a diferencovaná spektra mineralizátů vzorků z ČOV: přítok 1 ČOV (●), odtok 1 ČOV (○), přítok 2 ČOV (■), odtok 2 ČOV (□)



Obr. 2b. UV spektra mineralizátů vybraných vzorků z přítoku ČOV (vzorek1) a odtoku ČOV (vzorek2) po odečtení spekter mineralizovaných standardů dusičnanů; vzorek1 (○), vzorek 2 (●), vzorek 1 po odečtu standardu o koncentraci  $\rho(\text{N-NO}_3^-) = 9 \text{ mg l}^{-1}$  (Δ), vzorek 2 po odečtu standardu o koncentraci  $\rho(\text{N-NO}_3^-) = 5 \text{ mg l}^{-1}$  (▲)

zjednoduší i rovnice (4) na tvar

$$\Delta A(\lambda) \approx \Delta A_{\text{NO}_3}(\lambda) \quad (6)$$

Ze spekter mineralizátů reálných vzorků (obr. 2b) je zřejmé, že v oblasti od 210 do 250 nm má pozadí pouze

monotónní průběh. Výše uvedené podmínky proto nejlépe vyhovují okolí inflexních bodů absorpčních pásů při 217 nm, které byly určeny jako minima diferencovaných spekter mineralizátů analyzovaných vzorků vod (obr. 2a). K obdobným závěrům jsme dospěli při diferenciaci spekter standardních vzorků dusičnanů. Rozdíl absorbancí  $\Delta A(\lambda)$  byl proto měřen při vlnových délkách v blízkém okolí tohoto inflexního bodu, tj. při 216 a 218 nm. Meze tohoto intervalu však nelze brát jako neměnné, protože jejich volba bude záviset na průběhu spekter mineralizátů konkrétních typů vod podle přítomnosti různých interferujících složek. Pro jeho určení však musí platit obecná podmínka (5).

Alternativním přístupem je použití derivačních spekter<sup>19–22</sup>, v kterých se spektrální interference uplatňují mnohem méně. Pro běžné komerční nebo provozní laboratoře je však tento postup přinejmenším časově náročný.

#### Stanovení celkového dusíku s použitím UV fotometrie

Stanovení celkového dusíku z rozdílu absorbancí měřených při 216 a 218 nm v mineralizátech vzorků odpadních vod bylo ověřeno na modelových roztocích dusičnanů a reálných vzorcích odpadních vod. Kalibrační křivka byla sestavena z roztoku dusičnanu draselného, který byl mineralizován jako běžný vzorek:  $\Delta A = 0,0147 (\pm 0,0005) c + 0,0029 (\pm 0,0072)$ ,  $r = 0,9992$  ( $n = 10$ ), kde  $c$  je koncentrace  $N_c$  v  $\text{mg l}^{-1}$ . Mez detekce  $x_D$  a mez stanovitelnosti  $x_{ST}$  byly odhadnuty z variability slepého pokusu určené extrapolací kalibrační přímky<sup>23</sup>:  $x_D = 0,54 \text{ mg l}^{-1}$

Tabulka I

Ověření správnosti stanovení  $N_c$  metodou přidávků standardu

Přidáno $\rho(\text{N-NO}_3^-)$ [ $\text{mg l}^{-1}$ ]	Nalezeno $\rho(\text{N-NO}_3^-)$ [ $\text{mg l}^{-1}$ ]	Výtěžnost [%]
0	24,58	---
0	24,08	---
0	24,22	---
13,8	13,86	100,4
13,8	13,86	100,4
13,8	13,70	99,3
27,6	27,52	99,7
27,6	27,57	99,9
27,6	27,63	100,4
41,4	41,28	99,7
41,4	41,36	99,9
41,4	41,57	100,4

a  $x_{\text{ST}} = 0,80 \text{ mg l}^{-1}$ . Přesnost metody byla charakterizována pomocí opakovatelnosti  $\text{RSD} = 0,71 \%$  ( $n = 7$ ) mineralizace roztoku dusičnanů ( $\rho(\text{N-NO}_3^-) = 10 \text{ mg l}^{-1}$ ) a kombinované nejistoty<sup>24</sup>  $\text{RSD} = 3,15 \%$  ( $n = 20$ ) vypočtené z duplicitních analýz  $N_c$  v odpadních vodách. Správnost stanovení  $N_c$  byla potvrzena t-testem opakovaných analýz roztoku dusičnanů o známé koncentraci  $\rho(\text{N-NO}_3^-) = 10 \text{ mg l}^{-1}$  připraveného ředěním CRM a výpočtem výtěžností přidávaných a nalezených podílů dusičnanů do reálného vzorku (tab. I), do kterého byl opakovaně ( $n = 3$ ) přidáván dusičnanový standard o koncentraci  $\rho(\text{N-NO}_3^-) \approx 24 \text{ mg l}^{-1}$ . Hodnoty výtěžností se pohybovaly kolem 100 %, což potvrzuje správnost analytické metody.

Pro porovnání byly v mineralizátech reálných vzorků stanoveny dusičnany různými analytickými koncovkami: použitím fotometrie v navržené modifikaci ( $\text{UV}_{216-218}$ ), měřením absorbance při 210 nm ( $\text{UV}_{210}$ ), z rozdílu absorbancí při 220 a 250 nm ( $\text{UV}_{220-250}$ ) a standardní metodou

s kyselinovou salicylovou měřením absorbance při 410 nm ( $\text{VIS}_{410}$ ) (cit.<sup>25</sup>). Výsledky byly statisticky porovnány párovým testem (tab. II).

Významné rozdíly byly nalezeny mezi výsledky navrhované metody, metody přímé fotometrie při 210 nm a metody s kyselinou salicylovou. Při 210 nm se pravděpodobně projevuje rušivý vliv nerozložených organických látek, které zvyšují absorbanci dusičnanů (viz obr. 2b). Vyšší obsah dusičnanů měřených metodou s kyselinou salicylovou je možné vysvětlit nitrací reziduálních látek, které následně absorbují záření v oblasti absorpčního maxima při 410 nm (vznikající kyselinou nitrosalicylovou). Dekonvoluce spekter v okolí 410 nm neprokázala přítomnost interferujících složek a pro objasnění tohoto jevu je třeba dalších experimentů. Naopak výsledky obou metod s korekcí pozadí ( $\text{UV}_{216-218}$  a  $\text{UV}_{220-250}$ ) jsou statisticky shodné pravděpodobně proto, že průběh spekter mezi 216 a 250 nm je mírně klesající a rušivý vliv reziduálních látek se zde projevuje přibližně stejnou měrou.

#### Oxidační mineralizace amonných iontů

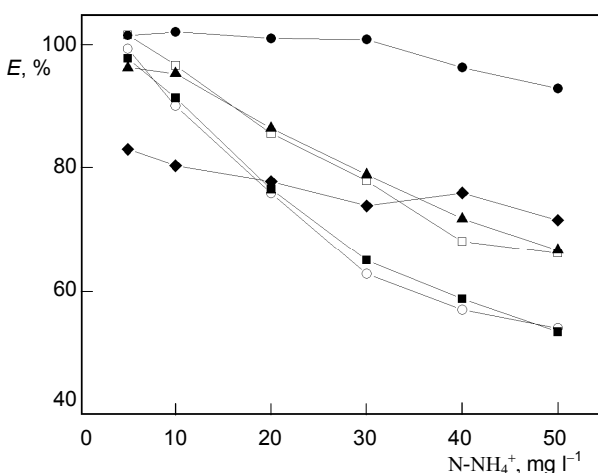
Průběh oxidační mineralizace peroxodisíranem je založen na oxidaci dusíkatých látek v alkalickém prostředí, viz rovnice (I). Autoři práce<sup>4</sup> ukázali, že pH mineralizovaného roztoku velmi prudce klesá z pH 12,6 na 2,1 již za asi 1,4 minuty. V krátké době, kdy je roztok ještě alkalický, může docházet k úniku nezoxidovaného amoniaku do par nad roztokem. Při testování účinnosti mineralizace (E) různých dusíkatých látek<sup>13,14</sup> byl právě v případě amonných iontů zaznamenán výrazný pokles  $N_c$  s rostoucí koncentrací  $\text{NH}_4^+$  v modelových roztocích znázorněných na obr. 3 (křivka „bez přidavku“). Při mineralizaci vzorků odpadních vod však k tomuto poklesu nedochází<sup>13,14</sup>. O podobném efektu jsme v literatuře nenašli žádnou zmínku, což je pravděpodobně způsobeno tím, že většina autorů použila při validaci metody koncentrace amoniakálního dusíku ( $\text{N-NH}_4^+$ ) jen do  $4 \text{ mg l}^{-1}$ , viz např.<sup>12</sup>. Hodnoty  $N_c$  se v odpadních vodách pohybují v desítkách  $\text{mg l}^{-1}$  a asi 90 % z toho představuje  $\text{N-NH}_4^+$ . Dílčím cílem této práce proto bylo objasnit rozdílné chování amonných iontů v modelových roztocích a ve vzorcích odpadních vod.

Tabulka II

Výsledky párového testu hodnot celkového dusíku v odpadních vodách stanovených po oxidační mineralizaci různými analytickými koncovkami

Parametr	$\text{UV}_{216-218}$ versus $\text{UV}_{210}$	$\text{UV}_{216-218}$ versus $\text{UV}_{220-250}$	$\text{UV}_{216-218}$ versus $\text{VIS}_{410}$
$n$	44	44	22
$D$	$-0,271 \pm 0,104$	$0,185 \pm 0,369$	$-2,217 \pm 1,391$
$t_a$	1,799	1,226	11,81
$t_{a, \text{krit}}$	2,017	2,017	2,017
Rozdíly	významné	nevýznamné	významné

Pozn.:  $n$  – počet vzorků,  $D$  – průměrný rozdíl



Obr. 3. Účinnost mineralizace amonných iontů v modelových vzorcích NH<sub>4</sub>Cl: bez přísady (○), přísadek roztoku o  $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 250 \text{ mg l}^{-1}$  (■), přísadek roztoku o  $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 500 \text{ mg l}^{-1}$  (□), přísadek roztoku o  $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 750 \text{ mg l}^{-1}$  (▲), přísadek roztoku formaldehydu (●), přísadek roztoku HMTA (◆)

V první fázi byl sledován vliv iontové síly matrice vzorku na rozpustnost NH<sub>3</sub> v mineralizátech. Podle původní představy by s rostoucí iontovou silou roztoku mělo dojít k poklesu aktivního koeficientu amoniaku a tím k nárůstu podílu  $x_i/y_i$  v rovnici rovnováhy kapalina-pára  $x_i/y_i = p_v/p_i \gamma_i$ , kde  $x_i$  a  $y_i$  jsou molární zlomky NH<sub>3</sub> v roztoku, resp. v parách nad roztokem,  $p_v$  a  $p_i$  jsou tlak parní fáze a parciální tlak NH<sub>3</sub> nad roztokem,  $\gamma_i$  je aktivní koeficient NH<sub>3</sub> v roztoku. Proto byly připraveny modelové vzorky chloridu amonného s různým obsahem síranu sodného. Na obr. 3 je vidět zřetelný, avšak malý nárůst účinnosti oxidace amonných iontů s rostoucí iontovou silou.

V další fázi byl do roztoků chloridu amonného přidáván 1 ml 3,6% roztoku formaldehydu. Záměrem bylo využít známou Hanušovu reakci amoniaku a formaldehydu, která vede k tvorbě hexamethylentetraminu (HMTA). Účinnost oxidace NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se tím výrazně zvýšila na téměř 100 %. Vhodný objem formaldehydu byl zjištěn měřením účinnosti mineralizace NH<sub>4</sub><sup>+</sup> v závislosti na objemu přidávaného roztoku HCOH. Při objemu 1 ml byla účinnost maximální. Při vyšších objemech účinnost klesala, protože se peroxidisíran spotřebovával i na rozklad přebytečného formaldehydu.

Pro ověření, zda při reakci vzniká HMTA, byly připraveny a následně mineralizovány roztoky s různou koncentrací HMTA. Účinnost mineralizace se pohybovala v rozsahu 70–85 %, což naznačuje, že amoniak s formaldehydem netvoří HMTA, ale pravděpodobně nestálý aminomethanol, popř. formaldehydamoniak (hexahydro-1,3,5-triazin) (cit.<sup>26</sup>).

Obdobné reakce amoniaku s reziduálními karbonylovými sloučeninami lze očekávat i v mineralizátech reálných vzorků. V úvodních fázích mineralizace, kdy probíhá

oxidace peroxidisíranem, není rozklad vzorků dokončen a amoniak může reagovat jak s látkami obsaženými v původním vzorku, tak i s reakčními produkty již vzniklými.

## Závěr

V předložené práci byla ověřena možnost stanovení celkového dusíku v odpadních vodách metodou oxidační mineralizace peroxidisíranem, kdy vzniklé dusičnany byly stanoveny z rozdílu absorbancí měřených v mineralizátech při vlnových délkách 216 a 218 nm. Ve srovnání s přímou fotometrií při jediné vlnové délce se tímto způsobem účinně koriguje rušivý vliv látek, které se při mineralizaci nerozloží. Metoda je rychlá, jednoduchá, ekonomicky nenáročná a tím vhodná pro rutinní analýzy celkového dusíku v provozních nebo jiných vodohospodářských laboratořích.

V druhé části práce byla věnována pozornost oxidaci amonných iontů. V modelových vzorcích byl zjištěn pokles účinnosti mineralizace amonných iontů v koncentracích vyšších než cca 5 mg l<sup>-1</sup>, který u vzorků odpadních vod dosud pozorován nebyl. Pokles účinnosti oxidace NH<sub>4</sub><sup>+</sup> v modelových roztocích je pravděpodobně zapříčiněn vytěkáním NH<sub>3</sub> v úvodní fázi mineralizace, kdy je vzorek ještě alkalický. Přidáním formaldehydu před mineralizací se účinnost zvýšila na téměř 100 %. Reakcí formaldehydu a amoniaku patrně vzniká aminomethanol a/ nebo formaldehydamoniak. U reálných vzorků amoniak pravděpodobně reaguje s karbonylovými sloučeninami za vzniku dobře rozložitelných sloučenin. Při mineralizaci vod s vysokým obsahem amonných iontů a nízkým obsahem organických látek může být formaldehyd přidáván jako reagenční činidlo pro zvýšení účinnosti mineralizace.

*Autoři děkují RNDr. I. Daňhelovi (MERCK spol. s r.o., Česká republika) za zapůjčení mineralizačního bloku a rozkladných ampulí a pracovníkům laboratoře Ostravských vodáren a kanalizací, a.s. za poskytnutí vzorků odpadních vod a provedení jejich homogenizace.*

## LITERATURA

1. Koroleff F.: *Bestämning av total nitrogen in naturliga vatten genom persulfatoxidation*. International Council for the Exploration of the Sea. Council Meeting, Paper C 8, Sweden 1969.
2. Nydal F.: *Water Res.* 12, 1123 (1978).
3. Smart M. M., Reid F. A., Jones J. R.: *Water Res.* 15, 919 (1981).
4. Ebina J., Tsutsui T., Shirai T.: *Water Res.* 17, 1721 (1983).
5. Langer C. L., Hendrix P. F.: *Water Res.* 16, 1451 (1982).
6. Cerdá A., Oms M. T., Forteza R., Cerdá V.: *Anal. Chim. Acta* 351, 273 (1997).

7. Maher W., Krikowa F., Wruck D., Louie H., Nguyen T., Huang W. Y.: *Anal. Chim. Acta* 463, 283 (2002).
8. Roig B., Gonzales C., Thomas O.: *Talanta* 50, 751 (1999).
9. Mace K. A., Duce R. A.: *Atmos. Environ.* 36, 5937 (2002).
10. Lowrey J. H., Mency K. H.: *Water Res.* 12, 471 (1978).
11. Bronk D. A., Lomas M. W., Glibert P. M., Schukert K. J., Sanderson M. P.: *Mar. Chem.* 69, 163 (2000).
12. ČSN EN ISO 11905-1: *Jakost vod - Stanovení dusíku - Část 1: Metoda oxidační mineralizace peroxodisíranem* (říjen 1999).
13. Krýsl S., Praus P., Matějka V.: *Vodní hosp.* 10, 292 (2001).
14. Praus P.: *Vodní hosp.* 1, 1 (2003).
15. Janoušek I., Fiala J.: *Vodní hosp.* 2, 51 (1988).
16. Dempír J.: *Vodní hosp.* 12, 319 (1977).
17. Kalinichenko I. E., Demutskaya L. N.: *J. Anal. Chem.* 59, 211 (2004).
18. Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. SNTL, Praha 1986.
19. Olsen K. K.: *Water Air Soil Pollut.* 187, 195 (2008).
20. Oms M. T., Cerdá A., Cerdá V.: *Talanta* 59, 319 (2003).
21. Haver T. C. O., Green G. L.: *Anal. Chem.* 48, 312 (1976).
22. Levillain P., Fompeydie D.: *Analisis* 14, 1 (1986).
23. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. Plus, Praha 1994.
24. Kolektiv autorů: *Kvalimetrie I - Stanovení nejistoty analytického měření*, 3. vydání, Suchánek M. (ed.), EURACHEM ČR, Praha 2000.
25. Holacký M.: *Diplomová práce*. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Ostrava 2007.
26. Červinka O., Dědek V., Ferles M.: *Organická chemie*, 3. vydání. SNTL, Praha 1982.

**M. Holacký<sup>a</sup> and P. Praus<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Intrel a.s., Ostrava*, <sup>b</sup> *Department of Analytical Chemistry and Material Testing, VSB-Technical University Ostrava*): **Contribution to Determination of Total Nitrogen in Waste Waters by Peroxodisulfate Oxidation**

In the title method, nitrates are determined in mineralizates by measuring the difference in absorbances at 216 and 218 nm. Thus the effect of incomplete decomposition of the sample matrix is eliminated. The simple, rapid and inexpensive method combining the oxidation mineralization and UV photometry is suitable for analysis of large series of water samples. The yield of oxidative mineralization of  $\text{NH}_3$  decreases at concentrations higher than  $5 \text{ mg l}^{-1}$ . An addition of  $\text{CH}_2\text{O}$  eliminates the loss of  $\text{NH}_3$  due to the formation of  $\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{O}$  condensation products.

## VŠCHT Praha přijme pracovníka/pracovnici na pozici odborného/vědeckého pracovníka/ce pro laboratoř rentgenové difraktometrie.

### Hlavní náplň práce:

- zajišťování servisu měření na rentgenových difraktometrech – kvalitativní a kvantitativní fázová analýza,
- metodika kvantitativní fázové analýzy,
- přednášky a výuka praktických úloh v rámci předmětů RTG fázová analýza,
- vedení jednoho studenta při vypracování diplomové práce (v pozici vědeckého pracovníka),
- zapojení do grantových projektů laboratoře.

### Požadavky:

- Vysokoškolské vzdělání v oboru přírodních věd se zaměřením na anorganickou či organickou chemii, přednost mají absolventi se zkušenostmi v oblasti aplikace rtg záření. Střední znalost anglického jazyka a Microsoft Office nutností. Znalost softwaru pro kvalitativní rtg fázovou analýzu vítána.

### Nabízíme:

- zajímavou práci v moderně vybavené laboratoři,
- příležitost k profesnímu rozvoji (pro absolventy možnost doktorandského studia),
- pracoviště v blízkosti metra,
- zaměstnanecké výhody (pružnou pracovní dobu, příspěvek na stravování, rekreaci, penzijní připojištění, návštěvu kulturních zařízení).

**Nástup:** od 1. července 2008

**Kontakt:** RNDr. Jaroslav Maixner, CSc., tel. 220 444 201, 604 842 790,  
jaroslav.maixner@vscht.cz

## VÝUKA CHEMIE

### MNEMOTECHNIKA PŘI VÝUCE STEREOCHEMICKÉHO NÁZVOSLOVÍ

FRANTIŠEK LIŠKA

Katedra chemie a didaktiky chemie, Pedagogická fakulta UK, M.D. Rettigové 4, 116 39 Praha 1  
Frantisek.Liska@pedf.cuni.cz

Patrně největší počet různých mnemotechnických prostředků ve výuce chemie se vymýšlí pro taková témata, která jsou náročná na paměť, nebo na pochopení daného tématu. Jsou to například názvy prvků v Periodické soustavě prvků<sup>1</sup>, triviální názvy karboxylových kyselin, monosacharidů apod.<sup>2,3</sup>, popis oxidačně-redukčních reakcí a jejich stechiometrie<sup>4,5</sup>. Patří k nim také prostředky pro odvozování stereodeskriptorů k vyjádření struktur molekul v prostoru.

Prostorovou stavbou molekul se zabývá dnes už samostatný vědní obor stereochemie. Jeho nedílnou součástí je také stereochemické názvosloví<sup>6–8</sup>, chiralita a pojmy s ní související<sup>9,10</sup>. Samostatné kapitoly ze stereochemie jsou již standardní součástí učebnic základní organické chemie<sup>11,12</sup>, jsou náplní studijních textů na vysokých školách<sup>12–17</sup> a pronikají i do vzorců v učebnicích na nižších stupních škol.

Do povědomí širší veřejnosti se dostala chiralita a absolutní konfigurace enantiomerů v 60. letech minulého století při tzv. konterganové aféře<sup>18</sup>. Ženám, které v době těhotenství používaly jako analgetikum racemický thalidomid (Contergan), se rodily děti s vrozenými tvarovými úchyly vzniklými během vývoje plodu. Dodatečně se zjistilo, že (*S*)-thalidomid je metabolizován na (*S*)-*N*-ftaloylasparagovou kyselinu, která potom vyvolává defektní vývoj plodu. Také (*R*)-thalidomid není zcela „neškodný“, neboť *in vivo* mění konfiguraci na stereogenním centru (epimerizuje) na (*S*)-thalidomid. Proto musí být u každého léčiva vyráběného v racemické formě známy toxické účinky obou enantiomerů (Schéma 1).

Molekuly organických sloučenin jsou prostorovými objekty podobně, jako jsou jimi sochy, stavby, různé průmyslové výrobky atd. Matematika popisuje takové objekty vlastnostmi topologickými, geometrickými a topografickými, a proto se topologie, geometrie a topografie uplatňují i v popisu struktur organických molekul<sup>19</sup>.

Struktura molekul v trojrozměrném prostoru se jednoznačně prezentuje pomocí vhodných molekulových modelů. Vyjadřuje se však i graficky v rovině nákretny. Podle konvence znázorňuje plná linka běžné tloušťky (—) vazbu ležící v této rovině, plná klínová linka (▶) vazbu směřující před tuto rovinu a příčně šrafovaná čára ve formě stejně dlouhých rovnoběžných čárek kolmých na osu vazby nebo příčně šrafovaná klínová linka se špičkou klí-

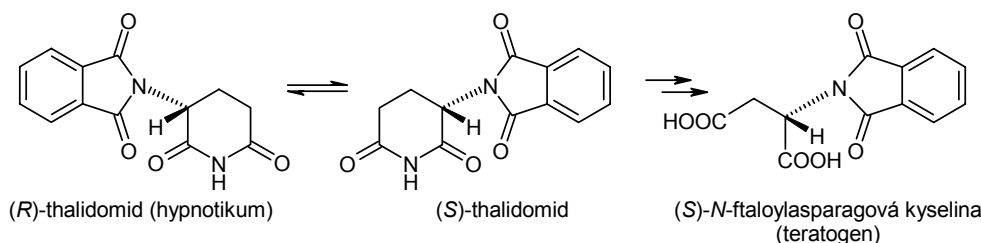


Schéma 1

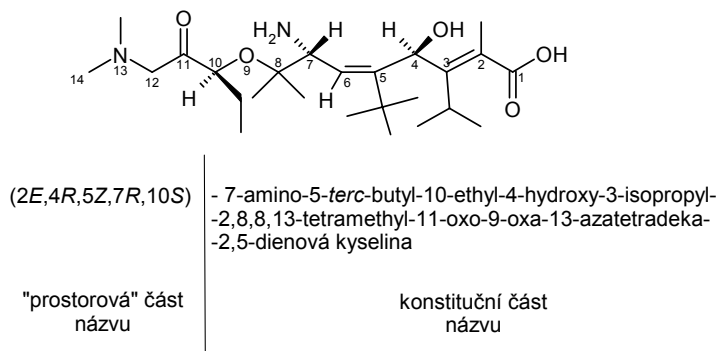


Schéma 2

nu připojenou k stereogennímu centru (·····) znázorňuje vazbu směřující za rovinu nákresny. Neméně jednoznačně a celosvětově srozumitelně je nutné popsat strukturu také slovně, třeba z důvodu řazení sloučenin v rejstřících.

Relativně největší potíže mívají studenti s kreslením trojrozměrných struktur do roviny nákresny.

Je nutné uvědomit si, že ne každý je vybaven dostatečně dobrou prostorovou představivostí a také, že ne vždy jsou po ruce vhodné molekulové modely. V obou případech mohou pomoci různé mnemotechnické postupy k odvození stereodeskriptorů pro vyjádření relativní či absolutní konfigurace v názvech organických sloučenin.

Bude účelné probrat uvedené vlastnosti – topologii, geometrii a topografii – v jednom kontextu na molekule této smyšlené karboxylové kyseliny (Schéma 2).

Jak je z uvedeného příkladu patrné, skládá se název ze dvou částí: z části konstituční, popisující, které atomy a jakými vazbami jsou spojeny, a z části „prostorové“, která jí předchází a ve které je pomocí stereodeskriptorů vyjádřena geometrie molekuly (relativní konfigurace *E*, *Z*) a topografie molekuly (absolutní konfigurace *R*, *S*).

## Topologický popis molekuly

Topologie představuje obecně ty vlastnosti objektu, které se po jeho deformaci a po opětovném navrácení do původního stavu, nezmění<sup>19</sup>. Pro představu lze nakreslit vzorec molekuly na pruh pryžové folie, například škrticího obinadla a sledovat, jak se vzorec bortí a opětovně navrácí do původního tvaru tak, jak se folie natahuje a opětovně smršťuje. Proto je topologie také nazývána geometrií na pryžovém plátně (geometry on a rubber sheet). Analogií topologie ve strukturách organických sloučenin je konstituce, vyjadřující, které atomy a jakými vazbami jsou navzájem spojeny.

Konstitučními vzorci a názvy lze jednoznačně vyjádřit konstituci a rozlišit navzájem konstituční isomery, sloučeniny shodného souhrnného vzorce, avšak odlišné konstituce. Názvy se tvoří pomocí systematického názvosloví (názvosloví IUPAC), aplikací názvoslovných principů (substitučního, adičního, záměnného, eliminačního a konjunktivního) shrnutých do názvoslovných pravidel, která jsou publikována a čas od času upravována a modifikována Mezinárodní unií pro chemii čistou a aplikovanou (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)<sup>6,7</sup>. Na uvedeném příkladu si je můžeme připomenout při skládání konstitučního názvu uvedené sloučeniny. Postup vyžaduje:

1. Vyhledat nejdelší řetězec s maximem násobných vazeb a charakteristických skupin a vytvořit název základního hydridu, který tvoří kmen názvu: **tetradekan**.
2. Nalézt násobné vazby v základním řetězci: **tetradekadien**.
3. Vyhledat substituenty na základním skeletu a pojmenovat je příslušnými odlučitelnými předponami. Jsou to alkyly (**ethyl**, **terc-butyl**, **isopropyl**, **methyl**) a charakteristické skupiny (**amino**, **hydroxy**, **karboxy**, **oxo**)

a všechny dohromady seřadit podle abecedy.

4. Vyhledat heteroatomy v základním skeletu a pojmenovat je neodlučitelnými předponami (**aza**, **oxa**), které se řadí podle definovaného pořadí (mnemotechnika<sup>3</sup> „OSN“).
5. Nalézt hlavní charakteristickou skupinu (**-COOH**) a určit příponu či rozšířené zakončení (**-ová kyselina**).
6. Očíslovat skelet tak, aby hlavní charakteristická skupina měla co nejnižší lokant a vytvořit název podle algoritmu:

**předpony odlučitelné + předpony neodlučitelné + kmen (základ názvu) + přípony**

Předpony a v případě potřeby i přípony se v názvu uvádějí spolu se svými lokanty, od nichž se oddělují spojovníkem.

Konstituční název – 7-amino-5-terc-butyl-10-ethyl-4-hydroxy-3-isopropyl-2,8,8,13-tetramethyl-11-oxo-9-oxa-13-azatetradeka-2,5-dienová kyselina – vyjadřuje „jenom“ strukturu v rovině nákresny, a je tedy tou nejhrubší specifikací její struktury. Lze podle něho nakreslit pouze následující strukturu (Schéma 3).

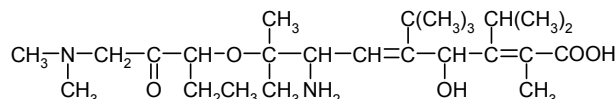


Schéma 3

Název nezohledňuje přítomnost stereogenních jednotek (stereogennů, stereoelementů), tj. takových seskupení atomů v molekule, která způsobují stereoisomerii, v uvedeném případě dvou dvojných vazeb a tří center chiralit (asymetrických uhlíků). Nedoporučuje se používat jinak užžitá pojmy, jako například chirální centrum, chirální uhlík, a už vůbec ne opticky aktivní uhlík apod., přijatelné jsou termíny chirální centrum, chirální uhlík.

Prostorové uspořádání (konfigurace) na takovýchto stereogenních centrech se vyjadřuje afixy označovanými jako stereodeskriptory. Pro dvojnou vazbu to jsou *cis* a *trans* nebo *E* a *Z*, pro asymetrické uhlíky (atomy) to jsou *R* a *S*, ve strukturách sacharidů a  $\alpha$ -aminokyselin také *D* a *L*. Protože to jsou afixy definované, vymýšlejí se pro jejich odvození a snadnější zapamatování různé mnemotechnické pomůcky.

## Vyjádřování relativní konfigurace (geometrie molekuly)

Kvalitativně vyšší informaci poskytují názvy sloučenin, ve kterých jsou podchyceny geometrické vlastnosti molekuly. Geometrická vlastnost objektu je v matematice pojímána jako vlastnost, která se nemění zrcadlením. Znamená to například, že předmět a jeho zrcadlový obraz jsou totožné. Promítnuto do struktury organických sloučenin jde o vyjádření tzv. relativní konfigurace, tzn. vyjádření vzájemné polohy ligandů (substituentů) vůči referenční



rovině společně oběma stereoisomerům. Tou může být dvojná vazba, ale i rovina kruhu nebo rovina acyklického uhlíkatého skeletu uspořádaného do zákrytové konformace. Takové stereoisomery se nazývají diastereomery; mají shodný souhrnný vzorec, liší se geometrií a liší se i svými fyzikálními vlastnostmi.

Relativní konfigurace diastereomerů, které se liší vzájemnou polohou substituentů vůči rovině dvojně vazby, bývá často zahrnuta už v triviálních názvech jednotlivých stereoisomerů, a proto se u nich explicitně neuvádí (Schéma 4 a 5).

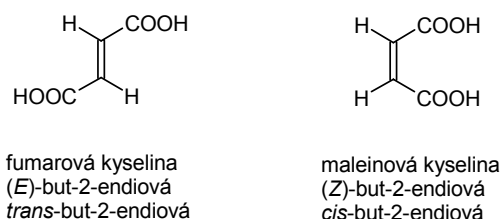


Schéma 4

Pro stereoisomerní kyseliny s triviálními názvy angeliková a tiglinová či tiglová byla navržena mnemotechnická pomůcka<sup>2</sup> „Oh, how **trans**cendentially **angelic** it is to **tickle Cis**“, která však vyjadřuje vzájemnou polohu methylových skupin na dvojně vazbě (*cis* u kyseliny tiglinové a *trans* u kyseliny angelikové) (Schéma 6). V systematických názvech však stereodeskripty *cis* a *trans* vyjadřují relativní polohu methylové a karboxylové skupiny.

V systematických názvech sloučenin s dvojnou vazbou se vyjadřuje relativní konfigurace stereodeskripty *cis* a *trans* nebo *E* a *Z*. Zcela obecné použití, a to i pro případy, kde *cis* a *trans* nelze jednoznačně aplikovat, mají stereodeskripty *E* a *Z*, jako například Schéma 7.

Stereodeskripty *E* a *Z* se přiřazují podle pravidel posloupnosti<sup>7</sup> (viz dále) tak, že se určí preferovaný atom (v prvním přiblížení podle velikosti protonového čísla) nebo skupina na jednom z dvojně vázaných atomů, a srovnává se s preferovaným atomem nebo skupinou na druhém dvojně vázaném atomu. Leží-li vybrané atomy nebo skupiny na téže straně dvojně vazby, použije se stereodeskriptor

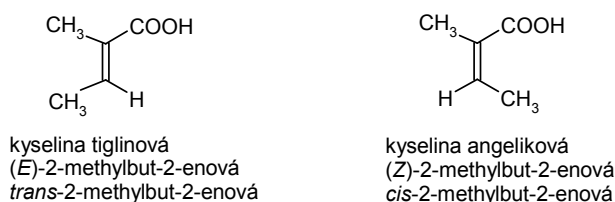


Schéma 6

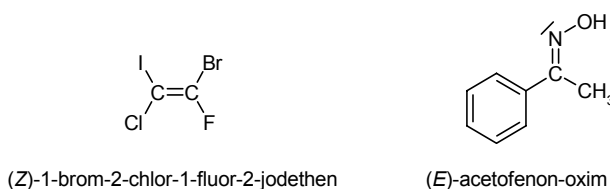


Schéma 7

*Z*, leží-li na opačných stranách, použije se *E*.

Stereodeskripty *E* a *Z* se pro snazší zapamatování uvádějí, jako by byly odvozeny od německých slov *entgegen* (naproti) a *zusammen* (dohromady). Jiný způsob doporučuje pro pomoc paměti využít tvaru písmen<sup>20</sup> *E* a *Z*.

Všechny uvedené stereodeskripty se píšou kurzivou, *E* a *Z* se v názvech vkládají do kulatých závorek a oba druhy se umísťují před konstituční název, od něhož se oddělují spojovníkem. Dříve široce používaný termín geometrické isomery se nahrazuje výrazy isomery na dvojně vazbě, isomery *cis/trans* nebo isomery *Z/E*. Je patřičné zdůraznit, že stereodeskripty *E* a *Z* se vyjadřuje jenom konfigurace na dvojně vazbě.

U cyklických sloučenin se nadále používají stereodeskripty *cis* a *trans*, a to u disubstituovaných derivátů i u vícesubstituovaných cykloalkanů, u kterých získává uhlík nesoucí hlavní charakteristickou skupinu lokant *l* a slouží jako referenční skupina (*r*), zbývající substituenty jsou k ní vztahovány tak, že se před odpovídající lokanty umístí malá písmena *c* (*cis*) a *t* (*trans*) (Schéma 8).

Mnemotechnika spojená s vyjadřováním relativní konfigurace na vicinálních atomech rovného uhlíkatého řetězce byla popisována v předcházejícím sdělení<sup>3</sup>, zejména na příkladech monosacharidů.

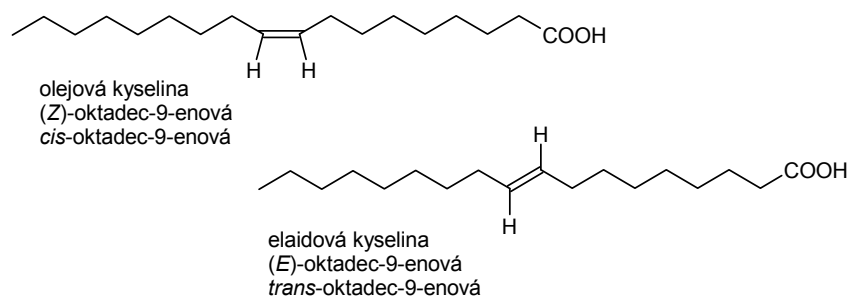


Schéma 5

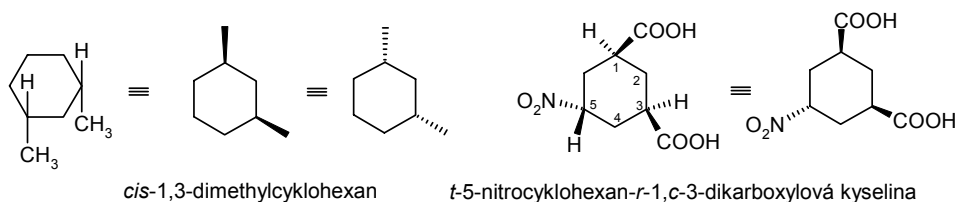


Schéma 8

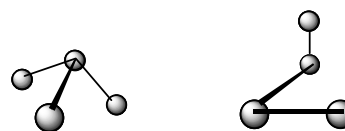
### Vyjadřování absolutní konfigurace (topografie molekuly)<sup>19</sup>

Ve strukturách organických sloučenin jsou „zabudovány“ vlastnosti nazývané topografické. Tyto vlastnosti se mění zrcadlením a mohou být popsány jen ve vztahu k systému koordinát. Molekuly s těmito vlastnostmi jsou chirální, což znamená, že nejsou identické se svým zrcadlovým obrazem. Příslušná vlastnost, tzn. neidentita předmětu a jeho zrcadlového obrazu, se obecně nazývá chiralitou. Chirální molekuly existují jako pár stereoisomerů, kterým se říká enantiomery. Enantiomery jsou ve vzájemném vztahu předmětu a jeho zrcadlového obrazu, a jsou tedy navzájem neztotožnitelné. Oba tyto stereoisomery mají stejnou konstituci, stejnou geometrii molekuly, stejné fyzikální vlastnosti. Liší se navzájem jenom absolutní konfigurací.

Všechny chirální molekuly jsou molekuly látek štěpitelných v enantiomery, které vykazují optickou aktivitu, tzn. stáčí rovinu polarizovaného světla o stejný úhel,

jeden však doprava (+), pravotočivý, druhý doleva (–), levotočivý, přičemž střed mezi oběma hodnotami se nemusi rovnat nule. Platí i obrácené tvrzení, že všechny molekuly opticky aktivních látek jsou chirální. Dřívější označení „optické antipody“ je už považováno za zastaralé a od jeho používání názvoslovná doporučení IUPAC silně odrazují.

S molekulami chirálních sloučenin se nejčastěji setkáváme buďto ve formě čistých enantiomerů, které jsou uváděny jako tzv. chirální neracemické sloučeniny nebo jsou ve formě racemátu (viz. dále).



tripodální jednotka

helikální jednotka

Schéma 9

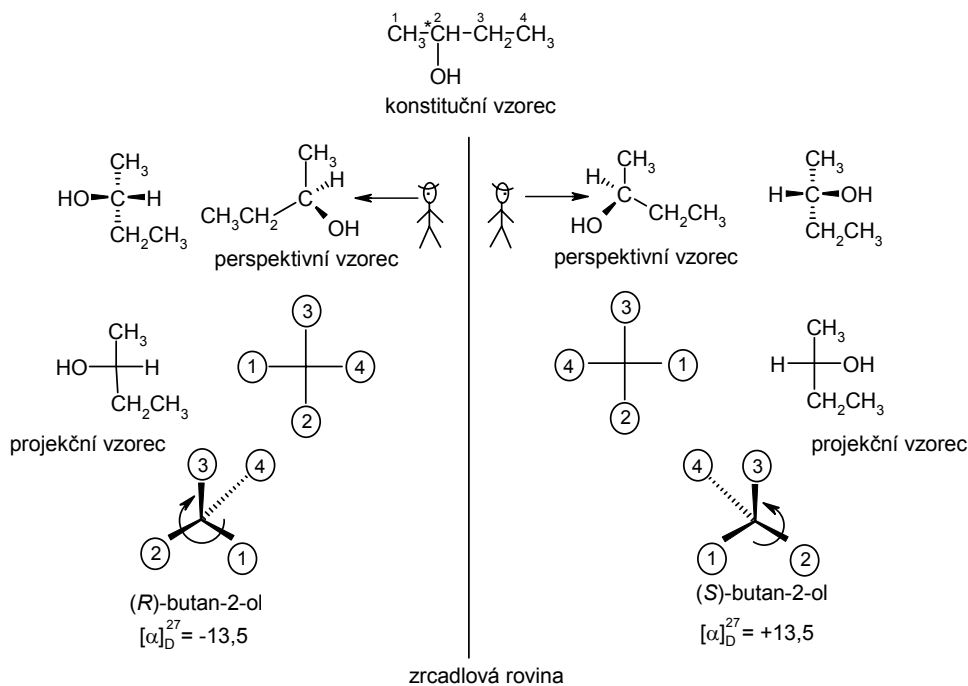


Schéma 10

Nejjednodušší chirální objekty lze vytvořit obecně ze čtyř bodů (atomů), které neleží v rovině. Tyto body můžeme spojit minimálně třemi přímkami a vytvořit tak tripodální nebo helikální jednotku. Uvedené jednotky doplněné o vazby a ligandy se pak stávají stereogenními jednotkami (Schéma 9).

Nejčtenějšími reprezentanty sloučenin s tripodální jednotkou jsou centrálně (středově) chirální sloučeniny, obsahující v molekule tetraedrický atom uhlíku, k němuž jsou vázány čtyři různé ligandy – atomy nebo skupiny, z nichž žádná není zrcadlovým obrazem některé z ostatních. Takový atom uhlíku se nazývá asymetrický a ve strukturách molekul bývá označován hvězdičkou (\*).

Bude účelné vysvětlit základní pojmy související s chiralitou i způsoby zobrazování a pojmenovávání chirálních molekul na příkladu nejjednoduššího chirálního alkoholu, butan-2-olu. Struktury molekul chirálních sloučenin se jednoznačně zobrazují prostorovými (perspektivními) konfiguračními vzorci. Fischerovu projekci těchto vzorců podle dohodnuté konvence se získávají projekční konfigurační vzorce, tzv. Fischerovy vzorce<sup>21</sup> (Schéma 10).

Při kresbě perspektivních konfiguračních vzorců se umísťuje uhlíkatý skelet molekuly do roviny nákresny v „zig-zag“ konformaci a vazby vycházející ze stereogenního centra před rovinu uhlíkatého skeletu se vyznačují tučným klínkem, vazba jdoucí za tuto rovinu zase soustavou rovnoběžných šrafovaných čar. Uhlíkatý skelet se zpravidla umísťuje tak, aby na horním konci vzorce začínal nejnižším lokantem. Získá se tak prostorový vzorec jednoho enantiomeru. Analogicky se nakreslí prostorový vzorec odpovídajícího enantiomeru, nebo se prostě „obkreslí“ vzorec, který se zrcadlí v zrcátku kolmo přiloženém k prvnímu enantiomeru.

Při kreslení Fischerových vzorců se orientuje molekula v perspektivním zobrazení rovinou, v níž leží dvě vazby (zpravidla tvořící uhlíkatý skelet) vycházející ze stereogenního centra, svisle a kolmo k rovině nákresny tak, aby tyto vazby směřovaly od pozorovatele a aby na horní vertikální vazbě byly atomy s nejnižším lokantem. Tyto vazby se pak promítají do vertikály a na jejich horním a spodním konci jsou pozorované atomy (substituenty, ligandy). Zbývající dvě vazby ležící v rovině kolmé k rovině vertikálních vazeb a směřující k pozorovateli se promítají do horizontály: substituent viděný vpravo se zapisuje na pravou, substituent viděný vlevo se píše na levou horizontální vazbu. Umístí-li se stereogenní centrum do roviny nákresny, potom vertikální vazby směřují za nákresnu, horizontální vazby směřují před ní a v jejich průsečíku se nachází stereogenní centrum. Tato skutečnost se ve Fischerově projekci zpravidla nevyjadřuje.

Oba typy vzorců, perspektivní i projekční, mají stejnou vypovědní hodnotu a samy o sobě už vyjadřují směry vazeb vycházejících ze stereogenního centra do prostoru, tedy absolutní konfiguraci.

K označení absolutní konfigurace slouží dvě pravidla. Prvním pravidlem je pravidlo posloupnosti. Podle něho se řadí atomy (substituenty, ligandy) kolem stereogenního centra, třeba i hypotetického. Druhé pravidlo definuje smysl chiraloty.

Tato pravidla formulovali Robert Sidney Cahn (1899–1981), Sir Christopher Ingold (1893–1970) a Vladimír Prelog (1906–1998) a jsou proto uváděna jako konvence CIP<sup>22–27</sup>. Pravidlo posloupnosti představuje způsob, jakým se určuje nadřazenost skupin, substituentů či ligandů kolem stereogenního centra. V prvním přiblížení postačí pořadí podle klesajících protonových čísel atomů bezprostředně k němu vázaných, např. Cl > S > F > O > N > C; podobně se pokračuje v dalším přiblížení, např. CH<sub>2</sub>Cl > CH<sub>2</sub>OH > > CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> > CH<sub>3</sub>. Substituentům se přiřadí čísla v pořadí klesající priority, tedy v pořadí **1** > **2** > **3** > **4**, kde symbol > znamená „je nadřazen“ ve smyslu pravidla posloupnosti. V případě našeho butan-2-olu tak bude hydroxyskupině náležet **1**, ethylu **2**, methylu **3** a vodíkovému atomu **4**. V některých textech se přiřazují substituentům písmena malé abecedy tak, že opět platí **a** > **b** > **c** > **d**. Vazby ze stereogenního centra (C\*) k substituentům charakterizovaným „posloupnostními čísly“ **1** → **2** → **3** vytvářejí pomyslný volant a vazba k substituentu **4** s nejnižší prioritou tvoří jeho osu.

Smysl chiraloty – absolutní konfigurace se poté odvozuje podle druhého pravidla, které definuje směr otáčení pomyslného volantu, a to ve směru klesající priority zbývajících substituentů (**1** → **2** → **3**). Otáčí-li se pomyslným volantem doprava, přiřazuje se stereogennímu centru (C\*) stereodeskriptor (symbol, afix) *R* (lat. *rectus*, pravý), otáčí-li se doleva, přiřazuje se afix *S* (lat. *sinister*, levý). V názvech sloučenin se afixy *R* a *S* píše kurzivou, umísťují se v závorkách před úplný název sloučeniny, od něhož se oddělují spojovníkem. Často se uvádějí spolu s lokanty.

Ekvimolární směs párů enantiomerů (1:1) se nazývá racemát. Racemát není opticky aktivní a jeho chemický vzorec či název se odlišuje od jednotlivých enantiomerů *R*, *S* předponou ± -, nebo *rac*- (resp. *racem*-), případně uvedením symbolů *RS* a *SR*, nebo použitím uvedených symbolů s hvězdičkou (*R\**, *S\**). Nedoporučuje se používat pojem racemická směs.

Bude užitečné uvést několik poznámek pro snazší manipulaci s prostorovými a s projekčními konfiguračními vzorci. Je nutné si uvědomit pravidla pro převod projekčního vzorce do Fischerovy projekce, zejména tu skuteč-

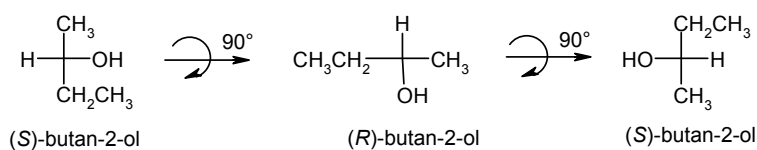


Schéma 11

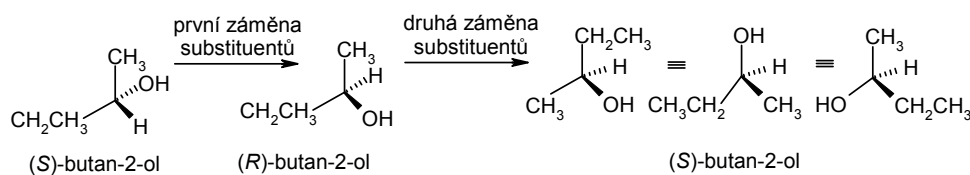


Schéma 12

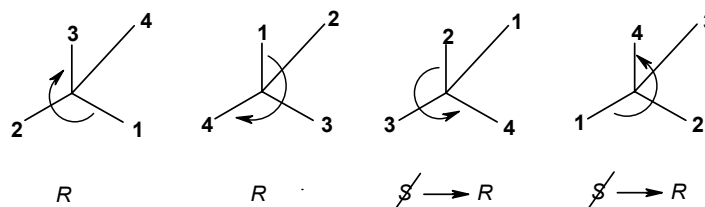


Schéma 13

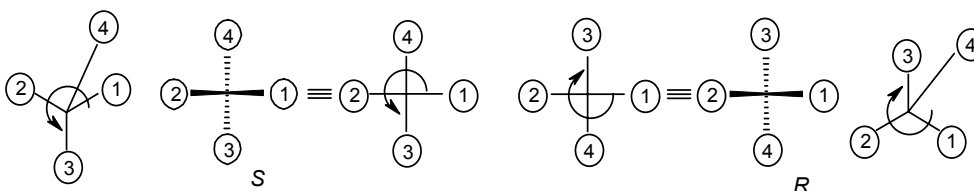


Schéma 14

nost, že vertikální vazby směřují podle konvence od pozorovatele, horizontální k němu. Proto nelze s Fischerovým vzorcem v rovině nákrešny libovolně otáčet. Otočením vzorce o  $90^\circ$  se získává vlastně projekční vzorec odpovídajícího enantiomeru, stereoisomeru s opačnou absolutní konfigurací. Otočením o  $180^\circ$  ( $2 \times 90^\circ$ ) se konfigurace stereogenního centra výchozího stereoisomeru nezmění (Schéma 11).

Stejně tak se mění konfigurace jednoduchou záměnou dvou (kterýchkoliv) substituentů na stereogenním centru, vede k opačnému enantiomeru, druhou záměnou dvou substituentů (opět kterýchkoliv) se vracíme na konfiguraci původní, k původnímu enantiomeru. Znamená to tedy, že dvojnásobnou záměnou kterýchkoliv dvou substituentů se konfigurace stereogenního centra nezmění (Schéma 12).

Tohoto „triku“ lze využít i při odvozování konfigurace z prostorových vzorců, v nichž vazba  $C^*H$  směřuje k pozorovateli a ten se nedokáže přenést v představě za rovinu nákrešny. Postačí potom provést dvojnásobnou vzájemnou záměnou kterýchkoliv substituentů tak, aby po ní vazba  $C^*H$  směřovala od pozorovatele (Schéma 12).

Cori<sup>29</sup> vychází rovněž z modelu otáčivého volantu a definuje obecnější pravidla pro odvození *R/S* konfigurace. Pokud je na ose volantu referenčním ligandem ligand se sudým posloupnostním číslem (**4** nebo **2**), potom je konfigurace vzešlá ze směru otáčení zbývajících ligandů **1**

> **2** > **3** nebo **1** > **3** > **4** stejná a správná. Je-li však na ose volantu ligand s lichým posloupnostním číslem (**1** nebo **3**), pak se konfigurace vzešlá ze směru otáčení pomyslného volantu (**2** → **3** → **4**) nebo (**1** → **2** → **4**) změní na opačnou, tzn. *R* na *S* nebo *S* na *R*, jak je patrné z obecně formulovaných vzorců jednoho a téhož enantiomeru (Schéma 13).

Konfiguraci stereogennímu centru lze, pomocí mnemotechniky, přiřadit i z Fischerových projekčních vzorců. Pro tento přístup existuje řada velmi podobných návrhů<sup>30–36</sup>, jejichž podstatu lze shrnout do následující mnemotechniky<sup>31</sup>. Je-li atom **4** (obecně skupina, ligand s nejnižší prioritou) v projekčním vzorci na vertikálních vazbách (nahore nebo dole), pak je situace „velmi dobrá“ a konfiguraci lze přiřadit na základě pomyslného volantu vytvořeného ze zbývajících substituentů na „Fischerově kříži“. Tato skutečnost má racionální základ v tom, že atom **4** vždy směřuje od pozorovatele, ať už je na horním či spodním konci vertikálních vazeb (Schéma 14).

Pokud je ligand **4** v projekčním vzorci na horizontálních vazbách, potom je situace „hrozná“, vazba směřuje k pozorovateli, který může situaci řešit stejně jako v předcházejícím případě tak, že uvedeným postupem zjištěná konfigurace je opakem konfigurace reálné a správné, nebo tak, že substituent **4** se přemístí z horizontální vazby na vertikální vazbu, a aby se zachovala konfigurace ne-

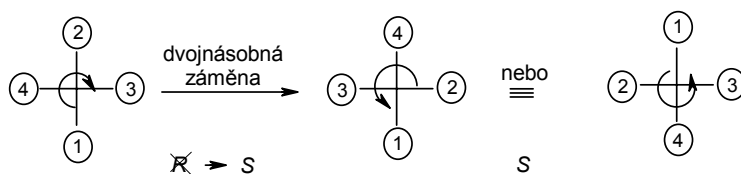


Schéma 15

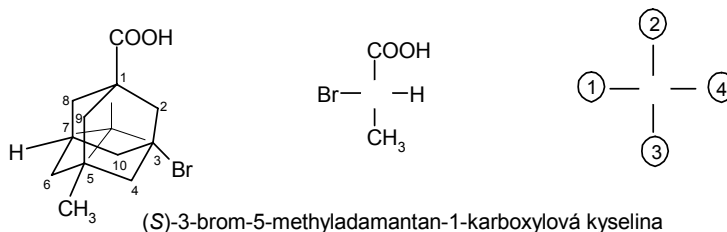


Schéma 16

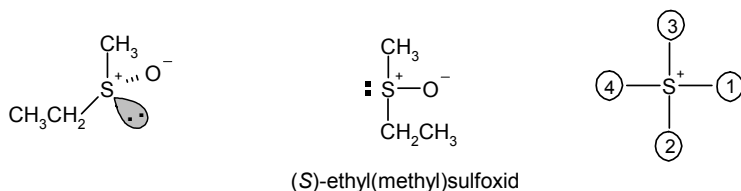


Schéma 17

změněná, vymění se navzájem ještě dva zbývající substituenty (ligandy) (Schéma 15).

Konvence CIP je obecně použitelná pro všechny typy centrálně (středově) chirálních sloučenin, včetně těch, s imaginárním (hypotetickým) centrem chiralit, jako je tomu například u molekuly 3-brom-5-methyladamantan-1-karboxylové kyseliny (Schéma 16), nebo je centrem chiralit heteroatom, jako je tomu například u dialkylsulfoxidů s nesterijnými alkyly. U chirálních sulfoxidů se elektronový pár na heteroatomu považuje za atom s nulovou hmotností (fantomový atom), a tedy za atom s nejnižší prioritou (4) ve smyslu konvence CIP (Schéma 17).

Vraťme se nyní k naší vzorové molekule a doplňme v jejím názvu specifikaci její struktury v prostoru. Dvojně vazbě v poloze 2 náleží konfigurace *E* a dvojně vazbě v poloze 5 konfigurace *Z* (Schéma 18).

K přiřazení stereodeskriptorů na asymetrických uhlících postačí myšlenkově vyjmout příslušný fragment z dané struktury a promítnout jej ve smyslu Fischerovy projekce. Podmínkou je, aby se valenční úhel příslušného asymetrického uhlíku (C–C\*–C) pozoroval vždy ze strany vypuklého úhlu (Schéma 19).

Získané stereodeskriptory popisující relativní konfiguraci (*E* a *Z*) a absolutní konfiguraci na stereogenních centrech (*R* a *S*) se seřadí spolu s příslušnými lokanty a takto získaná „prostorová“ část názvu se uvede před jeho konstituční část, jak je uvedeno v úvodní části příspěvku.

Kromě již uvedených mnemotechnických pomůcek, existuje řada dalších. Všechny však vyžadují znalost kreslení konfiguračních perspektivních vzorců, Fischerových projekčních konfiguračních vzorců a znalost zásad konvence CIP. Lze je v zásadě rozdělit do dvou skupin – ma-

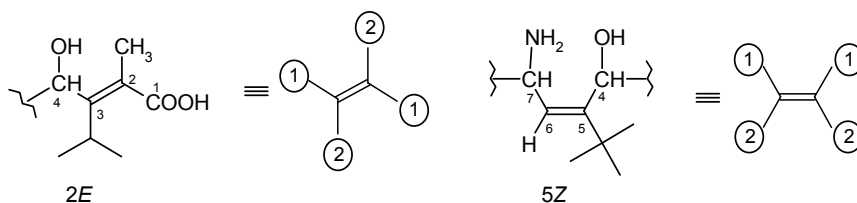


Schéma 18

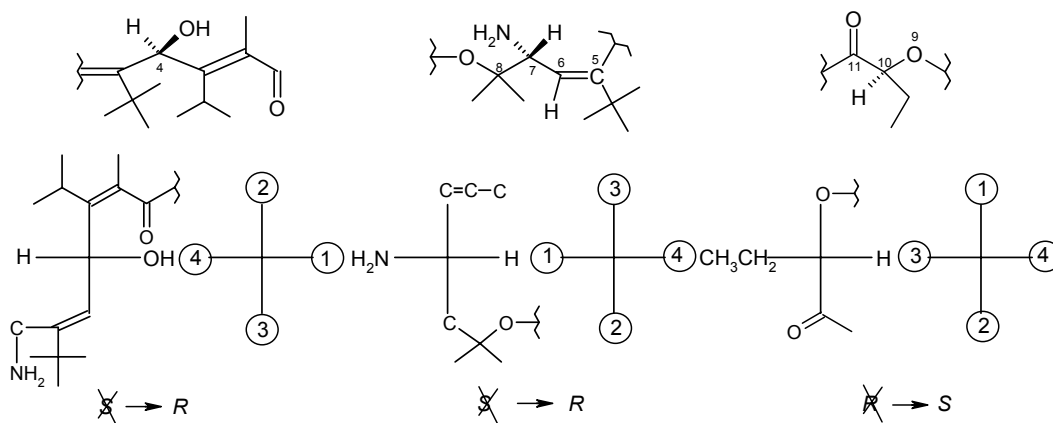


Schéma 19

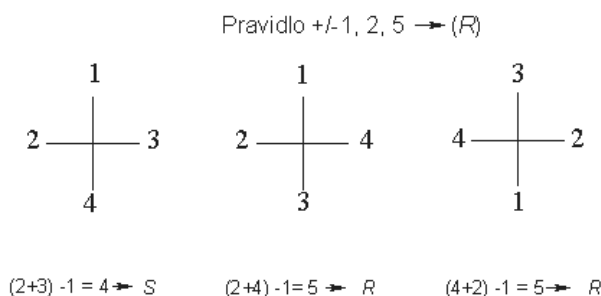


Schéma 20

tematických a „ručních“.

Do skupiny matematických pomůček patří postup, podle kterého se přiřazuje absolutní konfigurace přímo z Fischerovy projekce na základě priority jednotlivých ligandů. Nazývá se pravidlem<sup>37</sup>  $+/-1, 2$  a  $5$ . Podle něho se sečtou posloupnostní čísla na horizontálních vazbách. Od tohoto součtu se odečte horní číslo na vazbě vertikální za předpokladu, že levé horizontální číslo je menší než pravé. Je-li tomu naopak, odečítá se od součtu horizontálních čísel spodní vertikální číslo. Pokud jsou výsledkem těchto operací čísla  $+/-1$ ,  $+/-2$ ,  $+/-5$ , má stereogenní centrum konfiguraci *R*, jakýkoliv jiný číselný výsledek indikuje konfiguraci *S* (Schéma 20).

Jiná „matematická“ metoda pro přiřazení stereodeskriptorů *R/S* spočívá na tzv. násobících pravidlech<sup>38</sup>. Je

obecně použitelná pro stereogenní centra v prostorových i ve Fischerových vzorcích, v Newmanově projekci a je použitelná i pro sloučeniny axiálně chirální. Podle nich se zvolí kterýkoliv z ligandů 1 až 4 jako referenční. Pokud směřuje referenční ligand před rovinu nákresny, dostává znaménko (+), směřuje-li za rovinu nákresny, dostává znaménko (-). Je-li jeho posloupnostní číslo liché (1 a 3), dostává druhé znaménko (+), je-li sudé (2 a 4), dostává znaménko (-). Poslední, třetí znaménko se získává ze směru otáčení zbývajících tří ligandů v pořadí klesající priority. Otáčí-li se pomyslným volantem doprava, získává se znaménko (+), doleva (-). Odpovídající stereodeskriptor *R/S* je výsledkem součinu těchto tří znamének; výsledné znaménko (+) odpovídá konfiguraci *R*, znaménko (-) odpovídá konfiguraci *S* (Schéma 21).

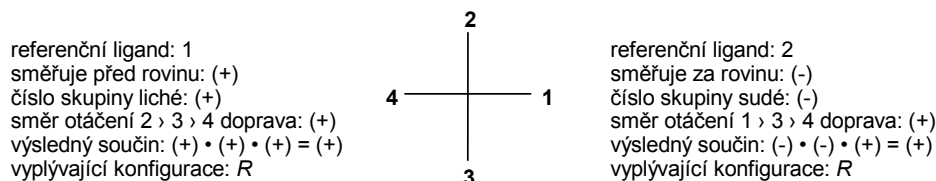


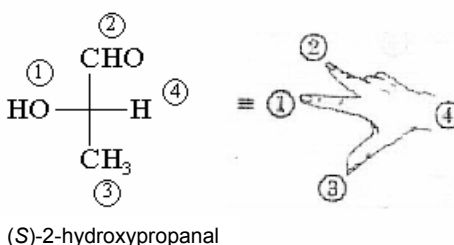
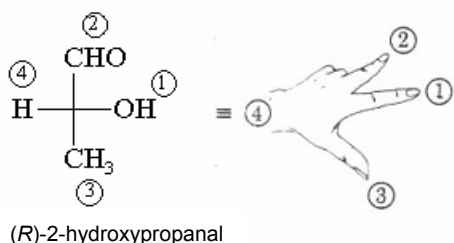
Schéma 21

Podobný postup<sup>39</sup> je doporučován pro všechny trojrozměrné (3D) struktury. Kterýkoliv z ligandů (substituentů) s přiřazeným posloupnostním číslem může být opět zvolen za referenční, ať už směřuje k pozorovateli nebo od něho. Správná konfigurace *R* nebo *S* se odvozuje ze směru otáčení pomyslným volantem tvořeným zbývajícími ligandy a ze znaménka (+) nebo (–), které náleží referenčnímu ligandu podle toho, směřuje-li k pozorovateli či od něho a které je uvedeno v následující tabulce.

směr k pozorovateli	+	–	+	–
posloupnostní číslo ligandu	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
směr od pozorovatele	–	+	–	+

Znaménko (+) znamená, že deskriptor *R* nebo *S* získaný ze směru otáčení pomyslným volantem doprava nebo doleva je správný, znaménko (–) znamená, že takto získaný deskriptor správný není a musí být změněn na opačný (*R* na *S* nebo *S* na *R*). Uvedenou tabulku si není nutné pamatovat. Lze ji kdykoliv odvodit, uvědomíme-li si, že podle konvence CIP „otáčivého volantu“ musí mít ligand **4** při správné orientaci směrem od pozorovatele symbol (+). Symboly (+) a (–) se poté přiřazují střídavě zbývajícím ligandům. Postup lze ukázat na Fischerově vzorci obecně formulovaného enantiomeru z předcházejícího příkladu volbou aspoň dvou ligandů coby referenčních substituentů:

a) Ligand **1**: směřuje k pozorovateli a podle uvedené tabulky mu přísluší znaménko (+). Řazení zbývajících ligandů **2** > **3** > **4** je ve směru chodu hodinových ručiček, a resultující konfigurace *R* je tedy správná.



a resultující konfigurace *S* je proto nesprávná a je nutné změnit ji na *R*.

Pravidla druhé skupiny využívají ruce, které lze považovat za alternativní modely s kvazi-tetraedrickým uspořádáním. Postupuje se následujícím způsobem<sup>40,41</sup>:

1. Paže (zápěstí) se ztotožní s vazbou spojující ligand **4** s asymetrickým uhlíkem. Palec, ukazovák a prostředník se ztotožňují s vazbami směřujícími k substituentům vyšší priority (**1**→**2**→**3**). Zbývající dva prsty, prsteník a malíček, zůstávají staženy do dlaně.
2. Je-li ve Fischerově projekci substituent **4** na horizontálních vazbách vlevo od vertikály, použije se levá ruka, je-li vpravo, použije se pravá ruka. V obou případech se první tři prsty umístí nad vazby směřující k substituentům **1**→**2**→**3** tak, aby je v prostoru přesně kopírovaly.
3. Jednotlivým prstům se přiřadí odpovídající vazby se substituenty s „posloupnostními“ čísly **1**, **2** a **3**.
4. Poté se ruka otočí k obličejí tak, aby paže (vazba k substituentu **4**) směřovala od obličejí. Zbývající prsty (substituenty) se pozorují v pořadí klesající priority (**1**→**2**→**3**). Jsou-li seřazeny ve směru chodu hodinových ručiček, získává C\* konfiguraci *R*, jsou-li seřazeny proti směru pohybu hodinových ručiček, získává konfiguraci *S* (Schéma 22).

Předcházející postup byl modifikován<sup>42</sup> v tom smyslu, že priorita prvních tří substituentů byla předem přisouzena určitým prstům; prostředníku byl přisouzen substituent **1**, s nejvyšší prioritou, ukazováku substituent **2** a palci substituent **3**. Vazba k substituentu **4** se potom kryje s loktem pravé či levé ruky. Při tomto způsobu si student nemusí

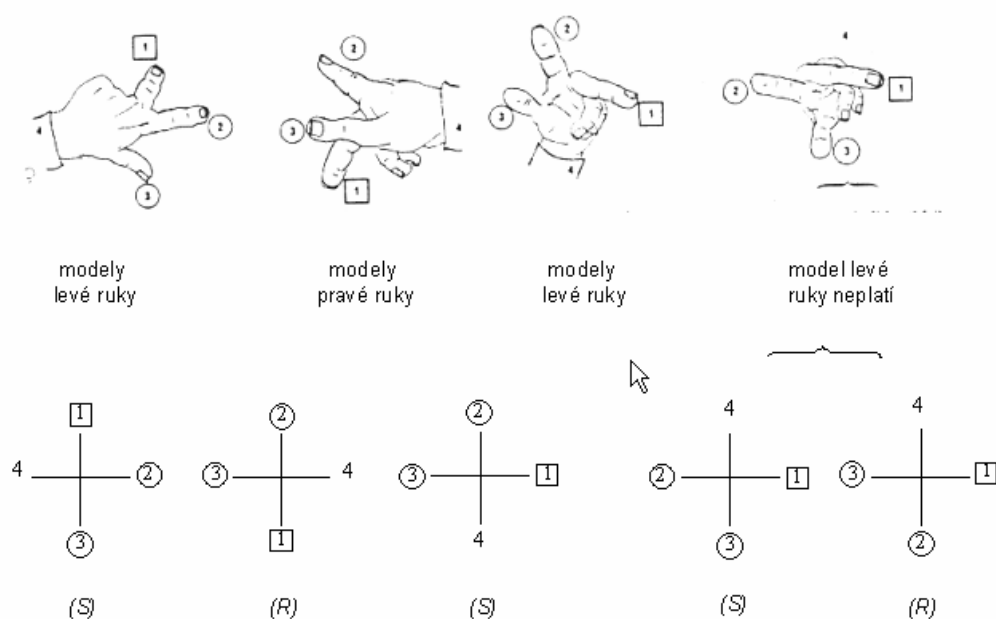


Schéma 23

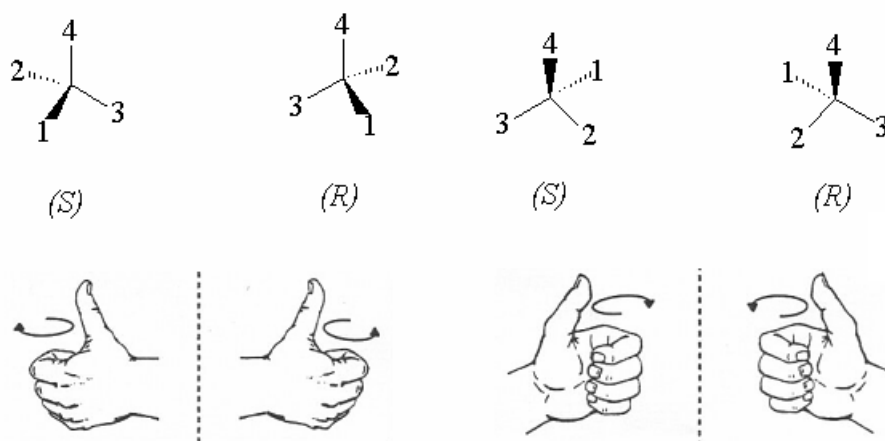


Schéma 24

pamatovat identitu prstů se substituenty (ligandy), ani nemusí sledovat směr otáčení pomyslného volantu. Sleduje pouze, jestli pořadí substituentů ve Fischerově projekci odpovídá prioritě jednotlivých prstů; jsou-li to prsty levé ruky, má asymetrický uhlík konfiguraci *S*, jsou-li to prsty pravé ruky, má konfiguraci *R* (Schéma 23).

Ruce, jakožto model pro chirální objekt, mohou být použity k přiřazení stereodeskriptorů *R/S* na základě pravidla pravé ruky<sup>43–45</sup>, připomínající stejnojmenné pravidlo pro učení směru magnetických siločar kolem vodiče, kterým prochází elektrický proud. Podle něj se dlaň pravé

ruky umístí na stereogenní centrum, palec se ztotožní s osou  $C^*-4$  a sleduje se, jestli jsou zbývající substituenty (ligandy) seřazeny ve směru zbyvajících ohnutých prstů, jakoby obepínajících tuto vazbu, a to v pořadí klesající priority  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  nebo  $2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$  nebo  $3 \rightarrow 1 \rightarrow 2$ , protože posloupnost je cyklická. Je-li tomu tak, přiřadí se konfigurace *R*. Pokud tomu tak není, např. posloupnost je  $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2$ , jsou předcházející požadavky splněny pro levou ruku a konfigurace stereogenního centra je *S* (Schéma 24).





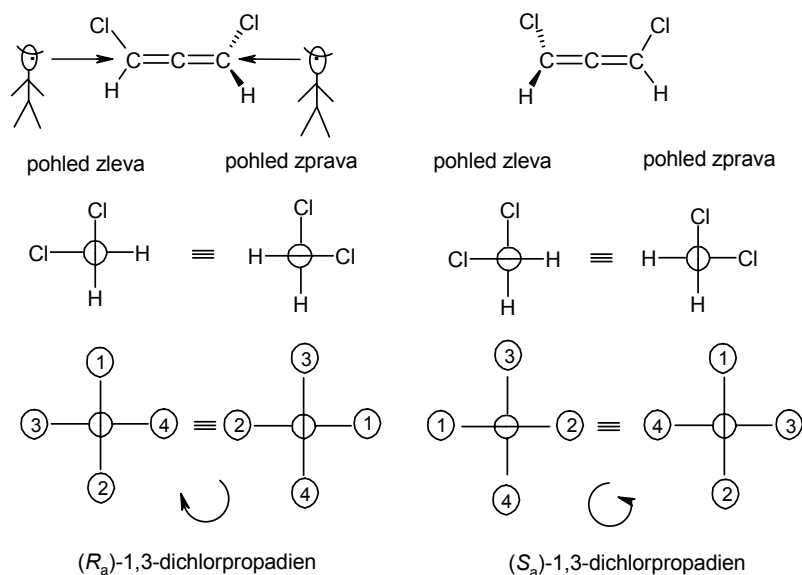
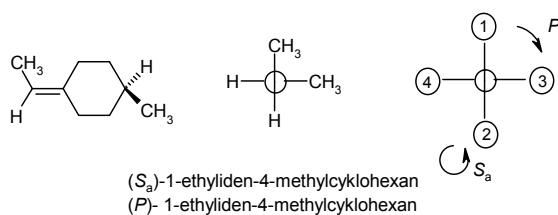


Schéma 26



Schéma 27



Při odvozování stereodeskriptorů  $P$  a  $M$  se označí koncové atomy helikální jednotky čísly 1 až 4 a poté se otáčením vazby mezi atomy 1 a 2 okolo vazeb 2 až 3 tak, aby přešla tato vazba do zákrytové konformace s vazbou mezi atomy 3 a 4, získá příslušný stereodeskriptor (Schéma 27).

K tomuto účelu lze použít i uvedené Newmanovy projekce. Otáčením vazby nesoucí ligand 1 kolem osy molekuly tak, aby přešla do zákrytové konformace s vazbou nesoucí ligand 3, se získá stereodeskriptor  $P$ , je-li směr torzního úhlu kladný, nebo  $M$ , je-li záporný.

Popsaný postup lze dále ukázat vždy na jednom enantiomeru vhodně substituovaného alkylidencyklohexanu, spiroalkanu, adamantanu (schéma 28), nebo substituovaného bifenyly, u něhož je znemožněna volná otáčivost kolem jednoduchých vazeb (jev zvaný atropoisomerie) (Schéma 29), případně molekul, jejichž chiralita je vyvolaná násilným vybočením uhlíkatého skeletu z roviny, jako je tomu například u molekuly hexahelicenu (Schéma 30).

Je nutné upozornit na souvislost mezi stereodeskriptory  $R_a/S_a$  a  $P/M$  u axiálně chirálních sloučenin, afixu  $R_a$  odpovídá afix  $M$  a afixu  $S_a$  odpovídá afix  $P$  a obráceně.

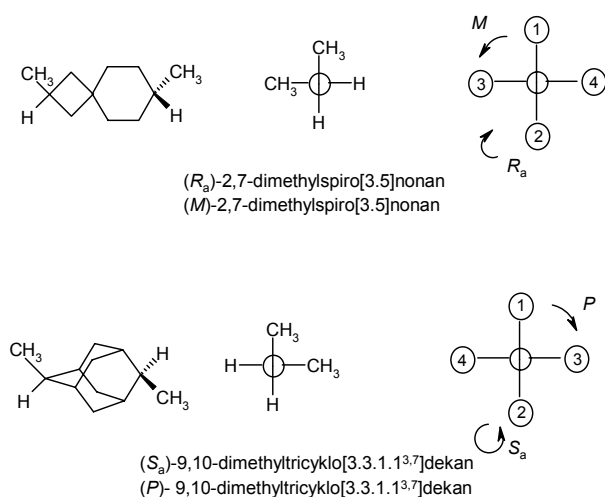


Schéma 28

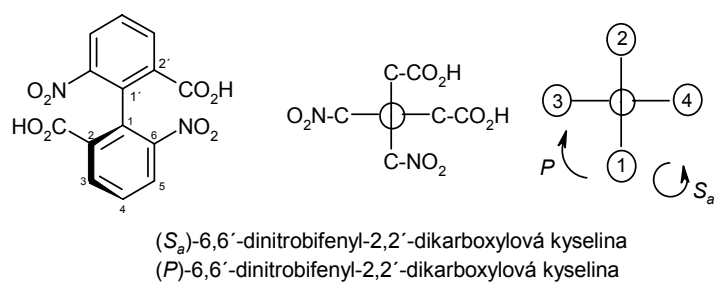


Schéma 29

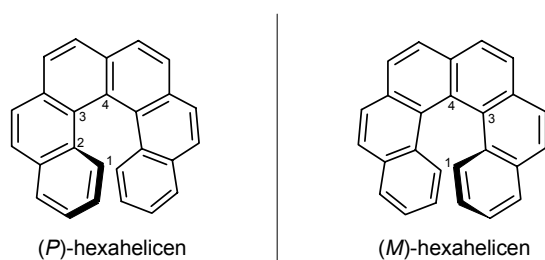


Schéma 30

Také u axiálně chirálních sloučenin lze pro přiřazení konfigurace  $R/S$ , vedle předchozích postupů, použít již zmíněné pravidlo pravé ruky. Po označení ligandů posloupnostními čísly 1 až 4 se přiloží palec ruky podél osy chiraloty tak, aby směřoval k ligandu s posloupnostním číslem 4 a sleduje se pořadí zbývajících ligandů ve směru zbylých prstů, jakoby obepínajících osu chiraloty v pořadí  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  resp.  $2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$  či  $3 \rightarrow 1 \rightarrow 2$ , neboť posloupnost je cyklická. Je-li uvedená posloupnost splněna pro pravou ruku, přiřadí se stereodeskriptor  $R$  nebo  $M$ , není-li tomu tak, pak je splněna pro levou ruku a konfigurace stereogenního centra je  $S$  nebo  $P$  (Schéma 31).

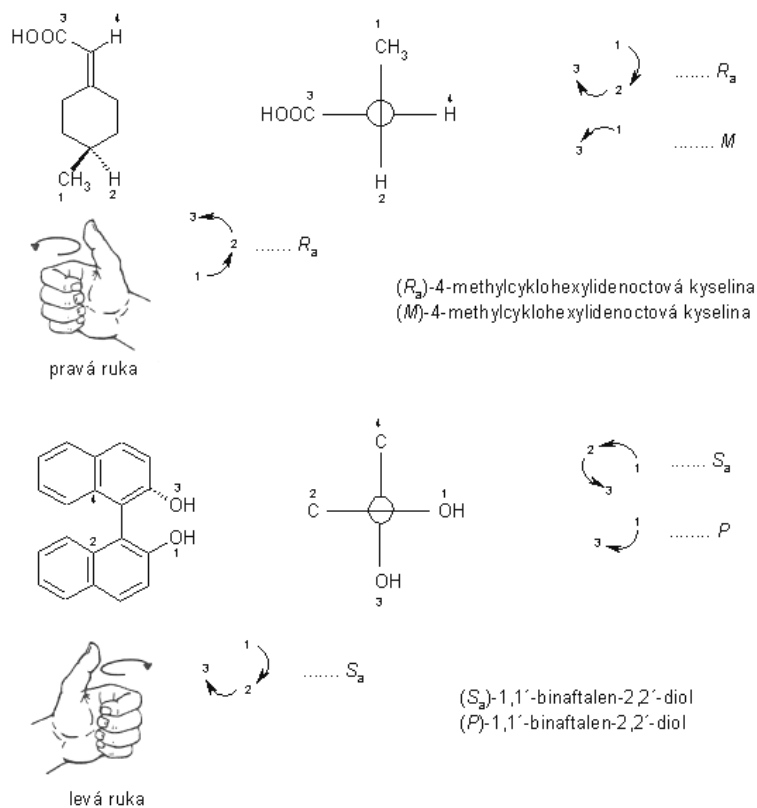


Schéma 31

## Topicita<sup>46–48</sup>

V souvislosti s přednostním vznikem jednoho z enantiomerů při tzv. enantioselektivních reakcích je nutné vyjadřovat nejen absolutní konfiguraci vzniklých produktů, ale i směr, ve kterém reakční částice přistupuje k reakčnímu centru, tzv. topicitu. Stereochemická neekvivalence ligandů (a jednotlivých stran molekul) se označuje jako heterotopicita, (*heteros*, řec. rozdílný a *topos*, řec. místo).

Achirální molekuly, které při enantioselektivních reakcích poskytují chirální produkty se nazývají prochirální, jeví tzv. prochiralitu. Za centrum prochiralitu nebo také prostereogenní centrum se považuje atom, který by se stal centrem chiralitu (chiralitním), kdybychom dva nerozlišitelné substituenty pokládali za rozdílné. Takovými stereoheterotopickým ligandům na prostereogenním centru se přiřazují stereodeskriptory *pro-R* a *pro-S*, a to na základě hypotetické substituce jednoho z nich těžším isotopem. Stereotopický ligand, jehož substitucí vzniká enantiomer konfigurace *R*, pak získává označení *pro-R* a zcela analogicky druhý ligand získává označení *pro-S*. Uvedené afixy nemusí nezbytně znamenat, že obecnou substitucí ligandu *pro-R* (nebo *pro-S*) by mělo vzniknout stereogenní centrum konfigurace *R* (nebo *S*). Neexistuje žádný vztah mezi deskriptory *pro-R/pro-S* a konfigurací produktu *R/S*, která se přiřazuje nezávisle podle pravidel posloupnosti, jak je zřejmé z příkladů substituce atomů chloru v molekule 2,2-dichlorbutanu (Schéma 32).

Mnemotechnika<sup>48</sup> umožňující přiřazení stereodeskriptorů *pro-R*, *pro-S* vychází z Fischerových konfiguračních vzorců. Pokud jsou ligandy (v případě ethanolu vodíkové atomy) na prostereogenním centru na horizontálních vazbách a ze zbývajících substituentů je posloupnostně vyšší substituent na horní vertikální vazbě, potom, podle mnemotechniky „top-right“, získává deskriptor *pro-R* (resp.  $H_R$ ) ligand (vodík) vpravo, je-li posloupnostně vyšší substituent na spodní, vertikální vazbě, platí zase „bottom-left“ (Schéma 33).

Pokud jsou ligandy na vertikálních vazbách a zbývající substituenty na horizontálních, mění se mnemotechnika z „top-right“ na „right-top“ a z „bottom-left“ na „left-bottom“ (Schéma 34).

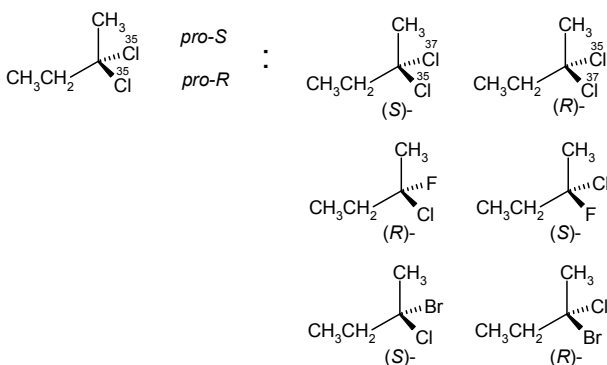


Schéma 32

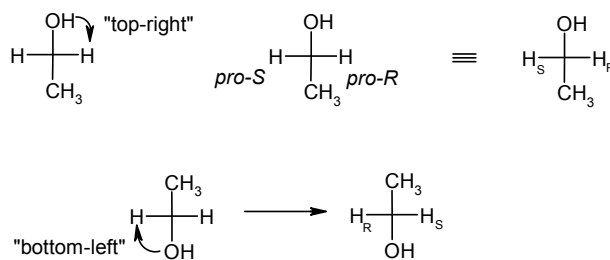


Schéma 33

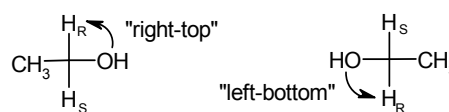


Schéma 34

## Stanovení počtu a druhu stereoisomerů<sup>49</sup>

Stanovení počtu stereoisomerů (enantiomerů, diastereomerů, mesoform) u molekul se značným stupněm symetrie a s větším počtem asymetrických uhlíků nečiní zpravidla potíže, pokud je znázorníme ve Fischerových vzorcích. Charakteristickým příkladem mohou být stereoisomery kyseliny vinné, která existuje v jedné mesoformě (achirální kyselina mesovinná) a ve dvou enantiomerech, (kyselina D-vinná a L-vinná) (Schéma 35).

Výrazné snížení počtu zdánlivých stereoisomerů lze pozorovat u molekuly 2,3,4-trihydroxypentandiové (Schéma 36). Nakreslíme-li je všechny ve Fischerově projekci, zjistíme, že kyselina může existovat jenom ve formě čtyř stereoisomerů, z nichž dva jsou mesoformou (**a**, **e**) a dva jsou enantiomery (**c**, **d**). Stereoisomery **a** a **b** jsou identické a odpovídají kyselině ribarové. Také stereoisomery **e** a **f** jsou identické a odpovídají kyselině xyloarové. Obě kyseliny **a** a **e** jsou mesoformami, zdánlivě asymetrický uhlík, který leží v rovině symetrie je označován jako pseudoasymetrický a jeho absolutní konfigurace se označuje malými písmeny *r* a *s*, která se odvozují podle uvedených posloupnostních pravidel s tím, že ligand s konfigurací *R* je nadřazen ligandu s konfigurací *S*. Otočením stereoisomeru **c** o 180° v rovině nákresny jej ztotožníme se stereoisomerem **g** (**c** = **g**) a analogicky isomer **d** ztotožníme s isomerem **h** (**d** = **h**).

U sloučenin s vysokým stupněm symetrie, které zahrnují různé druhy stereogenních jednotek, není vždy jednoduché z nakreslených stereoisomerů identifikovat jejich vzájemné vztahy (enantiomery, diastereomery, shodné struktury). Jako příklad může posloužit axiálně chirální spirocyklický diol zahrnující ve své struktuře tři stereogenní jednotky – osu chiralitu a dva asymetrické uhlíky (Schéma 37).

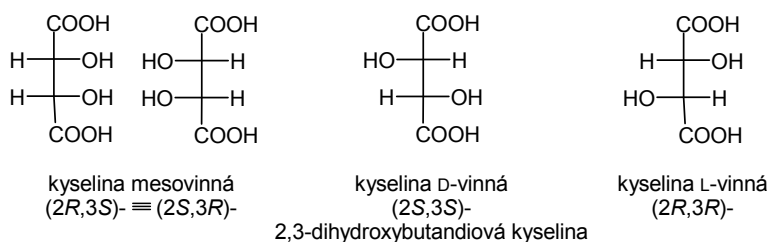


Schéma 35

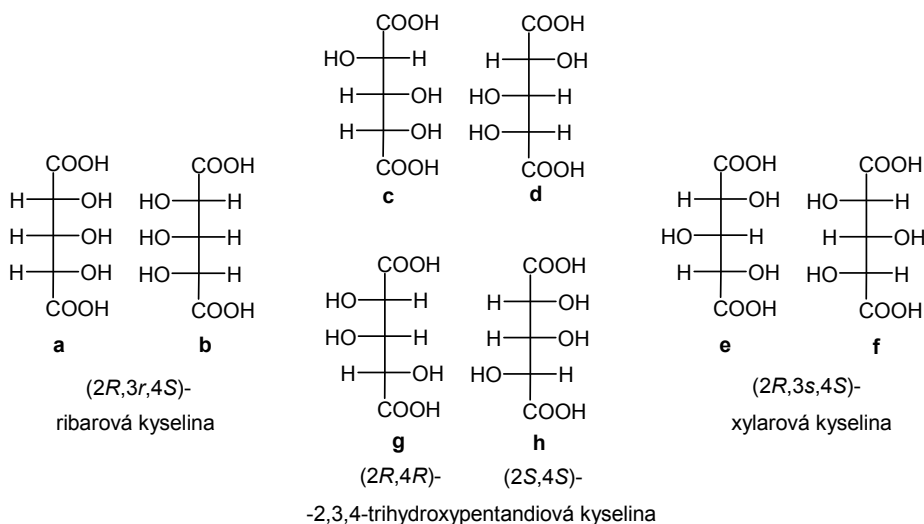


Schéma 36

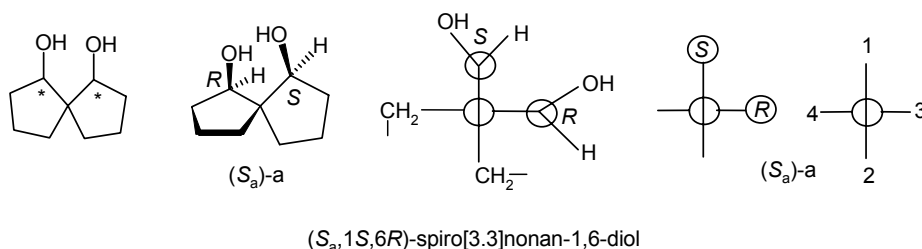


Schéma 37

Podobně, jako jsme kreslili projekční konfigurační vzorec jednoho stereoisomeru – (*S<sub>a</sub>*)-a, můžeme nakreslit projekční konfigurační vzorec zbývajících sedmi zdánlivě možných stereoisomerů, jejichž celkový počet je dán vztahem  $2^3 = 8$  (Schéma 38).

K identifikaci případně shodných struktur navrhnul Haudrechy<sup>49</sup> jako mnemotechnickou pomůcku dvě manipulace s uvedenými projekčními vzorci, při nichž zůstává konfigurace na všech stereogenních centrech zachována. První manipulací je rotace projekčního vzorce podle vertikální osy o 180° (obrácení) a druhou je otočení projekčního vzorce o 90° v rovině nákresny. Spojením obou mani-

pulací zjistíme, že stereoisomer (*S<sub>a</sub>*)-a je shodný se stereoisomerem (*S<sub>a</sub>*)-b (Schéma 39) a podobně, že stereoisomer (*R<sub>a</sub>*)-a je shodný se stereoisomerem (*R<sub>a</sub>*)-b (Schéma 40). Znamená to, že uvedený spirodiol existuje ve formě tří párů enantiomerů – (*S<sub>a</sub>*)-a=b / (*R<sub>a</sub>*)-a=b, (*S<sub>a</sub>*)-c / (*R<sub>a</sub>*)-c a (*S<sub>a</sub>*)-d / (*R<sub>a</sub>*)-d. Všechny ostatní vztahy mezi uvedenými strukturami jsou vztahy diastereomerní.

Co říci závěrem? Některé z uvedených mnemotechnik pro přiřazení konfigurace *R/S* vyvolávají dojem, jako by vyžadovaly další mnemotechniku pro jejich zapamatování. Nepochybně postačí zvládnout jenom jednu mnemotechniku pro odvození konfigurace z prostorového vzorce a jed-

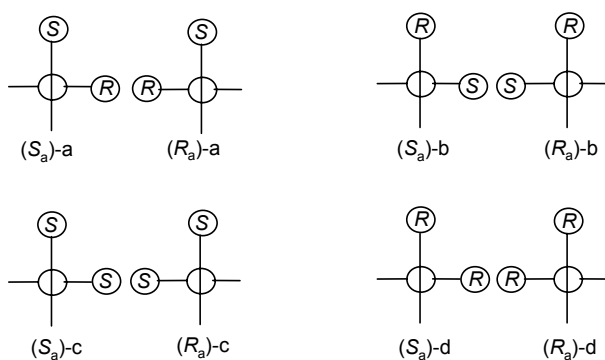


Schéma 38

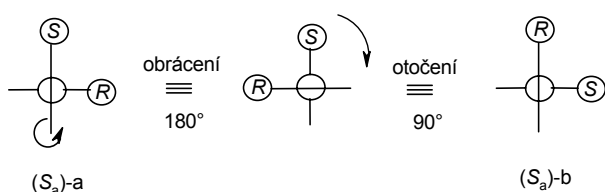


Schéma 39

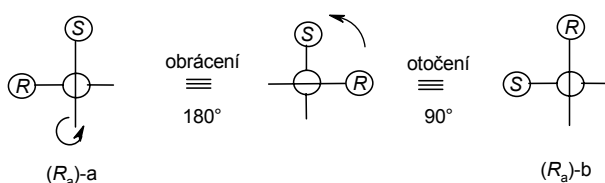


Schéma 40

nu z Fischerovy projekce, ale i ty jsou pro mnohé jenom dočasně užitečné, alespoň do doby, než si natrénují prostorovou představivost. Velký počet navrhovaných mnemotechnik svědčí nejen o didaktické závažnosti daného tématu, ale i o tom, jak rádi si chemici myšlenkově pohrávají se strukturami organických molekul. A tato strukturální grafická názvoslovná hra je jenom prvním krokem k tomu, aby se později začali zabývat otázkami, jak podobné molekuly syntetizovat, a jak případně „ošálit“ přírodu tím, že začnou připravovat látky, které příroda nemá ve svém syntetickém repertoáru a které mohou být i účinnější nežli látky přírodní.

V současné době existují chemické strukturální editory<sup>50,51</sup>, jako například Hyperchem nebo ACD/ChemSketch, které umožňují vyčíst ze strukturálního perspektivního vzorce správně konfiguraci *R/S* nebo *Z/E*. Dokáží však také z názvu obsahujícího správně strukturální deskriptory a lokanty nakreslit strukturu molekuly v trojrozměrném prostoru. Lze je využít zvláště v případech složitých struktur ke kontrole odvozené konfigurace.

Autor děkuje paní Martině Kovandové za pečlivé nakreslení obrázků a panu PhDr. Martinu Adamcovi za přečtení textu a připomínky k němu.

## LITERATURA

1. a) Matoušek J.: Chem. Listy 72, 398 (1978); b) Kamýček Z.: Chem. Listy 77, 424 (1983); c) Košťil J.: Věda a technika mládeži 11, 18 (1986).
2. DeLoach W. S.: J. Chem. Educ. 37, 367 (1960).
3. Liška F.: Chem. Listy 95, 234 (2001).
4. Kolb D.: J. Chem. Educ. 55, 326 (1978); 56, 181 (1979); 58, 642 (1981).
5. Liška F.: Chem. Listy 79, 485 (1985).
6. Bláha K., Ferles M., Staněk J.: *Nomenklatura organické chemie, Pravidla IUPAC 1979, oddíl A,B,C,D* a F. Academia, Praha 1985.
7. Panico R., Powell W. H., Richer J.-C.: *Průvodce názvoslovím organických sloučenin podle IUPAC. Doporučení 1993*. Academia, Praha 2003.
8. Moss G.P.: *Basic Terminology of Stereochemistry*. IUPAC Recommendations 1996; Pure Appl. Chem. 68, 2193 (1996).
9. Červinka O.: Chem. Listy 93, 294 (1999).
10. Jonas J.: Chem. Listy 90, 410 (1996).
11. McMurry J.: *Organická chemie*, VUTIUM Brno - VŠCHT Praha, 2007.
12. a) Carey F. A.: *Organic Chemistry*, McGraw-Hill Companies, New York 1996, b) Clayden J., Greeves N., Warren S., Wothers P.: *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2001, c) Wade L. G., Jr.: *Organic Chemistry*. Prentice Hall, New York 2003.
13. Jonas J., Mazal C.: *Konspekt ze základů organické stereochemie*, Masarykova Univerzita, Brno 2002.
14. a) Kniežo L., Klinot J.: *Stereochemia organických zlúčenin*, UK Praha, Praha 1984, b) Liška F.: *Konstituce, konformace, konfigurace v názvech organických sloučenin*, VŠCHT Praha, Praha 2008.
15. Eliel E. L.: *Stereochemie uhlikatých sloučenin*, Academia, Praha 1970.
16. Potapov V. M.: *Stereochemie*, SNTL, Praha 1986.
17. Bláha K., Červinka O., Kovář J.: *Základy stereochemie a konformačního rozboru*, SNTL, Praha 1966.
18. Hampel F., Paleček J., Rádl S.: *Farmakochemie*, VŠCHT Praha, Praha 2007.
19. Helmchen G.: *Nomenclature and Vocabulary of Organic Stereochemistry*. in Houben-Weyl: *Methods of Organic Chemistry*, 4. vyd. Stereoselective Synthesis. George Thieme Verlag, Stuttgart 1995.
20. Thomas C. W.: J. Chem. Educ. 65, 44 (1988).
21. Starkey L. S.: J. Chem. Educ. 78, 1486 (2001).
22. Cahn R. S., Ingold C. K., Prelog V.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 5, 385 (1966).
23. Prelog V., Helmchen G.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 21, 567 (1982).
24. Cahn R. S.: J. Chem. Educ. 41, 116 (1964).
25. Eliel E. L.: J. Chem. Educ. 48, 163 (1971).
26. Starkey R.: J. Chem. Educ. 72, 315 (1995).

27. Mandal D. K.: J. Chem. Educ. 77, 866 (2000).  
 28. Fernelius W. C., Loening K., Adams R. M.: J. Chem. Educ. 51, 735 (1974).  
 29. Cori O.: J. Chem. Educ. 49, 461 (1972).  
 30. Idoux J. P.: J. Chem. Educ. 59, 553 (1982).  
 31. Epling G. A.: J. Chem. Educ. 59, 650 (1982).  
 32. Ayorinde F. O.: a) J. Chem. Educ. 60, 928 (1983), b) J. Chem. Educ. 62, 297 (1985).  
 33. Brun Y., Leblanc P.: J. Chem. Educ. 60, 403 (1983).  
 34. Ruekberg B.: J. Chem. Educ. 64, 1034 (1987).  
 35. Reddy K. R. N.: J. Chem. Educ. 66, 480 (1989).  
 36. Yongsheng H., Cailan W.: J. Chem. Educ. 69, 273 (1992).  
 37. Dietzel R. A.: J. Chem. Educ. 56, 451 (1979).  
 38. Wang J.-X., Yang C.: J. Chem. Educ. 69, 373 (1992).  
 39. Eliel E. L.: J. Chem. Educ. 62, 223 (1985).  
 40. Thoman C. J.: J. Chem. Educ. 53, 502 (1976).  
 41. Beauchamp P. S.: J. Chem. Soc. 61, 666 (1984).  
 42. Mattern D. L.: J. Chem. Educ. 62, 191 (1985).  
 43. Aalund M. P., Pincock J. A.: J. Chem. Educ. 63, 600 (1986).  
 44. Huheey J. E.: J. Chem. Soc. 63, 598 (1986).  
 45. Barta N. S., Stille J. R.: J. Chem. Educ. 71, 20 (1994).  
 46. Aitken R. A.: in *Asymmetric Synthesis* (Aitken R. A., Kilényi S. N., ed.), Blackie Academic & Professional, London 1992.
47. Nasipuri D.: J. Chem. Educ. 66, 483 (1989).  
 48. Thall E.: J. Chem. Educ. 71, 1034 (1994).  
 49. Haudrechy A.: J. Chem. Educ. 77, 864 (2000).  
 50. Drašar P., Valter B., Paleta O.: Chem. Listy 97, 1027 (2003).  
 51. Pacák J., Drašar P.: Chem. Listy 95, 650 (2001).

**F. Liška** (*Charles University in Prague, Faculty of Chemical Education, Department of Chemistry and Chemical Education*): **Mnemonic in Stereochemical Nomenclature Teaching**

The chemical mnemonic devices enabling students to assign the appropriate configurational descriptor to a stereogenic unit – double bond (*cis/trans*, *E/Z*), stereogenic centre (*R/S*), stereogenic axis ( $R_a/S_a$ , *P/M*) and prostereogenic centre (*pro-R/pro-S*) – are gathered and discussed. In addition to the inspection of stereoforulas, some other mnemonics are included, e.g. the „Rule of Multiplication“, the „Right-Hand Rule of Organic Chemistry“, the „Vertical-4-Verity Rule“, the „Very good Fischer Projection“ and so on. All these devices are applicable both to the perspective formulas and to the Fischer projection formulas.

**Česká společnost chemická  
a Ústav chemie a technologie sacharidů VŠCHT Praha**

pořádají

**mezinárodní konferenci „Polysacharidy IV“.**

Datum a místo konání: 13.–14. 11.2008, na Novotného lávce 5, Praha 1

Konference bude zaměřena na výrobu, přípravu a využití polysacharidů, výskyt, vlastnosti a strukturu biologicky aktivních polysacharidů a deriváty polysacharidů.

Uzávěrka přihlášek je 15. září 2008. Předpokládá se zájem účastníků a společností bez odborného příspěvku.

Úvodní přednášky:

Ing. Jiří Trnka, ředitel odboru environmentální politiky a obnovitelných zdrojů energie, Ministerstvo zemědělství ČR: Koncepce rozvoje biopaliv na bázi škrobnatých a celulózných surovin v ČR a Evropské unii.

Maciej Fiedorowicz Ph.D., Dr. Sc., Department of Chemistry, University of Agriculture, Cracow, Poland: The effect of illumination of polarized light on polysaccharides and polysaccharide degrading enzymes.

Vložené:

Člen ČSCH nebo SCHS 900 Kč, ostatní 1000 Kč. Po 15. září 2008 činí vložené 1200 Kč.

Vložené zahrnuje: CD s plnými texty přednášek a posterů (bude obsahovat ISBN), výtisk Chemických listů č. 9 s abstrakty přednášek a posterů, občerstvení a organizační náklady.

Je možné zajistit ubytování na kolejích na Jižním městě.

Bližší informace na adrese <http://www.csch.cz>

Kontaktní adresa: Česká společnost chemická, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1,  
tel.: 221 082 370, tel/fax: 222 220 184, e-mail: [chem.listy@csvts.cz](mailto:chem.listy@csvts.cz), [chem.spol@csvts.cz](mailto:chem.spol@csvts.cz)

Rektor Vysoké školy chemicko-technologické v Praze vyhlašuje, ve smyslu § 49 odst. 5 a § 98 odst. 1c) Zákona 111/1998 Sb., **2. kolo přijímacího řízení** pro akademický rok 2008/2009 do následujících oborů doktorských studijních programů uskutečňovaných na fakultách VŠCHT Praha:

#### **Fakulta chemické technologie**

*Studijní program:* *Chemie* (standardní doba studia 4 roky)

*Studijní obory:* Anorganická chemie  
Organická chemie  
Makromolekulární chemie

*Studijní program:* *Chemie a chemické technologie* (standardní doba studia 4 roky)

*Studijní obory:* Anorganická technologie  
Organická technologie

*Studijní program:* *Chemie a technologie materiálů* (standardní doba studia 4 roky)

*Studijní obor:* Technologie makromolekulárních látek  
Metalurgie  
Chemie a technologie anorganických materiálů  
Materiálové inženýrství

#### **Fakulta technologie ochrany prostředí**

*Studijní program:* *Chemie a technol. ochrany živ. prostředí* (stand. doba studia 4 roky)

*Studijní obor:* Chemie a technologie ochrany životního prostředí

*Studijní program:* *Chemie a technologie paliv a prostředí* (stand. doba studia 4 roky)

*Studijní obor:* Energetika v chemicko-technologických procesech  
Chemické a energetické zpracování paliv

#### **Fakulta potravinářské a biochemické technologie**

*Studijní program:* *Chemie* (standardní doba studia 4 roky)

*Studijní obor:* Organická chemie  
Biochemie

*Studijní program:* *Mikrobiologie* (standardní doba studia 4 roky)

*Studijní obor:* Mikrobiologie

*Studijní program:* *Biochemie a biotechnologie* (standardní doba studia 4 roky)

*Studijní obor:* Biotechnologie

*Studijní program:* *Chemie a technologie potravin* (standardní doba studia 4 roky)

*Studijní obor:* Chemie a analýza potravin  
Technologie potravin

#### **Fakulta chemicko-inženýrská**

*Studijní program:* *Chemie* (standardní doba studia 4 roky)

*Studijní obor:* Analytická chemie  
Fyzikální chemie

*Studijní program:* *Chemické a procesní inženýrství*

*Studijní obor:* Chemické inženýrství (standardní doba studia 4 roky)  
Technická kybernetika (standardní doba studia 4 roky)  
Řízení a ekonomika podniku (standardní doba studia 3 roky)

*Studijní program:* *Aplikovaná matematika* (standardní doba studia 3 roky)

*Studijní obor:* Aplikovaná matematika

Všechny doktorské studijní programy jsou uskutečňovány formou prezenční nebo kombinací prezenční a distanční formy.

Nabízená rámcová témata doktorských disertačních prací jsou uvedena na následující webové stránce: <http://www.vscht.cz/homepage/zajemci/doktorske>

Žádosti na předepsaném formuláři doložené životopisem, doklady o dosaženém vzdělání a dosavadní praxi, soupisem publikovaných prací a ostatních výsledků odborné činnosti, podávejte nejpozději do **31. července 2008** na děkanáty příslušných fakult, Technická 5, 166 28 Praha 6.



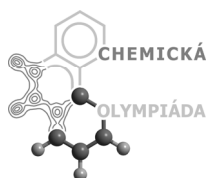
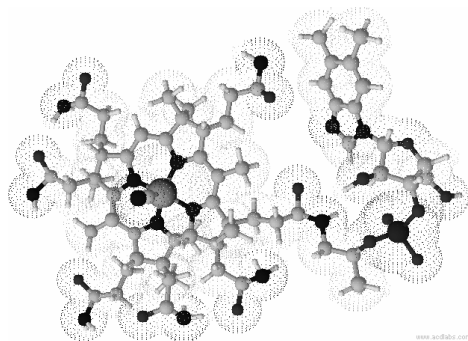


# BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 39

Číslo 3



Český komitét  
ČKCH  
pro chemii



ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ  
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING



## Obsah Chemické listy 2008, číslo 5 a 6

### ČÍSLO 5/2008

<b>ÚVODNÍK</b>	313
<b>REFERÁTY</b>	
<b>Tvorba fibrinu a jeho degradace</b>	314
R. Kotlín a Jan E. Dyr	
<b>Cyklus Na<sup>+</sup> iónov u bakterií a Methanoarchaea</b>	319
Z. Nováková a P. Šmigáň	
<b>Metody stanovení lepkových bílkovin v potravinách</b>	327
P. Hulín, P. Dostálek a I. Hocheľ	
<b>Humínové kyseliny. Interakcie humínových kyselin s kontaminantami</b>	338
M. Skokanová a K. Dercová	
<b>Fytoremediace a možnosti zvýšení jejich účinnosti</b>	346
P. Soudek, Š. Petrová, D. Benešová, J. Kotyza a T. Vaněk	
<b>LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY</b>	
<b>Vliv dlouhodobého užívání pervitinu na metabolismus vápníku a fosforu v kostech</b>	353
S. Jirsáková, R. Pikner a V. Vyskočil	
<b>Tribotechnická diagnostika v prevádzke použitých olejov I. Metódy hodnotenia častíc opotrebovania v olejoch</b>	358
J. Mihalčová a H. Al Hakim	
<b>ZPRÁVY</b>	363
<b>RECENZE</b>	364
<b>VIII KONFERENCE SIGMA-ALDRICH</b>	365

### ČÍSLO 6/2008

<b>ÚVODNÍK</b>	409
<b>REFERÁTY</b>	
<b>Signální dráhy oxidu dusnatého v rostlinách</b>	410
J. Piterková, M. Petřivalský a L. Luhová	
<b>Formaldehyd v životním prostředí – Stanovení formaldehydu metodou laserové a fotoakustické detekce</b>	417
M. Ferus, J. Cihelka a S. Civiš	
<b>Fluorescenční vlastnosti kvartérních benzo[c]fenanthridinových alkaloidů a jejich využití jako supravitálních DNA sond</b>	427
I. Slaninová, J. Slanina a E. Táborská	
<b>Kategorizace pórů v poréznych maticích</b>	434
B. Zdravkov, J. J. Čermák, J. Janků, V. Kučerová a M. Šefara	
<b>LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY</b>	
<b>Vliv složení rop na jejich chování při dlouhodobém uskladnění</b>	439
L. Darebník, P. Straka, D. Maxa a G. Šebor	
<b>Konduktometrické stanovení složení vodního skla</b>	444
V. Bednařík a M. Vondruška	
<b>Využití cinvalditových odpadů pro získávání sloučenin lithia a rubidia</b>	447
J. Jandová, H. Vu, T. Bělková a P. Dvořák	
<b>Výber spektrochemického prídavku pri štúdiu vyparovacího procesu v rámci optimalizácie novej tandemovej spektrochemickej techniky</b>	453
S. Ružičková a M. Matherny	
<b>RECENZE</b>	458

## CHEMIE V ZRCADLE ČESKÉHO JAZYKA

JIŘÍ JIRÁT

*Laboratoř informatiky a chemie, Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
Jiri.Jirat@vscht.cz*

**Klíčová slova:** Český národní korpus, zpracování textu, názvosloví, popularita přírodních věd, elektronické zdroje, fulltext

## Úvod – co se o chemii píše, čte a říká?

Vztah veřejnosti k chemickému průmyslu, oblíbenost chemie jako předmětu na školách, prestiž a úspěšnost chemie jako vědy (a chemiků jako vědců) – to jsou témata pravidelně diskutovaná na všech setkáních členů českých a slovenských chemických společností. Témata, která se palčivě dotýkají zaměstnanců v průmyslu, výzkumu i školství. Často je zaujímán postoj ukřivděné, odstrkované a opovrhované Popelky, na jejíž hlavu se snáší pouze výtky, ale bez níž by se nikdo neobešel. Odpovídá však tato představa „realitě“? Nebo i samotná komunita chemiků podlehla nejhlasitěji se projevujícím médiím a hýčká si pokřivený obraz opomíjené vědy? Existuje možnost, jak aspoň částečně objektivně a aspoň semikvantitativně posoudit tento postoj? Pro (aspoň částečně) nalezení odpovědi na tuto otázku se obrátíme na dorozumivací prostředek, který v sobě nese naši historii a odráží vývoj společnosti a jejího myšlení – český jazyk.

Základní myšlenka je prostá – co se vybaví rodilému českému mluvčímu, řekneme-li slovo „chemikálie“ (bude „škodlivá“, „bezpečná“, nebo „drahá“?), slovo „chemik“ (je „úspěšný“ nebo „šilný“?). Jak často průměrný Čech slyší, říká, nebo čte slovo „chemie“ nebo „chemický“? Abychom mohli dostatečně spolehlivě provést statistické vyhodnocení četnosti výskytu slov a slovních spojení, potřebujeme tzv. korpus jazyka, který ovšem musí splnit několik zásadních podmínek – musí být dostatečně velký a zároveň reprezentativní (jak v zastoupení zdrojů, tak v časovém pokrytí), navíc musí umožnit pokládat detailní dotazy nezávislé na pádu nebo času vybraného slova.

Pro hledání jednotlivých slov by sice bylo možné použít internetové vyhledávače, ale prakticky žádný nespĺňuje ani jednu z výše uvedených podmínek: ne všechny vyhledávače umí skloňovat nebo časovat česká slova a dokumenty na Internetu netvoří dostatečně reprezentativní korpus. Nejlepší – a prakticky jediné použitelné – jsou korpusy, které velmi pečlivě sestavil a zpracoval Ústav Českého národního korpusu na Filozofické fakultě Univer-

zity Karlovy v Praze (<http://ucnk.ff.cuni.cz/>) v rámci projektu „Český národní korpus“. Tyto korpusy se dělí na synchronní (současné české texty) a diachronní (staročeské texty). Synchronní obsahují skupinu psaných (SYN2000, SYN2005, Korpus soukromé korespondence, ...) a mluvených korpusů (např. Pražský mluvený korpus a Brněnský mluvený korpus). Na základě těchto korpusů (konkrétně upraveného SYN2000) byl publikován např. Frekvenční slovník češtiny<sup>1</sup>, korpusy jsou významnou součástí materiálové základny Ústavu pro jazyk český AV ČR (cit.<sup>2</sup>).

## Korpus SYN2005

Všechny údaje v tomto článku jsou získány z korpusu SYN2005 (cit.<sup>3</sup>), který by měl být synchronním reprezentativním korpusem současné psané češtiny. Obsahuje 10<sup>9</sup> textových slov (tokens). Složení korpusu podle hlavních oborů, založené na výzkumu ohledně recepce psaného jazyka, je: beletrie 40 %, odborná literatura 27 %, publicistika 33 %. Všechny publicistické texty jsou z let 2000 až 2004, každý rok má rovnoměrné zastoupení; zastoupení jednotlivých titulů odráží jejich náklad (z toho např. plyne vysoký podíl bulvárních periodik). Odborná literatura je z let 1990–2004, beletrie může být i starší. Celý korpus je lemmatizován a morfologicky označován, každému slovu je přiřazen příslušný základní tvar, veškeré jeho potenciální morfologické interpretace a nakonec jediná správná morfologická interpretace v daném kontextu. Jinými slovy – každé slovo je převedeno do základního tvaru a je určeno, jakého je druhu, jaký má pád, čas, vid, stupeň apod. (podle slovesného druhu). Odhadovaná úspěšnost tzv. desambiguace (výběr správné interpretace), která je prováděna automaticky, je 94 % (údaj pro starší korpus SYN2000)<sup>3</sup>. Dotazy do korpusu je možné provádět pomocí klientské aplikace nebo webového rozhraní. Podrobné morfologické zpracování textů umožňuje specifikovat detailní vlastnosti tokenů (slovní druh, rod, číslo, pád, osoba, čas, ...). Dotazovací jazyk pak díky regulárním výrazům, logickým a proximitním operátorům dává prostor pro hledání slovních spojení, výskytu slov v rámci jedné věty, v určitém pořadí nebo vzdálenosti. Výsledky uvedené v následujících řádcích je nutné interpretovat velmi opatrně, zejména při nízkých frekvencích výskytu je hodnota velmi silně ovlivněna výběrem zdrojů pro korpus, přesto se však pokusím o několik odvážných závěrů. Obr. 1 ilustruje vztah mezi četností výskytu a pořadím slov (po seřazení podle četnosti), data jsou z frekvenčních srovnávacích seznamů<sup>4</sup>.

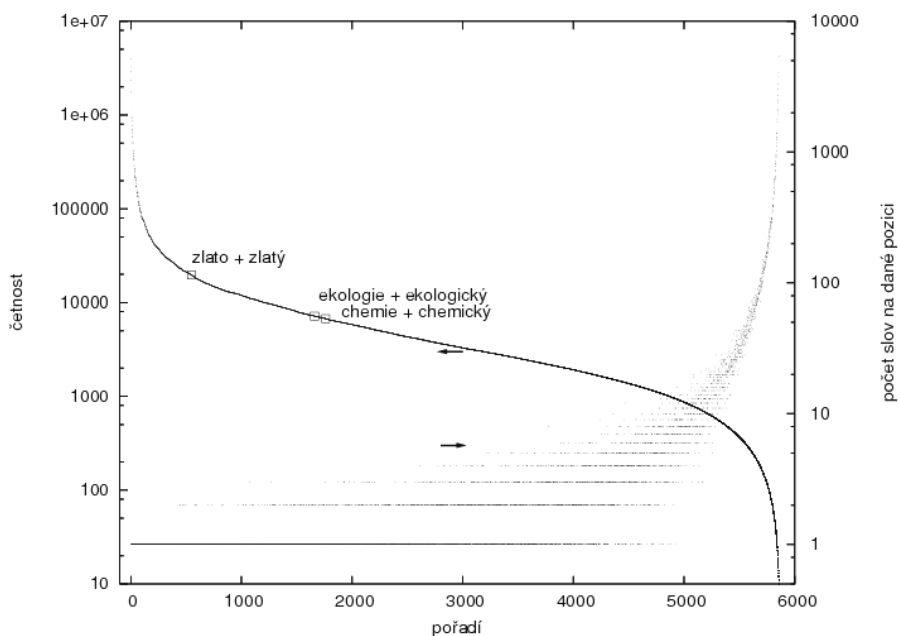
## Popularita přírodních věd

Která z přírodních věd je nejčastěji skloňovaná a v jakém kontextu? Odpověď na tuto otázku dává tab. I,

Tabulka I

Žebříček popularity přírodních věd v českém jazyce, řazeno podle celkové četnosti substantiva a adjektiva

Lemma	Četnost		Substantiva těsně následující adjektivum, četnost slovního spojení
	dílčí	celkem	
ekologie	1167	7178	aktivista 258, organizace 159, krize 144, problém 141, zátěž 139, hnutí 128, katastrofa 120, výchova 106, havárie 92, etika 89
ekologický	6011		
chemie	1317	6725	látka 518, průmysl 301, reakce 292, složení 193, zbraň 158, přípravek 96, prvek 80, továrna 76, prostředek 74, postřík 72
chemický	5408		
biologie	883	4086	zbraň 171, materiál 78, proces 57, odpad 53, hodiny 44, poločas 41, věda 41, systém 41, látka 41, otec 39
biologický	3203		
fyzika	1517	3344	vlastnost 131, zákon 117, princip 61, vyšetření 43, svět 42, jev 40, veličina 34, terapie 33, chemie 31, proces 28
fyzikální	1827		
matematika	1511	2762	model 96, vzorec 31, metoda 30, schopnost 27, výpočet 24
matematický	1251		
genetika	348	2459	informace 205, kód 119, vybava 104, materiál 76, inženýrství 63
genetický	2111		
zoologie	346	1742	zahradka 986, ústav 34, oddělení 30, společnost 26, sbírka 26
zoologický	1396		
geologie	271	1174	průzkum 81, vývoj 50, vrstva 43, minulost 35, poměr 34
geologický	903		
astronomie	377	1011	částka 39, pozorování 35, společnost 26, suma 22, observatoř 20
astronomický	634		
botanika	131	748	zahradka 394, druh 14, ulice 10, ústav 10, název 8
botanický	617		
biochemie	155	646	vyšetření 58, reakce 36, laboratoř 24, pochod 21, marker 19
biochemický	491		



Obr. 1. Vztah mezi četností výskytu daného lemmatu v korpusu (levá y-ová osa) a pořadím lemmatu v seznamu seřazeném podle četnosti (osa x). Pravá y-ová osa ukazuje počet slov na dané pozici (tj. se stejnou frekvencí výskytu). Všimněte si velmi silné nelinearity závislosti. Vyznačeny jsou přibližné pozice, které by zaujaly dvojice lemmat: „zlato“ + „zlatý“ (nejfrekventovanější prvek, viz tab. II) a lemmat „ekologie“ + „ekologický“ a „chemie“ + „chemický“ (dvě nejfrekventovanější přírodní vědy, viz tab. I), pokud bychom je uvažovali jako jedno lemma.

## Tabulka II

Žebříček popularity prvků v českém jazyce, 1. až 10. místo

Celkový výskyt	Hledaná lemmata	Dílčí výskyty	Substantiva těsně následující adjektivum
19684	zlato / zlatý	6278 / 13406	medaile 687, věk 281, důl 229, míč 191, mince 179, čas 174, řetízek 151, vlas 148, hřeb 138, šperk 129
7569	železo / železný	2439 / 5130	opona 320, Ruda 220, ruda 199, tyč 159, brod 150, kov 133, hora 71, kříž 70, konstrukce 66, vrata 63
6912	stříbro / stříbrný	2158 / 4754	medaile 254, mince 108, plátno 83, podnos 55, šperk 46, pouzdro 44, vlas 40, přístroj 37, řetízek 36, mísa 35
3103	kyslík / kyslíkový	2746 / 357	radikál 63, maska 47, přístroj 41, bomba 32, nebulizace 18, stan 15, láhev 10, dluh 9, atom 9, nádrž 8
2064	měď / měděný	1002 / 1062	drát 70, ruda 44, kabel 36, plech 36, mince 24, trubka 22, důl 21, brána 16, náramek 13, deska 13
1796	hliník / hliníkový	760 / 1036	plech 89, slitina 73, fólie 54, profil 37, rám 23, lišta 15, trubka 13, konstrukce 13, odlitek 13, součást 12
1592	diamant / diamantový	1122 / 470	prsten 30, kotouč 26, důl 24, náhrdelník 22, náušnice 15, hrot 13, nástroj 12, svatba 11, cesta 11, členka 10
1555	vodík / vodíkový	1160 / 395	vazba 51, iont 49, bomba 48, motor 25, puma 22, můstek 19, atom 13, pohon 12, hospodářství 11, čára 9
1418	olovo / olověný	998 / 420	akumulátor 20, mrak 15, závaží 15, kulička 10, koule 9, brok 8, kulka 8, kontejner 8, odpad 8, baterie 8
1193	uhlík / uhlíkový	927 / 266	vlákno 54, atom 17, elektroda 11, daň 10, ocel 9, materiál 6, řetězec 6, lamela 6, oblouk 5, kompozit 5

kde jsou seřazeny vybrané přírodní vědy podle celkové četnosti výskytu substantiva i adjektiva. Přísluvce (adverbia) byla při všech níže uváděných vyhledáváních ignorována, jelikož jejich podíl se ukázal být většinou zanedbatelný. Chemie si v tomto srovnání nestojí vůbec špatně. V daném výběru byla předstihnuta pouze ekologií, a to relativně těsně. Můžeme též odhadnout, jaké by asi bylo pořadí ve frekvenčním seznamu<sup>4</sup>, viz obr. 1. Pokud bychom spojili lemmata „chemie“ a „chemický“ jako jeden termín, byli bychom na slušném 1761. místě, kde se nachází slovo „letišť“. V pravém sloupci tabulky jsou uvedena podstatná jména, která těsně následují dané přídavné jméno, nalezená pomocí dotazu (v tomto případě pro slovo „chemický“): [lemma="chemický"] [tag="N.\*"], a četnost výskytu tohoto spojení. Vybereme-li nejčastější sousloví pro každé adjektivum, pak získáme následující seznam: *ekologický aktivista, chemická látka, biologická zbraň, fyzikální vlastnost, matematický model, genetická informace, zoologická zahrada, geologický průzkum, astronomická částka, botanická zahrada, biochemické vyšetření*. Podrobným průzkumem údajů v tab. I zjistíme, že se slovy „ekologický“ a „biologický“ se pojí množství slov spíše s negativním podtextem (havárie, odpad, zbraň, katastrofa, ...). Přídavné jméno „astronomický“ se výrazně posunulo z oblasti hvězdného výzkumu do oblasti finanční (částka, suma). Podstatná jména charakterizovaná adjektivem „chemický“ jsou víceméně neutrální, avšak bylo by potřeba analyzovat celé

vyznění kontextu, a to není možné provádět automaticky – šlo by v podstatě o simulování subjektivních pocitů jednotlivce. Lze se ale dotázat, jaká může být „látka“, tedy jaká jsou adjektiva spojená s tímto podstatným jménem. Dotazem [tag="A.\*"] [lemma="látka"] získáme následující pořadí (číslo udává frekvenci výskytu, adjektivum je uvedeno v mužském rodě): chemický 518, organický 338, minerální 300, bezpečný 274, účinný 228, toxický 214, pevný 202, škodlivý 187, psychotropní 178, očkovací 172, návykový 140, omamný 139, jiný 135, další 120, jedovatý 118, radioaktivní 112, znečišťující 112, ropný 105. Zda tato skupina slov vyvolává pozitivní nebo negativní reakci, nechám na posouzení čtenáři.

### Pořadí prvků v českém jazyce

Které prvky jsou nejpobulárnější a nejznámější – měřeno četností výskytu v naší rodné řeči? Tuto otázku jsem se snažil zodpovědět pomocí dotazu na výskyt lemmatu názvu prvku (podstatného jména – substantiva, např. „železo“) a přídavného jména (adjektiva) odvozeného od čistého prvku (tedy pro železo budeme hledat pouze „železný“, nikoli „železnatý“ nebo „železitý“). Pro tyto účely byly v dotazovacím jazyce korpusu použity konstrukce typu: [lemma = "železo"] (nalezení podstatného jména), [lemma = "železný"] (nalezení přídavného jména) a [lemma="železný"]

Tabulka III

Žebříček popularity prvků v českém jazyce, 10. až 42. místo

Celkový výskyt	Hledaná lemmata	Dílčí výskyty	Celkový výskyt	Hledaná lemmata	Dílčí výskyty
*1193	bor / borový bór / bórový	447 / 689 38 / 19	321	sodík / sodíkový	254 / 67
994	síra / sírový	717 / 277	294	titan / titanový	211 / 83
915	dusík / dusíkový	863 / 52	290	draslík / draslíkový	278 / 12
787	uran / uranový	523 / 264	279	neon / neonový neón / neónový	0 / 139 69 / 71
752	rtuť / rtuťový	665 / 87	234	jód / jódový	204 / 30
634	vápník / vápníkový	600 / 34	232	helium / heliový	216 16
630	chlór / chlórový	535 / 95	211	radon / radonový	149 / 62
516	ozón / ozónový	298 / 218	197	radium / radiový	0 / 197
505	cín / cínový	229 / 276	189	tuha / grafit	103 / 86
502	zinek / zinkový	353 / 149	153	kobalt / kobaltový	113 / 40
448	křemík / křemíkový	291 / 157	150	germanium / germaniový	139 / 11
389	platina / platinový	147 / 242	141	molybden / molybdenový	141 / 0
**378	rubidium / rubidiový	378 / 0	138	mangan / manganový	122 / 16
369	hořčík / hořčíkový	342 / 27	113	selen selenový	113 0
348	chrom chróm chromový	0 258 90	108	wolfram wolframový	84 24
342	nikl / niklový	276 / 66	103	kadmium kadmiový	103 0
333	fosfor / fosforový	297 / 36			

[tag="N.\*"] (nalezení všech podstatných jmen, která ihned následují přídavné jméno „železný“, tedy „železná tyč“, „železný šrot“ atd.). Výsledky jsou shrnuty v tab. II. K názvům prvků jsem připojil ještě dvě formy uhlíku – „diamant“ a „tuha / grafit“ a „ozón“ (takto jsou lemmatizována slova „ozon“ a „ozón“, v korpusech je dáována přednost dlouhé formě, ačkoli kratší je z hlediska názvosloví správná) jako formu kyslíku. U prvních deseti nejčtenějších slov jsou uvedena substantiva, která těsně následují dané adjektivum.

Podíváme-li se podrobně na tab. II, snadno odhadneme, že za 1., resp. 3. pozicí „zlata“, resp. „stříbra“ se s největší pravděpodobností skrývají stupně vítězů, skloňované dennodenně ve sportovních přílohách. Zastávce postoje „chemie jest pouze jedna, a to organická“ může při pohledu na tabulku utěšit pouze fakt, že „uhlík“ se vyskytuje v 1. desítku dvakrát, byť jednou ve formě „diamantu“. Relativně slušná pozice „uhlíku“ je totiž nadhodnocena zahrnutím významu „malý uhel“, odfiltrování tohoto významu není v možnostech textových databází. Podobný problém se vyskytl i v následujících případech:

- bor/borový – odlišení významů „prvek“ a „les“ není dokonalé, prvek byl částečně lemmatizován jak na

„bor“, tak na „bór“.

- rubidium – zde tzv. desambiguace proběhla vysloveně neúspěšně, snaha o co nejdůkladnější zpracování textu totiž zahrnuje i lemmatizaci značky prvku Rb na „rubidium“. Naneštěstí však takto byla lemmatizována i zkratka RB (Rada bezpečnosti OSN) a symbol  $R_b$  (symbol pro odpor), jejichž podíl byl v textu výrazně vyšší.
- radium – tady byla situace asi vůbec nejhorší – oba významy – „radium“ jako prvek a „rádio“ jako zařízení byly zahrnuty pod lemma „rádium“.

Korpusy českého jazyka jsou ovšem určeny k jiným účelům a nejsou soustředěny na chemii, avšak je vidět i na tomto malém a relativně snadném vzorku, že i přes velmi pečlivé naprogramování a odbornou přípravu je *automatické* zpracování složitých odborných textů (které by bylo rozumně spolehlivé) stále nad možností textových databází.

### Materiály současnosti?

Která slitina je číslo jedna v českém jazyce? Který materiál by měl být uváděn jako příklad nejběžnější slitiny

– aspoň z hlediska jazyka českého? Hledáno bylo vždy lemma pro substantivum (např. „ocel“) i odpovídající adjektivum („ocelový“), číslo udává součet těchto dvou četností). Výsledky jsou možná trochu překvapivé: ocel (6151), bronz (2718), mosaz (872), litina (607), amalgám (46), dural (32), alpaka (27). V posledním případě bylo ručně odečíst výskyt slova ve smyslu „lama alpaka“, asi 20 zásahů. Pokud přidáme varianty „*jaká* slitina“ a „*slitina čeho*“, vylepší se pozice hliníkových slitin: hliníková slitina (73), lehká slitina (60), slitina hliníku (39), ale stále jako by doba bronzová skončila teprve nedávno. Vysvětlení je však stejné jako v případě zlata a stříbra – sportovní rubriky.

Bez polymerních materiálů si pravděpodobně vůbec nelze představit současnou civilizaci. Otázka je, jak se rychlý vývoj odrazil v psané řeči, jaká je setrvačnost starých termínů a jak rychle se nové dostávají do slovní zásoby. Pokusme se najít pořadí termínů z oblasti makromolekulární chemie, se zaměřením na materiály, umělé i přírodní. V tomto případě sloužil jako základ pro vyhledávaná slova elektronický slovník „Základní pojmy z chemie a technologie polymerů“<sup>45</sup> vytvořený a vydaný na VŠCHT Praha. Výsledky (1.–10. místo, vyhledáno substantivum i adjektivum, číslo udává součet těchto dvou četností): plast (3583), guma (2293), plastik (1469), asfalt (1427), igelit (749, pozn.: igelitka 124), polymer (428), PVC (393), želatina (325), pryž (296), polyuretan (258). Podobnou četnost jako polyuretan, zhruba v rozsahu 200 až 250, mají pojmy, které jej následují: polystyren, teflon, kolagen, kaučuk, polyester, celulóza, nylon a zkratky PE a PET, u kterých je však určité procento falešných zásahů. Za povšimnutí stojí silná pozice igelitu a nesprávného označení pryže – guma. Při použití internetových vyhledávačů je pozice výrazně jiná, např. dotaz do vyhledávače Google vrátí na dotaz `polyethylen OR polyetylén site:.cz` cca 80 000 česky psaných stránek, zatímco pro `igelit site:.cz` pouze cca 40 000.

### Triviální názvy

A nyní odpověď na věčný spor – má student umět triviální názvy sloučenin? Pokud ano, které? Následující výsledky jasně naznačují, že triviální názvosloví je (bohužel) do jisté míry neoddělitelnou součástí učiva, je to součást historie chemie i standardní slovní zásoby a určitý rozsah triviálního názvosloví je nutný pro hladké porozumění i relativně nových textů. Zde jsou nejkřiklavější příklady (v závorce je uvedena četnost výskytu, vyhledávání podle lemmatu, systematický název je označen tučně):

- **kyanid** (220) vs. cyankali (3) + cyankáli (104)
- **sulfan** (13) vs. sirovodík (56) + sirovodíkový (11)
- **methanal** (0) vs. formaldehyd (113); pozn.: formalín (24)
- **propanal** (0) vs. acetaldehyd (32)
- **propan-2-on** (0) vs. aceton (86)
- **methylbenzen** (0) vs. toluen (146)
- **amoniak** (210) + **amoniakální** (6) + **amoniakový**

(5) vs. čpavek (196) + čpavkový (31)

- Speciálně v případě slova „kysličník“ (celkem 298 výskytů) je situace ještě složitější, asi 20 až 30 případů výskytu bylo ve významu „peroxid“, což bylo nutné zjistit prozkoumáním *Keywords In Context*. Porovnání pak vychází následovně:
- **oxid** (1772) + **oxidový** (32) + **oxidický** (9) vs. *kysličník* (ve významu oxid) cca 270
- **peroxid** (169) + **peroxidový** (11) vs. *kysličník* (ve významu peroxid) cca 30

Chceme-li porovnat jemnější rozdíly v psaní názvů sloučenin, je nutné vyhledávat pomocí slov (atribut word), nikoli lemmat, jelikož při lemmatizaci dochází ke slučování různých variant do jednoho termínu. K nalezení všech slov začínajících na „*etanol*“ tak použijeme dotaz `[lc = "etanol.*"]` (atribut lc znamená „lower-case“, tj. slovo po převedení všech písmen na malá písmena). Výsledky jsou následující, jako první je uvedeno lemma, pod kterým jsou shrnuty všechny varianty:

- lemma „*etanol*“ (celkem 243): slova: *etanol* (126), *ethanol* (117), *ethylalkohol* (10), *etylalkohol* (16). Za pozornost stojí četnost lemmatu „*alkohol*“ – 6924 výskytů, na 1715. místě v celkovém pořadí.
- lemma „*glukóza*“ (celkem 580): slova: *glukóza* (364), *glukosa* (207), *glukoza* (9)

U methanolu byla lemmatizace provedena jiným způsobem, všechny varianty jsou považovány za odlišná lemmata: *metanol* (63), *methanol* (31), *methylalkohol* (0), *metylalkohol* (16); srovnáním situace s lemmatem „*etanol*“ by se zdálo, že se jedná o čtyři různé chemické látky. Uvedené příklady synonym opět ukazují, že i perfektně zpracovaná textová databáze nemůže splnit potřeby chemiků, kteří mají v některých směrech výrazně vyšší požadavky na zpracování dat z hlediska nomenklatury.

### Jaký?

Na důležitost chemických sloučenin lze nahlížet z mnoha úhlů pohledu, ale které přídavné jméno se nejpravděpodobněji vybaví průměrnému Čechovi v souvislosti se zadaným podstatným jménem?

Pro ilustraci uvádím deset příkladů pro substantiva vybraná z prvních čtyřstovky nejfrekventovanějších lemmat, k substantivu je uvedeno adjektivum, které je s ním nejčastěji spojeno: *mladý člověk*, *malé dítě*, *celý svět*, *stavební práce*, *hlavní město*, *volný čas*, *informační systém*, *velký problém*, *lidská práva*, *telefonní číslo*, *tajná služba*, *otevřené dveře*, *světová válka*, *dobry výsledek*, *přidaná hodnota*. Vybírány byly příklady, kdy kombinace byla o hodně frekventovanější (např. o 100 %) oproti druhé v pořadí.

Jaká je situace v oblasti chemie? Zde jsou čtyři výrazné příklady, získané dotazy typu `[lemma="kyselina"] [tag="A.*"]` (*kyselina jaká*) a `[tag="A.*"] [lemma="kyselina"]` (*jaká kyselina*):

- *Jaká kyselina*: *mastná* 331, *nukleová* 183, *žlučová* 72,

- silná 71, koncentrovaná 69, slabá 56, organická 51, ovocná 30, zředěná 21, deoxyribonukleová 21, žalu-deční 21.
- Kyselina *jaká*: sírová 220, močová 196, octová 93, chlorovodíková 90, citronová 90, mléčná 71, dusičná 70, listová 69, askorbová 58, solná 42.
  - Oxid *jaký* (adjektivum), event. oxid *čeho* (2. pád substantiva): uhličitý 821, dusík 155, siřičitý 122, uhelnatý 104, síra 44, dusnatý 41, křemičitý 33, dusný 26, sírový 25, hlinitý 23. Jak je vidět, skleníkový plyn nyní výrazně dominuje nad „klasickými“ škodlivinami v ovzduší, jako byly oxidy dusíku, síry a oxid uhelnatý.
  - *Jaký* plyn: zemní 1 133, skleníkový 312, výfukový 211, slzný 160, plný 108, jedovatý 87, skládkový 85, kouřový 66, horký 54, krevní 48.

## Závěr

Vývoj mateřského jazyka má jinou rychlost, setrvačnost a pravidla než rozvoj přírodních věd a odborné terminologie. Prosazování systematického názvosloví je syslofická práce, setrvačnost starých a triviálních názvů je ohromná, ať už ve starších knihách, které jsou součástí našeho kulturního dědictví, tak v textech vznikajících v současnosti. Celkem pochopitelné – vždyť např. kdo z dnešních padesátiletých novinářů se naučil nové názvosloví místo toho, které se učil naposled před třiceti lety. Určitá množina triviálních názvů patrně bude vždy součástí učiva chemie, některá slova se navíc mohou stát součástí slovní zásoby a jejich význam se v „neodborné“ češtině přese a rozšíří z původního přesného technického nebo obchodního označení.

Full-textové prohledávání v podání sebelepších internetových vyhledávačů je zatím příliš nedostatečné a nespolehlivé pro odborné texty. Zda a za jak dlouho se situacelepší, je otázka – software si bude muset umět poradit s homonymy a stejnými zkratkami a také naopak – mít dostatečně vybavený thesaurus, speciálně v oblasti chemického názvosloví zatím pravděpodobně neřešitelný úkol. V případě českého jazyka je situace ještě ztížena skloňováním a časováním. Placené databáze, pečlivě vytvářené pod dohledem odborníka, budou ještě dlouho hrát nezastupitelnou roli.

Odvážil bych se nyní tvrdit, že sémantické značkování již zdrojového textu (např. pomocí značkovacího jazyka XML, cit. <sup>6</sup>), tedy důraz nejen na vizuální prezentaci, nýbrž i na sémantiku obsahu, je krokem do budoucna, byť velmi pracným. návratnost investované námahy a času však může být mnohonásobná, jak dokazují výsledky spolupráce Laboratoře informatiky a chemie VŠCHT Praha a Vy-

davatelství VŠCHT Praha, kde se tímto způsobem podařilo připravit již několik elektronických publikací, zahrnujících např. IUPAC Gold Book<sup>7</sup>, nebo elektronické slovníky vydané Vydavatelstvím VŠCHT Praha<sup>8</sup>.

## LITERATURA

1. Čermák F.: *Frekvenční slovník češtiny*. s. 608. Nakladatelství Lidové noviny, 2004.
2. *Ústav pro jazyk český AV ČR, v.v.i.* Staženo z <http://www.ujc.cas.cz/>, 18.10.2007.
3. *Český národní korpus - SYN2005*. Ústav Českého národního korpusu FF UK, Praha 2005. Staženo z <http://ucnk.ff.cuni.cz>.
4. *Český národní korpus: Srovnávací frekvenční seznamy z korpusů SYN2000 a SYN2005*. Ústav Českého národního korpusu FF UK, Praha 2006. Staženo z: <http://ucnk.ff.cuni.cz/srovnani.html>.
5. Ducháček V.: *Základní pojmy z chemie a technologie polymerů* [online]. Praha : VŠCHT Praha, 2005. Staženo z [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-003/index.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-003/index.html). 15.10.2007.
6. *Extensible Markup language (XML)* [online]. c2006 . Staženo z: <http://www.w3.org/TR/REC-xml/>, 11.3.2007.
7. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* [online]. pub. online 29.9.2006. Staženo z: <http://goldbook.iupac.org/>, 27.2.2008.
8. *Vydavatelství VŠCHT Praha* [online]. Staženo z: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/>, 27.2.2008.

**J. Jiráť** (*Laboratory of Informatics and Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Chemistry in the Mirror of Czech Language**

The popularity of natural sciences, in particular chemistry, was assessed by detailed text analysis using the Czech National Corpus. The results showed that chemistry is the second-most popular science, followed by ecology. The popularity of chemical elements, alloys, polymers, oxides, and acids was studied and the most common adjectives and nouns associated with these items were found. The effects of current trends, language history and inertia on how chemistry is perceived by average population are discussed. It was shown that trivial (traditional) nomenclature cannot be removed from chemistry education, as some trivial names persist in common language. It was concluded that full-text databases are still unsatisfactory with respect to the needs of chemical searchers and specialised chemical databases remain irreplaceable.



## POZNÁME TOXICITU CHEMICKÝCH SLOUČENIN BEZ ZVÍŘAT?

MILONĚ TICHÝ

Státní zdravotní ústav, Šrobárova 48, 10042 Praha 10  
mtichy@szu.cz

Klíčová slova: QSAR, predikční toxikologie, metody *in silico*, chemická bezpečnost

### Úvod

Analýza QSAR<sup>1,2</sup> byla nejprve uchopena farmakologií a farmaceuty ve snaze ji využít pro nalezení co neúčinnějšího léčiva. V 80. letech minulého století začala v použití dominovat toxikologie se snahou využít predikční vlastnosti modelů QSAR pro odhad toxických účinností (nebezpečnosti – hazardu) dosud netestovaných látek a k odhadu rizika při expozici chemickým látkám<sup>3</sup>. Tak se dostáváme k možnosti vyhovět programům chemické bezpečnosti „bez myšek“ a k „analytické chemii bez zkumavek“ – k predikční toxikologii. Předmětem tohoto příspěvku je výklad podstaty analýzy QSAR, její omezení a využití v predikční toxikologii.

Termíny „experimentální toxikologie“ a „metody *in silico*“, odhady výpočtem, v jedné souvislosti mohou připadat jako absurdní spojení. Experimentální toxikologie využívá pokusná zvířata, tkáňové kultury, buňky orgánů a součásti živé přírody, metody *in silico* počítače. Navzdory tomu mají tyto termíny nesmírně blízko. Metody *in silico*, v první řadě analýza QSAR, patří mezi alternativní metody<sup>4</sup>, které stejně jako metody experimentální toxikologie identifikují nebezpečnost (hazard) látek, tedy jejich toxické a nežádoucí účinky.

Termín „alternativní“ je v oblasti toxikologického testování užíván pro označení testů, které nahrazují klasické testy na pokusných zvířatech a poskytují minimálně stejně cennou informaci jako klasické, jsou rychlejší a pokud možno ekonomicky výhodnější. S tím spojený termín „integrován“ znamená sdružení více metod, většinou zcela odlišných (výpočtové, fyzikálně-chemické, biologické), např. nitěnky (oligochaeta *Tubifex tubifex*)<sup>5</sup> současně s představou analýzy QSAR použil poprvé Rudolf Zahradník na přelomu 50. a 60. let minulého století<sup>6,7</sup>.

### Něco z historie

Přesto, že ještě v 60. letech minulého století nebyla koncepce QSAR příliš přijímána, badatelé ze skotské edinburghské skupiny, významný chemik Crum-Brown a jeden ze zakladatelů moderní farmakologie Fraser již v roce 1869 napsali: „...Nemůže být žádná rozumná námitka proti

tomu, že existuje vztah mezi fyziologickým účinkem látky a jejím chemickým složením a konstitucí...“. Svůj článek příhodně nazvali „On the Connection between Chemical Constitution and Physiological Action“<sup>8</sup>. Toto téma bylo náplní jedné ze dvou slavných přednášek<sup>9</sup>, které Sir Frazer přednesl (ve svých 31 letech) na Royal College of Physicians of Edinburgh v roce 1872 (cit.<sup>10</sup>). V roce 1893 uzavřel Richet své studie toxických účinností různých alkoholů, etherů, aldehydů a ketonů tím, že velikost jejich účinků je úměrná jejich rozpustnosti ve vodě.<sup>11</sup> Nezávisle na sobě Mayer<sup>12</sup> a Overton<sup>13</sup> popsali, že narkotická účinnost látek koreluje s jejich rozdělovacím koeficientem mezi olej a vodu. Kritický přelom v kvantitativních studiích, které byly dosud zcela empirické, nastal prací Fergusona<sup>14</sup>, který použil představ termodynamiky. Konstatoval, že stejně velký účinek mají látky při stejně velkém chemickém potenciálu v místě účinku. Radou studií<sup>15</sup> tak dospěla analýza QSAR ke své moderní historii, která byla odstartována pracemi Zahradníka a Chvapila<sup>16</sup> a Hansche<sup>17</sup>.

### Kvantitativní vztahy struktura - účinnost

QSAR je zkratka pro kvantitativní vztahy mezi chemickou strukturou a biologickou účinností (z angl. Quantitative Structure – Activity Relationships) chemických látek průmyslově vyráběných, nikoliv přirozeně se vyskytujících. Zkratka QSAR se stala nejrozšířenější, dnes jediné užívaná a to již od první evropské konference QSAR v Praze v roce 1973, kdy se objevila v titulu sborníku konference<sup>18</sup>.

Analýza QSAR je analýza souboru experimentálních údajů o velikosti biologických a fyzikálně-chemických vlastností chemických látek metodami matematické statistiky. Soubor údajů se může týkat série látek strukturálně podobných – homologická série, nebo strukturálně různorodých – heterogenní série. Čím větší série, tím výhodnější pro odvození QSAR modelu/rovnice. Rozsah hodnot biologických i fyzikálně-chemických vlastností použitých k tvorbě modelu vymezují oblast jeho použitelnosti.

Model/rovnice QSAR vyjadřuje vztah mezi velikostí změny v biologické účinnosti a velikostí změny struktury molekuly, třeba změny substituentů (homologická série derivátů benzenu: benzen, toluen, anilin, chlorbenzen, a další), kvantitativně. Za předpokladu, že změna je vztažena ke stejné počáteční struktuře (substituent vodík), můžeme rovnici zapsat jednoduše jako (1):

$$BA_i = f(X_i) \quad (1)$$

kde  $BA_i$  je biologická účinnost látky  $i$ ,  $f$  matematická funkce (přímky, paraboly a jiné) a  $X_i$  vlastnost příslušející struktuře látky. Termín účinnost v analýze QSAR znamená vždy velikost účinku.

Výsledkem analýzy může být matematická formule, případně soustava formulí a pravidel. Využije se při tom

znalost fyzikálně-chemických vlastností látek, které jsou získávány mnohem jednodušeji než údaje biologické nebo je lze vypočítat. Model – rovnice – je vytvořen z experimentálních dat, a tak simuluje test a testovací objekt, např. LD50 na myši po inhalační expozici. Počítač, který obsahuje modely a metody analýzy QSAR, simuluje experimentální testovací objekt („myš v počítači“).

Modely QSAR jsou matematické rovnice, kde levá strana je obsazena velikostí vlastnosti biologické v log tvaru, log LD50 (myš, iv, 24 h), pravá strana velikostí vlastností fyzikálně-chemických, topologických nebo kvantově chemických indexů (obecně zvané molekulové deskriptory). Termín „struktura“ musí být chápán jako „konstituce“, tedy uspořádání atomů, vazeb mezi nimi a jejich kvality, které jsou zodpovědné za všechny vlastnosti dotyčné látky. Největší nesnáz modelů QSAR je skryta v použitých experimentálních údajích, jejich správnosti a dostupnosti.

To, že kvantitativní vztah mezi chemickou konstitucí látek a jejich biologickou účinností existuje, ať je to jakkoliv překvapující, lze vysvětlit znalostmi a představami molekulové biologie a fyzikální chemie. Za prvé, vlastnosti fyzikálně-chemické (relativní molekulová hmotnost, bod tání, tenze par, spektra a další) i biologické (LD50 pro myš po intravenosním podání za 24 hodin, EC50 pro inhibici pohybu červů po třiminutové expozici, inhibiční koncentrace růstu prvoků IGC50 po dvoudenní expozici, a další) jsou společně dány uspořádáním elektronů v molekule, molekulovými orbitály té které sloučeniny. Za druhé, biologická účinnost, velikost biologického účinku, je určena kritickým procesem, který je nejpomalejší a který určuje velikost účinku – koncentraci účinné látky v místě účinku. Ten je spjat se změnou Gibbsovy energie. Lze ji složit z příspěvků, jsou aditivní, kterými se na změně biologické účinnosti podílejí změny ve struktuře molekuly látky. Jsou trojího druhu (se čtvrtou skupinou konstant, které nelze zařadit ani do jedné ze tří uvedených):

- hydrofobní („lipofilní“),
- elektronové (polární),
- sterického charakteru,
- případně ostatní, výše nezařaditelné, např. kombinované z více výše zmíněných příspěvků (molární refrakce, parachor a jiné), topologické indexy a další.

Jednotlivým příspěvkům jsou přiřazovány fyzikálně-chemické vlastnosti. Ty mohou být odvozeny z procesů, které s testovanými biologickými (toxickými) žádný přímý vztah mít nemusí – ale mohou. Nejužívanější fyzikálně-chemickou vlastností se stal rozdělovací koeficient látek mezi *n*-oktanol a vodu – z toho lze usoudit, že onen kritický proces pro velikost toxického účinku je ukryt v toxikokinetických pochodech<sup>19</sup> v organismu, jako jsou absorpce, distribuce a transport látky na místo účinku, metabolismus a její vylučování, mající za výsledek účinnou koncentraci látky na místě účinku.

Nejobecnější tvar QSAR rovnice představuje Hanschova rovnice (2):

$$\log BA_i = k_1 \cdot \log P_i + k_2 \cdot (\log P_i)^2 + k_3 R_i + k_4 S_i + k_5 \quad (2)$$

kde  $BA_i$  je biologická účinnost látky *i*,  $\log P_i$  rozdělovací koeficient látky *i* mezi *n*-oktanol a vodu,  $R_i$  konstanta simulující reaktivitu látky *i* a  $S_i$  konstanta simulující sterické uspořádání molekuly látky *i*. Hanschova rovnice, obsahující substituentové konstanty (rovnice 3), vypadá následovně:

$$\log BA_i = k_1 \cdot \pi_i + k_2 \cdot \pi_i^2 + k_3 \sigma_i + k_4 E_s + k_5 \quad (3)$$

kde  $\pi_i$  je Hanschova substituentová konstanta hydrofobnosti substituentu *i*,  $\sigma_i$  jeho Hammettova substituentová konstanta,  $E_s$  Taftova sterická konstanta a koeficienty *k* jsou čísla vycházející z regresní analýzy.

Nejčastěji model vystačí s hydrofobními konstantami (rovnice 4 a 5):

$$\log BA_i = k_1 \cdot \log P_i + k_2, \text{ případně} \quad (4)$$

$$\log BA_i = k_1 \cdot \log P_i + k_2 \cdot (\log P_i)^2 + k_3 \quad (5)$$

Tvar Hammettovy rovnice použil k vytvoření modelu Rudolf Zahradník ( $\alpha\beta$ -rovnice) (6):

$$\log (\tau_i/\tau_{et}) = \alpha\beta \quad (6)$$

kde  $\tau_i$  je velikost biologického účinku látky *i*,  $\tau_{et}$  velikost biologického účinku ethylderivátu jako referenční látky,  $\alpha$  konstanta zahrnující podmínky biologického testu a  $\beta$  konstanta popisující vliv alkylu.

Uvedené modely jsou v predikční toxikologii nejpoužívanější. Ve farmakologii zakořenila spíše fragmentální analýza, jež výpočtem konstant *de novo* (Free-Wilsonova analýza) slouží při hledání struktury molekul nových účinných léčiv. Fragmentální analýza spočívá v představě, že každý fragment molekuly přispívá určitou, vždy stejnou velikostí biologického účinku do biologické účinnosti celé molekuly (rovnice 7):

$$BA_i = \sum_n a_n + \mu \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (7)$$

kde  $a_n$  jsou příspěvky fragmentů molekuly a  $\mu$  je biologická účinnost té části molekuly, která se nemění. O předpokladu aktivity těchto příspěvků se vedou diskuse.

Metody nebo techniky analýzy QSAR jsou obvyklé i méně obvyklé metody matematické analýzy: regresní analýza s jedním nebo více parametry, lineární i nelineární, faktorová analýza, analýza hlavní komponenty, shluková analýza, rozpoznávání obrazců (pattern recognition), diskriminantová analýza, umělá neuronová síť, kybernetické techniky, jako je metoda učícího se stroje, genetický algoritmus a jiné.

Statistické hodnocení modelů QSAR je nedílnou součástí modelů. Korelační rovnici musí vždy doprovázet údaj o počtu párů (biologický účinek a fyzikálně-chemická vlastnost) použitých dat, tj. počet látek v sérii (*n*), korelační koeficient (*r*), standardní odchylka odhadnutých dat (SD), případně F-testy a t-testy. Modely QSAR pro legislativní účely musí doprovázet další statistické údaje o dobré shodě, prediktivitě, reprodukovatelnosti<sup>20,21</sup>.

Samostatnou kapitolu tvoří extrapolace toxických indexů mezi různými biologickými testy<sup>22</sup> (QAAR – Quantitative Activity – Activity Relationships, kvantitativní vztahy mezi dvěma různými toxickými indexy, stanovené na různých testovacích objektech, dvěma aktivitami –

účinnostmi, např. extrapolace EC50 pro rybu z EC50 na nitěnkách pomocí matematické formule). K tomuto stále živému problému přispívá analýza QSAR: vysoký, nejméně 85% podíl modelů QSAR vystačí s logaritmem rozdělovacího koeficientu látek mezi *n*-oktanol a vodu jako molekulovým deskriptorem. To znamená, že pravá část jejich rovnice obsahuje stejnou nezávisle proměnnou  $x - \log P$ , a to umožňuje vzájemnou korelaci levých stran  $y - \log$  biologické účinnosti. Vztah pro vzájemný přepočtení toxicitických indexů lze i vypočítat. Ten je formálně matematický, nemá nic společného s podobností mechanismů (i když může).

Kombinace modelů QSAR s modely ADME se stává výzkumně i komerčně výhodná. Modely ADME simulují kinetiku procesů v organismu, které zodpovídají za koncentraci účinné látky na místě účinku, tedy absorpci (A), distribuci (D), metabolismus (M) a exkreci (E). Modely pro různé organismy a různé způsoby expozice jsou rozlišeny fyziologickými parametry organismů. Jako expertní programy pro odhad i kvality toxického účinku výpočtem jsou označovány soubory pravidel, znalostí, údajů o toxicitických indexech, statistického hodnocení, výpočetních programů molekulových deskriptorů a metod matematické statistiky.

### Programy chemické bezpečnosti

Světově prosazovaný REACH je chemická legislativa, kterou předložila Evropská Unie v roce 2003, schválil Evropský parlament s účinností od 1. června 2007 a převzaly ostatní státy a je zkratkou z anglického Registration, Evaluation, Authorisation (and restriction) of Chemicals. Program má zajistit, aby nejpозději do roku 2020 byly používány pouze chemické látky se známými vlastnostmi a způsobem, který nepoškozují životní prostředí a zdraví člověka.

Další cíl je snížení počtu obratlovců, kteří jsou nutní pro testování toxicity chemických látek. To ale tvoří nedílnou součást ochrany přírody, tedy i lidí, před toxickými a nežádoucími účinky chemických látek a chemických přípravků. Důsledkem rozhodnutí o programech chemické bezpečnosti jsou tedy zvýšené informační, ekonomické, ale i etické požadavky. A těm všem analýza QSAR vyhovuje. Pro uspokojení požadavků programu REACH neexistuje dnes žádná jiná, dostatečně vyvinutá a prověřená metoda.

Hledají se proto taková kritéria modelů QSAR, aby výsledky, které umožňují získat, byly použitelné pro legislativní účely, tedy na úrovni klasických, prověřených metod (*in vitro* i *in vivo*). Probíhají jednání na úrovni světových a světově uznávaných organizací (OECD, EU, EPA US)<sup>23</sup>. Některé státy již dnes analýzu QSAR a její modely pro legislativní účely používají.

Za iniciaci a podporu kvantitativním vztahům mezi chemickou strukturou a biologickou účinností dík Rudolfovi Zahradníkovi k jeho 80. narozeninám!

*Práce byla podpořena zčásti evropským programem 6. rámcového programu kontrakt č. 003956 a částečně*

*grantem Grantové agentury ČR č. 203/06/1265 a Státním zdravotním ústavem v Praze.*

### LITERATURA

1. Tichý M.: *Účinnost xenobiotik a chemická struktura*. Avicenum, Praha 1983.
2. Kuchař M., Rejholec V.: *Kvantitativní vztahy mezi strukturou a biologickou aktivitou*. Studie ČSAV, č. 3, Academia, Praha 1980.
3. Tichý M. (red.): *QSAR in Toxicology and Xenobiochemistry*. Pharmacology Library Vol. 8, Elsevier, Amsterdam (1985).
4. Tichý M., Benfenati E., Rucki M., Felt L.: *Pracov. Lék.* 50, 66 (1998).
5. Tichý M., Rucki M., Hanzlíková I., Roth Z.: *ATLA – Altern. Lab. Anim.* 35, 229 (2007).
6. Zahradník R.: *Experientia* 18, 534 (1962).
7. Zahradník R.: *Arch. Int. Pharmacodyn.* 135, 311 (1962).
8. Crum-Brown A., Fraser T. R.: *Trans. Roy. Soc. (Edinburg)* 25, 693 (1868–1869).
9. Frazer T. R.: *Brit. Med. J.* ii, 457 (1872).
10. Gaddum J. H.: *Ann. Rev. Pharmacol.* 2, 1 (1962).
11. Richet M. C.: *C. R. Soc. Biol.* 45, 775 (1893).
12. Mayer H.: *Arch. Expt. Pathol. Pharmacol.* 42, 109 (1899).
13. Overton E.: *Studien über die Narkose*. Fischer, Jena 1901.
14. Ferguson J.: *Proc. Roy. Soc., Ser. B* 127, 387 (1939).
15. Waisser K.: *Chem. Listy* 92, 867 (1998).
16. Zahradník R., Chvapil M.: *Experientia* 16, 511 (1960).
17. Hansch C., Maloney P. P., Fujita T., Muir R. M.: *Nature* 194, 178 (1962).
18. Tichý M. (ed.): *Quantitative Structure-Activity Relationships*. Sborník 1. European QSAR Symposium, Praha 1973. *Experientia Suppl.* 23, Akadémia Kiadó, Budapest, Birkhäuser Verlag, Basel, Stuttgart (1976).
19. Dearden J. C.: *Environ. Health Persp.* 61, 203 (1985).
20. Jaworska J. S., Comber M., Auer C., Van Leeuwen C. J.: *Environ. Health Persp.* 111, 1358 (2003).
21. Eriksson L., Jaworska J., Worth A. P., Cronin M. T. D., McDowell R. M., Gramatica P.: *Environ. Health Persp.* 111, 1361 (2003).
22. Tichý M., Trčka V., Roth Z., Krivucová M.: *Environ. Health Persp.* 81, 321 (1985).
23. Tichý M., Roth Z., Bláha K., Worth A. P.: *Chem. Listy* 99, 675 (2005).

**M. Tichý** (*National Institute of Public Health, Prague*): **Can We Learn Toxicity of Chemicals without Animals?**

The brief review deals with analysis of quantitative structure-activity relationships (QSAR) and its significance in predictive toxicology and for chemical safety programs. New terms arising in connection with alternative methods of toxicity testing are mentioned.

## Ze života chemických společností

### Odborná skupina termické analýzy ČSCH

V loňském roce oslavila OSTA (Odborná skupina termické analýzy) 35. výročí svého založení a v únoru tohoto roku svolal její předseda prof. Jaroslav Šesták schůzku výboru. Hlavním důvodem byla volba nového předsednictva skupiny. Dosavadní předseda Jaroslav Šesták (FzÚ AV ČR) zastával svoji funkci v letech 1994 až 2008, před ním to byl Vladimír Balek (ÚJV Řež) a prvním předsedou skupiny byl Karel Habersberger. Dne 19. 2. 2008 byla nově zvolena do funkce předsedkyně Petra Šulcová (Univerzita Pardubice) a do funkce místopředsedy Václav Slovák (Ostravská univerzita).

Odborná skupina termické analýzy by touto formou ráda oslovila všechny zájemce a příznivce termické analýzy, a proto nabízí možnost získat informace z uvedené oblasti na své webovské stránce [www.vscht.cz/ach/osta](http://www.vscht.cz/ach/osta), kde jsou zveřejňovány aktuality z činnosti skupiny, termíny konání odborných seminářů a konferencí. Věříme, že zde všichni, kteří se termické analýze věnují, najdou informace, které je zaujmou a svým zájmem pomohou rozvíjet činnost odborné skupiny.

*Petra  
Šulcová a Václav Slovák*



*Nový výbor OSTA'08 (Odborné skupiny termické analýzy při ČSCH), horní řada zleva: Vít Plaček, David Sedmidubský, Miloš Nevřiva, Vladimír Balek, Jaroslav Šesták, dole: Václav Slovák, Petra Šulcová, Jana Kovářová, Pavel Holba, nepřítomni Jiří Málek, Jiří Militký, Jaromír Havlica a Václava Tomková.*

### Tisková zpráva

Dne 28.5.2008 byl ve slavnostních prostorách Národní protidrogové centrály SKPV podepsán druhý dodatek Memoranda o vzájemné spolupráci v oblasti společného postupu proti zneužívání chemických látek, zejména prekurzorů a pomocných látek, a léčivých přípravků pro nelegální výrobu drog.

Původní Memorandum o vzájemné spolupráci bylo

podepsáno dne 3. května 2001 Policií České republiky, Ministerstvem financí – Generálním ředitelstvím cel, Svazem chemického průmyslu ČR a Odborovým svazem chemie.

Následně, v rámci prvního dodatku ze dne 23. dubna 2002, se k Memorandu připojily tyto subjekty – Česká asociace farmaceutických firem, Česká společnost chemická a sdružení Český mák. Plný text memoranda i prvního dodatku čtenář nalezne na adrese <http://www.csch.cz/memorandum.pdf>.

Vzhledem k tomu, že dosavadní spolupráce potvrdila správnost společného postupu v boji proti jednomu z nejzávažnějších celospolečenských problémů, kterým nelegální výroba drog, nelegální obchodování s drogami a prekurzory nesporně je, se dne 28.5.2008 v rámci druhého dodatku k Memorandu připojily: Svaz chemických obchodníků a distributorů ČR, Asociace velkodistributorů léčiv a Česká lékárnická komora.

Věříme, že společný záměr všech signatářů, kteří k tomuto Memorandu přistoupili účinně přispěje k boji proti drogové kriminalitě.

### DODATEK

#### č. 2

#### *k Memorandu o vzájemné spolupráci uzavřenému dne 3. května 2001*

#### *mezi*

#### *Svazem chemického průmyslu České republiky, Odborovým svazem chemie České republiky, Ministerstvem financí – Generálním ředitelstvím cel a Policií České republiky*

#### *ve znění dodatku k tomuto memorandu ze dne 23. dubna 2002 o přistoupení České asociace farmaceutických firem, České společnosti chemické a Sdružení Český mák.*

(1) Výše uvedení účastníci a signatáři Memoranda o vzájemné spolupráci (dále jen „Memorandum“), tj. Svaz chemického průmyslu České republiky (dále jen „SCHP“), Odborový svaz chemie České republiky nyní Odborový svaz ECHO (dále jen „ECHO“), Generální ředitelství cel (dále jen „GRČ“), a Policie České republiky (dále jen „PČR“), Česká asociace farmaceutických firem (dále jen „ČAFF“), Česká společnost chemická (dále jen „ČSCH“) a Sdružení Český mák (dále jen „SČM“), kteří

- a) se dne 3. května 2001 a dne 23. dubna 2002 v Praze jednajíc prostřednictvím svých statutárních orgánů (představitelů) dohodli na znění Memoranda,
- b) a kteří vyjadřují své přesvědčení o tom, že dosavadní spolupráce potvrdila správnost společného postupu v boji proti jednomu z nejzávažnějších celospolečenských problémů, kterým nelegální výroba drog, nelegální obchodování s drogami a prekursory nesporně je,
- c) a dále s vědomím povinnosti plnit závazky vyplývající České republice spojené s jejím vstupem do Evropské unie, specificky pak pravidla odrážející legislativní změny vzniklé přijetím

1. nařízení Rady (ES) č. 111/2005 ze dne 22. prosince 2004, kterým se stanoví pravidla pro sledování obchodu s



Foto Karel Ventura: zleva plk. JUDr. Jiří Komorous, plk. Mgr. Oldřich Martinů

prekursory drog mezi Společenstvím a třetími zeměmi,  
 2. nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 273/2004 ze dne 11. února 2004 o prekursorech drog,  
 3. nařízení Komise (ES) č. 1277/2005 ze dne 27. července 2005, kterým se stanoví prováděcí pravidla k nařízení (ES) č. 273/2004 a k nařízení Rady (ES) č. 111/2005  
 4. a Pokynů pro hospodářské subjekty“, vypracovaných v roce 2007 pracovní skupinou složenou ze zástupců Evropské komise, příslušných regulačních orgánů, orgánů činných v trestním řízení, několika členských států v úzké spolupráci se zástupci průmyslu a Europolu  
 souhlasí s tím, aby podpisem tohoto Dodatku č. 2 k Memorandu na základě svého dobrovolného rozhodnutí přistoupili a jeho účastníky a signatáři se staly

**Svaz chemických obchodníků a distributorů ČR**  
 se sídlem v Praze 9, Mezi Úvozy 1850, IČ:26647893 (dále jen „SCHOD“),  
 jednající prezidentem svazu Ing. Vladimírem Drozdem,

**Asociace velkodistributorů léčiv – Avel**  
 se sídlem v Praze 6, Pelikánova 7, IČ: 48551007 (dále jen „AVEL“),  
 zájmové sdružení právnických osob jednající  
 výkonným ředitelem asociace MUDr. Pavlem Braunerem,

**Česká lékárnická komora**  
 se sídlem v Praze 4, Antala Staška 80, IČ: 40763021  
 (dále jen „ČLK“),  
 profesní komora  
 jednající prezidentem komory Mgr. Stanislavem Havlíčkem

(2) Všichni účastníci a signatáři Memoranda jednající prostřednictvím svých statutárních orgánů (představitelů) se tímto Dodatkem č. 2 hlásí k pokračování vzájemné spolupráce v souladu s postupy a principy dohodnutými v Memorandu.

(3) Vedením Policie České republiky byla určena, jako kontaktní a koordinační útvar spolupráce, Národní protidrogová centrála služby kriminální policie a vyšetřování.

(4) Vedením Celní správy ČR byl určen, jako kontaktní a koordinační útvar spolupráce, odbor Pátrání Generálního ředitelství cel.

(5) Na důkaz toho, připojují statutární orgány (představitelé) účastníků signatářů Memoranda své vlastnoruční podpisy k Dodatku č. 2, který tvoří nedílnou součást Memoranda o vzájemné spolupráci.

(6) Tento Dodatek č. 2 nabývá účinnosti dnem jeho podepsání všemi níže uvedenými účastníky a signatáři Memoranda.

**vrchní státní rada, plk. Mgr. Oldřich Martinů**, policejní prezident, Policie České republiky

**vrchní rada, plk. JUDr. Jiří Komorous**, ředitel, Policie České republiky, Národní protidrogová centrála SKPV

**vrchní státní rada, plk. JUDr. Ing. Pavel Novotný**, generální ředitel, Generální ředitelství cel

**Ing. Pavel Švarc, CSc., MBA**, prezident, Svaz chemického průmyslu ČR

**JUDr. Zdeněk Černý**, předseda, Odborový svaz ECHO

**prof. Ing. Jan Vašák, CSc.**, předseda, Sdružení Český mák

**MUDr. Zdeněk Zahradník**, předseda představenstva, Česká asociace farmaceutických firem

**MUDr. Lumír H. Kroček**, výkonný ředitel, Česká asociace farmaceutických firem

**prof. RNDr. Jitka Ulrichová, CSc.**, předsedkyně, Česká společnost chemická

**doc. Ing. Karel Ventura, CSc.**, člen představenstva, Česká společnost chemická

**Ing. Vladimír Drozd**, prezident, Svaz chemických obchodníků a distributorů ČR

**Dr. Pavel Brauner**, výkonný ředitel, Asociace velkodistributorů léčiv

**Mgr. Stanislav Havlíček**, prezident, Česká lékárnická komora

**V Praze dne 28. května 2008**

## Odborná setkání

### Úspěch našich studentů na soutěži EUSO (European Union Science Olympiad)

Přírodovědná olympiáda zemí Evropské unie (EUSO) byla založena Mr. Michaelem A. Cotterem z Dublin City University, který přišel s myšlenkou přírodovědné soutěže pro studenty z Evropské unie. Olympiáda je koncipována jako multidisciplinární doplňující soutěž k jednooborovým mezinárodním olympiádám, neboť zahrnuje disciplíny

biologické, chemické a fyzikální. Jde o týmovou soutěž určenou pro tříčlenné skupiny středoškolských studentů, jejichž věk nepřesáhl 17 let. První olympiáda se konala v roce 2003 v Dublinu pod záštitou irské vlády. Olympiády se tehdy zúčastnily týmy ze sedmi zemí. Od té doby se tato mezinárodní soutěž koná každý rok.

Letošní 6. ročník soutěže se konal v kyperské Nikósii (11.–18. 5. 2008), zúčastnilo se jej 21 států, z nichž 18 vyslalo soutěžní týmy, 3 měly statut pozorovatele. Celkem



Dekorování týmu A: zleva T. Zeman, P. Švec, V. Nuc



Dekorování týmu B: zleva J. Martínek, J. Sýkora, M. Turek

se zúčastnilo 33 týmů, 3 země vyslaly jen jeden tým, ostatní, včetně nás, týmy dva. Česká republika se soutěže EUSO zúčastnila podruhé. Naši studenti byli vybráni na základě svých výsledků v krajských kolech jednotlivých předmětových olympiád a na základě svého výsledku na soustředění před EUSO, které se konalo v Praze na PřF UK na Katedře vývojové biologie a fyziologie živočichů v dubnu. Českou republiku reprezentovali na soutěži tito studenti: Tomáš Zeman a Michael Turek z Gymnázia J. Keplera, Praha 6; Jáchym Sýkora z Gymnázia Ch. Dopplera, Praha 5; Pavel Švec a Václav Nuc z Gymnázia Jirovcova, České Budějovice a Jan Martínek z Gymnázia Ostrov.

Vloni naši soutěžící získali dvě bronzové medaile, v letošním roce si výrazně polepšili a získali dvě stříbrné medaile, těsně za zlatými medailemi. Celkově se Česká republika zařadila mezi velice úspěšné účastníky, zajímavá byla velká vyrovnanost našich dvou družstev (<http://www.cyprusbio.org/euso2008/Portals/0/results.pdf>).

Letošní EUSO mělo klasický průběh, po dva dny

soutěžící řešili praktické i teoretické úlohy kombinující znalosti z chemie, fyziky a biologie. Téma letošního ročníku bylo „Energie světla“. Novinkou byla terénní ekologická praktická úloha, dalšími tématy byly separace a identifikace přírodních barviv a příprava a charakterizace solárního článku založeného na umělé fotosyntéze.

Studenti podali obdivuhodný výkon, pouze náhodnost výsledků praktické části (a jejich kuriózního hodnocení) je připravila o ještě lepší umístění. Celkově je možné hodnotit naši účast jako vysoce úspěšnou. Studentům k jejich úspěchu blahopřejeme. Vzhledem ke skvělému výsledku našeho týmu jsme byli požádáni prezidentem EUSO Michaelem Cotterem o organizaci soutěže v některém z následujících let. Příští dva ročníky budou probíhat ve Španělsku (2009) a Švédsku (2010), o organizaci soutěže v roce 2011 jsme byli požádáni my.

*Ing. Jana Ševcová – koordinátor EUSO za ČR (NIDM MŠMT, Talentcentrum)*

*Doc. RNDr. Jan Černý, PhD. (PřF UK v Praze) – zodpovědný za biologii*

*RNDr. Jan Kříž, PhD. (PF Univerzity Hradec Králové) – zodpovědný za fyziku*

*Doc. Ing. Karel Ventura, CSc. (Univerzita Pardubice) – zodpovědný za chemii*

## Ohlédnutí za letošní konferenci APROCHEM

V polovině dubna se ve Sněžném na Moravě uskutečnilo letos nejvýznamnější setkání zástupců průmyslové chemie, odborných vysokých škol a některých pracovišť Akademie věd České republiky i delegátů ze Slovenska. Již 17. konferenci APROCHEM 2008 uspořádaly Česká společnost průmyslové chemie (ČSPCH) a Česká společnost chemického inženýrství (ČSCH) spolu s VŠCHT Praha pro zhruba dvě stovky přihlášených odborníků. Na akci již potřetí navázalo sympozium ODPADOVÉ FÓRUM 2008.

APROCHEM 2008 začal v pondělí 14. dubna manažerským odpolednem – pohledem na současnou českou chemii od průmyslu přes výzkum až po školství formou koncepčních přednášek a diskusí. V této sekci tak zazněla vystoupení generálních ředitelů Unipetrolu (F. Vleugelse), Benziny, a.s. (S. Ďurčáka), České rafinérské, a.s. (I. Součka) a CBI Lummus Brno (H. Jičínského). Dále byly prezentovány přehledné přednášky z oblasti biopaliv (prof. Šebor), polymerů (prof. Ducháček) a farmaceutických preparátů (Ing. L. Cvak, Ph.D.). Atraktivní bylo i vystoupení nositelů ocenění Česká hlava 2007 (M. Bleha, ÚMCH AV ČR, v. v. i. a L. Novák, MEGA a.s.) se zaměřením na výzkum a úspěšné aplikace v oblasti membránových technologií.

Další dva dny se účastníci konference rozdělili vždy do tří tematických odborných sekcí. V úterý to byla petrochemie a organická technologie, výroba paliv a rafinérské zpracování ropy plus problematika polymerů. Ve středu se debatovalo na téma anorganické technologie, bezpečnosti průmyslu a ekologie. V odborných sekcích tak bylo proslaveno na 80 přednášek.





Foto H. Pokorná: zleva Ing. J. Škarka, Ing. M. Kutáčová, Ing. M. Svátek, Ing. M. Olšovský, Ing. P. Straka

Obdobně jako v loňském roce bylo na letošní konferenci APROCHEM 2008 vyhlášeno a finančně ohodnoceno několik přednášek mladých autorů. Byli to: Ing. Petr Straka (Ústav technologie ropy a alternativních paliv VŠCHT Praha), Ing. Marie Kutáčová (Ústav polymerů VŠCHT Praha), Ing. Milan Olšovský, Ph.D. (Fakulta Průmyslných technologií TnUAD, Púchov) a Ing. Michal Svátek (Hexion Speciality Chemicals, a.s., Sokolov). Na společenském večeru byl vyhlášen letošní laureát ceny Viktora Ettela, kterou uděluje Česká společnost průmyslové chemie významným odborníkům z oblasti průmyslové chemie. V letošním roce cenu získal za celoživotní úspěšnou práci v oblasti chemie a technologie kaučuku Ing. Miroslav Bábek.

Za velice užitečné považují účastníci akce fakt, že ve středu 16. dubna odpoledne na konferenci navázalo již potřetí sympozium ODPADOVÉ FÓRUM 2008, které bylo zaměřeno na prevenci vzniku, využití a zpracování odpadů. Tak bylo možné, aby si mnozí „odpadáři“ vyslechli novinky z průmyslových výroby a naopak technologičtí odborníci nahlédli lépe do problematiky odpadového hospodářství.

Jaromír Lederer

## 9. ročník Školy hmotnostní spektrometrie

V malebném prostředí Sečské přehrady v hotelu Jezerka se v termínu 22.–28. 9. 2008 uskuteční již 9. ročník Školy hmotnostní spektrometrie pořádaný Katedrou analytické chemie Univerzity Pardubice a Spektroskopickou společností Jana Marka Marci. Nosným tématem tohoto ročníku je interpretace hmotnostních spekter a další prakticky orientované problémy hmotnostní spektrometrie a jejího spojení se separačními technikami. V programu nebudou zahrnuty přednášky týkající se obecného úvodu do hmotnostní spektrometrie jako např. základní principy ionizačních technik, hmotnostních analyzátorů, apod., protože tyto přednášky byly zahrnuty ve všech předchozích ročnících. Tím vznikne dostatečný prostor pro cvičení

interpretace spekter, kdy budou účastníci rozděleni do 3 paralelních skupin a postupně budou prakticky procvičovat interpretaci spekter ve třech základních okruzích: a) interpretace hmotnostních spekter měřených elektronovou ionizací, b) interpretace hmotnostních spekter organických látek měřených měkkými ionizačními technikami, c) interpretace hmotnostních spekter peptidů a proteinů. Organizace školy je tradičně podpořena firmami Applied Biosystems, HPST, Scientific Instruments Brno, Thermo Scientific a Waters, takže kromě odborného programu bude podobně jako v průběhu předchozích ročníků zajištěn bohatý společenský a sportovní program. Novinkou letošní školy je zavedení sekce posterů, kde mohou účastníci prezentovat svoje výsledky. Plné verze přednášek, abstrakty posterů a firemní prezentace budou uveřejněny ve sborníku školy, který obdrží každý účastník.

Aktuální informace, předběžný program a přihlášky lze získat na webových stránkách:

[http://holcapek.upce.cz/conferences\\_CZ.htm](http://holcapek.upce.cz/conferences_CZ.htm)  
nebo na emailu: [ms@upce.cz](mailto:ms@upce.cz)

Michal Holčapek

## 30. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář

Jubilejní třicáté setkání pracovníků z oboru termické analýzy a kalorimetrie se konalo ve dnech 26.–28. května 2008 v Beskydském hotelu Relax v Rožnově pod Radhoštěm. Seminář pořádaly Společná laboratoř chemie pevných látek ÚMCH AV ČR, v.v.i. a Univerzity Pardubice, katedra obecné a anorganické chemie FChT Univerzity Pardubice a Odborná skupina chemické termodynamiky ČSCh.

Organizační výbor (doc. E. Černošková, SLCHPL ÚMCH AV ČR, v.v.i. a UPa; prof. Z. Černošek, a doc. J. Holubová, oba KOAnCh FChT a prof. J. Leitner, OSChT ČSCh) připravil setkání 72 účastníků nejen z vysokých škol a ústavů akademie věd, ale také odborníků z praxe, například z elektrárenských a důlních společností. Samozřejmostí je i každoroční účast zástupců firem nabízejících experimentální techniku z oblasti termické analýzy a kalorimetrie.

Čtyřdenní seminář byl zahájen půvabnou přednáškou Ing. V. Pekárka (Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.) s názvem *Vzpomínky na kalorimetrické semináře*, ve které jako jeden ze zakladatelů přiblížil třicetiletou historii těchto setkání. Odborný program byl již tradičně rozdělen do tří hlavních tematických okruhů: *termodynamika a termická analýza*, *nekrytalické materiály* a *biologické materiály*. V průběhu semináře byly prezentovány dvě plenární přednášky na téma magnetokalorický jev (doc. P. Svoboda, MFF UK Praha) a využití TGA/DSC při charakterizaci polymerních materiálů (doc. J. Brožek, VŠCHT Praha). Dále bylo předneseno 39 příspěvků, jejichž společným jmenovatelem bylo využití termoanalytických a kalorimetrických metod (TGA, DTA, DSC, spalná kalorimetrie a další) v řadě vědních a technických oborů. Témata přednášek představovala velmi pestrou paletu problematik od

termických vlastností a struktury skel a kinetiky krystalizace podchlazených tavenin přes využití metod DTA/DSC při studiu fázových transformací kovových materiálů, stanovení tepelných vlastností stavebních materiálů až po studium akumulace a využití energie z řady technicky významných plodin. V dalších vystoupeních informovali zástupci předních světových výrobců zařízení pro studium termických vlastností materiálů účastníky semináře o novinkách ve výrobních programech jednotlivých firem a některé z přístrojů na místě fyzicky představili. Všechny přednesené příspěvky jsou publikovány ve Sborníku příspěvků (ISBN 978-80-7395-079-8), který je již několik let abstrahován v Chemical Abstracts.

Důležitou a nedílnou součástí setkání byly opět neformální diskuze po celou dobu semináře a dále společenská část, v rámci které organizátoři zajistili pro účastníky prohlídku muzea Tatry v nedaleké Kopřivnici a připravili slavnostní večeři. Při zahájení semináře předala předsedkyně organizačního výboru doc. E. Černošková již zmíněnému Ing. V. Pekárkovi cenu Vojtěcha Šafaříka, která mu byla udělena u příležitosti jeho významného životního jubilea Českou společností chemickou jako ocenění jeho zásluh o rozvoj a propagaci chemie.

*Za kolektiv organizátorů J. Leitner, VŠCHT Praha  
Více informací včetně plenárních přednášek a bohaté fotodokumentace na webových stránkách OS CHT <http://www.icpf.cas.cz/ehlt/oscht/>*

## European Geosciences Union – General Assembly 2008

### Vídeň, duben 2008

Rok 2008 byl vyhlášen mezivládní organizací UNESCO mezinárodním rokem Planety Země (Planet Earth). Tato iniciativa má upozornit obyvatele planety Země na řadu závažných globálních problémů. Duch iniciativy Planet Earth se také nesl konferenčním setkáním European Geosciences Union. Setkání proběhlo od 13. do 18. dubna 2008 v Austria Center Vienna (ACV) ve Vídni. Jak je deklarováno na úvodních stránkách programu, setkání bylo otevřené pro vědce všech národností, vyznání a věku. Jen pro zajímavost byl během celé konference k dispozici dětský koutek. Z odborného programu je naprosto zřejmé, že se jednalo o skutečně multidisciplinární meeting a potkávali se zde odborníci nejen v rámci jednoho oboru, ale také mezi obory, které spolu na první pohled příliš nesouvisejí. Odborným zájmem konference bylo celé spektrum geologických věd, vesmírného výzkumu a planetární vědy, vzdělávací symposia, EGU krátké kursy, klíčové poznámky a přednášky oceněných. Diskuse k odborným otázkám byla tradičně vedena v podobě přednášek a plakátových sdělení.

### Program konference

Konferenční program byl bez nadsázky velmi nabitý a čas vyhrazený na jednotlivé přednášky, kterých proběhlo

několik stovek, byl velmi efektivně využitý. Celá konference byla tématicky rozdělena do 25 bloků, které byly ještě děleny do podsekcí. Každá z podsekcí měla přesně vyhrazený čas pro přednášky a také pro prezentace svých plakátových sdělení. Kdybychom měli zmínit všechny sekce a podsekcce, celý seznam by byl na několik stránek. Proto uvádíme pouze názvy hlavních sekcí, které byly následující: (1) Union Symposia, (2) Educational Symposia, (3) Atmospheric Sciences, (4) Biogeosciences, (5) Climate: Past, Present, Future, (6) Cryospheric Sciences, (7) Earth and Space Science Informatics, (8) Energy, Resources and the Environment, (9) Geochemistry, Mineralogy, Petrology & Volcanology, (10) Geodesy, (11) Geodynamics, (12) Geomorphology, (13) Geosciences Instrumentation and Data Systems, (14) Hydrological Sciences, (15) Isotopes in Geosciences: Instrumentation and Data Systems, (16) Magnetism, Palaeomagnetism, Rock Physics & Geomaterials, (17) Natural Hazards, (18) Nonlinear Processes in Geosciences, (19) Ocean Sciences, (20) Planetary and Solar System Sciences, (21) Seismology, (22) Soil System Sciences, (23) Solar-Terrestrial Sciences, (24) Stratigraphy, Sedimentology and Paleontology, (25) Tectonics and Structural Geology.

ACV bylo pro potřeby konference zcela zaplněno a přednášky probíhaly v řadě přednáškových místností. Celý prostor byl barevně rozdělen podle pater budovy pro usnadnění orientace. Prezentace posterů se uskutečnila v hale velké několik tisícovek metrů čtverečních, i přesto musely být postery v jednotlivých dnech konference vyvěšovány podle daného časového harmonogramu. Pro plakátová sdělení bylo k dispozici 950 míst a každý konferenční den byly prezentovány jiné postery. Celkový počet posterů se tedy blížil hranici pěti tisíc.

### Změna klimatu Země

Programem konference se otázka a především dopady změn klimatu na planetě Zemi nesly jako červená nit. Jak se stále více ukazuje, planetární ekosystémy pravděpodobně tak neohrozí nárůst globální teploty jako spíše nárůst koncentrace oxidu uhličitého. Zvýšený parciální tlak CO<sub>2</sub> vede k jeho lepšímu rozpouštění v oceánu a postupnému nárůstu koncentrace kyseliny uhličité. Ta ve svém důsledku snižuje pH v oceánech. Pokles pH s největší pravděpodobností naruší mořský ekosystém od korálových útesů až po moře v oblasti Arktidy a Antarktidy. Snížení biodiverzity a početnosti ryb snadno vyústí v katastrofu u národů, jejichž potravinová základna stojí na využívání moří.

### Remediace a fytoremediace

V oblasti geologických a geofyzikálních věd je značná pozornost věnována detekci a distribuci prvků a iontů významných kovů. Pozornost byla soustředěna nejen na ionty těžkých kovů, které aktuálně zatěžují životní prostředí, ale také na ty, které lze detegovat ve fosilních nálezích. Fytoremediační technologie nezůstaly ani na takovéto konferenci bez povšimnutí. Elegantní využití rostlin pro odstranění velkého množství selenu z půdy bylo navrženo a testováno v USA. Selen bylo možné vázat na různé bio-



logické složky (olej) získané z olejovitých rostlin. Navíc se ukázalo, že tyto rostliny jsou schopny selen převádět na organickou formu a tu ukládat do oleje. Olej výrazně obohacený o selen je vstupní surovinou pro výrobu mnohých farmaceuticky využitelných preparátů. Takový postup dekontaminace je vysoce přátelský pro životní prostředí a zároveň ekonomicky velmi zajímavý. Autoři uskutečnili pilotní experimenty v centrální Kalifornii, která je známá vysokým obsahem selenu v půdách. Pro fyto-remediační technologie byl sledován efekt těžkých kovů na zemědělsky poměrně snadno pěstovatelnou rostlinu, jako je triticele či řepka.

Kromě rostlin se výzkum v oblasti remediačních technologií soustřeďuje na využití bakterií. Jejich výhodou je početnost a rychlý proces množení. Ionty těžkých kovů jsou často nepřístupně vázány v půdě a jejich mobilizace následně usnadní další odstranění z půdy. Byla ukázána možnost zvýšení transportu těžkého kovu z půdy do biologických koloidů právě pomocí bakterií.

### Rostliny mimo Zemi

Někteří vědci považují pěstování rostlin na Měsíci jako jeden z prvních kroků k tomu, aby ho lidé obýdli. Rostliny snad bude možné pěstovat na povrchu Měsíce, aniž by bylo potřebné pro tento účel dopravovat potřebnou půdu a živiny ze Země. Rostliny měsíčky byly kultivovány v rozdrčeném anortozitu (podobné horniny jsou rozšířené na povrchu Měsíce). V samotném anortozitu se jim dařilo špatně. Když se však do něj dodaly určité typy bakterií, rostliny byly schopné získat z hornin látky, které potřebovaly pro svůj růst.

### Analytické techniky

Mezi analytické techniky zaměřené na sledování obsahu iontů kovů byly diskutovány také ty méně tradiční, jako je elektrochemie a v poslední době velmi populární laserem indukovaná ablační spektrometrie. Jak bylo ukázáno, techniky bylo možné pro sledování obsahu iontů kovů s úspěchem využít.

Konference se i přes značný počet účastníků vyznačovala elegantní volností (díky velkým prostorům ACV) a celkovou nevázaností. Organizační zabezpečení bylo vynikající, což násobilo dojem. Z konference bylo vydáno CD, které obsahuje podrobný program setkání a všechny příspěvky ve formě abstraktů. Jen pro představu a zároveň i zajímavost, vytisknutí podrobného programu, který by obsahoval názvy všech plakátových sdělení a přednášek včetně všech autorů, by pokrylo více než pět set stran.

### LITERATURA

1. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 10, EGU General Assembly 2008, European Geosciences Union.

*René Kizek a Vojtěch Adam*

## XXXII brněnské onkologické dny a XXII konference pro nelékařské zdravotnické pracovníky

V loňském průzkumu onkologického výzkumu EU provedeném European Cancer Research Managers Forum bylo uskutečněno hodnocení investice do onkologického výzkumu (podrobná zpráva byla uveřejněna v časopise *Klinická Onkologie*<sup>1</sup> a uvedenou problematikou je i uveden sborník BOD 2008, cit.<sup>2</sup>). Čísla jsou to skutečně velmi zajímavá, a tak lze předpokládat, že si je se zájmem prohlédne i čtenář *Chemických listů*.

### Kolik peněz investujeme do onkologického výzkumu?

Česká republika vkládá do onkologického výzkumu 4,4 mil Eur. Z evropských zemí nejvíce investuje Velká Británie s částkou 783 mil Eur následována Německem s 324 mil Eur a Francií 249 mil Eur. Nezanedbatelný podíl je podíl státních a nestátních prostředků na této investici do výzkumu. V Británii, Francii, Itálii, Švýcarsku je tento podíl financí do výzkumu ze státního a soukromého sektoru asi 50:50. Východoevropské země, ale také Portugalsko, Řecko jsou financovány převážně ze státního rozpočtu. V ČR je podíl nestátních prostředků vložených do onkologického výzkumu kolem 6 %.

### Absolutní čísla jsou také zajímavá

Absolutní podíl financí na výzkum v oblasti onkologie se v USA vyšplhal na 5,277 miliardy Eur, Evropa vydává asi 3,335 miliard Eur. Poměrně značné prostředky vynakládá také Japonsko s 1,004 miliardy Eur. Do výzkumu rakoviny vložili nemalé prostředky také nadnárodní společnosti. Částka se pohybovala kolem 3,1 miliardy Eur. Mezi hlavními investory jsou Novartis (353 mil Eur), Aventis (342 mil Eur) a Roche (312 mil Eur).

### Čísla po přepočtu na jednoho obyvatele

Další zajímavá čísla jsou absolutní částky přepočtené na jednoho obyvatele. Česká republika věnuje na výzkum rakoviny 0,43 Eur (asi 13 Kč). Ve Velké Británii je to asi 13 Eur (400 Kč). Při přepočtu na hrubý národní produkt věnuje ČR 0,0051 % na výzkum rakoviny.

Podíl ČR na všech onkologicky zaměřených výsledcích ve výzkumu a vývoji je 0,36 %. Na prvním místě je Německo s 9,6 %, Velká Británie s 9,1 %, Itálie s 7,3 % a Francie 6,7 %. Avšak gigantický podíl je USA, a to celých 48 %!

### Kam směřují tyto finance?

V popředí zájmu firemních výzkumů je především medikamentosní léčba pokročilých nádorových onemocnění. Bohužel podpora časné diagnostiky a dalších léčebných postupů je v pozadí zájmu.

### Onkologie v ČR – Brněnské onkologické dny již po třicátéduhé

17.–19. dubna proběhly v brněnském hotelu Voroněž tradiční BOD 2008 organizované Masarykovým onkologickým ústavem pod garancí České onkologické společnosti ČLS JEP, Společnosti radiační onkologie, biologie a fyziky, České asociace sester, Lékařské fakulty Masarykovy univerzity, Univerzitního onkologického centra a Národního centra ošetrovatelství a nelékařských zdravotnických oborů. Jednání probíhala ve třech sálech a zazněly zde téměř tři stovky sdělení jak k teoretickým tématům, tak k novým poznatkům v oblasti klinické onkologie a zejména nádorové léčby. Hlavní bloky přednášek byly rozděleny do těchto tematických celků: hormonální a receptorově specifická léčba nádorů, neobvyklé průběhy nádorových onemocnění, dětská onkologie za hranicemi protokolů, podpůrná péče o nemocné se solidními nádory, chirurgická léčba nádorů pánevních orgánů, onkoplastická chirurgie prsu, rehabilitační péče v onkochirurgii a onkologii, alterovaná frakcionace v radioterapii, kompetence lékařů, sester, laborantů i fyziků v onkologii, interdisciplinární přístup k diagnostice a léčbě nádorů jater, nádory hlavy a krku, testikulární nádory, histopatologická *versus* molekulární predikce v onkologii, pokroky v biologii nádorů, činnost organizací onkologických pacientů, informační systémy v onkologii.

Z pohledu biochemického a molekulárně biologického je na konferenci rozvíjena sekce s názvem Pokroky

v biologii nádorů. Sekce se rok od roku rozrůstá a nyní probíhala v jednom sále po celý den. Byly prezentovány práce zaměřené na pochopení a možnosti biologické léčby imunoterapeutickými postupy. Významnou měrou byly diskutovány výsledky zaměřené na změny v genetickém materiálu pocházejícího z nádorových tkání. Několik prací bylo orientováno na metodické a automatizované metody a postupy, které by mohly najít uplatnění v nádorové diagnostice. Hledání vhodných nádorových markerů je nesmírně důležitým úkolem současné laboratorní medicíny. K této problematice se soustředilo několik prezentovaných referátů. V neposlední řadě byly předneseny výsledky zaměřující svoji pozornost na oblast interakcí protinádorových léčiv s nukleovými kyselinami a změnami v buněčném chování. Pokud máte zájem o podrobné informace z programu, abstrakta jsou dostupná na [www.linkos.cz](http://www.linkos.cz).

### LITERATURA

1. Žaloudík J.: *Klin. Onkol.* 20, 405 (2007).
2. *Brněnské onkologické dny – edukační sborník* (Žaloudík J., Vyzula R., ed.), str. 417. Dataprint, Brno 2008.

*Dalibor Húska, Vojtěch Adam a René Kizek*

---

## Diskuse

---

### Diskuse na téma tuhý nebo pevný.....(Sedlák I.: Chem. Listy 102, 297 (2008))

Při vši úctě k šedinám autora zmíněného příspěvku se domnívám, že se v něm prezentuje jako „zapřísáhlý tuhýk“ a jeho argumenty jsou převážně povahy citové než odborné. Zvyk je železná košile a v češtině jsou prostě vžitá určitá spojení a jejich přehození by působilo nezvykle: ztužené tuky, tuhý nebožtík, tužidlo, ale pevný stisk ruky, pevný postoj, pevnost atd. V chemii a fyzice mě neuráží pevné skupenství ani tuhé skupenství, ale vžitě je chemie a fyzika pevných látek. Případá mi, že angličtina ve vztahu k přírodním vědám dává přednost pojmu *solid* před *rigid*. Určitá racionalita je v tvrzení, že pojem tuhý by se měl vztahovat k nekystalickým, zatímco pevný ke krystalickým fázím. Mlhavě si ale vzpomínám, že o tom již v Chemických listech řeč byla. Obávám se, že situaci nevyřeší žádné nařízení shora ani další osvětlené diskuse (které tímto nechci vyvolat a považoval bych je za mlácení prázdné slámy), takže nám nezbývá než se se stavem věci smířit.

*Bohumil Kratochvíl*

### Vážení a milí, tuzí nebo pevní !

Po opakovaném přečtení diskuzního příspěvku na téma tuhý vs. pevný otištěném v Bulletinu č.2/2008 jsem si za domácí úkol uložil vypracovat na toto téma slohové cvičení a výsledek zde váženému čtenáři předkládám.

Tuhé látky nebo pevné látky, to je oč tu běží. Ač zastánce a propagátor druhého, budu v zájmu korektnosti dále užívat pracovní označení *ony* látky. Rád bych ale hned v úvodu na adresu autora výše zmíněného příspěvku podotkl, že spor tuhý vs. pevný (též u slov odvozených) přece není ve všech slovech a slovních spojeních v jeho příspěvku uváděných. Rozhodně nehoruji za termíny „zpevněné tuky“, „teplo zpevnění“ nebo „zpevnidlo“ – to jsou čiré nesmysly. Tato slova a slovní spojení totiž jen ukazují, že přídavná jména tuhý a pevný a další slova z nich odvozená (např. tuhost a pevnost) nejsou ve všech svých významech synonyma. Přece by nikdo nepoužil termíny jako „tuhost“ (ve smyslu opevněná stavba), „tuhé přesvědčení“ nebo „tuhé ceny“. To je však u slov s více významy naprosto běžný jazykový jev. Je tedy alternativní užívání termínů tuhé látky resp. pevné látky (a nepochopením významového rozdílu slov tuhý a pevný, jak píše

Ing. Sedlák, nebo (b) běžnou praxí technických a přírodovědeckých textů?

Nejprve argument jazykový. Slovník spisovné češtiny (Academia, Praha 2005) uvádí různé významy slov tuhý a pevný takto: **tuhý** – 1. vyznačující se odolností proti tlaku, soudržností, pevný, 2. odolávající vnějším vlivům, 3. intenzivní, těžce doléhající, urputný a **pevný** – 1. vzdorující tahu a tlaku, 2. vyznačující se odolností, soudržností, tuhý, 3. nepohyblivý, atd. Je tedy zřejmé, že ve smyslu vyznačující se odolností (např. proti tlaku) a soudržností je možné chápat slova tuhý a pevný jako synonyma. Jelikož *ony* látky se, kromě jiného, vyznačují soudržností a odolností proti tlaku, lze termíny tuhé látky a pevné látky pokládat za ekvivalentní vyjádření. Rovněž překlad z angličtiny napoví. *Ony* látky jsou v anglických textech označovány jako „solids“ nebo „solid substances“. Dle Velkého anglicko-českého slovníku (Academia, Praha 1985) má anglické slovo „solid“ řadu různých významů, mezi kterými nalezneme i tuhý nebo pevný – tedy

v překladu tuhé látky i pevné látky.

A dále argument technický. Jistě v každé učebnici o mechanických vlastnostech materiálů (viz např. L. Ptáček a kol.: *Nauka o materiálu I*, CERM, Brno 2001) je pojednáno o pružnosti materiálů, jejímž kvantitativní vyjádřením je modul pružnosti (malé hodnoty svědčí o pružnosti daného materiálu, velké naopak o jeho tuhosti) a rovněž o mechanických zkouškách, při kterých se stanovuje pevnost materiálů (mez pevnosti) v tahu, v ohybu, ve stříhu aj. Tuhost lze v jistém zjednodušení chápat jako odolnost tělesa vůči deformaci (viz teoretický model dokonale tuhé tělesa, které je nedeformovatelné) a pevnost jako odpor tělesa vůči porušení celistvosti, přetržení, rozdrčení apod. Pružnost/tuhost i pevnost tedy patří mezi základní atributy *oněch* látek a není možné říci, že jedna látka je tuhá i pevná a druhá pouze tuhá. Proto i z tohoto důvodu se přikláním k stanovisku, že obě označení, tedy tuhé látky nebo pevné látky, jsou možná a stejně výstižná.

Jindřich Leitner

## Omluva

### Češi – nositelé cen udělovaných Americkou chemickou společností

Ve svém článku „František Švec nositelem ceny Americké chemické společnosti“ (Chem. Listy 102, 296 (2008)) jsem se dopustil nepřesnosti, na kterou mě upozornil prof. Pavel Kočovský. Cituji z jeho faxu: „...František Švec totiž zdaleka není první Čech, který dostal ACS cenu. Seznam těch dalších, o kterých vím, je zde:

**Gerty Cori**, Francis P. Garvan – John M. Olin Medal, 1948 (pokud ovšem je veřejnost ochotna uznat za Češku pražskou židovku, která dostala Nobelovu cenu)

**František Šorm** – Ernest Guenther Award in Chemistry of Natural Products, 1952

**Karel Wiesner** – Ernest Guenther Award in Chemistry of

Natural Products, 1983

**Jiří Jonáš** – Hildebrand Award in the Theoretical and Experimental Chemistry of Liquids, 1983

**Miloš Novotný 3x** – Chromatography, 1986; Separation Science and Technology, 1992; Analytical Chemistry, 2006

**Josef Michl 2x** – A.C. Cope Senior Scholar, 1993; James Flack Norris, 2001

Seznam asi není úplný, některá česká jména moc česky nevypadají a pokud mi dotyčné jméno nic nefiká, mohl jsem ho pominout...“

Čtenářům i uvedeným oceněným se omlouvám!

Bohumil Kratochvíl

## 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.

## Zprávy

**Nositel Nobelovy ceny prof. Alan J. Heeger přednášel na VUT v Brně**

Tisková zpráva  
V Brně, 13. 5. 2008

V posluchárně Fakulty informačních technologií VUT v Brně se dne 13. 5. 2008 uskutečnila přednáška držitele Nobelovy ceny v oboru chemie z roku 2000 prof. Alana J. Heegera. Návštěva prof. Heegera v ČR se uskutečnila ve spolupráci společnosti Honeywell a VUT v Brně v rámci druhého přednáškového cyklu řady Honeywell-Nobel Laureate Series.

Profesor Heeger v aule zcela zaplněné studenty a akademickými pracovníky VUT hovořil o tvořivosti a vědeckých objevech a o úzkém spojení mezi kreativitou a odvahou ve vědeckém výzkumu. Ke konkrétní ilustraci tohoto propojení využil jak své vlastní zkušenosti z oblasti výzkumu, tak i objevy a kreativitu řady laureátů Nobelovy ceny v čele s Albertem Einsteinem v minulosti. Prof. Heeger shrnul rané objevy v oblasti polovodivých a kovových polymerů a svůj zásadní příspěvek k dalším objevům v této oblasti. Posluchačům také přiblížil své současné vědecké aktivity zaměřené zejména na výzkum a vývoj polymerních solárních článků.

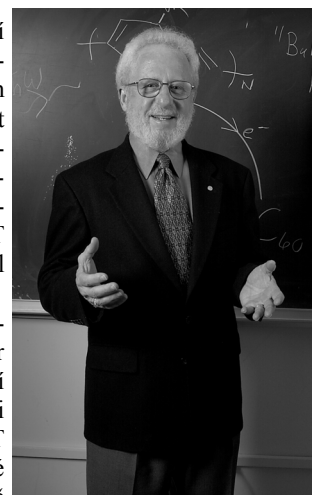
„I když se stále považuji za fyzika, jsem rád, že mne udělením Nobelovy ceny chemici „adoptovali“ mezi sebe,“ říká profesor, který vlastně vytvořil nový obor na pomezí fyziky a chemie. Alan Heeger dnes pracuje především na vývoji plastových solárních článků. „Svět čelí energetickým problémům, potřebujeme získat alternativní zdroje energie. Právě polymerní solární články mohou tento problém vyřešit. Naším snem je tisk polymerních solárních článků, které mohou být levnější než současné články křemikové. Zatím je problémem jejich účinnost, která dosahuje 5 až 6 %. Potřebujeme se dostat na 10–15 % a reálná je i hranice 20 %. S výzkumem jsme začali v roce 1992 a zatím nelze říci, kdy vyvineme takové technologie, které nám to umožní. Ale ve vědě je vždy dlouhá cesta od myšlenky, která vás napadne u stolu, k její praktické realizaci,“ vysvětluje prof. Heeger. A jaké jsou jeho rady studentům k cestě za Nobelovou cenou? „Je třeba opatrovat a rozvíjet kreativitu, mít odvalu objevovat nové věci a počítat s tím, že tvořivost a bádání vždy s sebou nesou určité riziko. To je součástí každého výzkumu. Když jsme s kolegy přišli s myšlenkou, že plast může být elektricky vodivý, měli nás za bláznů. A dnes zase spousta lidí nevěří polymerním solárním článkům,“ konstatuje úspěšný objevitel, který vědecké bádání považuje za zábavný a naplňující způsob prožití života.

„Přednáška prof. Heegera mne nadchla. Právě o takové interdisciplinární propojení jednotlivých vědních oborů, kterého je skvělým představitelem, se ve výuce našich studentů snažíme. Brněnské VUT je vyhlášeno svou vysou-

kou úrovní vzdělávání a iniciativa společnosti Honeywell, která studentům nabízí ojedinělou příležitost diskutovat s jedním z nejznámějších světových vědců, výrazně obohacuje výuku,“ uvedl rektor VUT v Brně prof. Ing. Karel Rais, CSc., MBA.

V odpoledních hodinách prof. Alan J. Heeger na neformálním setkání diskutoval s nejlepšími studenty a doktorandy VUT v Brně a prohlédl si také některá odborná pracoviště

a laboratoře této univerzity. Dne 14. 5. 2008 se na Fakultě informačních technologií uskutečnila jeho odborná přednáška na téma Levné „plastické“ solární panely.



*Profesor Heeger, který je veřejnosti znám díky svému průkopnickému výzkumu v oboru polovodivých a kovových polymerů, je rovněž nositelem celé řady ocenění, Nobelovy ceny v oboru chemie (2000), Cenu Olivera E. Buckleyho za fyziku kondenzované hmoty, Balzanovy ceny za vědu o nových materiálech, Cenu Eni Italgas za objevy v oblasti energie a životního prostředí, Medaile rektora Pennsylvánské univerzity za mimořádný počín, Medaile rektora Kalifornské univerzity v Santa Barbaře a čestných doktorátů z více než tuctu univerzit ve Spojených státech, Evropě i Asii. Je členem Národní akademie věd (USA), Národní inženýrské akademie (USA) a zahraničním členem korejské Akademie věd. Je autorem více než osmistovky článků ve vědeckých časopisech a přihlásil přibližně padesát patentů. Jeho výzkumná skupina v Centru polymerů a organických pevných látek se věnuje vědě a technologii polovodivých a kovových polymerů a v poslední době se rovněž zaměřuje na biosenzory pro detekci konkrétních sekvencí v DNA, vyhledávání určitých proteinů a odhalování biologicky relevantních malých molekul.*

### Projekt METPOPULI řešen Univerzitou Palackého v Olomouci ve spolupráci s Českou společností chemickou



Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy rozhodlo o finanční podpoře projektu, který je řešen Univerzitou Palackého v Olomouci ve spolupráci s Českou společností

chemickou. Projekt byl schválen v rámci veřejné soutěže na řešení projektů programů výzkumu a vývoje, která je součástí Národního programu výzkumu II.

#### Identifikační údaje projektu

Soutěž: NÁRODNÍ PROGRAM VÝZKUMU II – Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy  
 Program: LIDSKÉ ZDROJE  
 Tématická oblast programu: Popularizace výzkumu  
 Téma projektu: Výzkum vedoucí k mediálnímu zdůraznění potřeb a perspektiv výzkumu  
 Období realizace projektu: 03/2008 – 12/2009

#### Název projektu

Výzkum nových, moderních nástrojů a metod popularizace výsledků vědy, výzkumu a vývoje na vysokých školách v ČR ve spolupráci s vědeckou společností a způsoby jejich uplatňování v praxi.

#### Akronym projektu

METPOPULI

#### Anotace projektu

Projekt je zaměřen na:

- analýzu stávající situace v oblasti popularizace výsledků vědy, výzkumu a vývoje na vysokých školách a vědecko-výzkumných institucích v ČR a ve vybraných státech EU (Velká Británie, Německo, Itálie, Francie, Belgie, Rakousko, Španělsko),
- komparaci výsledků,
- vytvoření metodiky popularizace vědy, výzkumu a vývoje na vysokých školách a vědecko-výzkumných institucích v ČR.

Projekt je realizován Projektovým servisem UP ve spolupráci s Českou společností chemickou.

Analýza bude provedena formou dotazníkového šetření a akčního výzkumu, které budou realizovány na vysokých školách a vědecko-výzkumných institucích v ČR a ve vybraných státech EU. Výsledky šetření budou vyhodnoceny a na jejich základě budou zpracovány analýzy současného stavu a studie možného vývoje metod a nástrojů popularizace výsledků vědy, výzkumu a vývoje v ČR.

Metody popularizace budou rozděleny do čtyř oblastí:

- zdraví,
- přírodní vědy,
- společenské vědy,
- nové technologie a materiály.

Více informací o projektu naleznete na [www.psup.cz](http://www.psup.cz). Pro další informace nás neváhejte kontaktovat!

Projektový servis UP, Šlechtitelů 27, 783 71 Olomouc, tel.: 585 631 421, fax: 585 631 401, e-mail: [info@psup.cz](mailto:info@psup.cz)

## REACH doopravdy přichází! A s ním termín předběžné registrace – předregistrace tzv. zavedených (phase-in) látek

**Termín předběžné registrace chemických látek podle nařízení REACH se blíží, začíná už 1. 6. 2008!**

Tímto datem začíná rozhodující etapa pro výrobce, dovozce chemických látek, chemický průmysl, ale i další odvětví, která nejsou vnímána typicky chemicky. Jsou to např. těžební průmysl, hutní průmysl a výroba kovů, sklářský průmysl, různé biotechnologické výroby či materiálové využívání odpadů.

Nová chemická legislativa – nařízení č. 1907/2006 (REACH) požaduje, aby chemické látky jako takové, v přípravcích a v případě látek v předmětech, pokud se počítá s jejich uvolňováním, byly registrovány u Evropské agentury pro chemické látky v Helsinkách. Registrace se vztahuje na látky vyráběné nebo dovážené v množství 1 nebo více tun za rok na výrobce/dovozce, pokud nařízení nestanoví jinak.

**Povinnost registrace začíná 1. 6. 2008. Chemické látky na trhu EU, které splňují definici zavedených látek, musí být předběžně registrovány v termínu od 1. 6. 2008 do konce dne 1. prosince 2008.**

**Každý by si měl uvědomit, co zanedbání této vlastně docela jednoduché procedury (ve srovnání s tím, co ho čeká při registraci) může znamenat.**

**Pokud totiž nebudete v období 1. 6. 2008 až 1. 12. 2008 (to znamená v průběhu příštích šesti měsíců) předběžně registrovat vaše zavedené látky vyráběné, dovážené jako takové nebo v přípravku nebo záměrně uvolňované z předmětu, nemůžete po tomto termínu pokračovat ve výrobě nebo dovozu do doby, než látky zaregistrujete u Evropské agentury pro chemické látky v Helsinkách! A to se vši parádou, vč. registračních poplatků, registračních dossierů atp.**

**Nebudete moci využít prodloužených lhůt stanovených v nařízení REACH pro registraci, které jsou odvislé od roční tonáže a vlastností látky. Tyto lhůty jsou: 30. 11. 2010, popř. 31. 5. 2013, anebo 31. 5. 2018.**

**A co víc – pokud neprovedete předregistraci látky do 1. 12. 2008, kromě toho, že je vám zakázáno látku vyrábět či dovážet s okamžitou platností, vystavujete se postihu a sankci za to, že jste celou dobu od začátku předregistračního období látku vyráběli, popř. dováželi nelegálně (!!!)**

Předběžná registrace se týká firem se sídlem v EU, které

- vyrábějí nebo dovážejí chemické látky,
  - výrobců nebo dovozců předmětů, z nichž se chemické látky záměrně uvolňují,
  - tzv. „výhradních zástupců“ výrobců ze třetích zemí.
- Uživatelé chemických látek (následní uživatelé) mohou používat pouze ty látky, které byly předběžně registrovány nebo registrovány. Měli by se informovat u svého dodavatele, zda látky předběžně registroval a bude je registrovat.

**Předběžná registrace je bezplatná a jednoduchá, vyža-**

**duje pro každou látku předložení omezeného množství údajů:**

- název látky, čísla EINECS a CAS,
- název a kontaktní údaje potenciálního žadatele o registraci,
- předpokládanou lhůtu registrace a množstevní rozmezí a
- pokud existují, názvy a čísla EINECS a CAS látek, které mohou usnadnit hodnocení rizik látky.

**Předregistrační dokumentace musí být předložena Agentuře elektronicky pomocí REACH-IT. Existují 3 možnosti:**

- předběžná registrace on-line – vložení požadovaných informací do systému REACH-IT,
- předběžná registrace pomocí IUCLID – použití systému IUCLID 5 k vytvoření souboru XML,
- předběžná registrace pomocí nástroje třetí strany – použití firemních IT nástrojů k vytvoření souboru XML.

Další informace týkající se předběžné registrace lze nalézt na našich webových stránkách:

<http://schp.cz>, <http://reachspektrum.cz>

I na následujících webových stránkách:

<http://echa.europa.eu/pre-registration>,

<http://echa.europa.eu/reachit>, <http://echa.europa.eu/iuclid>

**Šťěstí přeje připraveným!!!**

*Ladislav Novák  
ředitel SCHP ČR*

**Valná hromada Svazu chemického průmyslu ČR**

Tisková zpráva

Dne 26. března 2008 se v Praze uskutečnila Valná hromada Svazu chemického průmyslu ČR (SCHP ČR). Jednání se zúčastnili kromě představitelů členských společností SCHP ČR i zástupci ministerstva průmyslu a obchodu, ministerstva životního prostředí a ministerstva vnitra a dále představitelé Hospodářské komory a Svazu průmyslu a dopravy ČR.

Valná hromada schválila výroční zprávu představenstva o činnosti SCHP ČR za rok 2007. Zprávu prezentoval Ing. Pavel Švarc, CSc., MBA, prezident SCHP ČR, který se zaměřil na význam činností spojených s implementací evropského nařízení REACH zejména při novelizaci zákona o chemických látkách a přípravcích a při realizaci projektu „Adaptabilita a posílení konkurenceschopnosti chemického průmyslu“ v rámci Operačního programu Rozvoj lidských zdrojů. Po úspěšných jednáních SCHP ČR s odborovým svazem ECHO byl formalizován podpisem dohody Sociální dialog v chemickém průmyslu a byl podepsán dodatek pro rok 2008 Kolektivní smlouvy vyššího

stupně. Jako významná podpora inovací a vědy a výzkumu byla hodnocena účast SCHP ČR v technologických platformách pro udržitelnou chemii a pro užití biosložek v dopravě a chemickém průmyslu. Významné bylo ustavení skupiny na vysoké úrovni pro konkurenceschopnost v chemickém průmyslu (HLG on Chemicals), kde je ČR zastoupena ministrem průmyslu a obchodu, a v podskupinách pracuje pět představitelů SCHP ČR. Kladně byla hodnocena činnost osmi odborných výborů a dobrovolné aktivity Odpovědné podnikání v chemii (Responsible Care), Transportní informační nehodový systém (TRINS) a Systém posuzování bezpečnosti a kvality dopravy (SQAS).

Valná hromada schválila hlavní úkoly pro rok 2008 a rozhodla, aby se činnost soustředila především na stávající projekty, tj. projekt Adaptabilita a posílení konkurenceschopnosti českého chemického průmyslu, v rámci kterého budou organizovány semináře k zavedení REACH, projekt *PlasticsEurope*, jehož hlavním cílem je příprava evropských norem a energetické využití plastů, dále účast v činnosti českých technologických platform zejména při zpracování dlouhodobé strategie v oblasti biopaliv a rozšíření činnosti zástupců SCHP ČR v HLG on Chemicals. SCHP ČR se bude podílet na přípravě nových nebo novelizaci stávajících legislativních norem, které mají vztah k chemickému průmyslu, a bude se zúčastňovat prací expertních skupin pro přípravu tzv. Energeticko-klimatického balíčku Evropské unie. SCHP ČR bude dále rozvíjet činnost v dobrovolných aktivitách RC, TRINS a SQAS. V zaměstnavatelské oblasti bude činnost soustředěna na přípravu Kolektivní smlouvy vyššího stupně na období 2009 až 2012.

Valná hromada schválila zprávu o hospodaření SCHP ČR za rok 2007 a rozpočet na rok 2008.

*Ladislav Novák  
ředitel, Svaz chemického průmyslu České republiky*

**Pražské analytické centrum inovací****Inovace v atomové spektrometrii**

V rámci volného cyklu Inovace v atomové spektrometrii se v Areálu biologických a lékařských pracovišť AV ČR v Praze Krči konaly v dubnu dvě přednášky špičkových specialistů z oboru prvkové analýzy. Přednášky byly organizovány Pražským analytickým centrem inovací (PACI). (Vše o PACI lze najít na stránce <http://www.gacr.cz/PACI.html>.)

22. dubna se jednalo o přednášku prof. Güntera Knappa (Institute for Analytical Chemistry and Radiochemistry, Graz University of Technology) “Efficient digestion and separation techniques in trace element analysis

of difficult sample materials". Prof. Knapp se zaměřil na řešení problémů s obtížně mineralizovatelnými materiály, kdy je nezbytné použít odpovídající metody rozkladu vzorků a účinné separační techniky. Uvedl příklady nejmodernějších přístupů k rozkladu vzorků, k extrakci a k volatilizaci analytů v kombinaci s atomově spektrometrickými metodami.

Druhou přednášku "Microplasmas from their realisation to their use for real sample spectrochemical analysis" proslovil prof. José Broekaert (University of Hamburg, Hamburg, SRN) dne 28. dubna. Prof. Broekaert mluvil o vývoji indukčně vázaných, mikrovlnných i *glow*

*discharge* plazmatů, včetně jejich variant na čípech. Probral aplikace analytického využití především miniaturizovaných mikrovlnných plazmatů pro (i stopová) stanovení prvků jako rtuť, arsen, antimon, síra, brom, chlor a uhlík v širokém spektru vzorků jako jsou pitné i odpadní vody, aerosoly i kaly. Podrobně charakterizoval jednotlivé plazmové zdroje a nastínil jejich perspektivy.

Obě prezentace jsou přístupné na [www.strankach PACI](http://www.strankach.paci.cz) – viz výše uvedená adresa.

Jiří Dědina



## Střípky a klípky o světových chemících

### Traugott Sandmeyer

Švýcarský chemik Sandmeyer se narodil 15. 9. 1854 ve Vettingenu u Curychu jako nejmladší ze sedmi dětí. Jeho otec, učitel, brzy po narození syna zemřel. Sandmeyer, od mládí velmi zručný, se vyučil mechanikem a pracoval v mechanickém a optickém obchodu J. F. Meiera v Curychu. Později se osamostatnil a vyráběl přístroje pro curyšskou techniku. Při tom soukromě studoval chemii a dokonce doma v kuchyni provedl kondenzaci furfuralu s acetaldehydem na 3-(2-furyl) propenal. Roku 1880 Sandmeyer tuto práci s přítelem J. G. Schmidtem na curyšské technice dokončil. Po dvou letech se stal Sandmeyer přednáškovým asistentem profesora Victora Meyera a později Arthura Hantzsche.

Nejznámějším Sandmeyerovým objevem je příprava chlor-, brom- a kyanderivátů aromatických uhlovodíků. V laboratoři V. Meyera chtěl r. 1884 Sandmeyer připravit fenylocetylen reakcí benzendiazonium-chloridu s acetylidem mědi. Ke svému překvapení však z reakční směsi izoloval chlorbenzen, což byl signál k dalším pokusům o reakci některých solí jednomocné mědi s diazoniovými solemi. Při tom vznikají uvedené halogenareny nebo nitrily v dobrých výtěžcích. Méně známo je, že se Sandmeyer zasloužil o objev thiofenu (1883). Jako Meyerův přednáškový asistent připravil Sandmeyer benzen dekarboxylací kyseliny benzoové. Ten podal profesoru k demonstraci indofeninové zkoušky pro důkaz benzenu. Šlo o směs isatinu s koncentrovanou kyselinou sírovou, která se s benzenem, dosud v přednáškách užívaným, barvila do modra. V posledním případě však s tímto benzenem indofeninová zkouška selhala. Sandmeyer ale hned podal nervóznímu profesorovi lahvičku s obchodním benzenem a vše dopadlo dobře. Po přednášce se oba shodli, že komerční benzen, připravovaný z dehtu, musí obsahovat

látku, která dává indofeninovou barevnou zkoušku. Ukázalo se, že po protřepání s koncentrovanou kyselinou sírovou se komerční benzen při indofeninové zkoušce už nebarví, a že tedy ona neznámá příměs se buď rozložila nebo přešla do kyseliny sírové. Proto se profesor obrátil na jednu barvářskou firmu, která zpracovala 250 litrů benzenu s kyselinou sírovou. Potom v Meyerově laboratoři z této kyseliny řadou dalších operací získali kapalinu vroucí při 84 °C, podle výsledku analýzy C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S, podobných vlastností jako benzen. Proto novou látku Meyer nazval Thiofphen (thiofen) a navrhl strukturu – pětičlenný heterocyklus se sírou. V dalších letech pak Meyer se spolupracovníky, ale i jiní badatelé, úspěšně chemii thiofenu rozvíjeli. To už ale bylo známo několik syntéz thiofenu.

Roku 1888 odešel Sandmeyer k firmě J. R. Geigy v Basileji, kde se zabýval výzkumem barviv. Mimo jiné vypracoval přípravu indiga, z anilinu přes difenylkarbodiimid a další stupně. Jeho postup (z r. 1903) se bohužel nemohl prosadit vedle jednodušších syntéz německých závodů. Na druhé straně Sandmeyerova příprava isatinu (2,3-dioxo-2,3-dihydroindolu), z anilinu, chloralu a hydroxylaminu přes oximinoacetanilid se používá stále, například při syntéze některých léčiv.

Sandmeyer měl pověst výborného skláře a vynikal technickým talentem. Při stavbě budovy dokonce objevil konstrukční chybu. Ve firmě se vypracoval až do vedení. Sandmeyer se plně věnoval výzkumu, vedle publikací je autorem 66 patentů. Zřídka vystupoval na veřejnosti, přesto byl v odborných kruzích respektován, dokonce obdržel čestné doktoráty od univerzity v Heidelbergu (1891) a roku 1915 od curyšské techniky.

Sandmeyer se roku 1892 oženil se svou nevlastní neteří Minou Billeterovou, ale manželství zůstalo bezdětné. Od roku 1919 trávil penzi v Zollikonu u Curychu, kde rád pracoval ve své dílně. Zemřel 9. 4. 1922 tamtéž.

## LITERATURA

1. Fierz E.: J. Chem. Soc. Ind. 41R, 187 (1922).
2. Conzetti A.: Chem. Ztg. 46, 549 (1922).
3. Hagenbach H.: Helv. Chim. Acta 6, 134 (1923).
4. Becke-Goehring M.: *Freunde in der Zeit des Aufbruchs der Chemie. Der Briefwechsel zwischen Theodor*

*Curtius und Carl Duisberg*, str. 39. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1990.

5. Read J.: *Humour and Humanism in Chemistry*, str. 221. G. Bell and Sons, London 1947.

Miloslav Ferles, Eva Mašková

## Noví členové ČSCH

Barath Peter, Ing., studující, FEKT VUT Brno  
 Čechová Markéta, Ing. Ph.D., LACH-NER s.r.o. Neratovice  
 Deýlová Dana, studující, PĚF UK Praha  
 Dobrovská Jana, prof. Ing., CSc., VŠB TU Ostrava  
 Fojta Miroslav, doc. RNDr., CSc., Biofyzikální ústav AV ČR, v.v.i. Brno  
 Hák Ondřej, studující, Hořice v Podkrkonoší  
 Havran Luděk, Mgr. Ph.D., BFÚ AV ČR v.v.i. Brno  
 Havlica Jaromír, doc. Ing., CSc., FCH VUT Brno  
 Hellerová Klára, Ing., studující, VŠCHT Praha  
 Hönig Vladimír, Ing., studující, ČZU Praha  
 Hudcová Tereza, Ing., studující, VŠCHT Praha  
 Izák Pavel, Ing., Ph.D., ÚCHP AV ČR v.v.i. Praha  
 Ježo Pavel, studující, SZŠ a VOŠZ Brno  
 Jonsztová Beata, studující, VŠCHT Praha  
 Kadlčíková Aneta, Mgr., PĚF UK Praha  
 Korf Michal, studující, VŠCHT Praha  
 Kováčová Renata, Ing., studující, VŠCHT Praha  
 Lanková Petra, Ing., studující, VŠCHT Praha  
 Lešetinský Pavel, Bc., studující, VŠB TUO Ostrava  
 Makajová Zuzana, studující, VŠCHT Praha  
 Matějková Božena, Ing., Pliva-Lachema a.s. Brno  
 Motloch Petr, studující, Gymnázium Petra Bezruče Frýdek Místek  
 Nádherná Martina, Mgr., studující, ÚACH AV ČR v.v.i.

## Řež u Prahy

Novotný Vít, studující, PĚF UK Praha  
 Perutka Libor, Bc., studující, VŠB TUO Ostrava  
 Plaček Vít, Ing., Ph.D., ÚJV Řež a.s. Řež  
 Polášková Petra, Ing., studující, Univerzita Pardubice  
 Prokudina Elena, Ing., studující, VŠCHT Praha  
 Prucková Zdeňka, Ing., Ph.D., UTB FT ve Zlíně  
 Rak Jakub, Bc., studující, VŠCHT Praha  
 Randová Alena, Ing., studující, VŠCHT Praha  
 Roh Jaroslav, Mgr., studující, FAF UK Hradec Králové  
 Rouchal Michal, Ing., studující, UTB FT ve Zlíně  
 Seidlerová Jana, doc. Ing., CSc., VŠB TUO Ostrava  
 Slovák Petr, studující, PĚF UP Olomouc  
 Spěváčková Veronika, Ing., studující, VŠCHT Praha  
 Stadlbauer Petr, studující, Gymnázium Jana Opletala Litovel  
 Štěpánek Jan, studující, SPŠ Otrokovice  
 Tesařová Markéta, Ing., studující, VŠCHT Praha  
 Uhlířová Tereza, studující, ÚACH AV ČR v.v.i. Řež u Prahy  
 Urban Michal, studující, FAF UK Hradec Králové  
 Vinš Petr, studující, VŠCHT Praha  
 Volejníková Barbora, Ing., studující, VŠCHT Praha  
 Zínek Jakub, studující, Gymnázium Thomase Manna Praha

## Aprílový klub

V plátku Metro, ve vydání ze 14. května 2008, je text s názvem *Elektrárna sbalená v batohu* obsahující tuto krásnou formulaci: “Klíčem Heegerova tajemství je umělá hmota s názvem polymer.” Dalo by se říci, že je to text s názvem *článek*.

*Nalezl Miroslav Raab, komentoval Jiří Podešva*



## Bulletin představuje

### Regulátory měřiče průtoku plynů



Počínaje rokem 2008 vstoupila firma Alicat se svými revolučními regulátory a průtokoměry toku plynů na český trh.

Společnost Alicat Scientific z Tucsonu (AZ) vyrábí tuto technologii, kterou používá m.j. i NASA od roku 1991. Regulátory a průtokoměry toku plynů Alicat Scientific jsou certifikovány podle standardů NIST a výrobce je dodává se zárukou na celou dobu jejich životnosti. Alicat Scientific se tak snaží poskytnout zákazníkům nástroje pro konstrukci přesných výrobků, které přinášejí efektivní technologii za přijatelné ceny.

Více než 35000 výrobků firmy Alicat je již v rukách spokojených zákazníků na celém světě v nejrůznějších aplikacích obsahující měření či regulaci průtoku. Ať již jde o výrobu automobilů, vývoj palivových článků, zkoumání životního prostředí, detekci netěsností, sprejové sušení, úpravy povrchů, kosmický výzkum, zkoumání atmosféry, výzkum a výrobu vláknové optiky či pouze přesné ovládání průtoku plynů, jsou pracovníci firmy Alicat vždy připraveni navrhnout řešení.

Více informací lze nalézt na stránkách firmy <http://www.alicatscientific.com/products.php>.

*pad*



THOMSON REUTERS

### Nové verze bibliografických programů

Podle obvykle dobře informovaných zdrojů se očekává, že dva nejpůvodnější programy na zpracování bibliografických údajů a rešerší, Reference Manager a EndNote společnosti Thomson Reuters budou mít velmi brzo nové verze.

Program EndNote ve verzi X2 je očekáván na trhu již o letních prázdninách 2008 a v témže roce během začátku školního roku bude vypuštěna nová verze programu Reference Manager číslo 12.

Oba programy jsou očekávány pouze v anglické verzi. Samozřejmě, že budou k dispozici i možnosti povýšení stávajících či historizujících verzí na verze nové. O vlastnostech se lze dozvědět více na [www.refman.com](http://www.refman.com) a [www.endnote.com](http://www.endnote.com), kde lze programy i získat ke krátkodobému vyzkoušení.

*pad*

### Výrobky Shodex (Showa Denko) pro vaše laboratoře



Kolony pro HPLC, pro standardní analýzu, semi-mikro a mikro, GPC, SEC (GFC), chirální, afinitní, preparativní kolony, ale i RI HPLC detektory, vodivostní detektor, degazér a mnoho dalšího slibuje nový katalog pro roky 2008–2010. Na stránkách [www.shodex.com](http://www.shodex.com) pak najdete mnoho užitečného pro analytickou chemii.

Napište si o katalog [scitech@scitech.cz](mailto:scitech@scitech.cz).

*pad*

## Osobní zprávy



**Za prof. Ing. Jiřím Gasparičem, DrSc. (\*23. 4. 1926 v Praze, †22. 12. 2007 v Hradci Králové)**

Zamyšlení nad nedávno ukončeným bytím významného českého a mezinárodně uznávaného chemického analytika Jiřího Gaspariče a mozaika jeho „curricula“ – opřená o jemu souzené prostředí v dané historické periodě – provokuje myšlenku na obecnější začlenění jeho badatelského úsilí, úspěchů, komplikací, zklamání, do komplexu nesnadností a nadějí, kterými se musela probíjet převážná část české poválečné badatelské generace. Vnucuje se tak podtext, jako by se v osmi deseti-

letích jeho osudů zobrazoval téměř reprezentativní doklad o tom, jak se ne jeden z jeho soupeřů musel vypořádat s tuzemskými mocensko-politickými a ideologickými kotrmelec.

Když jsme svého času vzdávali profesoru Gasparičovi hold při příležitosti jednoho z jeho kulatých životních jubileí, došlo i na osobní reminiscence. Oslavenec si tak s vděčností zavzpomínal na etapu, ve které se začal formovat jeho zájem o chemii jako o pozdější celoživotní profesionální úděl, to je na svá středoškolská léta v pražském gymnasiu v Truhlářské ulici. Snad úmyslně přecházel další podrobnosti o svých adolescentních letech a své rekapitulace přenášel na humorné laboratorní epizody a na to, co se mu v analýzách a syntézách povedlo či nepovedlo. Jestli se mu nechtělo do otevírání jedné z „černých

skříněk“ svého mládí, jestli se mu nechtělo obnažovat nesmazatelně bolavá místa, která během dospívání musel protrpět, se dnes můžeme už jen domýšlet. Ze sporadických dat jen víme, že období, na které se většinou vzpomíná jako na radostné a relativně bezstarostné, mu zkálila německá okupace a s ní spojený nacistický šovinismus a ideologie teroru. Invektivy a osobní ústrky vyvrcholily během absolvování gymnasiální sexty vyloučením ze školy a uvězněním v koncentračním táboře v Bystřici u Benešova. Odmaturovat tak mohl až po osvobození v roce 1945. Jednoduchá nebyla ani jeho studentská vysokoškolská etapa na pražské Vysoké škole chemicko-technologického inženýrství. Studium absolvoval při zaměstnání jako chemik ve výzkumných a poloprovozních odděleních v tehdy čerstvě znárodněném farmaceutickém průmyslovém monopolu „SPOFA“ (jistě netušil, že se o dvě, tři desítky let později jako uznávaný odborník k farmacii vrátí). Promoval v roce 1950 a ačkoliv by si rád namlouval vysokoškolskou kariéru, byl jeho prvním inženýrským postem jeden z výzkumných týmů tehdejších „Stalinových závodů“ v Záluží u Mostu, kde spolupracoval na identifikacích dvojmocných fenolů v hnědouhelném dehtu. Od roku 1952, kdy ukončil „vojenskou presenční službu“, se jeho další životní běh natrvalo spojil s chemií v regionu východních Čech. V analytické laboratoři Výzkumného ústavu organických syntéz v Pardubicích-Rybitví se podílel především na průkazech a určování struktury průmyslově využitelných organických látek, zvláště textilních barviv. Již tehdy byly jeho metodologické zábery nemalé, prioritně se však zaměřoval na papírovou a tenkovrstvou chromatografii a na jejich aplikace. Šlo jednak o studium mechanismů barevných reakcí a jednak o řešení derivatizací organických sloučenin, konkrétně alkoholů, karbonylových sloučenin, aromatických a alifatických aminů a kation-aktivních látek. Technicky se při zjišťování konstituce komplikovanějších produktů opíral o cílené destrukce původních složitějších molekul na fragmenty, které by byly snáze chromatograficky identifikovatelné. Spolu s profesorem M. Večeřou věnoval několik originálních prací chromatografické detekci produktů vzniklých po kyselém a tepelném přesmyku hydrazo-sloučenin a po pyrohydrolyze. Kdyby mu osud dopřál narodit se o pár desítek let později, asi by mu jeho analytická a i syntetická dovednost vynesla nejen nejednu prakticky aplikovatelnou patentovatelnou originalitu, ale i ekonomicky ocenitelný věhlas.

Část výsledků z těchto problematik byla podkladem jeho aspirantské vědecké disertace „Identifikace organických sulfidů po jejich transformaci na tuhé deriváty sulfoniových solí“. Titul kandidáta věd (nynější Ph.D.) obhájil v roce 1958. Ve stejné době se díky svým školitelům prof. M. Večeřovi a prof. M. Jurečkovi dostal jako externista k přednášení „konstitučních analýz organických sloučenin“ na pardubické Vysoké škole chemicko-technologické. Tím se otevřela cesta ke Gasparičově docentské habilitaci, kterou obhájil v roce 1968.

O rok později vznikla v nedalekém Hradci Králové farmaceutická fakulta Univerzity Karlovy, na které – konkrétně ve fyzikálně chemickém kolektivu – prožil Jiří

Gasparič více jak dvacet nejen badatelských a pedagogických, ale i budovatelských let. Základy k tamnímu profilu disciplín spojených s fyzikální chemií vytvořil sice doc. Jiří Volke z pražského akademického Heyrovského ústavu, když se však v roce 1973 vytvořily podmínky pro definitivnější personální obsazení jednotlivých kateder, byl pro šefování fyzikální chemie jediným kandidátem analytik Jiří Gasparič. Neváhal převzít nejednoduchou úlohu koordinátora oborů, které jím vedená katedra zastřešovala (kromě vlastní fyzikální chemie to byly fyzika, matematika a programování). Z didaktických aspektů šlo o citlivý výběr adekvátní materie v jemu svěřených přípravných disciplínách tak, aby na ně mohly navazovat následné farmaceuticky specifitější profilované obory. Jedním z dokladů, že se mu to dařilo, byly reakce posluchačů a jeho oblíbenost mezi nimi. Druhou zásadní a neméně složitou koncepční úlohou, před kterou byl postaven, byla snaha o integraci fyzikálně-chemického týmu s celofakultní výzkumnou koncepcí. Toto úsilí vyneslo doc. Gaspariče do proděkanství funkce, kterou zastával téměř patnáct let. Z pozice děkanství kolegia jsme tak mohli zahýbat nejen s nejednou taktikou ve výzkumných programech školy, ale i s posuny v některých z klasicky zaměřených lékových disciplín směrem k tzv. „biologizaci farmacie“. Gasparič při svém širokém erudičním záběru tyto tendence nejen pochopil, ale stal se ve svých odbornostech i jejich nadšeným realizátorem. Přispěl tak například k fakultnímu přerodu zaběhaných analytických postupů léčiv v technologicky definovaném prostředí na průkazy léčebně účinných agens v biologickém materiálu tak, aby mohli farmakologové studovat jejich osud v organismu (např.: J. Gasparič, J. Květina: Význam analytické chemie pro studium biotransformace a farmakokinetiky léčiv. Čs. Farmacie 38, 340 (1989)). Z původního metodického servisu, spočívajícího na extrakcích a následných analytických stanoveních, se postupně dostával ke komplexnějším identifikacím biotransformací vzniklých metabolitů lékových modelů, konkrétně například k řešení hydrolytických rozkladů benzodiazepinových léčiv (bylo to v době vývojového „boomu“ dalších a dalších anxiolyticky účinných látek, vyšlých z benzodiazepinové řady).

Červená niť Gasparičových „organických analýz se zvláštním zřetelem na identifikaci jak látkových individuí, tak na určování konstituce sloučenin“ byla i podkladem jeho doktorské disertace. Titul DrSc. obhájil v roce 1979, profesorem pro obor fyzikální chemie byl jmenován v roce 1983.

I v této „farmaceutické periodě“ ho však jeho široké a hluboké chemické myšlení zákonitě vtahovalo do dlouhodobých spoluprací jednak se svou „téměř mateřskou“ pardubickou VŠCHT (nynější Fakulta chemicko-technologická Univerzity Pardubice) a jednak s chemickými pracovišti královéhradecké pedagogické fakulty (později Univerzity Hradec Králové), které z Gasparičových metodologických doporučení tyly prakticky až do jeho posledních dnů.

Kromě exaktnosti při publikování výzkumných výsledků měl profesor Gasparič nepopíratelné nadání pro sestavování metodických příruček a monografií. Když

před dvaceti lety při jeho šedesátinách shromáždili tehdejší Gasparičovi blízcí spolupracovníci docenti Jiří Macků a Drahomíra Svobodová jeho autorskou bibliografii, už tehdy v ní bylo nejen přes 120 publikačních statí „*in extenso*“ s experimentální tematikou, ale i více než 10 monografií (např. spolu s K. Mackem a I. Haisem opakovaně „*Bibliography of Paper and Thin-layer Chromatography*“ – 1962, 1968, 1972, 1976, spolu s M. Večeřou opakovaně po přepracování „*Detekce a identifikace organických látek*“ – 1963, 1971, spolu s J. Churáčkem česky a anglicky „*Papírová a tenkovrstevná chromatografie organických sloučenin*“ – 1978, 1981, spolu s M. Večeřou, J. Churáčkem a J. Boreckým „*Chemické tabulky organických sloučenin*“ – 1975) a řada „organicko-analytických“ kapitol v českých či zahraničních monografiích.

Výzva, abych se jako farmakolog (J. K.) pokusil o nekrolog na jednoho z těch reprezentantů české chemie druhé poloviny dvacátého století, kteří oplývali téměř „polyhistorickým“ metodologickým záběrem, považuji za čest, bez spoluautorství chemicky povolanejšího odborníka (K. V.) bych však své subjektivní komentáře a vzpomínky považoval z pozice vědecké etiky za neúnosné.

Pro dokreslení osobitosti osobnosti bývá zvykem doplnit koncisní faktologický životaběh o sem tam nějaký subjektivní střípek vzpomínek, osobních pocitů, společných příhod, ... Asi to bylo úsilí o neotřepané koncepce a přístupy, co mezi námi vytvořilo trvalou, vzájemně respektovanou spolupráci a nefalšované spolehlivé přátelství. Veškerá konání a vědeckost myšlení Jiřího Gaspariče, vedení polemik, řešení problémů a atmosféra v jím vedených kolektivech byly podbarveny jeho vstřícností, ochotou kdykoliv poradit, velkorysostí, smyslem pro britký humor a všelidskost pojímajícím citem. Z „přehršle“ toho, na co se nezapomíná, alespoň jeden „spleenový“ zážitek. Odehrál se před čtvrt stoletím během turné po egyptských univerzitách, kam jsme byli společně pozváni k sérii přednášek o „klinické farmacii“ jako o nově vznikající subdisciplíně, kterou se v té době královéhradecká fakulta popularizovala. Nálada jednoho z podvečerů v káhirském univerzitním kampusu s výhledem na vzdálené pyramidy nás dostala až do nostalgického bilancování nad nejedním skokem v poznání, kterého jsme se v našich oborech dožili, nad tím, zda jsme využili všech šancí, kterých se nám dostalo, zda jsme se nemohli pustit třeba ještě o kousek dál, zda bylo optimální držet se svého upnutého „heimwegu“, ... až po pointu, že jsme měli přes všechny ty klikatiny, kterými jsme se museli prokousávat, to náramné štěstí, že jsme mohli dělat to, co jsme si ve svých parapubertálních letech vysnili, koumat v experimentálních vědách a prožívat dobrodružství při hledání toho dosud neohmataného. A tak milý Jiří, díky za všechno, co jsi stačil stihnout! Jak je to s nadějí, která mezi námi tehdy odezněla, že snad sem tam někdo jednou pochopí, o co nám šlo a že naváže na to, co jsme nakousli, to necháme na těch, co přicházejí po nás.

Jaroslav Květina  
za spoluautorství Karla Ventury



## Prof. Ing. Jaroslav Šesták, DrSc. oslaví 70. narozeniny

Ač se to zdá neuvěřitelné, dne 25.9.1938 se v podkrkonošském městečku Držkov narodil Jaroslav Šesták. Po absolvování průmyslové školy chemické chtěl studovat malířství, ale nakonec pokračoval ve studiu chemie na Technické univerzitě v Praze a od roku 1962 je zaměstnancem Fyzikálního ústavu Akademie věd. Po získání vědecké hodnosti CSc. (1968) získal v roce 1990 hodnost doktora chemických věd a o rok později se habilitoval na VŠCHT v Pardubicích (od r. 1993 Univerzita Pardubice). V roce 1993 byl jmenován profesorem v oboru Materiálového inženýrství (VŠCHT v Praze).

Jako pedagog přednášel v USA, Japonsku, Taiwanu a samozřejmě také na univerzitách a vysokých školách v ČR. Na přednášky prof. Šestáka jistě nezapomene žádný ze studentů, neboť se jedná o člověka se širokým vzděláním a hlubokými znalostmi, které se vždy snaží se svým typickým elánem a přístupem předat nejen studentům, ale také spolupracovníkům i přátelům. A v pedagogické činnosti je Jaroslav Šesták obdivuhodně aktivní i nyní a díky atraktivnosti svých přednášek nemá o posluchače nouzi. Jeho elán, nezdolný optimismus a mimořádné pracovní nasazení vzbuzovaly a vzbuzují u většiny lidí stále zasloužený obdiv.

Jaroslav Šesták je autorem skoro 300 publikací v renomovaných zahraničních časopisech, téměř desítky knih a dále také autorem více než 200 plenárních a zvaných přednášek nejen u nás, ale i v zahraničí. Více než 2500 odkazů na jeho práce svědčí o stále neutuchajícím zájmu o výsledky a objevy z jeho badatelské činnosti, ve které se zaměřuje na termickou analýzu aplikovanou i teoretickou, termodynamiku, chemickou kinetiku či studium oxidických, keramických i skelných materiálů. Po celou svoji vědeckou kariéru se neustále pohybuje na rozhraní chemie a fyziky, které v kombinaci s jistou dávkou filozofie přispívají k významnému přínosu také ve vztahu chemie a životního prostředí.

V tomto směru je třeba zmínit také to, že v roce 1970 stál Jaroslav Šesták u zrodu časopisu „*Thermochimica Acta*“, kde působil také jako člen ediční rady (1970–1996), dále je stále aktivním členem edičních rad časopisů „*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*“ a „*Journal of Mining and Metallurgy*“. U řady odborných knih vystupoval také jako editor, zatím poslední je „*Fyzika struktur amorfních a krystalických materiálů*“ autorů B. Hlaváčka a J. J. Mareše (2008).

V roce 1996 se Jaroslav Šesták podílel na vzniku Fakulty nauky o energii na univerzitě v japonském Kjótu a dále také Fakulty humanitních studií na Univerzitě Karlově v Praze. Jaroslav Šesták byl členem mnoha státních komisí pro obhajoby kandidátských a doktorských disertačních prací a zpracoval desítky oponentních posudků, a to nejen v Čechách, ale také na Slovensku. Byl členem vědeckých rad předních univerzit a vysokých škol, jejichž

výčet by byl nespočetný. Je dlouholetým členem české společnosti chemické a po dlouhá léta také vedl Odbornou skupinu termické analýzy při ČSCH (1994–2008).

Prof. Šesták obdržel celou řadu vědeckých ocenění, ale málokdo tuší, že vedle vědecké kariéry hrál také první ligu v košíkové, dělal učitele lyžování a od roku 1973 se začal věnovat také horolezectví. Zde také uplatnil své umělecké ambice, a to právě jako fotograf při horolezeckých expedicích. Fotografie ze svých výprav vystavuje nejen v Čechách, ale i v zahraničí. Na své cesty po světě (např. Rusko, Kavkaz, Čína, Nepál, Thajsko, Indie, Pákistán, Irák, Chile – myslím, že jednodušší bude uvést celý svět) si v 80. letech minulého století přivydělával tím, že zavěšen na horolezeckém laně umýval okna např. obchodního domu Máj. K úplnému výčtu jeho činností je třeba uvést také to, že byl 15 let i velitelem hasičů.

Z uvedených aktivit je zřejmé, že Jaroslav je „živel“ (přesněji ohnivý – stále plný energie a síly), neboť si vedle vědy vždy našel čas i pro své „mimovědecké činnosti“, kterých rozhodně nebylo málo. Jaroslav Šesták je osobností se smyslem pro spravedlnost, za kterou se dovede postavit a hájit ji. Publikační i přednášková činnost na vědeckých sympozii a kongresech mu přinesla uznání celého světa a je neodmyslitelnou osobností naší vědy, neboť mnohým studentům i kolegům pomohl nejen v odborném, ale i osobním životě.

Jako předsedkyně Odborné skupiny termické analýzy České společnosti chemické ([www.vscht.cz/ach/osta](http://www.vscht.cz/ach/osta)) bych ráda popřála našemu oslavenci do dalších let vše nejlepší, především hodně zdraví, radost ze života, neustálou pohodu a uspokojení z celoživotní práce. K tomuto přání se připojují také kolegové ze sesterské Pracovní skupiny pro termickou analýzu a kalorimetrii na Slovensku.

Milý Jaroslavě upřímně děkujeme, že jsi stále takový, jak Tě všichni celá desetiletí známe.

*Petra Šulcová a Peter Šimon*



**Doc. Ing. Miloslav  
Bartuška, CSc.  
osmdesátníkem**

Svěží a přes svůj věk stále pracovně vytižený jubilant patří k poválečné generaci, jež formovala historii Katedry technologie silikátů i dnešní podobu Ústavu

skla a keramiky na VŠCHT v Praze. Patřil a dodnes patří k předním pedagogickým a vědeckým pracovníkům ústavu, kde působil zejména v oboru technické mineralogie. S touto svojí specializací je dobře znám i v průmyslu a stále vyhledáván, zejména při akutních provozních problémech souvisejících s materiály a jejich korozi, nebo při identifikaci a hledání příčin vzniku vad skla. Kromě toho působí již přes 40 let ve funkci redaktora časopisu Silikáty,

nyní Ceramics-Silikáty, který vychází v angličtině a patří jeho zásluhou mezi přední impaktované časopisy tohoto oboru v mezinárodním měřítku. V posledním období, vedle odborného vedení redakce, řídí jako předseda správní rady Nadaci prof. R. Bárty, na jejímž zřízení se hlavně podílel a jejímž prostřednictvím je časopis financován.

Doc. Bartuška se narodil 19. 7. 1928 v Plzni, v Praze absolvoval VŠCHT a zde také vědeckou aspiranturu. Od r. 1954 se podílel jako vědecký pracovník na výzkumu technické oxidové keramiky na katedře technologie silikátů, od r. 1958 zde působil jako odborný asistent a v r. 1967 byl jmenován docentem pro tento obor. V částečném úvazku učil do r. 2007. Je členem státní zkušební komise, komisí pro obhajoby diplomových a doktorských prací aj.

Již po ukončení studia si zvolil, v dohodě s prof. R. Bártou, jako své hlavní budoucí zaměření mikroskopické metody a mineralogické aspekty technologie silikátů. Díky své pílì a soustavnému studiu i výzkumné praxi se vypracoval na odborníka světové úrovně. Dlouhá léta přednášel takto zaměřené předměty a vedl příslušná cvičení, za pomoci jím vydaných skript. Základní koncepcí bylo objasňování vztahů mezi chemickým a fázovým složením na straně jedné, a mikrostrukturou i vlastnostmi materiálů na straně druhé. Přednášel také pro postgraduandy a vedl, vedle diplomových prací, řadu prací v postgraduálním studiu. Z větších výzkumných projektů uvedme alespoň výzkum technické oxidové keramiky, výzkum tavených korundo-baddeleyitových (hlinito-zirkoničitých) žáromateriálů, výzkum a vývoj plazmově nanášených oxidových povlaků, v poslední době zejména studium vad a nehomogenit ve skle. Zkušenosti z této oblasti jsou shrnuty v knize Vady skla (606 stran), již připravil jako vedoucí autor se spolupracovníky. Vyšla v r. 2001 v nakladatelství Práh a jde o mimořádně závažné dílo i v mezinárodním kontextu. Výsledkem bohaté výzkumné činnosti je více než stovka publikací, množství přednášek a posterů na konferencích, a také několik desítek patentů a autorských osvědčení, z větší části udělených v zahraničí. Nedílnou součástí těchto aktivit byla úzká spolupráce se silikátovými průmyslovými závody, zejména sklářskými a keramickými. Celoživotní dílo Doc. Bartušky bylo po zásluze oceněno vedením VŠCHT v Praze udělením Medaile E. Votočka při doktorských promociích dne 18. 6. 2008 v Betlémské kapli v Praze.

Charakteristickými rysy osobnosti M. Bartušky jsou mimořádná pracovitost a houževnatost, racionální způsob myšlení i veškeré činnosti, široký rozhled kulturní i politický, a to vše prodchnuto životním optimismem. Autor těchto řádků měl příležitost poznat jubilanta nejen po stránce pracovní, ale i po stránce kvalit osobních a lidských, jež byly základem trvalých přátelských vztahů. Přejeme jubilantovi, jménem spolupracovníků, kolegů i jeho žáků, do dalších let dobré zdraví, neutuchající aktivitu a všestrannou životní pohodu.

*Jan Hlaváč*

## Výročí prof. Jana Pokorného

**CHL:** Přicházím, abych s Tebou krátce pohovořil u příležitosti Tvého jubilea. **JP:** Cítím se velmi potěšen; co si přeješ vědět?

**CHL:** Jak ses vůbec dostal ke studiu chemie? Myslím, že v rodině nikoho nemáš. **JP:** Máš pravdu; matka si přála, abych studoval medicínu, otec by dal přednost matematice, že prý je poklidnější a důstojnější. To bych ovšem měl jedinou perspektivu učit na střední škole, kdežto já jsem chtěl dělat výzkum. Zvolil jsem tedy chemii, která se začala rychle rozvíjet, a dal jsem přednost organické chemii, že organických sloučenin je mnohem víc než anorganických, takže tam budou větší možnosti.

**CHL:** Splnilo už studium Tvá očekávání? **JP:** Měl jsem užší rodinné vztahy k Brnu, a dostal jsem se tam k Akademiku Veselému, u kterého jsem se mnoho naučil. Doporučil mne zaměstnání ve Výzkumném ústavě tukovém v Ústí nad Labem, kde jsme se zabývali průmyslovou hydrogenací olejů.

**CHL:** Odtud ses dostal rovnou na VŠCHT? **JP:** Máš pravdu. Nastoupil jsem po roce jako vědecký aspirant pod vedením prof. Janička a s pracovními podmínkami i vedením jsem byl velmi spokojen. Postupně jsem se habilitoval, získal hodnost DrSc. a v pozdějším věku jsem se stal i profesorem. Většinu času jsem se věnoval výzkumu, nejvíce v oboru tuků a jejich oxidace, v menší míře reakcím neenzymového hnědnutí a sensorické analýze potravin a kosmetických výrobků. Různých funkcí zabírajících mnoho času jsem byl zproštěn. Až teprve od r. 1990 jsem byl zvolen děkanem a to již bylo časově velmi náročné.

**CHL:** Jistě jsi mnoho publikoval, když jsi měl k tomu tolik možností. **JP:** Tehdy ovšem se nerozlišovaly články podle impakt faktorů a jiných náročných kritérií. Kolem 60 let jsem měl asi 400 publikací. Potom jsem jen každý rok několik připsal podle současných směrnic a už jsem je nepočítal. V pozdějších letech jsem trávil dost času psaním různých přehledových článků do knižních monografií a dvě dokonce vydal jako editor. Dodnes působím v redakčních radách různých domácích i mezinárodních časopisů.

**CHL:** Měl jsi také rozsáhlejší styky se zahraničím a jak se projevovaly? **JP:** Prof. Veselý mě doporučil do mezinárodní komise pro tuky při IUPAC, což mi umožnilo se každý rok dostat do ciziny na jejich schůze a získal jsem tak kontakty s významnými odborníky. Několik měsíců jsem pobyl v Budapešti, kde jsem se u prof. Jákyho naučil tehdy novou techniku chromatografie v tenké vrstvě. Dva měsíce jsem byl v Polsku na SGGW u prof. Rutkowského, se kterým od té doby udržuji přátelské styky. Naše spolupráce vyústila v mé jmenování členem sekce potravin Polské Akademie Věd. Nejvíce času – 20 měsíců – jsem pracoval na Rutgersově universitě v New Jersey u prof. Changa. Tam jsem se naučil techniku plynové chromatografie a důležitý poznatek, že i v našich, mnohem primitivnějších podmínkách, lze dosáhnout kvalitních výsledků.

**CHL:** Potraviny úzce souvisejí s výživou. Zabýval ses i touto problematikou? **JP:** Členem Společnosti pro výži-

vu jsem se stal již dávno, ale z iniciativy prof. Janička jsem přebral jeho přednášky ze Základů lidské výživy. V roce 1990 jsem se stal místopředsedou, pak předsedou této společnosti; nyní už jsem jen čestným předsedou, ale výživa mě stále zajímá. Stal jsem se také členem Čs. akademie zemědělských věd, kde se na výživu díváme z jiného pohledu.

**CHL:** Projevily se Tvé aktivity také nějakým jiným uznáním, třeba medailí? **JP:** Získal jsem postupně různé naše medaile: Ballingovu, Hanušovu, Votočkovu, Zlatou medaili české akademie zemědělských věd a různá čestná uznání. Ze zahraničních to byla Fachiniho medaile (Itálie), Oczapowského medaile (Polsko), Chvreulova medaile (Francie), Normannova medaile (Německo) a různé další méně významné a čestná uznání.

**CHL:** Jaké máš další plány do budoucnosti? **JP:** Plány konkrétní zatím nemám, ale chtěl bych pracovat na VŠCHT jako dosud, abych byl jednak trochu užitečný, jednak se zabavil.

**CHL:** Ale předtím jistě vzácné výročí mohutně oslavíte. **JP:** Díky našemu přísně kalvínskému vychování žádne honosné slavnosti nechystáme, jen se sejdeme se sourozenci a dětmi, abychom si přátelsky popovídali a nezapomněli, jak kdo vypadá.

**CHL:** Jsem rád, že jsme si i my přátelsky pohovořili a děkuji za rozhovor. **JP:** Já jsem Ti také vděčen za návštěvu a za dvacet let na shledanou.

*za redakci CHL se ptal Pavel Rauch, odpovídal čerstvý osmdesátník prof. Jan Pokorný*

## Jubilující Vladimír Pekárek

Poté, co docentka Černošková předala na letošním Kalorimetrickém semináři v Rožnově Cenu Vojtěcha Šafaříka ing. Vladimíru Pekárkovi, CSc. ku příležitosti jeho životního jubilea, se mne řada účastníků ptala, kolik že to Vládovi vlastně je roků. „Cože, o s m d e s á t ?“, kroutili nechápavě hlavou, když jsem jim po pravdě odpověděl. Ano, tak okatý nesoulad mezi „kalendářním věkem“ a vitálním, věcně optimistickým a energickým mládím našeho jubilanta je více než pádným potvrzením, jak dokáže být čas relativní.

S Vládou jsem se poprvé setkal před dvaceti sedmi lety na Kalorimetrickém semináři v Brně, kterého jsem se (premiérově) zúčastnil. Již tehdy mne příjemně překvapila vřelá srdečnost, se kterou mne, vlastně čerstvého absolventa, uvítal v „rodině kalorimetristů“. Navázaný odborný kontakt postupně přerostl v ryzí přátelství a já si tak dnes troufnu (povolanější necht' prosím prominou) alespoň v několika bodech nastínit, proč si Vládi tak nesmírně vážím jako odborně i lidsky navýsost výjimečné osobnosti. Jsem přitom přesvědčen, že stejně hluboce se Vládi zapsal (a zapisuje) do řady dalších srdcí.

Profesní činnost jubilanta lze rozdělit do tří postupných etap.

Ta první (jaderná) začala v Ústavu jaderného výzkumu v Řeži, kde nastoupil roku 1955 a výzkumně se věno-

val otázkám využití anorganických iontoměničů pro separaci radioaktivních kovů. Rozvoj jeho nastartované vědecké dráhy však byl v roce 1969 násilně přerušen propuštěním pro politické důvody.

Druhá, kalorimetrická etapa je spjata s Ústavem anorganické chemie ČSAV, kde mu byl – po ročním hledání odpovídající práce – poskytnut „pracovní azyl“. Díky mimořádným organizačním schopnostem a manuální zručnosti se Vláďovi brzy podařilo přeměnit sklepní místnosti „v Polské“ v dokonale fungující kalorimetrickou laboratoř. Na zkonstruovaném, zdvojeném kalorimetru se mu (m.j.) podařilo naměřit originální data krystalizačních a rozpouštěcích entalpií v experimentálně náročné oblasti koncentrovaných roztoků. Do povědomí nejširší kalorimetrické veřejnosti v ČR ovšem Vláďa vchází jako „otec“ každoročních Kalorimetrických seminářů, na vzniku jejichž tradice se bezprostředně podílel a jimž vdechl ducha přátelských a neformálních vztahů.

Třetí, dioxinová etapa začíná v roce 1992 odchodem Vládi do důchodu. Důchodu ovšem značně aktivního, kdy se ponořuje do problematiky chemismu spalovacích procesů. Brzy již jako pracovník Ústavu chemických procesů AV ČR (kde působí dodnes) se pak soustředí zejména na mechanismus tvorby polychlorovaných dioxinů, dibenzofuranů, terfenolů při spalování odpadů a na možnosti jejich degradace.

Je obdivuhodné, že v každé z uvedených etap se jubilantovi podařilo dostat na špičkovou vědeckou úroveň. Za novátorský postup separace uranu z horninových suspenzí získal Vladimír v roce 1959 Cenu Prezidia Akademie věd

ČSR, přičemž článek o anorganických iontoměničích, publikovaný spolu s V. Veselým, byl dosud citován úctyhodných 370 krát. Tvůrčí činnost výzkumného týmu krystalizace, jehož nepostradatelným členem byl i kalorimetrista Vláďa, zas byla v roce 1990 oceněna Vyznamenáním Akademie věd ČR. A za co jiného, než za jednoznačný úspěch můžeme pokládat pravidelná pozvání Vladimíra mezi skupinu elitních „dioxinových vědců“, scházejících se v uzavřené společnosti v rámci tzv. Karaskových dnů (F.W. Karasek – objevitel dioxinu).

Přes evidentní výzkumné úspěchy Vláďa zůstává, jak bývá pro velké lidi příznačné, navýsost skromným člověkem. Až z útržkovitých náznaků či po vyložení doptávání jsem se tak třeba dověděl o jeho dlouholeté práci pro mládež (v rámci oddílu „Kondor“) a šňůře putovních táborů, které pro ně (s manželkou) organizoval o prázdninách. Nyní je Vláďa (dětmi nazýván „Miki“) zván na svatby dřívějších světců a o jeho oblíbenosti mezi nimi přesvědčivě vypovídá i bezmála sto gratulantů z jejich řad, kteří mu k jeho osmdesátinám přišli blahopřát.

Vážený a milý Vláďo, rád se k těm mnoha gratulantům přidávám a do dalších let Ti přeju jen vše dobré. Ať si nadále uchováš ten nakažlivý optimismus a neutuchající entusiasmus, ať se nadále můžeme těšit ze Tvé přítomnosti prozářené životní moudrostí, chápavým nadhledem i vnímavou lidskou citlivostí a empatií.

*Z celého srdce  
Bolek (Taraba)*

## Výročí a jubilea

### Jubilanti ve 4. čtvrtletí 2008

#### 90 let

**Prof. Ing. Závěš Holzbecher, DrSc.**, (16.10.), VŠCHT Praha

#### 85 let

**Ing. Bohumil Reichstädter, CSc.**, (20.11.), VÚ vlnařský Brno

**Ing. Dagmar Hronová**, (29.11.), Milo Olomouc

**MUDr. Jaroslav Volf**, (13.12.), KHS Ostrava

**Doc. Ing. Alois Nováček, DrSc.**, (21.12.), Chemopharma Ústí nad Labem

#### 80 let

**Doc. Ing. Jan Balej, CSc.**, (14.7.), Praha

**RNDr. Jiří Sajvera**, (15.10.), SOU Praha

**Prof. Ing. Rudolf Zahradník, DrSc.**, (20.10.), ÚFCH JH AV ČR Praha

**Doc. RNDr. Karel Macek, DrSc.**, (31.10.), Praha

#### 75 let

**PhDr. František Jelínek**, (11.10.), PedF České Budějovice

**RNDr. Zdeněk Pechan, CSc.**, (14.10.), Agrostav Brno

**Ing. Václav Novák, CSc.**, (23.10.), VÚANCH Litvínov

**Ing. Otta Horský**, (24.10.), VÚZORT Praha

**Doc. Ing. Petr Schneider, DrSc.**, (3.11.), ÚCHP AV ČR

**Doc. RNDr. Jiří Karliček, CSc.**, (12.11.), Západočeská univerzita Plzeň

**Ing. Albert Popler, CSc.**, (24.11.), OHS Pardubice

**Ing. Mirko Hušek**, (6.12.), Sklárný Kavalier Držkov

**RNDr. Zdeněk Prášil, CSc.**, (6.12.), ARTIM s.r.o. Praha

**Ing. Miroslav Markvart**, (17.12.), ÚACH AV ČR

#### 70 let

**Doc. Ing. Bohumír Dvořák, CSc.**, (29.10.), VŠCHT Praha

**Doc. Ing. Josef Příhoda, CSc.**, (14.11.), VŠCHT Praha

**Ing. Josef Královský**, (26.11.), Univerzita Pardubice

**Doc. Ing. Vlastimil Brožek, DrSc.**, (28.12.), VŠCHT Praha

**RNDr. Miloš Votruba, CSc.**, (29.12.), Mi-Vo-La Consulting Praha

**65 let**

**Ing. Ivan Sommer**, (2.10.), EXIN s.r.o. Brno

**Ing. Olga Kvítková**, (7.11.), Praha

**Doc. RNDr. Daniela Walterová, CSc.**, (12.11.), LF UP Olomouc

**RNDr. Ivo Liška**, (17.11.), Veterinární a farm. univerzita v Brně

**Ing. Maria Braunová**, (2.12.), VÚNH Praha

**Ing. Miroslav Bláha**, (4.12.), Chemopetrol Litvínov

**Doc. Ing. Tomáš Loučka, CSc.**, (11.12.), UJEP Ústí nad Labem

**Doc. Ing. Jana Dostálová, CSc.**, (12.12.), VŠCHT Praha

**Ing. Stanislav Braun**, (21.12.), VÚNH Praha

**60 let**

**Prof. RNDr. Emanuel Šucman, CSc.**, (1.12.), Veterinární a farmaceutická univerzita v Brně

**Doc. Ing. Josef Prousek, CSc.**, (9.12.), Slovenská technická univerzita Bratislava

**Mgr. Karel Šlais**, (18.12.), ÚACH Brno

**Prof. RNDr. Pavel Drašar, DSc.**, (24.12.), VŠCHT Praha

*Blahopřejeme*

**Zemřelí členové Společnosti**

**Ing. František Budský**, ÚJV Řež, zemřel 12. dubna 2008 ve věku 66 let.

**Ing. Dr. Tech Josef Arient, DrSc.**, VÚVCH Hradec Králové, zemřel 17. května 2008 ve věku nedožitých 86 let.

*Čest jejich památce*



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

## Proč se stát členem České společnosti chemické

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

- celosvětově uznávanou příslušnost k jedné z nejstarších profesních organizací v chemii na světě,
- možnost zapojení se do práce a komunikace v jedné z místních či odborných poboček ČSCH,
- kontakty, informace, služby, možnosti, uplatnění...
- podstatné slevy u vložného na sjezdech a konferencích, jejichž oficiálním pořadatelem je ČSCH,
- možnost dostávat 4× ročně zdarma tzv. „bulletinové číslo“ Chemických listů,
- možnost objednání předplatného Chemických listů s významnými slevami,
- možnost objednání „osobního balíku předplatného“ Chemických listů a časopisů konsorcia EUChemSoc,
- členské informace o nových knihách, produktech a službách i o připravovaných odborných akcích na celém světě, informace o dění v evropských chemických strukturách
- možnost zažádání o evropskou nostrifikaci chemického vzdělání a odborné praxe spojenou s udělením titulu Eurchem, platného v celé EU,
- přístup ke službám a slevám poskytovaným členskými organizacemi EuCheMS pro členy národních organizací,
- možnost přidruženého členství v IUPAC,
- možnost získání a doporučení členské přihlášky do významných zahraničních chemických společností (RSC, ACS, GDCh, GÖCh, SFC aj.),
- možnost získání příležitostných slev obchodních firem spolupracujících s ČSCH,
- možnost uplatnit informace z vlastní pracovní činnosti (výsledky, novinky, inzerce, tisková oznámení aj.),
- možnost zveřejnění vlastního oznámení v rubrice Bulletinu Chemických listů „Práci hledají“,
- vedle individuálního členství je možné kolektivní členství firem,
- a řadu dalších služeb.

### Jak se stát členem ČSCH

Členská přihláška je k dispozici na internetových stránkách ČSCH nebo na sekretariátu ČSCH. Členství je přístupné pro všechny zájemce o chemii a přijetí nového člena doporučí dva členové ČSCH (doporučení je možné nahradit odborných životopisem), členství nabývá platnosti po schválení hlavním výborem ČSCH.

Výši členských příspěvků a možné slevy schvaluje na návrh předsednictva hlavní výbor ČSCH.





Česká společnost chemická · Univerzita Palackého  
Statutární město Olomouc · SIGMA-ALDRICH – hlavní sponzor



**SIGMA-ALDRICH**

## 60. JUBILEJNÍ SJEZD ASOCIACÍ ČESKÝCH A SLOVENSKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

**Olomouc 1. – 4. září 2008**

### **Program:**

Pondělí 1.9.

**Moravské divadlo 15:00 – 22:00**

Slavnostní zahájení

**J.-M. Lehn: *From Supramolecular Chemistry to Constitutional Dynamic Chemistry***

*Večer na uvítanou*

Úterý 2.9.

**Regionální centrum Olomouc 8:30 – 16:00**

**Irena Valterová: *Biosyntéza hmyzích feromonů***

**Lubor Fišera: *1,3-Dipolárne cykloadície chirálnych nitrónov a ich využitie v syntéze***

Přednášky v sekcích, minisymposia, soutěž „Cena SHIMADZU“

**Umělecké centrum Univerzity Palackého 16:30 – 23:00**

Plakátová sdělení

**Výstava firem** (Umělecké centrum Univerzity Palackého)

**Setkání u moravských vín**

Středa 3.9.

**Regionální centrum Olomouc 8:30 – 18:00**

**Miloslav Frumar: *Rychlé reversibilní změny amorfni-krystalická fáze a nové materiály pro optické a elektrické paměti vysoké hustoty***

**Karel Lemr: *Hmotnostní spektrometrie – od elektrického výboje k zobrazování tkání***

Přednášky v sekcích, minisymposia

**Regionální centrum Olomouc 19:00 – 22:00**

**Vyhlášení vítězů plakátových sdělení a společenský večer, k tanci a poslechu hraje cimbálová muzika Poljanka**

Čtvrtek 4.9.

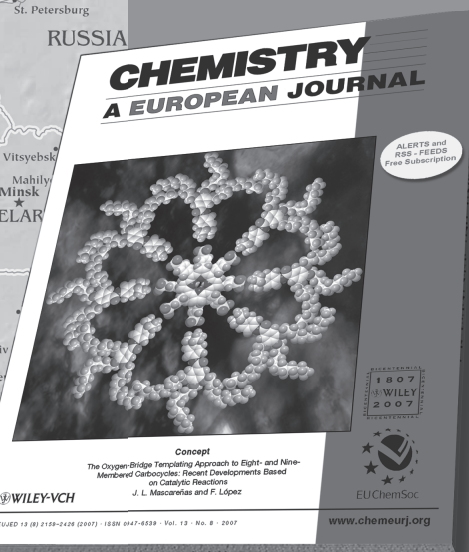
Exkurze, výlety ([www.ckpressburg.cz](http://www.ckpressburg.cz))

[www.sjezd2008.upol.cz](http://www.sjezd2008.upol.cz)



EU ChemSoc

Editorial Union  
of Chemical  
Societies



2008, Volume 14

ISSN: 0947-6539 print  
1521-3765 online

## Made in Europe for the World

Chemistry - A European Journal has established itself as a truly international journal with top quality contributions. It is the international forum for the publication of outstanding Full Papers and Concept Articles from all areas of chemistry and related fields.

★ Most downloaded articles in 2006:

Organocatalysis Mediated (Thio)urea Derivatives  
S. J. Connon ( Chem. Eur. J. 2006, 12, 5418)

Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd-NHC (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki-Miyaura Reaction  
C. J. O'Brien, E. Assen, B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ ( Chem. Eur. J. 2006, 12, 4743)

Rapid Room-Temperature Buchwald-Hartwig and Suzuki-Miyaura Couplings of Heteroaromatic Compounds Employing Low Catalyst Loadings  
O. Navarro, N. Marion, J. Mei, S. P. Nolan ( Chem. Eur. J. 2006, 12, 5142)

Ligand-Template Directed Assembly: An Efficient Approach for the Supramolecular Encapsulation of Transition-Metal Catalysts  
A. W. Kleij, Joost N. H. Reek ( Chem. Eur. J. 2006, 12, 4218)

Self-Supported Chiral Catalysts for Heterogeneous Enantioselective Reactions  
K. Ding, Z. Wang, X. Wang, Y. Liang ( Chem. Eur. J. 2006, 12, 5188)

Increased  
Impact Factor  
(2006): 5.330

For further information  
and to subscribe  
please send an E-mail to:

cs-journals@wiley.com  
(North and South America)

service@wiley-vch.de  
(Germany/Austria/Switzerland)

cs-journals@wiley.co.uk  
(all other regions)



WILEY-VCH

WILEY  
InterScience®  
DISCOVER SOMETHING GREAT

Subscribe now: [www.chemeurj.org](http://www.chemeurj.org)

---

**OBSAH**

<b>ÚVODNÍK</b>	465
<b>ZAHRADA</b>	
<b>Syntéza v létajících nano-reaktorech: Hydridy vzácných plynů</b>	467
P. Slavíček, M. Ončák, V. Poterya a M. Fárník	
<b>REFERÁTY</b>	
<b>Využití značení stabilními isotopy pro detekci mikroorganismů aktivních při degradaci xenobiotik</b>	474
O. Uhlík, K. Ječná, M. Macková, M. B. Leigh, K. Demnerová a T. Macek	
<b>Výskyt a význam enantiomerů v potravinách</b>	480
S. Srkalová, K. Kalíková a E. Tesařová	
<b>Problematika emisí N<sub>2</sub>O ve výrobě HNO<sub>3</sub></b>	487
L. Obalová a K. Pacultová	
<b>Metoda <i>in situ</i> chemické oxidace a její použití při nápravě starých ekologických zátěží</b>	493
M. Kubal, V. Janda, P. Beneš a J. Hendrych	
<b>Zachycování emisí CO<sub>2</sub> z průmyslových zdrojů</b>	500
J. Wichterlová, V. Roubíček a P. Pánek	
<b>LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY</b>	
<b>Rychlá kontrola transportu prvkových kontaminantů v životním prostředí</b>	506
V. Vojteková, J. Nováková, H. Šoltýsová a D. Mackových	
<b>Stanovení vysoce těkavých chlorovaných uhlovodíků ve skládkových vodách metodou plynové chromatografie s plamenově-ionizačním detektorem s využitím mikroextrakce do xylenu</b>	515
P. Kuráň a P. Janoš	
<b>Příspěvek ke stanovení celkového dusíku v odpadních vodách metodou oxidační mineralizace peroxodisíranem</b>	521
M. Holacký a P. Praus	
<b>VÝUKA CHEMIE</b>	
<b>Mnemotechnika při výuce stereochemického názvosloví</b>	527
F. Liška	

---

**CONTENTS**

<b>EDITORIAL</b>	465
<b>GARDEN</b>	
<b>Synthesis in Flying Nanoreactors: Noble Gas Hydrides</b>	467
P. Slavíček, M. Ončák, V. Poterya, and M. Fárník	
<b>REVIEW ARTICLES</b>	
<b>Stable Isotope Probing as a Tool for the Detection of Active Microorganisms in Xenobiotics Degradation</b>	474
O. Uhlík, K. Ječná, M. Macková, M. B. Leigh, K. Demnerová, and T. Macek	
<b>The Presence and Importance of Enantiomers in Food</b>	480
S. Srkalová, K. Kalíková, and E. Tesařová	
<b>N<sub>2</sub>O Emissions in HNO<sub>3</sub> Production</b>	487
L. Obalová and K. Pacultová	
<b><i>In situ</i> Chemical Oxidation and Its Application to Remediation of Contaminated Soil and Groundwater</b>	493
M. Kubal, V. Janda, P. Beneš, and J. Hendrych	
<b>Mitigation of CO<sub>2</sub> Emissions from Large Industrial Sources</b>	500
J. Wichterlová, V. Roubíček, and P. Pánek	
<b>LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS</b>	
<b>Screening Control of Transport of Element Contaminants in the Environment</b>	506
V. Vojteková, J. Nováková, H. Šoltýsová, and D. Mackových	
<b>Determination of Highly Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Landfill Waters by GC-FID Using Microextraction into Xylene</b>	515
P. Kuráň and P. Janoš	
<b>Contribution to Determination of Total Nitrogen in Waste Waters by Peroxodisulfate Oxidation</b>	521
M. Holacký and P. Praus	
<b>EDUCATION IN CHEMISTRY</b>	
<b>Mnemonic in Stereochemical Nomenclature Teaching</b>	527
F. Liška	

**BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH  
SPOLEČNOSTÍ****BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL  
SOCIETIES**

<b>Chemie v zrcadle českého jazyka</b>	547	<b>Chemistry in the Mirror of Czech Language</b>	547
J. Jiráť		J. Jiráť	
<b>Poznáme toxicitu chemických sloučenin bez zvířat?</b>	553	<b>Can We Learn Toxicity of Chemicals without Animals?</b>	553
M. Tichý		M. Tichý	
<b>Ze života chemických společností</b>	556	<b>From the Chemical Societies</b>	556
<b>Odborná setkání</b>	557	<b>Meetings and Conferences</b>	557
<b>Diskuse</b>	562	<b>Discussion</b>	562
<b>Omluva</b>	563	<b>Apologize</b>	563
<b>Akce v ČR a v zahraničí</b>	563	<b>Meetings Calendar</b>	563
<b>Zprávy</b>	564	<b>News</b>	564
<b>Střípky a klípky o světových chemících</b>	567	<b>Biographical Sketches of World Chemists</b>	567
<b>Noví členové ČSCH</b>	568	<b>New Members</b>	568
<b>Aprílový klub</b>	568	<b>Club of Jokes</b>	568
<b>Bulletin představuje</b>	569	<b>Bulletin Presents</b>	569
<b>Osobní zprávy</b>	569	<b>Personal News</b>	569
<b>Výročí a jubilea</b>	574	<b>Anniversaries and Jubilees</b>	574

**CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 102 (2008), čís./no. 7 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 132, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 118 • 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 Praha, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUcí REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), V. Větvička (USA), L. Opletal (Hradec Králové), P. Tarkowski (Olomouc), Z. Kolská (Ústí nad Labem) • KONZULTANT/CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Mišek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel/fax +420 222 220 184, e-mail: chem.spol@csvts.cz, chem.ekonom@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://www.chemicke-listy.cz> • TISK: České Tiskárny, s.r.o., Generála Svobody 335, 533 51 Pardubice - Rosice nad Labem; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2008 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 153 Kč, roční plné předplatné 2008 (12 čísel) 1570 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 785 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 83 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 63 EUR (doručování via SCHS), 234 EUR (individuální doručování), ceny jsou uvedeny včetně DPH • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2008 (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 • Molekulární námět na obálce: M. Pojarová • Dáno do tisku 27.6.2008.**