

Zamyšlení nad sjezdy českých a slovenských chemiků – nostalgie, přítomnost a očekávání

Jsem členem České společnosti chemické, dříve Československé společnosti chemické, již více než 40 let. Od počátku členství jsem se účastnil všech sjezdů, které tato vědecká společnost pořádala a rád bych se na konci tohoto roku s Vámi podělil o své názory jak na sjezdy minulé tak na ty, které se budou konat v blízké budoucnosti. Čím byla tato setkání pro mě zajímavá? Do roku 1989 byl sjezd pro české a slovenské chemiky nejvýznamnější konferencí roku. Vždy před zahájením bylo svoláno valné shromáždění členů přítomných na sjezdu, kde byly schvalovány návrhy na ocenění, projednány významné aktivity resp. byl volen předseda a členové hlavního výboru společnosti. Součástí shromáždění byla úvodní přednáška, jejímž autorem byl významný český nebo slovenský chemik. Celostátní sjezd byl ceněnou příležitostí přednést výsledky výzkumu, vyslechnout si názory a připomínky auditoria z celého spektra chemické komunity. Vedle odborné části byl sjezd také významnou společenskou událostí. Příspěvky byly vytištěny ve formě sborníku abstrakt; žádné výrobní ani obchodní společnosti, v té době výlučně státní, se sjezdu neúčastnily ani se na žádné z akcí finančně nepodílely. Mezi chemiky bylo pozváni k přednesení plenární přednášky přijímáno jako vyjádření úcty k celoživotnímu dílu. Vyznamenání a ocenění společnosti byla předávána pouze na těchto sjezdech. Sjezdy byly organizovány výhradně pedagogy a studenty vysokých škol a univerzit, převážná většina se konala v hlavním městě.

Politické a ekonomické změny po 17. listopadu 1989 vedly i v odborných společnostech k výrazným proměnám. V roce 1990 měla řada členů pesimistický názor na další existenci Československé společnosti chemické i na budoucnost Chemických listů. Po rozpadu Československa došlo k rozdělení společnosti na Českou společnost chemickou a Slovenskou chemickou spoločnosť. Jedním z důležitých problémů, který nastal, byla budoucí organizace sjezdů. Ku prospěchu chemické obce žádný z tehdejších funkcionářů obou společností neuvažoval o rozluce. Bylo dohodnuto, aby se v místech konání a organizaci sjezdů střídaly v ročních intervalech obě společnosti. Do rozpočtů konání sjezdů však vstoupila zcela bez varování a předešlých zkušeností ekonomika volného trhu. Již sjezd konaný v roce 1993 v Olomouci byl postaven na rozpočtu složeném z účastnických, reklamních a sponzorských poplatků. Takto získané peníze umožnily nejen uhradit všechny sjezdové akce, ale také přinést odborné společnosti odpovídající zisk. Na rozdíl od sjezdů předešlých byla součástí programu expozice nově vzniklých obchodních společností jak domácích tak zahraničních. Aktivní rozpočet umožnil pozvat k přednesení plenárních přednášek významné chemiky z Německa, Francie a USA.

Odstranění železné opony vedlo k tomu, že se chemikům z obou zemí otevřela možnost účastnit se konferencí a symposií v celém světě. Kongresová turistika se stala i pro nás realitou. V důsledku to vedlo k menší atraktivitě

národních konferencí jak již z pohledu místa konání, tak i možnosti získávání nových poznatků a kontaktů s chemiky z různých zemí. Místa konání národních sjezdů se začala střídát. Co však zůstalo, bylo to, že se pořádání vždy ujala skupina členů společnosti některé z vysokých škol. Sjezdy konané v ČR prozatím nikdy neorganizovala profesionální agentura. Úloha valných shromáždění byla novými stanovami eliminována, volby vedení společnosti jsou korespondenční. Sjezdů se účastí jako hosté vedle reprezentantů sousedních národních společností také mladí chemici z Polska. Abstrakta příspěvků sjezdů konaných v Česku jsou publikována v Chemických listech, slovenští kolegové mají své fórum ChemZvesti. Ti si také vybrali jako stálé místo konání sjezdů turisticky atraktivní Vysoké Tatry. I tímto spojením účastí s relaxací v krásném prostředí zvýšili zájem mezi českými chemiky. Na české straně jsme vsadili na konání v kulturně bohatém, nicméně klidném univerzitním městě. Tím se stala Olomouc.

V čem by se sjezdy mohly změnit a jak by měly podle mne vypadat: Navzdory výhradám vést celou agendu pouze elektronicky. Zkrátit počet ústních sdělení v sekcích. Vybírat jako plenární řečníky ty chemiky, kteří dovedou oslovit a zaujmout svou přednáškou široké spektrum účastníků. Vymezit čas v odborném programu pro setkání odborníků z akademické, průmyslové a obchodní sféry nad aktuálním tématem, v němž chemie hraje klíčovou roli. Sjezdové jednání omezit na tři dny při plném zachování společenského programu, ve kterém je jeden den vyhrazen pouze plakátovým sdělením spojeným se společenským programem a výstavou komerčních společností. Udržet zájem firem se sjezdu účastnit a finančně jej také podpořit. Odborný program by měl počítat s aktivní účastí firemních odborníků. Sjezd by měl obstát svou kvalitou v široké nabídce domácích i zahraničních konferencí a měl by zůstat nejvýznamnější společenskou událostí roku pro Asociace českých a slovenských chemických společností, ale také příležitostí k ocenění přínosu členů. Stálou slabou stránkou sjezdů je jejich přitažlivost pro média. Z části za to může malá propagace, která se neopírala o témata atraktivní pro širokou veřejnost jako např. vliv chemie na životní prostředí, na změny klimatu, na popularizaci nejvýznamnějších výsledků chemického výzkumu v České republice a Slovensku z posledních let, ale také malé zkušenosti s „public relations“ články u našich členů. To, že vědecká setkání zůstanou i do budoucna nezbytnou součástí výzkumu potvrzuje stálý význam přímého osobního kontaktu různých generací chemiků, s tím spojená výměna nových myšlenek a nezbytnost bezprostředního projednání vzájemné spolupráce. Jsem přesvědčen, že přes všechnu chválu i výtky mají sjezdy svůj nezastupitelný význam odborný a společenský. Budou se jistě měnit v čase, ale měly by zůstat stále přitažlivé pro nastupující i odcházející generace českých a slovenských chemiků.

Vilém Šimánek

ZAHRADA

ROZENOVA REAKCE. MECHANISMUS OXIDACE ORGANICKÝCH MOLEKUL Kyselínou fluornou

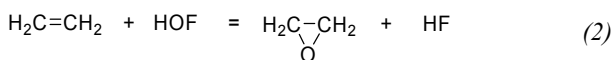
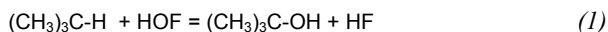
MARTIN SRNEC^a, MILAN ONČÁK^b a RUDOLF
ZAHRADNÍK^b

^a Ústav organické chemie a biochemie, Akademie věd České republiky v.v.i, Flemingovo náměstí, Praha 6, ^b Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky v.v.i, Dolejškova 3, Praha 8
srnec@uochb.cas.cz

Došlo 4.3.08, přijato 15.5.08.

Klíčová slova: katalýza reaktantem, kyselina fluorná, oxidace, epoxidace, sulfoxidace, hydroxylace, reakční mechanismus

V tomto článku si přejeme upozornit na dosud málo známou a málo využívanou, avšak velice rozsáhle aplikovatelnou oxidaci v chemii. K jejímu rozšíření do mnoha oblastí organické chemie přispěl rozhodující měrou prof. Shlomo Rozen¹ v Tel Avivu; nelze však opomenout ani další významný příspěvek jiné skupiny². Publikace prorazit vyžadovalo od Rozena velkou houževnatost, protože práce s fluorem není ani v nejmenším pro chemiky přitažlivá. Nejen to, tato okolnost měla po léta za následek, že redakce chemických časopisů přistupovaly k rukopisům s touto tematikou s nedůvěrou. Po letech se však vše v dobré obrátilo a Rozenova oxidace zvolna získává postavení, které jí přísluší. Jde o nedestruktivní proces, hladce a rychle probíhající za mírných podmínek, zpravidla s vysokým výtěžkem. Pro konkrétní ilustraci v tuto chvíli stačí uvést dvě oxidace (rov. (1) a (2)).



Výtěžek prvé (inserční) a druhé (adiční) reakce činí přes 90 %. Přitom je známo, že epoxidace neprobíhá snadno (v průmyslu se používá stříbrných katalyzátorů), zatímco s kyselinou fluornou lze úspěšně provést epoxidaci i na dvojných vazbách, které jsou substituovány elektro-

negativními skupinami! Pro úplnější představu o rozsahu aplikací jsou v tabulce I uvedeny příklady studovaných reakcí. Navíc počet reakcí, při kterých kyselina fluorná prokazuje vyšší účinnost či selektivitu než standardní oxidovadla, stále roste. Není bez zajímavosti uvést jako příklad reakci s cyklooktatetraenem, který je v přebytku oxidujícího dimethyldioxiranu epoxidován za 17 dní, zatímco s činidlem $\text{CH}_3\text{CN.HOF}$ trvá reakce pouhých 30 vteřin³!

Už v díle M. Hudlického a J. Trojánka, pojednávajícího o preparativní organické chemii⁴, jsou zmíněny rozmanité oxidace kyselinou chlornou, bromnou a jodnou (či jejich solemi), kyselina fluorná zmíněná není. Naproti tomu v klasickém díle Wichterleho a Petřů o anorganické chemii⁵ byl rozdíl mezi kyselinou fluornou a ostatními hypohalogenovými kyselinami objasněn v době, kdy kyselina fluorná nebyla ještě připravena. Jde o to, že s ohledem na velkou elektronegativitu fluoru byla u kyseliny fluorné očekávána tendence k disociaci na HO^+F^- , zatímco u ostatních hypohalogenových kyselin se uplatňuje disociace za vzniku hydroxylového anionu: HO^-X^+ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Hydroxylový kation je nepochybně mimořádně mocné oxidovadlo, o čemž svědčí i extrémně vysoká hodnota jeho (kvantově-chemicky vypočítané) elektronové afinity (12 eV).

Příprava roztoku kyseliny fluorné

Kyselina fluorná byla poprvé syntetizována v roce 1971, zdála se však nepoužitelná v preparativní chemii. Kyselina totiž podléhá poměrně rychlému rozpadu na fluorovodík a kyslík (s poločasem života zhruba jedné hodiny při pokojové teplotě), a navíc u kapalně formy hrozí exploze i při $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (v přítomnosti oxidovatelné látky dokonce už při $-78\text{ }^\circ\text{C}$). Až v roce 1986 přišel Rozen se svými spolupracovníky na způsob, jak molekulu připravit a zároveň na několik hodin při pokojové teplotě stabilizovat. V jeho

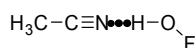
Tabulka I
Organické molekuly a produkty jejich oxidace HOF^2

Oxidovaná molekula	Produkt
terc. (sp^3) C-H skupina	terc. Alkoholy
Olefiny (včetně fluorovaných)	Epoxidy
Aminy prim. alifatické i aromatické	Nitrolátky
Aminy terc.	N-oxidy
Sulfidy	Sulfoxidy a sulfony
Thiofeny	Sulfony
Alkoholy	Ketony
Azidy	Nitrolátky

proceduře se plynná směs dusíku a fluoru (10 % F₂) zavádí do acetonitrilu obsahujícího 10 % vody. Kyselina fluorná vzniká reakcí elementárního fluoru s vodou (rov. (3))



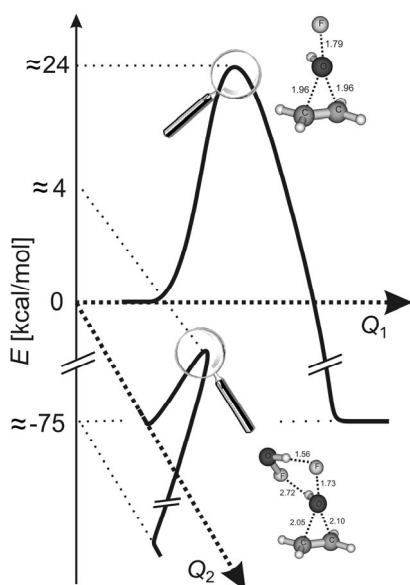
Volba acetonitrilu byla vhodná, protože toto rozpouštědlo je vůči HOF nereaktivní, a navíc vykazuje stabilizující účinek. Přitom patrně hraje významnou úlohu podivuhodně pevná vodíková vazba mezi oběma molekulami (6,6 kcal mol⁻¹). Z výpočtů i z rentgenostrukturní analýzy asociátu HOF s acetonitrilem plyne struktura **I**. Roztok kyseliny fluorné ve vodném acetonitrilu je při laboratorní teplotě po několik hodin stálý.

**I**

Mechanismus oxidací kyselinou fluornou

Popsané oxidace spjaté s rozmanitými organickými molekulami probíhají rychle, hladce a s vysokými výtěžky. O způsobu sledování přeměny reaktantů na produkty pomocí výpočtových metod kvantové chemie se lze dočíst například v kompendiu 6. Sledujme tedy v duchu popsaných teoretických postupů průběh oxidace zvolené organické molekuly kyselinou fluornou. Volba padla na ethylen proto, že tvorba ethylenoxidu nás poutala už před léty⁷.

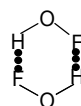
Výsledky výpočtů jsou patrné na obr. 1. Reakční cesta vedoucí od reaktantů „šplhá“ do energetického kopce,



Obr. 1. Reakční cesta (podél reakční koordináty Q₁) přeměny ethylenu s jednou molekulou kyseliny fluorné na ethylenoxid a HF. Reakční cesta (podél reakční koordináty Q₂) přeměny ethylenu se dvěma molekulami kyseliny fluorné: případ katalýzy van der Waalovým asociátem jednoho z reaktantů

až posléze je dosažen sedlový bod, který se v rámci klasické Eyringovy teorie absolutních reakčních rychlostí nazývá aktivovaný komplex či tranzitní stav. Reagující systém může (avšak nemusí) pokračovat v cestě z vrchu do údolí, tedy k produktům, jimiž jsou ethylenoxid a fluorovodík. Vyhráno však máme jen zdánlivě. Potíž je totiž v tom, že energetická bariéra oddělující reaktanty a produkty (aktivační energie) činí pro systém jedné molekuly HOF a ethyleny zhruba 24 kcal mol⁻¹. S ohledem na to, jak velká je pokusně zjištěná rychlost epoxidace, se zdá, že musí existovat alternativní průběh přeměny, spojený s nižší aktivační bariérou. To odstartovalo naše diskuse o možném alternativním mechanismu reakce.

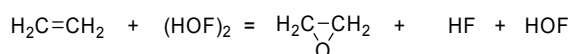
Řešení bylo, aniž jsme to původně tušili, obsaženo v článku, v němž byl diskutován výčet katalytických zásahů, jež se uplatňují v chemických reakcích⁸. V onom článku se totiž jako jedna z možných forem katalýzy uvádí dimerace činidla (jednoho ze dvou reaktantů) ve smyslu van der Waalovy asociace. A opravdu, nedlouho poté se potvrdilo, že se průběh reakce s kyselinou fluornou pronikavě usnadní, provedeme-li reakci místo s jednou molekulou HOF s molekulami dvěma, ve formě dimeru **II** (cit.⁹).

**II****III**

Při dalším studiu se ukázalo, že cyklická forma dimeru není nutná, lineární dimer (např. ve formě **III**) je stejně účinný. Útvar sestávající z molekuly oxidované látky a dvou molekul HOF může být nepochybně vytvořen i konsekutivní reakcí, během níž přistoupí druhá molekula HOF až po vytvoření komplexu oxidované molekuly s HOF.

Průběh tohoto procesu, který sumárně vystihuje pro případ epoxidace reakce (4), popisuje z hlediska mechanismu obr. 1. Pronikavý pokles bariéry, oddělující reaktanty a produkty (z 24 na 4 kcal mol⁻¹), dobře vystihuje pokusně pozorovanou snadnost epoxidace. Jde o pozoruhodný typ katalýzy molekulou jednoho ze dvou reaktantů: místo jediné molekuly HOF vystupují v rov. (4) molekuly dvě; mezi produkty se tak objeví ta z nich, která děj katalyzovala. Intuitivně cítíme, že tento typ katalýzy by mohl hrát vynikající úlohu při enzymové katalýze, tedy při reakcích v kavitách enzymů.

(4)



Pravý důvod, proč se aktivační bariéra v přítomnosti katalyzující molekuly HOF výrazně sníží (tak, aby došlo k přenosu atomu kyslíku z reaktivní molekuly HOF na substrát), zřejmě spočívá ve stabilizaci fluoridového anion-

tu (vznikajícího při tvorbě vazby HO-substrát) pomocí vodíkové vazby. Tato vodíková vazba je navíc zesílena částečným elektronovým přenosem z fluoridového aniontu na elektrofilní skupinu $\text{HO}^{\delta+}$ katalyzující molekuly HOF.

Teoretické studie mechanismu oxidace různých organických molekul byly popsány v nedávných pracích^{10–12}. Sertchook a spol.¹² pro epoxidaci ethylenu ukázal, že reakce (2) může být účinně katalyzovaná produktem reakce, fluorovodíkem, jde tedy (vedle popsané katalýzy reaktantem) o skutečnou autokatalýzu. Konstatujeme tedy, že se setkáváme s ne právě všedním případem dvojnásobně katalyzovaných dějů: katalýzou reaktantem a současně katalýzou produktem; jen ta druhá se podle běžné nomenklatury označuje jako autokatalýza. Diskutovaná možnost uplatnění obou typů katalýzy (reaktantem nebo produktem) by mohla například vysvětlit, proč se běžně nedaří izolovat při oxidaci sulfidu (R-S-R) sulfoxidy (R-SO-R), ale výlučně sulfony (R-SO₂-R). Podobně závěry je možné učinit i pro oxidace primárních aminů (R-NH₂) na nitrosloucheniny (R-NO₂). V naší představě se z dimeru kyseliny fluorné přenesou na síru (nebo dusík) jeden atom kyslíku, přičemž se uvolní fluorovodík, který je okamžitě schopný katalyzovat přenos druhého atomu kyslíku ze zbylé molekuly HOF. Skutečně, pokusy s reakční směsí zředěnou propionitrilem vedly k přípravě sulfoxidu¹³, což nepřímě potvrzuje význam tvorby dimeru (HOF)₂. Samozřejmě se nabízí, že by katalytickou schopnost měly i jiné molekuly přítomné v reakční směsi, jako jsou například molekuly vody či acetonitrilu. Výpočty navíc potvrzují, že mezimolekulové komplexy HOF s vodou či acetonitrilem jsou stabilnější než samotný dimer (HOF)₂. Přesto aktivační bariéra oxidace, která by probíhala za spoluúčasti molekuly vody nebo acetonitrilu, je stále o zhruba 8 kcal mol⁻¹ vyšší než reakce, již se jako druhá molekula účastní HOF, a tedy činí takovou katalýzu málo konkurenceschopnou. V případě působení dimerů HOF•••HOF a HOF•••HF jde tedy o kineticky řízenou reakci (extrémně nízká aktivační bariéra) s nižší termodynamickou stabilitou komplexů C₂H₄•••HOF•••HOF nebo C₂H₄•••HOF•••HF vůči komplexu C₂H₄•••HOF•••HOH.

Závěrem můžeme shrnout, že kyselina fluorná (úspěšně stabilizovaná v roztoku voda-acetonitril) je neobyčejně účinným oxidačním činidlem, jehož vysoká účinnost spočívá v pozoruhodné kombinaci katalýzy reaktantem a autokatalýzy.

LITERATURA

1. Rozen S.: Eur. J. Org. Chem. 12, 2433 (2005).
2. Dirk S. M., Mickelson E. T., Henderson J. C., Tour J. M.: Org. Lett. 2, 3405 (2000).
3. Murray R. W., Singh M., Rath N. P.: Tetrahedron 55, 4539 (1999).
4. Hudlický M., Trojánek J.: *Preparativní reakce v organické chemii. Redukce a oxidace*. Díl I. Nakladatelství ČSAV, Praha 1953.
5. O. Wichterle, F. Petřů, v knize: *Anorganická chemie*, str. 238. Nakladatelství ČSAV, Praha 1953.
6. P. von R. Schleyer, v knize: *Encyclopedia of Computational Chemistry*, 5, str. 3114. Wiley 1998.
7. Beran S., Jirů P., Wichterlová B., Zahradník R.: *Proc. 6th Internat. Congress on Catalysis*. 1, 324 (1977).
8. Zahradník R., Beran S.: J. Catal. 44, 107 (1976).
9. Zahradník R.: Chem. Listy 101, 83 (2007).
10. Srnec M., Ončák M., Zahradník R.: J. Phys. Chem., A, v tisku.
11. Ončák M., Srnec M., Zahradník R.: Pol. J. Chem., v tisku.
12. Sertchook R., Boese A. D., Martin J. M. L.: J. Phys. Chem., A 110, 8275 (2006).
13. Harel T., Amir E., Rozen S.: Org. Lett. 8, 1213 (2006).

M. Srnec^a, M. Ončák^b, and R. Zahradník^b
^a*Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague,* ^b*J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*: **Rozen Reaction. Mechanism of the Oxidation of Organic Molecules with Hypofluorous Acid**

The aim of this article is to introduce the amazingly effective and universal Rozen reagent – hypofluorous acid, stabilized by acetonitrile as solvent. Several recent works have suggested a reaction mechanism consistent with experimental evidence. The oxidation is probably controlled by autocatalysis with HOF and HF.

CHEMISORPCE OXIDU UHELNATÉHO NA POVRCHU PALLADIA

IVA DUDKOVÁ a BOHUMÍR DVOŘÁK

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
iva.dudkova@vscht.cz, bohumir.dvorak@vscht.cz

Došlo 13.3.08, přijato 29.5.08.

Klíčová slova: chemisorpce CO na Pd, velikost částic Pd, specifický povrch Pd

Obsah

1. Úvod
2. Chemisorpce oxidu uhelnatého na povrchu Pd
 - 2.1. Povrchová hustota atomů Pd
 - 2.2. Tvarová konstanta
 - 2.3. Stechiometrie chemisorpce Pd/CO
 - 2.3.1. Chemisorpce CO a jeho IR-spektroskopická analýza
 - 2.3.2. Chemisorpce CO a detekce dalšími spektroskopickými technikami
 - 2.3.3. Typ nosiče
 - 2.3.4. Interakce Pd s nosičem
 - 2.3.5. Koncentrace, disperzita a velikost částic Pd
 - 2.3.6. Promotory
3. Závěr

1. Úvod

Palladiové nosičové katalyzátory nacházejí uplatnění v důležitých průmyslově realizovaných procesech. Tak např. katalyzátor Pd/Al₂O₃ je užíván při selektivní hydrogenaci acetyleny na ethylen v C2 frakci a na selektivní hydrogenaci trojné a dienické vazby na odpovídající olefiny v C3 frakci z ethylenové pyrolýzy. Jinou aplikací Pd-katalyzátoru je selektivní redukce nitrobenzenu na anilin, nebo selektivní hydrogenace fenolu a kresolů na příslušné ketony. Znalost velikosti částic Pd v palladiových katalyzátorech je potřebná nejen pro základní výzkum vlastností těchto katalyzátorů, ale také pro jejich cílený vývoj a možnou korelaci měřeného parametru s aktivitou, popř. selektivitou průmyslových katalyzátorů. Pro měření velikosti specifického povrchu Pd, nebo také jeho disperzity, která je definována jako poměr povrchových a celkových Pd atomů, je nejvíce užívanou metodou chemisorpce molekul vhodných sorbatů. Takovými sorbáty jsou vodík a oxid

uhelnatý, posledně jmenovaný je v současnosti nejvíce užívaným sorbátem. Instrumentální technika pro zmíněnou chemisorpci je relativně jednoduchá a z hlediska provozních nákladů ne příliš náročná. Chemisorpční metoda však má určitá omezení: *a)* nemůže být aplikována na povrch katalyzátorů kontaminovaný organickými látkami, *b)* silné interakce kov–nosič, zvláště při nízkém obsahu palladia na oxidických površích, mohou zásadním způsobem ovlivnit průběh a výsledek chemisorpčního měření, *c)* musí být známa povrchová stechiometrie chemisorpce, tj. poměr mezi celkovým počtem povrchových atomů Pd a počtem povrchově vázaných molekul sorbatu, za definovaných experimentálních podmínek.

Jako alternativní a doplňkové metody k technikám založeným na chemisorpci sorbatů mohou být využity transmisní elektronová mikroskopie (TEM), popř. její varianta s vysokým rozlišením (HRTEM), dále modifikace metody rentgenové difrakční analýzy, založené na rozšíření difrakčních linií (XRD-LB), nebo metoda rozptylu rtg. záření pod malými úhly (SAXS). Metoda XRD-LB poskytuje důležitou alternativu k metodě selektivní chemisorpce, avšak i ona má jistá omezení. Touto metodou nelze detegovat částice, nebo klastry s velikostí $z \leq 2,5$ nm, protože částice této velikosti vyvolávají rozšíření difrakčních linií pouze do úrovně šumu nulového signálu. Průměrná velikost vysoce dispergovaných částic Pd, stanovená z Voigtian profilu XRD píků, může být v důsledku X-ray analýzou nepostihnutelné přítomnosti frakce velmi malých částic, silně nadhodnocena. V katalyzátorech s relativně velkými částicemi Pd (desítky nm), může být naopak průměrná velikost, stanovená XRD-LB metodou, nižší než velikost, určená např. metodami SAXS, nebo TEM. Příčinou rozdílných výsledků v určení velikosti částic je výskyt tzv. multidoméných částic a odlišnosti v principech jejich detekce zmíněnými metodami. Zatímco metoda XRD-LB měří průměrnou velikost tzv. koherentní oblasti v definované doméně, technika SAXS deteguje průměrnou velikost celých multidoméných částic.

Práce sumarizuje stav poznatků o chemisorpci oxidu uhelnatého na povrchu palladia, dispergovaného na nosičích nejčastěji užívaných v průmyslové praxi. Podrobně je diskutována využitelnost chemisorpce pro měření velikosti specifického povrchu Pd a faktory s rozhodujícím vlivem na přesnost stanovení tohoto důležitého technického parametru.

2. Chemisorpce oxidu uhelnatého na povrchu Pd

Pro stanovení střední velikosti částic Pd v palladiových nosičových katalyzátorech je nejčastěji doporučovaným a také užívaným selektivním sorbátem oxid uhelnatý.

Vedle uvedených chemisorpcí CO je pro stanovení parametru Φ_{Pd} v literatuře popsána také metoda $\text{H}_2\text{-O}_2$ titrace¹. Primární chemisorpce H_2 na povrchu palladia je však spojena a její výsledky jsou ovlivňovány tvorbou β -hydridů palladia a difuzí H_2 do podpovrchových vrstev Pd-krytalitů. Proto musí být titrační metoda aplikována za podmínek, kdy k popsáným nežádoucím dějům prakticky nedochází. Weightman² uvádí, že při teplotě 100 °C a tlaku vodíku $p(\text{H}_2) < 46,7$ kPa β -hydridy nevznikají.

V literatuře je popsána řada instrumentálních technik užívaných k detekci adsorbovaného množství CO. Mezi ně patří: objemová metoda, IR spektroskopie, CO-TPD či mikrokolorimetrie. Přehled užívaných instrumentálních technik a experimentální podmínky studia chemisorpcí CO je podán v tabulce I. Chemisorpci CO na Pd katalyzátorech předchází redukce prekurzorů Pd a nejčastěji užívaným redukčním médiem je vodík. Vzhledem ke zmíněné tvorbě PdH_x je však nutné po redukci Pd-katalyzátorů, ale ještě před měřením parametru Φ_{Pd} , zařadit účinnou desorpci vázaného vodíku. Jeho přítomnost by v důsledku reakce s CO vedla k chybnému určení množství CO vázaného chemisorpcí a tím ke zkreslení hodnoty měřeného parametru Φ_{Pd} v palladiových nosičových katalyzátorech. Teplota užívaná k desorpci vodíku v jednotlivých experimentálních studiích, jejichž vybrané experimentální podmínky jsou shrnuty v tabulce I, se výrazně liší a je aplikována v rozmezí 150–500 °C. K redukci $\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0$ je možné užít také jiná redukovačla jako hydrazin³ nebo formaldehyd⁴ a realizovat ji při laboratorní teplotě.

Údaje o chemisorpci CO, určené pro stanovení velikosti S_{Pd} , byly ve většině citovaných prací měřeny při teplotě 25 °C, někteří autoři však adsorbovali CO při teplotě poněkud vyšší 57 °C (cit.^{5–7}). Rozdíly v adsorpční teplotě souvisí především s typem metody užití k detekci CO.

Průměrná velikost částic Pd, krystalujících v kubické, plošně centrované soustavě (f.c.c.), je určována z experimentálně naměřených hodnot objemu CO, chemisorbovaného za definovaných experimentálních podmínek na jednotkovém množství palladia. Za předpokladu správného, dále diskutovaného výběru konstant (C_{Pd} , ρ_{Pd} , k) je velikost částic Pd vypočtena z následující rovnice (1), převzaté z práce Fagherazziho⁸.

$$\bar{\Phi}_{\text{Pd}} = \frac{1}{V_{\text{CO}} \bar{S}} \frac{k V_{\text{m}} C_{\text{Pd}}}{N_{\text{A}} \rho_{\text{Pd}}} \quad (1)$$

kde $\bar{\Phi}_{\text{Pd}}$ je průměrná velikost částic Pd (cm), V_{CO} objem chemisorbovaného CO ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), V_{m} je měřeným parametrem, \bar{S} stechiometrie chemisorpcí Pd/CO, hodnota tohoto parametru je určována nepřímo z výsledků doplňkového měření IR, nebo TPD-spekter molekul sorbatu, V_{m} molární objem ($22415 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), C_{Pd} povrchová hustota Pd atomů (atomy cm^{-2}), ρ_{Pd} je vypočteno z mřížkové konstanty a a za předpokladu platnosti rovnoměrného zastoupení krystalografických ploch s největší četností jejich výskytu na

povrchu měřených krystalitů, N_{A} Avogadrova konstanta ($6,023 \cdot 10^{23}$ atomů mol^{-1}), ρ_{Pd} hustota Pd (g cm^{-3}), tabelovaná hodnota $\rho_{\text{Pd}}^{20} = 12,02 \text{ g cm}^{-3}$, k velikost konstanty závislá na tvaru Pd částice (z TEM) a typu kontaktu s nosičem, a mřížková konstanta Pd ($a = 0,387 \text{ nm}$).

V následujících subkapitolách 2.1. až 2.3. jsou shrnuty dostupné informace o hodnotách konstant, potřebných k určení velikosti parametru Φ_{Pd} (rovn. 1) a podrobně diskutovány faktory, které velikost konstant ovlivňují.

2.1. Povrchová hustota atomů Pd

K exaktnímu experimentálnímu určení hodnoty stechiometrie CO ($\bar{S} = \text{Pd}/\text{CO}$) na povrchu palladiových katalyzátorů je nutná znalost hodnoty parametru povrchové hustoty atomů Pd (C_{Pd}). Vedle zmíněného parametru je v literatuře uváděn a užíván také jiný, analogický parametr, „velikost Pd-místa“. Hodnota obou parametrů závisí na distribuci krystalografických rovin s největší četností výskytu, definovaných Millerovými indexy (111), (110) a (100). Podle Andersona⁹ má parametr C_{Pd} hodnotu rovnou $1,27 \cdot 10^{15}$ atomů cm^{-2} pro kulovité částice palladia s rovnoměrným zastoupením krystalografických rovin (111), (100) a (110) na povrchu vzorku měřeného polykrystalického materiálu. V případě kubooktaedrických krystalitů je hodnota parametru C_{Pd} vyšší, $1,42 \cdot 10^{15}$ atomů cm^{-2} , s ekvivalentním zastoupením (111) a (100) rovin¹⁰.

2.2. Tvarová konstanta

Průměrnou velikost částic Pd ovlivňuje rovněž hodnota tvarové konstanty. Tvarová konstanta k má podle Borodzinského¹⁰, pro kubický tvar a kontakt jedné krystalografické plochy Pd s nosičem, hodnotu 5, zatímco pro ideální kulovitý tvar, kde prakticky nedochází ke kontaktu s nosičem, hodnotu 6. V případě kubooktaedru nabývá konstanta hodnot v rozmezí od 5 do 6. Vysoká drsnost povrchu nosiče může upřednostňovat výskyt různých kontaktních ploch mezi částicemi Pd a nosičem. Velkou kontaktní plochu mají také částice uzavřené v pórech. Z uvedeného vyplývá, že hodnota 5 je obecně přijatelnou hodnotou tvarové konstanty k pro většinu tvarů částic palladia disperzních Pd-nosičových katalyzátorů.

2.3. Stechiometrie chemisorpcí Pd/CO

Stechiometrie chemisorpcí (\bar{S}) je parametr definovaný průměrnou hodnotou molárního poměru mezi povrchovými atomy palladia a molekulami oxidu uhelnatého při chemisorpci.

Jednou z metod využitelných k určení stechiometrie chemisorpcí je užití experimentálních dat analýzy LEED ke změření povrchové hustoty rovnovážně adsorbovaných molekul CO na definovaných krystalografických plochách Pd. Při měření realizovaném na orientovaných monokrystalech Conrad a spol.¹¹ zjistili, že povrchové hustoty rovnovážně adsorbovaných molekul CO jsou funkcí typu

Tabulka I

Přehled experimentálních podmínek studia chemisorpce CO na Pd katalyzátorech

Ref.	Redukce H ₂		Desorpce		Chemisorpce CO		Katalyzátor	Obsah Pd [hm %]	Velikost částic Pd [nm]
	teplota [°C]	čas [h]	teplota [°C]	čas [h]	teplota [°C]	metoda detekce			
1	25	12	380	2	25	volumetr.	Pd/Al ₂ O ₃	5	6,5
5	400	2	400	Přes noc	57	mikrokal. IR	Pd/Al ₂ O ₃	1 3	5,5 3,7
6	400 500	2	400	Přes noc	57	mikrokal. IR	Pd/Al ₂ O ₃ Pd/ZrO ₂ Pd/ZrO ₂ -SiO ₂ Pd/ZrO ₂ -La ₂ O ₃	~1	3,9–9,7 5,1–13,9
7	200 500	3	500	1	57	mikrokal. TPD	Pd/SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ Pd/TiO ₂	2 5 10	12,8–111,2
8	25	1	25	2	25	–	Pd/C	0,5	2,4–32
12	300	1	300	1	–	IR	Pd/SiO ₂	0,76 1,58	1,8–3,4 2,7–5,6
13	–	–	–	–	–	NMR	Pd/g-Al ₂ O ₃	10	6,7
14	300	3	–	–	–	IR, NMR	Pd/SiO ₂	5,4	1,9
15	300 500	1	–	0,5*	25	IR	Pd/SiO ₂	1	–
16	200	0,5	–	–	25	TCD QMS	Pd/SiO ₂	1,53	9,3
17	300	10	300*	2*	25	IR	Pd/SiO ₂	9	7
18	150	1	150	2	25	–	Pd/Al ₂ O ₃	5	1,4–6
19	400	–	400	1	25	–	Pd/SiO ₂ Pd/g-Al ₂ O ₃ Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	5	4,9–6,5
20	–	–	–	–	25	–	Pd/SiO ₂	5	4,2
21	150	1	150	2	25	–	Pd/SiO ₂	5	5,6–11,1
22	150	1	–	–	25	TCD	Pd/SiO ₂	0,27–1,5	6–26
23	–	–	–	–	–	TCD	Pd/SiO ₂	0,74 0,98	8,2 11,6
24	110	1	110	2	25	–	Pd/SiO ₂	2,4 1,4	1,4–4 4,1
25	400	1	400*	1	25	IR volumetr.	Pd/LTL(zeolit)	~1,7	1,8–10,7
26	500	1	450*	0,5*	25	volumetr.	Pd/TiO ₂	2	12
27	120 260 400	0,5 0,5 1	375*	0,5*	27	IR	Pd/SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Pd/TiO ₂	~2	2,6–7,6
28	400	1	–	–	27	volumetr.	Pd/SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Pd/TiO ₂	~2	3,4–9,4
29	400	1	375*	0,5*	27	IR	Pd/SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Pd/TiO ₂	~2	–
30	25 200 350	1	–	–	–173	IR	Pd/TiO ₂	2	–
32	300	3	300*	3*	25	– IR	Pd/SiO ₂ Pd/La ₂ O ₃	0,25–9	3,7–13,9
33	400	1	400*	2*	25	– IR	Pd/SiO ₂	1,36 1,88	1,1 1,5;2,5
35	400	–	–	–	25	TCD	Pd/SiO ₂	–	1,7–10,1
36	160	0,5	160*	1*	25	IR	Pd/Al ₂ O ₃ Pd-K/Al ₂ O ₃ Pd-Ca/Al ₂ O ₃ Pd-Cs/Al ₂ O ₃	0,5–0,71	–

* Evakuace

Typ vazby	lineární	izolovaná můstková	zhuštěná můstková	trojvazná
vlnová délka abs. maxima [cm ⁻¹]	2100 -2050	1960 -1925	1995 -1975	1890 -1870

Obr. 1. Vlnové délky charakterizující maxima IR absorpčních spekter CO v závislosti na typu jeho Pd/CO vazby¹⁵

příslušné krystalografické roviny. Pro krystalografické roviny (111), (110), (100) s největší četností výskytu naměřili následující povrchové hustoty CO $0,77 \cdot 10^{15}$; $0,94 \cdot 10^{15}$; $0,80 \cdot 10^{15}$ cm⁻². Z těchto hustot a z hustot povrchových atomů Pd⁹ na odpovídajících krystalografických rovinách a za předpokladu rovnovážné distribuce krystalografických ploch určili průměrnou hodnotu stechiometrie Pd/CO = 1,5.

Při interakci CO s povrchovými atomy Pd mohou vnikat různé typy vazeb (obr. 1). K získání informací, umožňujících zlepšit relativní přesnost stanovení průměrné hodnoty stechiometrie chemisorpce Pd/CO, jsou převážně užívány metody infračervené spektroskopie (IR), nebo nukleární magnetické rezonance (NMR). Poznatky z výsledků analýz sorbovaných molekul CO na povrchu Pd metodami IR a NMR spektroskopické analýzy jasně prokazují^{7,12-17}, že CO se na povrchu palladia chemisorbuje jak lineárně (L) tak i můstkově (M), tzn. při jednotkovém pokrytí povrchu se stechiometrií Pd/CO = 1, popř. 2. Méně častý je však také výskyt vazeb se stechiometrií 3/2, nebo 3 (obr. 1). Podle Cantona a spol.¹⁸ nelze ale vyloučit, že jistá frakce krystalitů kovu může, v důsledku poklesu síly chemisorpční vazby, vyvolaném vysokým stupněm pokrytí povrchu v okolí těchto krystalitů, zůstat neobsazena. Jak již bylo uvedeno, některé molekuly CO mohou být vázány s povrchovými atomy palladia také trojnou vazbou.

2.3.1. Chemisorpce CO a jeho IR-spektroskopická analýza

Jak uvádí Ali a Goodwin¹⁹, ve většině prací o Pd nosičových katalyzátorech se zaměřením na studium chemisorpce CO, je nejčastěji uváděným výsledkem hodnota stechiometrie Pd/CO = 1. Také Kazi a spol.²⁰ se při interpretaci experimentálních výsledků přiklánějí ke stechiometrii chemisorpce Pd/CO = 1. Výsledky stanovení průměrné velikosti částic, určené z chemisorpčních měření, Kazi porovnal s výsledky získanými z XRD a TEM analýzy. Zjistil, že průměrná velikost Pd-částic získaná z výsledků

XRD analýzy byla vyšší, v porovnání s hodnotami určenými z CO chemisorpce a TEM. Je však třeba uvést, že standardní metoda XRD není schopná detegovat velikosti krystalitů menších než 4,0–5,0 nm. Maroto-Valiente⁵ a Guerrero-Ruiz⁶ určovali disperzitu kovu adsorpcí CO s detekcí chemisorbovaného množství mikrokolorimetrickou metodou při teplotě 57 °C a doplňkově metodou infračervené spektroskopie. Z citovaných studií není zřejmé, proč jejich autoři užívali pro výpočet velikosti částic Pd stechiometrii chemisorpce Pd/CO = 1, přesto, že záznamy IR spekter CO, adsorbovaného na povrchu Pd, ukazují 3 pásy s absorpčními maximy při 2071 cm⁻¹, 1965 cm⁻¹ a 1914 cm⁻¹. Ty jsou přisuzovány lineárně a můstkově vázanému CO na povrchových atomech Pd lokalizovaných v krystalografických rovinách (100) a (111). Kromě toho se zde vyskytuje však ještě jeden pás (1880 cm⁻¹) odpovídající CO vázanému více vazbami, který je překryt pásem 1914 cm⁻¹.

2.3.2. Chemisorpce CO a detekce dalšími spektroskopickými technikami

Na rozdíl od výsledků a závěrů uvedených v předchozím odstavci Canton a spol.^{8,18,21} ve svých studiích ukázali, že výsledky měření velikosti částic, získané XRPD-LB a SAXS technikou a výsledky získané chemisorpcí CO se dobře shodují za předpokladu, že hodnota parametru $S = 2$. Podle jeho názoru je tedy ve většině dřívějších prací velikost disperze Pd (D_{Pd}), stanovená z chemisorpčních měření, pravděpodobně značně podhodnocena. Velikost Pd částic je ve skutečnosti mnohem menší, a tudíž odpovídající disperzita větší. Dropsch⁷, který studoval adsorpci CO na Pd katalyzátorech metodami mikrokolorimetrie a doplňkově CO-TPD, zjistil, že dominantním typem vazby CO s povrchovými atomy Pd v Pd/SiO₂ katalyzátorech je izolovaná můstková vazba. Výsledky měření TPD spekter CO ukázaly, že nejdříve, tj. při nejnižší teplotě, desorbují molekuly CO, adsorbované na povrchu Pd line-

árním typem vazby. Uvedený typ vazby má nejnižší vazebnou energii. Hraníční teplotou k rozlišení lineární a můstkově vázaného CO je teplota 223 °C.

Beck²² a Horváth²³ charakterizovali stechiometrii Pd/CO, ve vzorcích katalyzátoru Pd/SiO₂ s Pd ve formě nanočástic, hodnotou $S = 1,5$. Užitím této hodnoty docílili přijatelné shody ve velikosti Pd-částic určených z výsledků měření dvěma nezávislými metodami, chemisorpcí CO a analýzou TEM.

Dropsch⁷ i Venezia¹⁶ se domnívají, že informace o relativním zastoupení lineárního (L) a můstkového (M) typu vazby CO s povrchovými atomy palladia je implicitně obsažena v relativních intenzitách jejich IR absorpcí, hodnota přesného poměrného zastoupení L/M je však nedostupná v důsledku nedostatku exaktních údajů o molárních absorpčních koeficientech.

Mezi faktory, které mohou ovlivňovat stechiometrii chemisorpce, patří vedle typu nosiče také dále diskutovaná síla interakce Pd s nosičem, koncentrace Pd, disperzita či velikost částic Pd a přítomnost promotorů (Ca, K, Cs). Z dosavadních poznatků vyplývá, a dále uvedené výsledky experimentálních prací to potvrzují, že stechiometrie interakce Pd/CO je multifunkční závislostí s komplexním účinkem dále diskutovaných faktorů.

2.3.3. Typ nosiče

Možný vliv typu nosiče Pd částic na stechiometrii chemisorpce CO ($S = \text{Pd/CO}$) na jejich povrchu systematicky studovali Fagherazzi, Canton a spol.^{8,18,21,24}. Velmi podrobná je zejména jejich studie¹⁸ zaměřená na stanovení hodnoty parametru S pro vysoce disperzní částice Pd na povrchu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, který je v technické praxi nejčastěji aplikovaným nosičem. Doplnkovými metodami HRTEM a XRPD-LB, užitými k charakterizaci strukturních a morfologických vlastností Pd-částic, autoři zjistili, že Pd krystalicity jsou monodoménní částice s průměrnou velikostí v rozmezí 1,3–6,0 nm. K zásadním výsledkům jejich studie¹⁸ náleží zjištění, že výsledky XRPD-LB analýzy a chemisorpční analýzy velikosti Pd-částic jsou v dobrém souladu, a že hodnota měřeného parametru $S_{\text{Pd/CO}} = 2$. Autoři citované práce však současně uvádějí, že exaktnost stanovení průměrné velikosti Pd-částic metodou XRPD-LB je podmíněna přesností určení hodnot povrchově vážených velikostí Pd-částic Fourierovou metodou. V závěru diskutované práce její autoři uvádějí, že výsledek měření hodnoty parametru $S_{\text{Pd/CO}} = 2$ neznamená, že všechny molekuly CO, chemisorbované na povrchu Pd, jsou vázány můstkově. Jistá frakce exponovaných Pd-atomů může být dokonce neobsazena, a/nebo některé CO molekuly mohou být na povrchu atomů Pd vázány trojnou vazbou. Nelze vyloučit ani možnost lineární vazby mezi CO a částí povrchových atomů Pd za předpokladu, že adekvátní část atomů Pd zůstane neobsazených¹⁸. Bez ohledu na tyto skutečnosti, avšak ve shodě s výsledky předchozích prací^{8,24}, Canton a spol. konstatují, že nebyla nalezena žádná souvislost mezi hodnotou stechiometrie $S_{\text{Pd/CO}}$ a typem nosiče Pd-částic. Ze všech dosud uvedených závěrů však podle našeho názoru vyplývá, že poznatky získané ze studia měření

hodnoty parametru povrchové stechiometrie Pd/CO neumožňují prezentaci jednoznačných závěrů a určení exaktní hodnoty S .

Guerrero-Ruiz⁶ pozoroval IR spektroskopii, že dominantním typem vazby při adsorpci CO na povrchu Pd je můstkový typ. Ke studiu adsorpce CO na povrchu Pd použil jiné, méně užívané nosiče: ZrO₂, ZrO₂-SiO₂, ZrO₂-La₂O₃. Zjistil, že relativní zastoupení jednotlivých typů vazeb CO s povrchovými atomy Pd se v závislosti na studovaném vzorku sorbentu mění a je tudíž závislé na typu nosiče. Např. lineárně vázaný CO je ve větší míře přítomen na povrchu Pd, naneseném na nosiči ZrO₂, v porovnání se sorbentem typu Pd/Al₂O₃. Z toho vyvodil závěr, že disperzita Pd není přesně stanovena, pokud je k jejímu výpočtu užitá stejná hodnota $S_{\text{Pd/CO}}$. Pro zvýšení exaktnosti stanovení disperzity Pd na různých typech nosiče je nutné hodnotu S modifikovat nějakým korekčním faktorem.

Mojet²⁵ studoval katalyzátor Pd/LTL(zeolit) s různým poměrem K/Al. Chemisorpční kapacitu určoval z výsledků měření metodou dvou izoterem. Po redukci a evakuaci vzorku byla při laboratorní teplotě změřena první adsorpční izoterma, po evakuaci vzorku byla následně zaznamenána druhá adsorpční izoterma. Chemisorpční kapacita vzorků Pd-katalyzátorů byla určena jako rozdíl mezi izoterami celkového a vratně adsorbovaného množství CO extrapolovaného na nulový tlak. Metodou infračervené spektroskopie byl ve spektrech vzorků Pd/LTL katalyzátorů pozorován jak pás odpovídající lineárně vázanému (L), tak i pás odpovídající můstkově vázanému (M) CO. Bylo zjištěno, že poměr ploch těchto páků (M/L) roste s klesající kyselostí nosiče na úkor L-typu vazby.

2.3.4. Interakce Pd s nosičem

Palladium je kov, u kterého může být adsorpce CO na jeho povrchu výrazně ovlivněna nosičem, na němž je tento kov nanesen. Silné interakce kov–nosič (SMSI) jsou v literatuře popsány např. u Pd/TiO₂, Pd/CeO₂ a Pd/La₂O₃ katalyzátorů. Silné interakce kov–nosič u katalyzátoru Pd/TiO₂ popsali ve svých pracích Tauster²⁶, Vannice^{27–29} a Sá³⁰. Tauster²⁶ ve své práci jasně ukázal, že katalyzátor Pd/TiO₂ vykazuje při zvyšování teploty redukce na 500 °C silné interakce kov–nosič (SMSI) způsobené transferem elektronu z nosiče na kov. Při teplotě redukce 500 °C pozoroval SMSI také Vannice^{27,28}. Vannice²⁸, na rozdíl od Taustera²⁶, vysvětluje SMSI a její vliv na pokles chemisorpce CO sterickou blokáci Pd míst složkou TiO_x fáze migrující na jejich povrch. Sá³⁰ rovněž zaznamenal výskyt SMSI efektu u redukovaného Pd/TiO₂ katalyzátoru. Příslušný efekt však zaznamenal již při teplotě 200 °C. Při této teplotě pozoroval pokles intenzit IR absorpčních páků jak lineárně, tak i můstkově vázaných karbonylových skupin. Při následném zvýšení teploty na 450 °C zaznamenal další pokles intenzity, ale především vysokofrekvenčního páku, tj. páku charakteristického pro lineární formu vazby. Tsubaki³¹ popsal SMSI efekt na Pd/CeO₂ katalyzátoru a na základě výsledků svých měření dospěl k závěru, že částice Ce₂O₃ vytvořené parciální redukcí nosiče katalyzátoru při teplotě 500 °C migrují na povrch Pd a pokrývají většinu

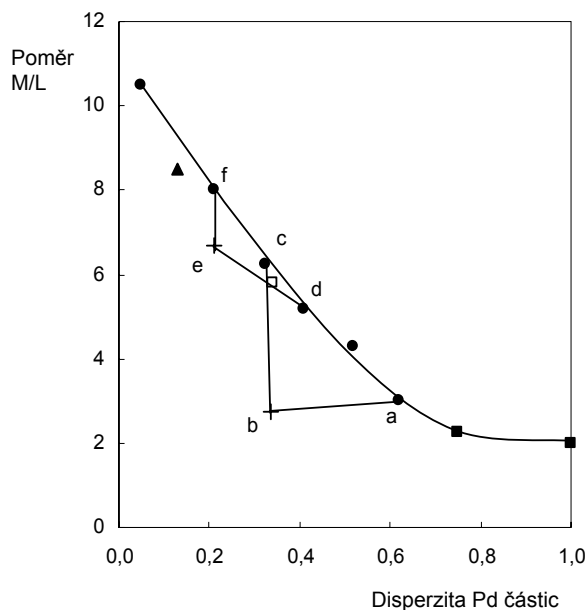
jeho exponovaného povrchu. Hicks³² se ve své práci zabýval SMSI složek katalyzátoru Pd/La₂O₃. Při jeho redukci rovněž pozoroval parciální redukci nosiče a interakci částic, označ. LaO_x, s povrchovými atomy Pd. Výsledkem zmíněné interakce je opět parciální blokáž povrchových atomů Pd pro adsorpci CO.

2.3.5. Koncentrace, disperzita a velikost částic Pd

Koncentrace Pd v nosičových katalyzátorech úzce souvisí s jeho disperzitou, jejíž velikost pravděpodobně ovlivňuje stechiometrii sorpce Pd/CO. Vyšší disperzitu Pd většinou vykazují katalyzátory připravené impregnací z roztoků s nižší koncentrací kovu. Také intenzita SMSI je u vysoce disperzních Pd-katalyzátorů větší. Možnou souvislost změn poměrného zastoupení můstkových a lineárních vazeb kovu mezi Pd a CO s disperzitou Pd v Pd-katalyzátorech potvrzují výsledky práce Maroto-Valiente a spol.⁵. Na základě výsledků měření IR spekter adsorbovaných molekul CO zjistili, že intenzity obou absorpčních pásů, charakterizujících lineárně vázaný CO (2071 cm⁻¹) i můstkově vázaný CO (1965 cm⁻¹) na povrchu Pd, rostou s rostoucím obsahem kovu v koncentrační oblasti 1 až 3 hm.%. Intenzity pásů, detegující vícevázný typ CO, naopak klesají.

Sheu¹² podrobně studoval vliv velikosti disperzity Pd na povrchovou stechiometrii chemisorbovaných molekul CO. Výsledky své práce (obr. 2) porovnal s výsledky získanými Palazovem¹⁷, Bellem³² a Boudardem^{33,34} a zjistil, že poměrné zastoupení molekul CO, vázaných na povrchu Pd můstkovým (M) a lineárním typem vazby (L) je funkcí velikosti částic Pd. S rostoucí velikostí částic Pd hodnota poměrného zastoupení typů vazby M a L rovněž roste. Růst hodnoty poměru M/L, způsobený poklesem zastoupení lineárního typu vazby, souvisí s nárůstem frakce nízkokoordinovaných atomů Pd, na jejichž povrchu dochází preferenčně k lineární vazbě mezi CO a Pd.

Tento poměr může podle Sheu¹² sloužit jako vhodný parametr k měření disperzity palladia. Z experimentálních výsledků zjistil, že při velmi vysoké disperzitě Pd, odpovídající Pd částicím o velikosti 1,5 nm, klesla velikost parametru $S_{Pd/CO}$ na hodnotu 1,65. Při velikosti částic 5,0 nm dosáhla hodnoty $S_{Pd/CO} = 1,9$. Také výsledky práce Zou³⁵, získané při měření velikosti částic chemisorpční metodou, potvrdily souvislost mezi stechiometrií chemisorpce a disperzitou Pd. Při aplikaci pulzní dynamické techniky na měření chemisorpce CO na Pd Zou³⁵ zjistil, že hodnota parametru $S_{Pd/CO}$ nabývala hodnoty 2, resp. 1,27 a/nebo 1,54 v závislosti na velikosti velkých, velmi malých a částic střední velikosti. Nedostatkem prací, ve kterých je hodnota parametru $S_{Pd/CO}$ určována z hodnot poměrného zastoupení typů vazby M a L, je podle našeho názoru obtížnost, pravděpodobněji však neexaktnost stanovení M/L hodnoty. Na základě experimentálních údajů, získaných metodami XRD-LB, SAXS a TEM, naopak Fagherazzi a spol.⁸ dokazují, že při aplikaci pulzní techniky na studium chemisorpce CO při laboratorní teplotě na povrchu Pd/C, je hodnota parametru $S_{Pd/CO}$ rovna 2, bez ohledu na disperzitu, popř. velikost specifického povrchu Pd.



Obr. 2. Vliv poměru M/L na Pd disperzitu (v Pd/SiO₂ katalyzátorech). (a) standard 0,76 % Pd/SiO₂, (b) VRT 0,76 % Pd/SiO₂, (c) RG 0,76 % Pd/SiO₂, (d) standard 1,58 % Pd/SiO₂, (e) VRT 1,58 % Pd/SiO₂, (f) RG 1,58 % Pd/SiO₂, (●) Sheu¹², (+) Sheu¹², Pd silicidy, (□) Bell³², (■) Boudart^{33,34}, (▲) Palazov¹⁷; (VRT-vysokoteplotní redukce: H₂– 600 °C/ 17 h; RG-regenerace: oxidace O₂–350 °C/ 1h, redukce H₂ – 300 °C/ 1 h) (převzato z práce Sheu¹²)

2.3.6. Promotory

Scire³⁶ ve své práci porovnával IR-spektra CO adsorbovaného na površích Pd/Al₂O₃ katalyzátorů a Pd/Al₂O₃ katalyzátorů dopovaných alkaliemi (Ca, K, Cs). Ve spektrech byly pozorovány 2 pásy, indikující lineární (2086 cm⁻¹), resp. můstkový (1936 cm⁻¹) typ vazby Pd-CO. Přídavkem promotorů (Ca, K, Cs) došlo k posunu absorpčního pásu lineárně vázaného CO k nižším hodnotám, pás odpovídající můstkově vázanému CO zůstal nezměněn. Poměr intenzit vysoko- a nízkofrekvenčního pásu s přídavkem promotoru poklesl. Kim¹⁵ pracoval s katalyzátory Pd/SiO₂ a Pd-Ti/SiO₂, které modifikoval přídavkem draslíku. Na základě výsledků chemisorpce CO a IR spektroskopie zjistil, že přídavky K a Ti preferenčně pokrývají místa s vícevázně (můstkově a trojvázně) koordinovanými atomy Pd v porovnání s atomy Pd, které tvoří s molekulami CO lineární vazbu.

3. Závěr

- 1) K měření disperzity Pd, popř. této veličině odpovídajících parametrů (S_{Pd} , velikost částic), v Pd nosičových katalyzátorech je frekventovaně užívanou metodou

- chemisorpce a preferovaným sorbátem oxid uhelnatý.
- 2) Bez užití dalších doplňkových informací o texturních vlastnostech Pd částic, metodami IR, TEM, HRTEM, SAXS, TPD a XRPD-LB, nelze z chemisorpčních měření velikost Pd částic spolehlivě určit. Příčinou je především obtížnost, popř. neexaktnost určení stechiometrie (Pd/CO).
 - 3) Z výsledků prací^{16,26} vyplývá, že na určení hodnoty parametru Pd/CO má vliv nejen typ nosiče a aplikace promotoru, avšak také koncentrace Pd (cit.¹⁵) a s ní související velikost částic^{12,35}, přestože to např. Canton a Fagherazzi^{8,21,24} popírají.
 - 4) IR spektroskopie chemisorbovaných molekul CO neumožňuje spolehlivé stanovení poměru především lineárního a můstkového typu vazby Pd-CO. Experimentálně dostupné hodnoty absorbancí adsorbovaných molekul CO nejsou, bez znalostí molárních absorpčních koeficientů, dostatečné pro jejich kvantitativní analýzu.
 - 5) Metoda XRPD-LB, dokonce s užitím Rietveldovy analýzy, není zcela spolehlivou technikou pro registraci velmi malých Pd částic, tj. pod velikostí 2,5 nm.

Práce byla podpořena výzkumným záměrem MŠMT ČR č. MSM 6046137301.

Seznam zkratk užitých instrumentálních metod

IR	Infrared (Spectroscopy), Infračervená spektroskopie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Nukleární magnetická rezonance
TEM	Transmission Electron Microscopy, Transmisní elektronová mikroskopie
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy, Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením
SAXS	Small Angle X-ray Scattering, Rozptyl rentgenového záření pod malými úhly
LEED	Low Energy Electron Diffraction, Difrakce elektronů o nízké energii
TPD	Temperature Programmed Desorption, Teplotně programovaná desorpce
XRD	X-ray Diffraction, Rentgenová difrakce
XRD-LB	X-ray Diffraction-Line Broadening, Rentgenová difrakce-rozšíření difrakční linie
XRPD-LB	X-ray Powder Diffraction-Line Broadening, Rentgenová difrakce (tuhé vzorky ve formě prášku) – rozšíření difrakční linie

LITERATURA

1. Benson J. E., Hwang H. S., Boudart M.: *J. Catal.* 30, 146 (1973).
2. Weightman P.: *Physica Scripta T41*, 277 (1992).
3. Samanta C., Choudhary V. R.: *Appl. Catal., A* 330, 23 (2003).
4. Cabiac A., Delahay G., Durand R., Trens P., Coq B., Plée D.: *Carbon* 45, 3 (2007).
5. Maroto-Valiente A., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. *Thermochim. Acta* 379, 195 (2001).
6. Guerrero-Ruiz A., Yang S., Xin Q., Maroto-Valiente A., Benito-Gonzalez M., Rodríguez-Ramos I.: *Langmuir* 16, 8100 (2000).
7. Dropsch H., Baerns M. L.: *Appl. Catal., A* 158, 163 (1997).
8. Fagherazzi G., Canton P., Riello P., Pernicone N., Pinna F., Battagliarin M.: *Langmuir* 16, 4539 (2000).
9. Anderson J. B.: *Structure of Metallic Catalyst*. Academic Press, New York 1975.
10. Borodzinski A., Bonarowska M.: *Langmuir* 13, 5613 (1997).
11. Conrad H., Ertl G., Koch J., Latta E. E.: *Surface Sci.* 43, 462 (1974).
12. Sheu L. L., Karpinski Z., Sachtler M. H.: *J. Phys. Chem.* 93, 4890 (1989).
13. Zilm K. W., Bonneviot L., Hamilton D. M., Webb G. G., Haller G. L.: *J. Phys. Chem.* 94, 1463 (1990).
14. Zilm K. W., Bonneviot L., Han O. H., Kermarec M.: *J. Phys. Chem.* 94, 8495 (1990).
15. Kim W. J., Kang J. H., Ahn I. Y., Moon S. H.: *Appl. Catal., A* 268, 77 (2004).
16. Venezia A. M., Liotta L.-F., Pantaleo G., La Parola V., Deganello G., Beck A., Koppány Z., Frey K., Horváth D., Guzzi L.: *Appl. Catal., A* 251, 359 (2003).
17. Palazov A., Chang C. C., Kokes R. J.: *J. Catal.* 36, 338 (1975).
18. Canton P., Fagherazzi G., Battagliarin M., Menegazzo F., Pinna F., Pernicone N.: *Langmuir* 18, 6530 (2002).
19. Ali S. H., Goodwin J. G. Jr.: *J. Catal.* 176, 3 (1998).
20. Kazi A. M., Chen B., Goodwin J. G. Jr., Marcellin G., Rodriguez N., Baker R. T. K.: *J. Catal.* 157, 1 (1995).
21. Canton P., Menegazzo F., Polizzi S., Pinna F., Pernicone N., Riello P., Fagherazzi G.: *Catal. Lett.* 88, 141 (2003).
22. Beck A., Horváth A., Szűcs A., Schay Z., Horváth Z. E., Zsoldos Z., Dékány I., Guzzi L.: *Catal. Lett.* 65, 33 (2000).
23. Horváth A., Beck A., Sárkány A., Koppány Z., Szűcs A., Dékány I., Horváth Z. E., Guzzi L.: *Solid State Ionics* 141–142, 147 (2001).
24. Fagherazzi G., Benedetti A., Polizzi S., Di Mario A., Pinna F., Signoretto M., Pernicone N.: *Catal. Lett.* 32, 293 (1995).
25. Mojet B. L., Miller J. T., Ramaker D. E., Koningberger D. C.: *J. Catal.* 186, 373 (1999).
26. Tauster S. J., Fung S. C., Garten R. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 100, 170 (1978).
27. Vannice A., Wang S.-Y., Moon S. H.: *J. Catal.* 71, 152 (1981).
28. Vannice A., Chou P.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 23, 1590 (1984).
29. Vannice A., Wang S.-Y.: *J. Phys. Chem.* 85, 2543

- (1981).
30. Sá J., Bernardi J., Anderson J. A.: *Catal. Lett.* 114, 91 (2007).
 31. Tsubaki N., Fujimoto K.: *Topics Catal.* 22, 325 (2003).
 32. Hicks R. F., Yen Q.-J., Bell A. T.: *J. Catal.* 89, 498 (1984).
 33. Ichikawa S., Poppa H., Boudart M.: *J. Catal.* 91, 1 (1985).
 34. Ichikawa S., Poppa H., Boudart M., v: *Catalytic Materials: Relationship between Structure and Reactivity*; (Whyte T. E., ed.), str. 439. ACS Symposium Series 248; American chemical Society: Washington DC 1984.
 35. Zou W., Gonzalez R. D.: *Catal. Lett.* 12, 73 (1992).
 36. Scire S., Crisafulli C., Maggiore R., Minico S., Galvano S.: *Appl. Surf. Sci.* 93, 309 (1996).

I. Dudková and B. Dvořák (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*):
Carbon Monoxide Chemisorption on Palladium Surface

This review summarizes literature findings on determination of Pd-particle size and specific surface area of supported Pd-catalysts. Chemisorption of CO is the most frequent method used for the purpose. The surface density of Pd atoms and chemisorbed CO molecules are the main parameters essential for the exact determination of the area. The generally accepted value – $0.84 \cdot 10^{15}$ atoms cm^{-2} – is the average value for Pd atoms in crystallographic planes (111), (100) and (101). The surface density of CO molecules is a crucial parameter for the reaction of CO with Pd, forming several bond types, which leads to different Pd/CO stoichiometries. The paper discusses various factors influencing the stoichiometry, such as the support type, use of promoters, Pd concentration and its particle size. The Pd-particle size cannot be reliably determined without using other techniques, such as TEM, FT-IR or temperature programmed desorption of CO.

Národní technické muzeum v Praze přijme:

vedoucí/vedoucího oddělení chemie a biotechnologie, VŠ nebo SŠ – obor chemie, nástup 1.1.2009.
Bližší informace na www.ntm.cz, životopis na jan.novotny@ntm.cz.

APLIKÁCIA NUKLEÁRNEJ MAGNETICKEJ REZONANCIE PRI ŠTÚDIU PÔDNEJ ORGANICKEJ HMOTY

GABRIELA BARANČÍKOVÁ

Výskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôdy, Bratislava, regionálne pracovisko Prešov, Raymannova 1, 080 01 Prešov
bar@vupop.sk

Došlo 11.6.07, prijaté 29.11.07.

Kľúčové slová: ^{13}C NMR, ^{31}P NMR, ^{15}N NMR, pôdna organická hmota, humusové látky

Obsah

1. Úvod
2. NMR
 - 2.1. ^{13}C NMR
 - 2.1.1. Aplikácia ^{13}C NMR pri štúdiu pôdnej organickej hmoty
 - 2.2. ^{31}P NMR
 - 2.3. ^{15}N NMR
3. Záver

1. Úvod

Pôdna organická hmota (POH) hraje hlavnú úlohu v cykle uhlíka v pôde, ovplyvňuje všetky chemické, fyzikálne a biologické pôdne vlastnosti a je kľúčovým indikátorom pôdnej kvality¹.

Termínom pôdna organická hmota sa často označuje mŕtva organická frakcia tvorená chemickým a biologickým rozkladom organických zvyškov a môže byť rozdelená na pôdnu organickú hmotu v rôznom stupni rozkladu a úplne rozloženú POH. Druhá skupina mŕtvej organickej hmoty sa nazýva humus. Humus je v súčasnosti definovaný ako zmes nehumifikovaného a humifikovaného organického materiálu². Humifikovaná frakcia POH sa nazýva humusový materiál³. Humusový materiál je zmesou humusových látok (HL). Tan² charakterizuje tri základné skupiny HL: humínové kyseliny (HK), fulvo kyseliny (FK) a humín, ktoré sa vzájomne líšia rozpustnosťou v zásaditých a kyslých roztokoch. Z chemického hľadiska humusové látky sú zložené z aromatického jadra a alifatických reťazcov s mnohými špecifickými funkčnými skupinami. Ich vzájomný pomer závisí na humifikačných podmienkach. Nakoľko humusové látky majú veľmi komplikovanú štruktúru, ich detailná charakteristika je veľmi zložitá. Metódy, používané pri analýze HL, môžeme

rozdeliť na:

- degradačné (oxidácia, hydrolyza, rádiochemický a biologický rozklad),
- nedeградаčné (spektrofotometria v ultrafialovej, viditeľnej a infračervenej oblasti, elektrónová paramagnetická rezonancia, rentgenová analýza a nukleárna magnetická rezonancia).

V súčasnosti sa do popredia záujmu pri štúdiu štruktúry humusových látok stále častejšie dostáva metóda nukleárnej magnetickej rezonancie (NMR), ktorá okrem kvalitatívnej analýzy poskytuje aj pomerne presnú kvantitatívnu analýzu. Pri štúdiu štruktúry humusových kyselín je v súčasnosti jednou z najpoužívanejších spektrálnych techník nukleárna magnetická rezonancia uhlíka ^{13}C , ktorá umožňuje kvantitatívne stanovenie jednotlivých typov uhlíka v štruktúre pôdnej organickej hmoty⁴.

Napriek tomu, že NMR bola objavená pred 60. rokmi (1946), až v 60. rokoch minulého storočia sa začala vo väčšom rozsahu využívať v organickej chémii a biochémií⁵. Prvá aplikácia NMR pri štúdiu pôdnej organickej hmoty je zrejme práca Bartona a Schnitzera⁶, ktorí publikovali ^1H NMR metylovanéj humínovej kyseliny. Aj ďalšie ranné práce ^1H NMR spektier HL spadajú do obdobia 60. rokov^{7,8}. Vila a spol.⁹ ako prvý uverejnil prácu o aplikácii ^{13}C NMR pri štúdiu humusových kyselín. Rutinné využívanie NMR pri takých komplikovaných štruktúrach ako sú humusové látky sa začalo využívať až v 80. rokoch 20. storočia a je plne uznávanou technikou pre štúdium HL¹⁰.

Cieľom tohto príspevku je podať komplexný pohľad na pokrok vo využívaní ^{13}C , ^{31}P a ^{15}N NMR techník pri štúdiu POH.

2. NMR

Nukleárna magnetická rezonancia je spektroskopická metóda, ktorá využíva magnetické vlastnosti (spiny) jadier atómov a pridruženého momentu, takže výsledkom je charakteristická rezonančná frekvencia. Pretože každý jadrový spin v molekule je citlivý k magnetickým poliám najbližších susedných atómov, je možné rozdeliť signály odlišných atómových susedov a tieto individuálne signály môžu byť použité na stanovenie štruktúry molekuly. Pri aplikácii NMR na štúdium pôdnej organickej hmoty sú chemické posuny najčastejším a najjednoduchším meraným NMR parametrom, ktorý zároveň poskytuje dôležitú štruktúrnú informáciu¹¹. Podrobné informácie o aplikáciách NMR v pôdoznanectve uvádza Wilson^{12,13}. Stejskal a Memory¹⁴ podávajú detailnú charakteristiku vysokorozlišovacej NMR v pevnom stave s dôrazom na CP/MAS (cross-polarization magic angle spinning).

V súčasnosti sa najčastejšie pri štúdiu štruktúry hu-

musových látok využíva ^{13}C NMR v kvapalnej ako aj v pevnej fáze, ale v poslednom období sa čoraz častejšie využívajú aj ^{31}P NMR, ^{15}N NMR, predovšetkým pri detailnej charakteristike týchto hlavných biogénnych prvkov v pôdnej organickej hmote. Okrem jednodimenzionálnej NMR sa v posledných rokoch začína veľmi úspešne presadzovať dvojdimenzionálna NMR.

2.1. ^{13}C NMR

Atómy uhlíka, ktoré obsahuje komplikovaná štruktúra pôdnej organickej hmoty, sa navzájom líšia na základe hodnôt chemických posunov, nakoľko každý chemicky odlišný typ uhlíka má charakteristickú hodnotu chemického posunu¹⁵. Integrovaním intenzity signálu každej oblasti chemického posunu môže byť vypočítané percentuálne zastúpenie daného typu uhlíka a spektrá môžu byť rozdelené do oblastí, v ktorých sa nachádzajú štruktúrne podobné atómy uhlíka. Vo všeobecnosti rozoznávame 4 oblasti chemických posunov, v ktorých rezonujú jednotlivé štruktúrne rozdielne typy uhlíka:

- alkyly 0–50 ppm,
- O-alkyly 50–110 ppm,
- aromatický C 110–160 ppm,
- karbonylový C 160–200 ppm.

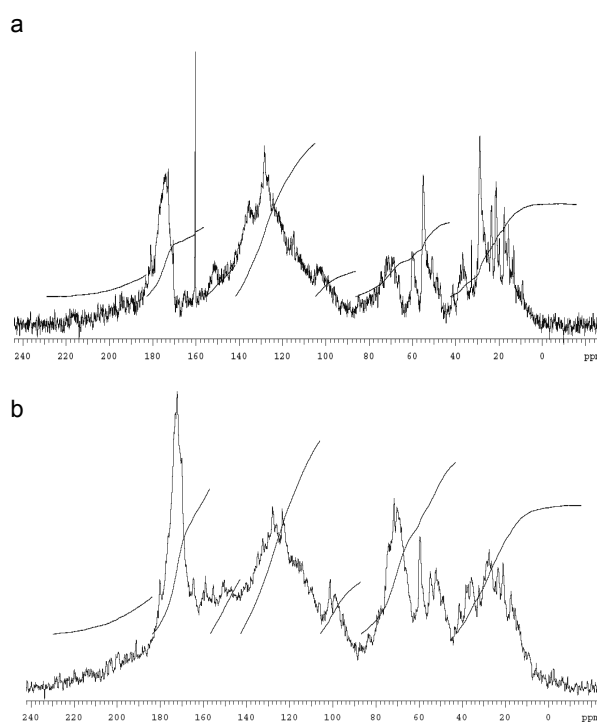
Detailnejšie rozdelenie jednotlivých integrálnych oblastí ^{13}C NMR spektier humusových látok uvádza Malcolm¹⁶ (tab. I) a toto rozdelenie je použité aj v našich prácach^{17–23}.

Vo väčšine prípadov sa ^{13}C NMR spektrá merajú v roztoku a najrozšírenejším rozpúšťadlom je deuterovaný hydroxid sodný, ktorý v ^{13}C NMR spektre nemá žiadny signál. Od 80. rokov 20. storočia sa značne rozšírilo meranie ^{13}C NMR v pevnej fáze. Táto technika umožňuje meranie spektier v neporušenej pôde^{5,24}. Príklady ^{13}C NMR spektier HK černoze karbonátovej na ornej pôde a rankera podzolového na vysokohorskom pasienku sú uvedené na obr. 1a,b, na ktorých sú jasne viditeľné podstatné rozdiely vo veľkosti spektrálnych oblastí jednotlivých typov uhlíkov. Podrobné hodnotenie týchto spektier je uvedené v našich predchádzajúcich prácach^{17,21}.

2.1.1. Aplikácia ^{13}C NMR pri štúdiu pôdnej organickej hmoty

^{13}C NMR sa veľmi často využíva pri detailnom štúdiu štruktúry pôdnej organickej hmoty rôznych pôdnych typoch a pri rozkladných procesoch, ktoré v pôde pri mineralizácii/humifikácii pôdnej organickej hmoty prebiehajú^{5,25–28}. Veľmi úspešne bola ^{13}C NMR technika využitá napr. pri dôkaze o podzolizačných procesoch tropických podzolov³⁰.

Vo všeobecnosti môžeme konštatovať, že v mladých, málo vyzretých frakciách POH dominujú alifatické štruktúry uhlíka, ktorých objem sa v priebehu humifikačného



Obr. 1. ^{13}C NMR spektrá HK a) černoze karbonátovej s vyznačenými integrálnymi intenzitami jednotlivých oblastí, b) rankera podzolového s vyznačenými integrálnymi intenzitami jednotlivých oblastí

Tabuľka I
Integrálne oblasti ^{13}C NMR spektier humínových kyselín

Číslo oblasti	Spektrálna oblasť (ppm)	Typ uhlíka
1. oblasť	230–184	karbonyly v keto a aldehydových skupinách
2. oblasť	184–157	karboxyly v kyselinách a esteroch
3. oblasť	157–143	aromatické uhlíky s väzbou C-O
4. oblasť	143–106	aromatické a olefinické uhlíky s väzbou C-C, C-H
5. oblasť	106–87	anomérne uhlíky
6. oblasť	87–43	sp^3 uhlíky s väzbou C-O, C-N
7. oblasť	43–15	sp^3 uhlíky s väzbou C-C

procesu znižuje a zvyšuje sa podiel aromatických štruktúr^{30–33}. Uvedená skutočnosť bola zistená aj pri štúdiu detailnej chemickej štruktúry HK v našich pôdnych typoch^{17,18}. Veľmi dôležitým parametrom, ktorý môžeme získať z ¹³C NMR spektier, je stanovenie stupňa aromaticity³⁴, nakoľko na základe tohto parametra môžeme hodnotiť stupeň humifikácie HK¹⁷.

¹³C NMR spektrá môžeme tiež využiť pri sledovaní zmien v chemickej štruktúre POH pri intenzívnom obrábaní pôdy. Všeobecne môžeme konštatovať, že pri znížení množstva organického uhlíka sa zvyšuje stupeň aromaticity POH^{3,35}. Zvyšovanie pôdnej vlhkosti naopak znižuje stupeň humifikácie POH³⁶. Inkorporácia rastlinných zvyškov do pôdy tiež poukazuje na zníženie aromaticity POH²⁹.

Na Slovensku sa ¹³C NMR spektrá pri štúdiu štruktúry HK využívajú od roku 1990 (cit.³⁷). Zmeny v parametroch ¹³C NMR boli zistené pri sledovaní stavu a kvality POH pri rozdielnom hospodárení na pôde¹⁹ a tiež pri dlhodobom monitorovaní POH na vybraných kľúčových lokalitách Slovenska^{37,20,22,23}, na ktorých v závislosti od ubúdania, resp. zvyšovania pôdneho organického uhlíka pozorujeme zvýšenie, resp. zníženie humifikácie POH. Na území dotknutom výstavbou vodného diela Gabčíkovo, hlavne na hydromorfných lokalitách, kde dochádza k zvýšeniu hladiny podzemnej vody, pozorujeme zníženie obsahu aromatických štruktúr a tým aj stupňa humifikácie HK^{38,39}.

¹³C NMR spektrá sa úspešne využívajú aj pri porovnaní kvality HK izolovaných z rozdielnych pôdnych typov a lignitu⁴⁰. Stupeň aromaticity vypočítaný na základe parametrov ¹³C NMR spektier bol použitý aj pri pokuse kategorizovať kvalitu POH poľnohospodárskych pôd Slovenska⁴¹.

V súčasnosti sa nukleárna magnetická rezonancia veľmi úspešne využíva aj pri interakciách POH s anorganickými a organickými kontaminantami^{42–46}.

V posledných pár rokoch sa pri komplexných štruktúrach POH do popredia dostávajú dvojdimenzionálne techniky NMR ako sú: COSY, TOCSY, NOESY, DOSY (cit.²⁷). Na základe týchto meraní Simpson^{47,48} ako prvý podal dôkaz o supramolekulovej štruktúre humusových látok. V súčasnosti sa dvojdimenzionálna technika veľmi úspešne využíva pri štúdiu humifikačných procesov⁴⁹.

2.2. ³¹P NMR

Fosfor v pôde existuje v niekoľkých prístupných a neprístupných frakciách a jednu z nich tvoria aj organické zlúčeniny fosforu. Zastúpenie organických foriem fosforu v pôdach Slovenska predstavuje 23–45 %. V mnohých pôdach sa nachádza značné množstvo fosforu v organických formách, ktoré sú ťažko analyzovateľné chemickými technikami. Prvýkrát bola ³¹P NMR aplikovaná pri štúdiu jednotlivých foriem fosforu v pôdnom extrakte Newmanom a Tatom⁵⁰. ³¹P NMR je schopná kvantifikovať relatívne množstvá fosforu v rôznych chemických štruktúrach (ortofosfáty, mono a diestery fosfátov, fosfonáty a polyfosfáty)⁵.

Tabuľka II
Integrálne oblasti ³¹P NMR spektier humínových kyselín

Typ zlúčeniny	Spektrálna oblasť [ppm]
Fosfonáty I	21–18
II	18–17
P anorganický	7–5
Monoestery I	5–4,2
II	4,2–3,9
III	3,9–3,2
Diestery I	2,4–0,5
II	0,5–(–0,5)
III	(–0,5)–(–0,2)

Obsah fosforu v pôdnych HK je pomerne nízky, bežne sa pohybuje okolo 800–1500 mg kg^{–1}, avšak vďaka tomu, že prírodný fosfor je tvorený jediným izotopom ³¹P, ktorého jadro je dostatočne citlivé, poskytuje ³¹P NMR významné možnosti pre štúdium frakcií fosforu v HK⁵¹. Od konca 80. rokov 20. storočia je metóda ³¹P NMR pomerne často využívaná pri štúdiu fosforu v HK a v rôznych alkalických pôdnych extraktoch, v ktorých HK tvoria podstatnú zložku.

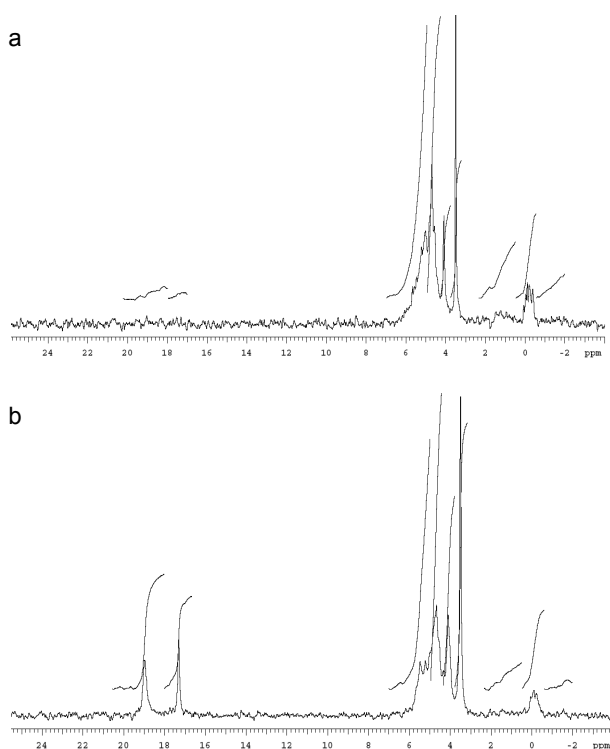
³¹P NMR spektrá sa merajú v silne zásaditých roztokoch (pH 9–12), pričom pH zohráva veľmi dôležitú úlohu pri rozlišovaní jednotlivých integrálnych intenzít jednotlivých štruktúr fosforu⁵¹. Chemické posuny ³¹P NMR sa spravidla vzťahujú k externému štandardu, ktorým je 85% kyselina fosforečná.

Na Slovensku boli prvýkrát prezentované ³¹P NMR spektrá humínových kyselín v roku 2005 (cit.⁵²). Podrobnejšie porovnanie ³¹P NMR spektier humínových kyselín horských a poľnohospodárskych pôd Slovenska bolo publikované v roku 2007 (cit.⁵³). Priradenie jednotlivých signálov bolo uskutočnené na základe literárnych údajov^{54,55,56}. Integrálne oblasti ³¹P NMR spektier HK sú uvedené v tab. II.

Hlavnými frakciami fosforu v HK sú predovšetkým monoestery a diestery kyseliny fosforečnej a anorganické ortofosforečnany^{57,58,51}. Uvedené štruktúry fosforu dominovali aj v nami nameraných ³¹P NMR spektrách HK^{52,53}.

Príklady ³¹P NMR spektier HK černoze karbonátovej a rankera podzolového sú uvedené na obr. 2a,b. Humínové kyseliny daných pôdnych typov sa líšia predovšetkým zastúpením fosfonátov, ktoré rezonujú v oblasti 24 až 17 ppm, v obsahu anorganického fosforu (7–5 ppm) a v niektorých frakciách mono- a diesterov.

Anorganické ortofosfáty a monoestery rezonujú v oblasti 5 ppm a ich signály sú čiastočne prekryté. Ortofosfátové diestery rezonujú v oblasti 0 ppm, ktorú môžeme rozdeliť na niekoľko častí, ktoré zodpovedajú rozdielnym štruktúrnym typom. Sacharidové diestery rezonujú pri vyššej frekvencii (3,5–0,6 ppm), než ortofosfátové diestery (0,6 až –0,5 ppm)²⁴. Uvažuje sa, že fosfátové diestery sú



Obr. 2. ^{31}P NMR spektrá HK a) černoze karbonátovej s vyznačenými integrálnymi intenzitami jednotlivých oblastí, b) rankera podzolového s vyznačenými integrálnymi intenzitami jednotlivých oblastí

mikrobiálneho pôvodu⁵⁹ a pomer diesterov a monoesterov je úmerný mikrobiálnej aktivite. Diestery sú chemicky labilnejšie ako monoestery a sú vysoko citlivé voči mikrobiálnym a enzymatickým atakom⁵⁷. Monoestery sú chránené sorpciou na POH, ílové minerály, sesquioxidy a kationy^{60,61}.

Zastúpenie jednotlivých typov fosforu v organickej hmote sa vzájomne líši v závislosti od pôdneho typu, resp. pôdneho pokryvu. Amelung⁶² uvádza značnú heterogenitu zloženia pôdneho organického fosforu v zrnitostných frakciách stepných pôd. Okolo 50–60 % extrahovaného P boli monoestery, s najväčším zastúpením v pieskových frakciách a diesterové štruktúry P boli lokalizované v ílovej frakcii, pričom sa nezistili podstatné rozdiely v distribúcii jednotlivých typov organického fosforu v ornici a podorničnom horizonte. Escudez⁶³ uvádza, že ^{31}P NMR spektrá v hrubozrnej aj ílovej frakcii potvrdili prítomnosť anorganického orthofosfátu, monoesterov a diesterov P a pyrofosfátu. Diestery P však dominovali hlavne v ílovej frakcii andozemí, ktorá je charakteristická vysokým obsahom POH. McDowell a Stewart⁶⁴ uvádzajú značné rozdiely v jednotlivých frakciách organického fosforu v závislosti od využitia pôdy (prirodzená pôda, pastvina, les). Uvedení autori zistili, že zastúpenie diesterov sa postupne znižovalo v rade prirodzená pôda > pastvina > les.

Rozdiely medzi labilnými a stabilnými formami P v organickej hmote v závislosti od zdroja (pôda, rašelina) uvádza aj He⁶⁵.

Obsah rozdielných foriem organického P v HK súvisí s ich stabilitou a stupňom humifikácie. Mathieu²⁴ uvádza významnú koreláciu medzi stabilnejšími monoesterami P zistenými z ^{31}P NMR spektier a stupňom humifikácie podľa Kumadu (E_{465}) ako aj s aromatickými štruktúrami stanovenými ^{13}C NMR. Korelácie medzi monoesterami P a niektorými humifikačnými parametrami HK uvádzame aj v jednej z našich prác⁵³. Uvedené korelácie poukazujú na potenciál využitia ^{31}P NMR pri detailnom štúdiu fosforu v huminových kyselinách a na možnosť priamej väzby medzi organickými formami P a C v rovnakých chemických štruktúrach z hľadiska ich stability.

2.3. ^{15}N NMR

Jedným z najdôležitejších prirodzených zdrojov dusíka je POH, nakoľko poskytuje viac ako 95 % N pre rastliny⁶⁶. Aplikáciu ^{15}N NMR pri štúdiu štruktúry a reakcií dusíka v humusových látkach uvádza Steelink⁶⁷. Nukleárna magnetická rezonancia dusíka je však značne limitovaná, nakoľko veľké množstvo stabilného izotopu ^{14}N má veľký kvadrupólny moment a je takmer nemožné získať vysoko rozlišovacie spektrá tohto jadra⁶⁸. Náročnosť aplikácie ^{15}N NMR vyplýva aj z dôsledku extrémne nízkej prítomnosti ^{15}N v prírode. Knicker a Ludemann⁶⁹ uvádzajú, že citlivosť ^{15}N NMR experimentu bez obohate- nia je 1/50 ^{13}C NMR, takže na získanie kvalitného spektra je potrebná akumulácia okolo milióna skenov, čo predstavuje niekoľkodňové meranie jednej vzorky. Ďalším problémom pri meraní ^{15}N NMR spektier je, že neexistuje žiaden univerzálny chemický posun štandardu a autori nie vždy uvádzajú, aký štandard bol použitý⁵. Jeden z priekopníkov a intenzívnych využívatel'ov ^{15}N NMR pri štúdiu štruktúry organického dusíka v POH Knicker uvádza chemické posuny vzťahované k nitrometánu⁷⁰. Prekonanie všetkých týchto problémov by viedlo k obrovskému rozvoju využitia ^{15}N NMR, nakoľko uvedená metóda dokáže podať oveľa detailnejší pohľad na jednotlivé štruktúry dusíka nachádzajúceho sa v POH ako pyrolýza, hydrolyza, či inkubačné experimenty²⁵.

Typické chemické posuny (spektrálne oblasti) a jednotlivé typy organického dusíka v organických materiáloch sú uvedené v tab. III.

Preston⁵ na základe ^{15}N NMR uvádza, že organický dusík v pôdach, frakciách humusových látok a kompostov sa nachádza predovšetkým vo forme amidových štruktúr, s malými množstvami indolu, pyrolu a amínu, ale nepotvrdil heterocyklické formy dusíka. Knicker^{70,71} tiež uvádza, že organický dusík sa predovšetkým nachádza vo forme peptidov a amidov s menším zastúpením indolov, purínových báz a chinónových iminov. Podobne ako Preston, nepotvrdil prítomnosť heterocyklického dusíka. Mathieu⁷² okrem amidového dusíka a dusíka voľných aminov uvádza tiež prítomnosť heterocyklického dusíka predovšetkým vo vysoko humifikovaných vzorkách huminových kyselín.

Tabuľka III

Integrálne oblasti ^{15}N NMR spektier organických zlúčenín (Knicker⁷¹, Steelink⁷⁰)

Chemický posun k $\text{NO}_3^- = 0$ ppm	Chemický posun k $\text{NH}_4^+ = 0$ ppm	Typ dusíka
30–0	410–380	nitrozozlúčeniny
25–(-25)	405–355	nitráty, alebo nitrity
-20	360	nitrometán
-10–(-30)	350–330	oxímy
-25–(-90)	355–290	hydroxyimíny, fenazíny, pyridín, nitrily (Knicker)
-90–(-150)	290–240	N7 purínov
-120–(-140)	260–240	pyroxímy
-150–(-180)	230–200	nitrily (Steelink)
-220–(-270)	160–110	pyroly, karbamáty, amidy, laktámy
-230–(-240)	150–140	chitínové štruktúry, N-acetyl
-240–(-260)	140–120	maillardove produkty, melanoidiny
-280–(-300)	100–80	guanidíny, hydroxylamónium
cca -320	60	anilíny
-300–(-325)	80–50	amíny
-325–(-350)	45–10	terminálne amíny, napr. lyzín
-370	10	glycín
-350–(-380)	30–0	amoniak, amíny
-400	-20	kvapalný amoniak
-390–(-410)	-10–(-30)	hydroxyamíny

Medzi obsahom heterocyklického N získaného z ^{15}N NMR spektier a ďalších štruktúrnych charakteristík HK (optický parameter, obsah vodíka) zistil vysoko signifikantné korelácie, ktoré potvrdzujú, že heterocyklický dusík sa nachádza predovšetkým vo vysoko humifikovanej organickej hmote. Uvedená práca potvrdila, že ^{15}N NMR je schopná merať aj heterocyklický dusík, ktorý sa nachádza predovšetkým vo vysoko humifikovateľnej organickej hmote, čo potvrdili signifikantné korelácie s optickými vlastnosťami a parametrami ^{13}C a ^{31}P NMR spektier^{24,72}.

^{15}N NMR spektrá majú tiež veľkú budúcnosť pri štúdiu nebiologickej fixácie dusíka v pôdach⁵. Na základe ^{15}N NMR bolo tiež zistené, že heterocyklický dusík v pôdach má pyrogenický pôvod a nie je produktom mikrobiálnych resp. humifikačných procesov. ^{15}N NMR spektrá demonštrujú zvyšovanie koncentrácie heterocyklických N-foriem s pokračujúcou pyrogenézou⁷³ a potvrdzujú, že aromatické a novo vytvorené heterocyklické dusíkaté zlúčeniny sú dôležité produkty pyrogenézy⁷⁴.

3. Záver

Spektroskopická metóda nukleárnej magnetickej rezonancie dostatočne dokazuje, že je užitočným nástro-

jom pri štúdiu detailnej štruktúry pôdnej organickej hmoty, organického fosforu v pôde a tiež dynamiky pôdneho dusíka v pôde ako aj v jednotlivých frakciách humusových látok. NMR značne rozširuje naše vedomosti vo všetkých sférach štúdia POH, ktoré zahrňujú pochopenie povahy mineralizácie a humifikácie, účinok kultivácie, interakcie POH so xenobiotikami a ťažkými kovmi. Najdôležitejšiu úlohu pri štúdiu pôdnej organickej hmoty zatiaľ zohráva ^{13}C NMR, avšak v súčasnosti sa pri štúdiu organického fosforu úspešne využívajú tiež ^{31}P NMR spektrá. Okrem ^{13}C a ^{31}P spektier NMR v súčasnosti vzrastá tiež dôležitosť ^{15}N NMR pri štúdiu štruktúry dusíka v POH a v dynamike dusíka v pôde.

LITERATÚRA

- Gregorich E. G., Carter M. R., Angers D. A., Monreal C. M., Ellert B. H.: *J. Soil Sci.* 74, 367 (1994).
- Tan K. H.: *Humic Substances in Soil and the Environment*. Marcel Dekker, New York 2003.
- Christman R. F., Gjessing E. T. (ed.): *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*. Ann Arbor Sci., The Butterworth Group, Ann Arbor 1983.
- Mathers N. J., Mao X. A., Xu Z. H., Saffigna P. G., Berners-Price S. J., Perera M. C. S.: *Aust. J. Soil Res.*

- 38, 769 (2000).
5. Preston C. M. : *Soil Sci.* 161, 144 (1996).
 6. Barton D. H. R., Schnitzer M.: *Nature* 198, 217 (1963).
 7. Schnitzer M., Skinner S. T. M., v knihe: *Isotopes and Radiation in Soil Organic Matter Studies*, str. 41. Int. Atomic Energy Agency, Viedeň 1968.
 8. Ishiwatari R.: *J. Geochem.* 1969, 172.
 9. Vila F. J., Lentz G., Ludemann H. D.: *Biochem. Res. Comm.* 72, 1063 (1976).
 10. Pansu M., Gautheyrou J.: *Handbook of Soil Analysis*. Springer, Berlin 2006.
 11. Wijmenga S. S., van Buuren B. N. M.: *Prog. NMR Spectrosc.* 32, 287 (1998).
 12. Wilson M. A.: *NMR Techniques and Applications in Geochemistry and Soil Chemistry*. Pergamon Press, Oxford 1987.
 13. Wilson M. A., v knihe: *Soil Analysis: Modern Instrumental Techniques*, 2. vyd., (Smith K. A., ed.), str. 601. Marcel Dekker, New York 1991.
 14. Stejskal E. O., Memory J. D. : *High Resolution NMR in the Solid State. Fundamentals of CP/MAS*. Oxford University, Oxford 1994.
 15. Baldock J. A., Preston C. M.: *Carbon Forms and Functions in Forest Soils*. (McFee W. W., Kelly J. M., ed.). Soil Science Society of America, Madison 1995.
 16. Malcolm M. L. : *Anal. Chim. Acta* 232, 19 (1990).
 17. Barančíková G., Senesi N., Brunetti G.: *Geoderma* 78, 251 (1997).
 18. Linkeš V., Kobza J., Švec M., Ilka P., Pavlenda P., Barančíková G., Matúšková L.: *Monitoring pôd Slovenskej republiky. Súčasný stav monitorovacích vlastností pôd 1992–1996*. VÚPÚ, Bratislava 1997.
 19. Barančíková G., Kubicová Z.: *Agrochémia* 38, 4 (1998).
 20. Barančíková G.: *Rostl. Výr.* 48, 40 (2002).
 21. Barančíková G.: *Monitoring pôd Slovenskej republiky* (Kobza J., ed.). VÚPOP, Bratislava 2002.
 22. Barančíková G.: *Poľnohospodárstvo* 50, 124 (2004).
 23. Barančíková G.: *Agrochémia* 45, 17 (2005).
 24. Mathieu N., Olk D. C., Randall E. W. : *Eur. J. Soil Sci.* 51, 379 (2000).
 25. Dai X. Y., Ping C. L., Candler R., Haumaier L., Zech W. : *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 87 (2001).
 26. Hertkorn N., Permin A., Perminova I., Kovalevskii D., Yudov M., Petrosyan V., Kettrup A.: *J. Environ. Quality* 31, 375 (2002).
 27. Chefetz B., Salloum M. J., Desmukh A. P., Hatcher P. G.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1159 (2002).
 28. Leifeld J., Kogel-Knabner I.: *Geoderma* 124, 143 (2005).
 29. Pérez G. M., Martín-Neto L., Saab S. C., Novotny E. H., Milori D. M. B. P., Bagnato V. S., Colnago L. A., Melo W. J., Knicker H.: *Geoderma* 118, 181 (2004).
 30. Preston C. M., Newman R. H., Rother P.: *Soil Sci.* 157, 26 (1994).
 31. Newman R. H., Tate K. R.: *J. Soil Sci.* 42, 39 (1991).
 32. Chen Z., Pawluk S.: *Geoderma* 75, 173 (1995).
 33. Olk D. C., Cassman K. G., Fan T. W. M.: *Geoderma* 65, 195 (1995).
 34. Hatcher P. G., Schnitzer M., Dennis L. W., Maciel G. E.: *Soil Sci. Soc. Am.* 45, 1089 (1981).
 35. Schnitzer M., McArthur D. F. E., Schulten H.-R., Kozak L. M., Huang P. M.: *Geoderma* 130, 141 (2006).
 36. Olk D. C., Brunetti G., Senesi N.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 1337 (2000).
 37. Barančíková G.: *Agrochémia* 30, 207 (1990).
 38. Barančíková G.: *Humic Subst. Environ.* 1, 3 (1998).
 39. Barančíková G.: *Humic Subst. Environ.* 3, 3 (2003).
 40. Barančíková G., Klučáková M., Madaras M., Makovníková J., Pekař M.: *Humic Subst. Environ.* 3, 3 (2003).
 41. Barančíková G., v knihe: *Rola materii organicznej w srodowisku* (Gonet S. S., Markiewicz M., ed.), str. 47. Polskie Towarzystwo Substancii Humusowych, Wroclaw 2007.
 42. Schalscha E. B., Escudero P., Salgado P., Ahumada I.: *Commun. Soil Sci. Pl. Anal.* 30, 497 (1999).
 43. Barančíková G., Makovníková J.: *Plant Soil Environ.* 49, 565 (2003).
 44. Shih Y., Wu S.: *J. Environ. Quality* 31, 970 (2002).
 45. Wijnja H., Pignatello J. J., Malekani K.: *J. Environ. Qual.* 33, 265 (2004).
 46. Simpson M. J.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70, 995 (2006).
 47. Simpson A.: *Soil Sci.* 166, 795 (2001).
 48. Simpson A. J., Kingery W. L., Hayes M. H. B., Spraul M., Humpfer E., Dvortsak P., Kerseebaum R., Godejohann M., Hoffman M.: *Naturwissenschaften* 89, 84 (2002).
 49. Šmejkalová D., Conte P., Piccolo A.: *Biomacromolecules* 8, 737 (2007).
 50. Newman R. H., Tate K. R., Barron P. F., Wilson M. A.: *J. Soil Sci.* 31, 62 (1980).
 51. Novák F., Hrabal R., Bartošová I., Kalčík J.: *Chem. Listy* 99, 236 (2005).
 52. Liptaj T., Barančíková G., Prónayová N.: *Agriculture* 51, 423 (2005).
 53. Barančíková G., Liptaj T., Prónayová N.: *Soil Water Res.* 2, 141 (2007).
 54. Ogner G.: *Geoderma* 29, 215 (1983).
 55. Adams M. A., Byrne L. T.: *Soil Biol. Biochem.* 21, 523 (1989).
 56. Zangh T. Q., Mackenzie A. F., Sauriol F.: *Soil Sci.* 164, 662 (1999).
 57. Cardoso I. M., Van der Meer P., Oenama O., Janssen B. H., Kuyper T. W.: *Geoderma* 112, 51 (2003).
 58. Briceno M., Escudéy M., Galindo G., Borchard D., Chang A. C.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 35, 1323 (2004).
 59. Guggenberger G., Christensen B. T., Rubek G., Zech W.: *Eur. J. Soil Sci.* 47, 605 (1996).
 60. Tate K. R.: *Plant Soil* 76, 245 (1984).
 61. Stewart J. W. B., Tiessen H.: *Biogeochemistry* 4, 41 (1987).
 62. Amelung W., Rodionov A., Urusevskaja I. S., Hauma-

- ier L., Zech W.: *Geoderma* 104, 335 (2001).
63. Escudey M., Galindo G., Briceño M., Chang A. C.: *J. Chil. Chem. Soc.* 49, 45 (2004).
64. McDowell R. W., Stewart I.: *Geoderma* 130, 176 (2006).
65. He Z., Ohno T., Cade-Menun B. J., Erich M. S., Honeycutt C. W.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70, 1741 (2006).
66. Baldock J. A., Nelson P. N.: *Handbook of Soil Science*. (Sumner M. E., ed.). CRC Press, Boca Raton 1999.
67. Steelink C.: *Humic Substances in Global Environment and Implications on Human health*. (Senesi N., Miano T. M., ed.) str. 405. Elsevier Science, Amsterdam 1994.
68. Witanowski M., Webb G. A.: *Nitrogen NMR Spectroscopy. Annual Reports on NMR Spectroscopy*. Academic Press, London 1993.
69. Knicker H., Ludemann H.-D.: *Org. Geochem.* 23, 329 (1995).
70. Knicker H., Almendros G., Gonzáles-Vila F. J., Ludemann H.-D., Martin F.: *Org. Geochem.* 23, 1023 (1995).
71. Knicker H., Frund R., Ludemann H.-D.: *Naturwissenschaften* 80, 219 (1993).
72. Mathieu N., Olk D. C., Randall E. W.: *Eur. J. Soil Sci.* 51, 379 (2000).
73. Almendros G., Knicker H., Gonzales-Vila F. J.: *Org. Geochem.* 34, 1559 (2003).
74. Knicker H., Gonzales-Vila F. J., Polvillo O., Gonzales J. A., Almendros G.: *Soil Biol. Biochem.* 37, 701 (2005).

G. Barančíková (*Research Institute for Soil Science and Preservation, Bratislava, Slovak Republic*): **Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Studies of Organic Matter in Soil**

^{13}C , ^{15}N and ^{31}P NMR have proved to be useful tools for the examination of structures of organic materials in soil (SOM). The method has been used to study chemical changes of SOM and its components such as humic and fulvic acids. NMR greatly enhanced the understanding of all areas of SOM research, including the nature of decomposition, the effects of cultivation and interaction of SOM with xenobiotics and metals. ^{13}C NMR plays the most important role in SOM investigation. However, also ^{31}P NMR spectroscopy provides particular characteristics of P compounds in SOM. The importance of ^{15}N NMR in studies of SOM and dynamics of soil nitrogen is increasing.

VŠCHT Praha přijme pracovníka/pracovnici na pozici technika-laboranta/laborantky pro Ústav biochemie a mikrobiologie.

Požadavky:

- středoškolské vzdělání v oboru, praxe není nutná

Nabízíme:

- zajímavou práci v moderně vybavené laboratoři
- pracoviště v blízkosti metra
- zaměstnanecké výhody (pružnou pracovní dobu, šest týdnů dovolené, příspěvek na stravování, rekreaci, penzijní připojištění, návštěvu kulturních zařízení)

Nástup: 1. ledna 2009

Kontakt: Ing. Pavla Vlčková, tel. 220 443 137, pavla.vlckova@vscht.cz

CHEMICKÝ PRŮMYSL

DICYKLOPENTADIEN A CHEMICKÉ
PRODUKTY NA JEHO BÁZIJIRÍ KRUPKA^a, KAMIL ŠTĚPÁNEK^b a TOMÁŠ
HERINK^c^a Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-
technologická v Praze, Technická 5,166 28 Praha 6, ^b Výzkumný ústav anorganické chemie
a.s., Revoluční 1521/84, 400 01 Ústí nad Labem,^c Unipetrol RPA s.r.o., 436 70 Litvínov – Záluží
Jiri.Krupka@vscht.cz, Kamil.Stepanek@vuanch.cz,
Tomas.Herink@unipetrol.cz

Došlo 4.10.08, přijato 23.10.08.

Klíčová slova: dicyklopentadien, cyklopentadien, výroba,
průmyslové využití

Úvod

V úvodníku „Blýská se na lepší časy ve vývoji chemických procesů?“ únorového čísla Chemických listů¹ zmínil prof. Josef Pašek realizaci investiční akce vybudování výroby technického dicyklopentadienu v Unipetrolu RPA Litvínov. Tato investice si získala pozornost zejména tím, že není realizována na základě cizího know-how, jak je ve výrobě základních chemikálií v České republice běžné, ale naopak, že proces byl vyvinut jako jeden z mála na domácí půdě^{2,3}. Plánovaná kapacita výroby je 26 000 t rok⁻¹, což představuje přibližně 6–7 % světového a 25–30 % evropského trhu s dicyklopentadienem⁴. Česká republika by se tak měla v blízké době stát významným evropským producentem dicyklopentadienu. Považujeme proto za aktuální tuto významnou petrochemickou komoditu širšímu okruhu čtenářů Chemických listů přiblížit.

Dicyklopentadien (DCPD) je systematickým názvoslovím 3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-4,7-methanoinden či podle von Baeyerova názvoslovného principu tricyklo-[5.2.1.0^{2,6}]-deka-3,8-dien. Vzniká velice snadno dimerací 1,3-cyklopentadienu (CPD) Dielsovým-Alderovým mechanismem. Reakce je silně exotermní a probíhá spontánně již při teplotách kolem 20 °C. Při zvýšené teplotě lze

převést dicyklopentadien zpět na monomer (reakce 1).

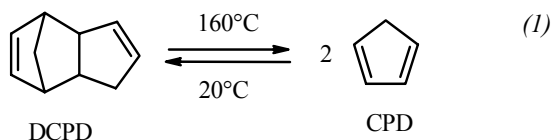
Obě sloučeniny tak tvoří vzájemně propojenou soustavu, kterou lze využít při řadě chemických reakcí a průmyslových technologií. Je proto vhodné pojednávat o dicyklopentadienu nikoliv samostatně, ale společně s jeho monomerem. Vzhledem k chemické reaktivitě systému DCPD/CPD a relativně nízké ceně se stal dicyklopentadien klíčovou výchozí surovinou pro ekonomicky významnou skupinu návazných monomerů, polymerů, pryskyřic a řadu specialit s vysokou přidanou hodnotou, od organických chemikálií a lékových substancí až po parfumérské komponenty. Je samozřejmé, že tento krátký příspěvek nemůže ani zdaleka přinést úplný přehled možností uplatnění DCPD v chemii a v dalších oblastech a není to ani jeho záměrem. Přehled využití DCPD je zaměřen jen na chemické výrobky z DCPD významné z hlediska jeho celkové spotřeby.

Vlastnosti

Dicyklopentadien se vyskytuje ve dvou stereoisomerních formách: *exo* a *endo*. Produktem dimerace CPD při teplotách do cca 150 °C je téměř výhradně *endo*-DCPD, zatímco *exo* isomer se tvoří až při teplotách vyšších. Komerční produkty DCPD obsahují převážně jen *endo*-DCPD. Chemicky čistý DCPD je bezbarvá krystalická látka (b.t. 33,6 °C), avšak komerční produkty nižší čistoty jsou většinou kapalné. Jelikož DCPD spontánně reaguje s kyslíkem za tvorby hydroperoxidů, které se postupně rozpadají a iniciují tvorbu žlutých gumovitých produktů, skladuje se za nepřístupu vzduchu a zpravidla v přítomnosti stabilizátorů. Při svém n.b.v. (172 °C) se DCPD rychle rozkládá na cyklopentadien.

Cyklopentadien je bezbarvá kapalina o b.v. 41,4 °C. Lze ji uchovávat pouze v oblasti velmi nízkých teplot, kdy dimerace probíhá pomalu. Proto se tohoto způsobu nevyužívá a veškerý cyklopentadien se převádí na stabilnější dimer. V tomto stavu je skladován a přepravován. V chemických reakcích nebo technologiích pak vystupuje DCPD jako výchozí látka, přestože v některých případech je reakční složkou monomerní cyklopentadien (příkladem je např. výroba ethylidennorborenu pro EPDM elastomery).

Vzhledem k širokému uplatnění DCPD a CPD byla chemie obou látek intenzivně zkoumána a je v chemické literatuře velmi dobře zdokumentována. V tomto bodě odkazujeme na mnohé přehledné články^{např. 5–12} nebo na známé encyklopedie (*Rodd's chemistry of Carbon Compounds*, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* apod.).



Průmyslové využití

Dicyklopentadien se na trhu objevuje ve čtyřech kvalitativních třídách, lišících se koncentrací DCPD:

- nízká čistota 60–75 % (pro výrobu uhlovodíkových pryskyřic),
- střední čistota 80–85 % (pro výrobu nenasyčených polyesterových pryskyřic),
- vysoká čistota 92–95 % (pro výrobu derivátů 2-norbornenu, pro výrobu dienových a cykloolefinových kopolymerů s ethylenem a propylenem, pro výrobu chemických specialit),
- „ultračistý“ DCPD 98–99,5 % (pro výrobu poly-DCPD RIM technologií).

Přes 90 % světové produkce DCPD se uplatňuje při výrobě polymerních materiálů a pryskyřic, zbylá část při výrobě chemických specialit (polychlorovaných pesticidů, polyhalogenovaných retardérů hoření, metalocenových katalyzátorů apod.). Zhruba polovina světové produkce se spotřebuje na výrobu uhlovodíkových pryskyřic (HCR, hydrocarbon resins), 20–30 % na nenasyčené polyesterové pryskyřice (UPR, unsaturated polyester resins) a 8–11 % na výrobu ethylidennorbornenu pro EPDM elastomery. Dále je uveden přehled nejdůležitějších polymerních materiálů, ve kterých končí většina světové produkce DCPD.

Uhlovodíkové pryskyřice (HCR)

Obecně se jedná o směs polymerovaných uhlovodíků s nízkou molekulovou hmotností (oproti plastům) a termoplastickými vlastnostmi. Uhlovodíkové pryskyřice^{3,13–16} nejsou sice hlavní komponentou žádného samostatného průmyslového výrobku, jsou však důležitou součástí celé škály významných průmyslových výrobků: papíru, pryže, barev, lepidel, tiskařských inkoustů, podlahových krytin, textilu, bot, tonerů, elektroniky, pneumatik, betonu a mnoha dalších. Klíčovou vlastností uhlovodíkových pryskyřic, která se v těchto nejrůznějších aplikacích uplatňuje, je jejich lepivost (přilnavost). Uhlovodíkové pryskyřice nahrazují dříve používané přírodní pryskyřice a s vývojem nových výrobků jejich uplatnění stále roste a poptávka po nich stoupá. Uhlovodíkové pryskyřice nejsou zpravidla vyráběny z čistých monomerů, ale z více či méně složitých multikomponentních směsí aromatických nebo nenasyčených uhlovodíků a většinou z méně hodnotných nebo dokonce odpadních technologických frakcí. Pro výrobu pryskyřic na bázi DCPD se zpracovává méně kvalitní produkt s nižším obsahem DCPD (60–80 %). Pryskyřice vznikají termickou nebo katalytickou oligomerací DCPD a dalších reaktivních složek obsažených v surovině. Vyrábějí se v řadě typů s odlišnou teplotou měknutí, různě modifikované. Pro četné aplikace se vzniklé pryskyřice hydrogenují z důvodu zlepšení barvy a termické stability (tzv. světlé uhlovodíkové pryskyřice). Nenasyčené DCPD pryskyřice jsou používány pro nátěry a laky. Pro zlepšení pojivových vlastností mohou reagovat s vybranými chemickými látka-

mi, jako je např. maleinanhydrid. Hydrogenované DCPD pryskyřice se používají v barvách pro silniční značení (kde je důležitá jejich světelná stabilita a chemická odolnost), v papírenských klíždlech nebo spolu s termoplastickými kaučuky tvoří tavná lepidla. Typickými aplikacemi poslední jmenované skupiny je výroba adheziv na pleny a hygienické potřeby pro ženy. Chemicky modifikované DCPD pryskyřice a DCPD-kopolymery jsou používány v tiskařských inkoustech.

Nenasyčené polyesterové pryskyřice (UPR)

Nenasyčené polyesterové pryskyřice^{13,17–19} jsou roztoky lineárních nenasyčených polyesterů v polymeraci schopných monomerech, zpravidla ve styrenu. Polyesterů jsou připravovány polykondenzací směsi nenasyčené a nasycené dikarboxylové kyseliny s dioly. Nenasyčenou kyselinou je většinou maleinanhydrid, nasycenou ftalanhydrid. V případě UPR na bázi DCPD je jednou z kyselin účastnicí se polyesterifikace anhydrid kyseliny endomethylen-tetrahydroftalové (*endo*-bicyklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboxylové, EMTHP) vzniklý Dielsou-Alderovou reakcí CPD s maleinanhydridem. UPR na bázi DCPD se většinou vyrábějí dvoustupňově, jeden z běžných postupů uvádíme. Ethylenglykol se při teplotách pod 150 °C nechá reagovat s maleinanhydridem a teprve poté je do směsi přidán DCPD a postupně zvedána reakční teplota na 200 °C. Vzniklý polyester je po ochlazení rozpuštěn ve směsi styrenu a inhibitorů.

UPR v kombinaci se skelnými vlákny tvoří základ skelných laminátů používaných jako konstrukční materiály v loďařském a automobilovém průmyslu. Nezpevnované slouží k přípravě laků, pojiv, umělých mramorů apod. DCPD byl původně do produkce UPR zaváděn jako levnější náhrada ftalanhydridu u nižších kvalit UPR. Průkopníkem v USA byla na začátku 80. let společnost Owens Corning, používající DCPD ve svých formulovaných směsích pro UPR pryskyřice (Atryl[®]). Významnou výhodou těchto typů byly nižší náklady spočívající v nižší spotřebě styrenu (nižší viskozita UPR na bázi DCPD), a náhradě ftalanhydridu právě DCPD a propylenglykolu ethylenglykolem. Vzhledem k současným environmentálním tlakům jsou nižší emise styrenu z UPR pozitivem. Oproti standardním UPR mají ty na bázi DCPD výhody zejména v nižší viskozitě a lepší zpracovatelnosti. Lamináty na bázi DCPD mají lepší povrchové vlastnosti, nižší smrštitelnost a lepší odolnost vůči povětrnostním vlivům a vodě. Na druhou stranu však nejsou vhodné pro aplikace, kde je vyžadována průhlednost, např. vrchlíky, kryty, skleníky apod.

Ethylidennorbornen a EPDM elastomery

Ethylidennorbornen, systematicky 5-ethylidenbicyklo[2.2.1]hept-2-en, je významnou kopolymerační složkou EPDM elastomerů^{13,17,20}. Jeho výroba spočívá v termálním štěpení DCPD na CPD, který následně reaguje Dielsou-Alderovým mechanismem s 1,3-butadienem za

vzniku 5-vinyl-2-norbornenu. Vinylová dvojná vazba je dále isomerizována v přítomnosti super-zásaditých katalyzátorů (jako např. amid NaK) na 5-ethyliden-2-norbornen, zkráceně nazývaný ethylidennorbornen. EPDM (ethylenpropylen-dienový terpolymer) je amorfní kopolymer s obsahem propylenu 40–50 % a s malým množstvím (3–5 %) nekonjugovaných dienů. Dienem je nejčastěji ethylidennorbornen, 1,4-hexadien, občas i 2,5-norbornadien (CPD + acetylen) nebo přímo DCPD. Dieny vnášejí do řetězců dvojnou vazbu, které umožňují klasickou vulkanizaci sírou a urychlovači. Kaučuky s těmito dieny mají vynikající stabilitu proti stárnutí a chemikáliím, relativně vysokou schopnost plnění a mechanické vlastnosti blízké se butadien-styrenovému kaučuku. Používají se hlavně jako složka polymerních směsí, ve kterých příznivě ovlivňují rázovou houževnatost výrobku. Typické aplikace EPDM jsou díly z technické pryže odolné vůči povětrnosti, kabely a elektroinstalace, součásti automobilů (opěrky, okenní a dveřní profily apod.), střešní fólie ve stavebnictví apod. Zhruba 1 % celkové produkce DCPD se uplatní v EPDM elastomerech přímo jako dienový komonomer, a přibližně 9 % produkce DCPD ve formě ethylidennorbornenového komonomeru.

Kopolymery s cykloolefiny (COC)

COC (cyclic olefine copolymers)^{21–24} jsou amorfní, transparentní polymery podobné polykarbonátům a polymethylmethakrylátu. Jejich cennými vlastnostmi jsou nízká hustota, vynikající průhlednost, nízká vzlinavost vody, chemická odolnost, izolační vlastnosti a dobrá zpracovatelnost. Tvoří novou třídu speciálních amorfních termoplastických materiálů, jejichž uplatnění se teprve postupně rozvíjí (od roku 1990, kdy byly objeveny metalocenové katalyzátory nové generace) a jimž se předpovídá perspektivní budoucnost. Hlavním cílovým trhem pro COC je výroba elektronických médií jako CD a CD ROM, výroba optických vláken, speciálních přesných čoček, lékařských komponent a obalového materiálu ve farmacii. COC jsou konkurenčními materiály polykarbonátům, případně i polymethylmethakrylátu. Po chemické stránce jsou COC kopolymery ethylenu nebo α -olefinů s cyklickým olefinem (25–50 %). Naprostá většina průmyslově používaných cykloolefinových komonomerů má původ v DCPD. Při polymeraci katalyzované metalocenovými komplexy se v cyklickém olefinu uplatní pouze dvojná vazba, cyklická struktura monomerní jednotky zůstává zachována. Makromolekuly kopolymeru tak nemají žádné dvojnou vazby a mají neuspořádané rozdělení monomerů v řetězci. Vzhledem k velikosti bočních skupin nekystalizují a zůstávají amorfní. Těmto skutečnostem pak vděčí za své ceněné vlastnosti. V současné době je při volbě cyklického komonomeru pro komerčně vyráběné COC zatím silně preferován 2-norbornen (produkt Dielsovy-Alderovy reakce CPD s ethylenem) nebo 1,2,3,4,4a,5,8,8a-oktahydro-1,4:5,8-dimethanonaftalen, zkráceně nazývaný tetracyklododecen (produkt Dielsovy-Alderovy reakce CPD s 2-norbornenem). Používá se ale i 5,6-dihydro-dicyklopentadien

nebo 5-fenyl-2-norbornen. Podle literatury poskytuje kvalitní CO-kopolymer i cyklopenten. Cyklopenten (CPEN) se vyrábí hydrogenací CPD a lze ho tudíž rovněž považovat za produkt na bázi CPD/DCPD. 2-Norbornen, nejčastěji průmyslově využívaný cykloolefinový komonomer pro COC, se v současné době vyrábí většinou kontinuálním procesem v průtočném reaktoru o dvou reakčních zónách. V první reakční zóně při teplotách 140–240 °C částečně monomeruje DCPD na CPD, který dále reaguje v druhé zóně při teplotách nad 200 °C s přebytkem ethylenu²⁵. Proces je veden při tlacích 3–20 MPa. Přes široké možnosti využití 2-norbornenu v chemii specialit je dominující oblastí jeho využití průmysl polymerů.

Vedle „metalocenových“ COC jsou průmyslově vyráběny cykloolefinové kopolymery a polymery (COP) i jiným typem polymerace: metatézni polymerací s otevřením kruhu (ROMP – ring opening metathesis polymerization), jež je katalyzovaná speciálními koordinačními katalyzátory. Nippon Zeon tímto způsobem např. vyrábí speciální elastomer Norsorex[®] na bázi polynorbornenu. Hydrogenací cykloolefinových kopolymerů a polymerů tohoto typu se získají kvalitní amorfní, transparentní polymery vhodné pro aplikace v optice a elektronice (Zeonex[®], Zeonor[®]).

Dodavateli cykloolefinových kopolymerů a polymerů jsou Ticona-Celanese (Topas[®], 30 000 t rok⁻¹ Oberhausen, Německo), Mitsui Chemical Industries (Apel[®]), Nippon Zeon (Zeonex[®], Zeonor[®], Norsorex[®]) nebo JSR (Arton[®]). COC postupně pronikají na stávající trh polykarbonátů a polymethylmethakrylátu a již se etablovaly na trhu s polymerními materiály pro optiku a elektronická média. Růst spotřeby DCPD a jeho derivátů pro toto perspektivní odvětví je evidentní.

Alkydové pryskyřice modifikované DCPD

Ačkoliv alkydové pryskyřice^{17,26} nejsou významným konzumentem DCPD, do celkového přehledu polymerních aplikací DCPD byly pro úplnost zařazeny. Alkydové pryskyřice, které patří mezi nejstarší synteticky připravované pryskyřice, jsou z chemického hlediska polyester, připravené z polykarboxylových kyselin a polyalkoholů, kde alespoň jedna složka je trojfunkční nebo vícefunkční. Základními surovinami jsou ftalanhydrid a glycerol, jako modifikující složky se používají nenasycené kyseliny přítomné v olejích (lněném, řepkovém, sojovém) a DCPD. Vedle uvedených komponent mohou být alkydy modifikovány i dalšími vinylovými monomery, např. styrenem, methylmethakrylátem, akryláty i akrylonitrilem. Takto modifikované alkydy vytvářejí vlivem prosítování kyslíkem stálý a lesklý film o výhodných mechanických vlastnostech. Základní aplikací je průmysl laků, včetně laků vypalovacích. Alkydy modifikované oleji se používají pro přípravu syntetických nátěrových hmot buď samotné, nebo v kombinaci s jinými syntetickými pryskyřicemi, pigmenty a sikativy. Významným světovým výrobcem řady typů alkydových, jakož i nenasycených polyesterových pryskyřic, je společnost Reichhold (USA).

Polydicyklopentadien (poly-DCPD)

Metatézni polymeraci DCPD vzniká poly-DCPD^{15,27–31}. Metatézi se otevře kruh v místě reaktivnější norbornenové dvojně vazby za vzniku lineárního polymeru při zachování počtu dvojných vazeb v systému (ROMP). Druhá dvojná vazba přítomná v DCPD (cyklopentenová C=C) pak způsobí vznik polymerní sítě – vznik rigidního termosetu s mimořádně výhodnou kombinací mechanických vlastností. Průmyslově se tato polymerace provádí reaktivním vstřikováním RIM (Reaction Injection Molding). V souvislosti s aplikací nových rutheniových katalyzátorů se však v současnosti začíná uplatňovat i technologie liti do forem. Pro technologii RIM je dvousložkový katalytický systém metatézni polymerace ideální. Postupuje se tak, že se ultračistý DCPD formuluje přidávkou katalyzátorů, kokatalyzátorů a moderátorů k nastavení počátku vlastní reakce. Do směšovací komory tvářecího stroje jsou těsně před plněním do forem injektovány dva ekvivalentní proudy dvou odlišně formulovaných směsí DCPD, jedna směs obsahuje katalyzátor na bázi sloučenin wolframu, molybdenu či nově i ruthenia, druhá směs kokatalyzátor na bázi alkylaluminia a moderátor. Polymerace a vytvrzení proběhne přímo ve formě tvářecího stroje během několika minut, po kterých lze výlisek vyjmout z formy a výrobní cyklus opakovat. Technologii RIM se vyrábějí speciální velkoplošné konstrukční plastové díly a komplikovaně tvářené součástky, obojí zejména pro automobilový průmysl (karoserie traktorů, sněžných skútrů, vnější díly nákladních automobilů apod.). Komponenty z poly-DCPD lze nalézt i v automobilech renomovaných značek Volvo, Lamborghini, Rolls Royce nebo Ferrari. Konstrukční materiály z poly-DCPD mají dobrou odolnost proti nárazu, a to v širokém spektru teplot. Lze je povrchově upravovat PUR či polyakrylátovými laky s nízkými vypalovacími teplotami. V mechanických vlastnostech v mnoha ohledech překonávají lamináty, běžné typy polyuretanů i ABS plasty. Ve světě se pro vstřikovací technologie RIM komerčně používají formulované DCPD směsi Metton[®] a Telene[®] vyvinuté společnostmi Herkules a BF Goodrich, nebo formulované směsi vyrobené v licenci BF Goodrich (Cymetech a Nippon Zeon: Pentam[®]). Formulované směsi Metton[®] nyní produkují společnosti Metton America, La Porte (USA) a Teijin-Metton (Japonsko). V nedávné době byly zavedeny nové technologie polymerace DCPD s využitím komplexních ruthenium-alkylidenových katalyzátorů. Jejich značnou výhodou je schopnost polymerovat i technické druhy dicyklopentadienu (85–95 %) na jakostní výrobky. Katalyzátory jsou méně citlivé na různé druhy nečistot (hydroperoxydy, sloučeniny s aktivní vodíkovou vazbou) a lze je používat bez přidavku kokatalyzátoru. Polymer je bezbarvý, průhledný a dá se barvit ve hmotě. Objevitelem Ru katalyzátorů je nositel Nobelovy ceny R.H. Grubbs v Caltech (Pasadena, USA). Přehled mechanismu metatézni polymerace a vývoj různých typů katalyzátorů a jejich aplikací je shrnut v rozsáhlé monografii Grubbs³². Výrobci polymeru na bázi rutheniové katalýzy jsou Materia (USA), Cymetech (USA, Metathe-

ne[®]) a Hitachi Chemical (Japonsko, Prometa[®]).

Výše uvedený přehled polymeračních aplikací DCPD a jeho derivátů zahrnuje nejvýznamnější aplikace, není však v žádném případě úplný. V přehledu není např. uvedeno uplatnění DCPD a methylderivátů DCPD při výrobě modifikovaných epoxidových pryskyřic³³ a další. Část produkce některých chemických specialit na bázi DCPD se rovněž využije v průmyslu polymerů.

Z CPD nebo DCPD může být vyrobena řada chemických specialit nebo chemických poloproduktů – výchozích látek pro syntézu návazných chemických specialit. Dále jsou zmíněny pouze některé zásadní z nich. Jsme si však vědomi, že náš prezentovaný výběr je každopádně subjektivní.

Metaloceny

Základem struktury metalocenu^{34,35} je sendvič obsahující mezi dvěma rovinami cyklopentadienových aniontů atom aktivního kovu (chrom, zirkonium, titan), vázaný π , nebo pentahapto/ η^5 způsobem. Nová generace metalocenu (aktivované metaloceny) obsahuje modifikované cyklopentadienové (indenové, fluorenové) komplexy, které svými výhodami předčily původní Ziegler-Natta polymerační katalyzátory olefinů. Metaloceny jsou označovány jako „single site“ katalyzátory, které vedou, vzhledem k řízené kinetice aktivních center, k větší uniformitě polymerních molekul, užší distribuční křivce molekulárních hmotností, definovaným stereoregulárním strukturám a výhodnějším mechanickým vlastnostem. Jsou vhodné pro výrobu speciálních typů kopolymerů, s předem požadovanými vlastnostmi. Výzkum připravuje neustále nové struktury metalocenu, které jsou určeny jednak pro použití v širokém měřítku, nebo naopak, pro výrobu speciálních typů polyolefinů. Příkladem masivního využití je např. výroba lineárního nízkohustotního polyethylenu (LLDPE). Katalyzátory na bázi metalocenu jsou též schopny kopolymerovat s ethylenem cyklické komonomery jako je cyklopenten a vytvářet tak kopolymery unikátních vlastností (např. COC).

Cyklopenten (CPEN)

Cyklopenten^{36–40} je v jistém množství přítomný v pyrolyzních kondenzátech, které poskytují ethylenové jednotky. Toto množství je však zpravidla nedostatečné pro průmyslovou výrobu, a proto je cyklopenten vyráběn výhradně selektivní hydrogenací cyklopentadienu. Jsou známy přípravy cyklopentenu hydrogenací v plynné i kapalné fázi, nejčastěji v přítomnosti katalyzátorů na bázi Pd. Cyklopenten je hodnotným monomerem pro výrobu poly-pentenamerů – speciálních polymerů s uplatněním v gumárenském průmyslu, komonomerem při výrobě polyethylenu typu LLDPE, a značný potenciál v uplatnění skrývá i výroba cykloolefinových kopolymerů. Cyklopenten je výchozí látkou pro syntézu řady návazných chemických specialit (cyklopentanon, cyklopentanol, cyklopentylamin,

1,2-cyklopentandiol atd.), z nichž nejvýznamnější je patrně cyklopentanon. To je atraktivní chemická komodita, která se používá jako výchozí surovina pro výrobu některých pesticidů (pencycuron) a mnoha lékových substancí (např. cyklopenthiiazid). Největší množství se však spotřebuje při výrobě parfumérských komponent (jasmonového typu). Standardním postupem výroby cyklopentanonu je štěpení esterů kyseliny adipové na ZnO při teplotě kolem 400 °C. Z důvodu snížení nákladů však novější způsoby výroby vycházejí z cyklopentenu. Využívána je např. hydratace cyklopentenu na cyklopentanol a následná dehydrogenace (případně oxidace) na cyklopentanon. Jinou možností je postup analogický Wackerovu způsobu výroby acetaldehydu, kdy cyklopentanon vzniká oxidací cyklopentenu za použití PdCl₂ a CuCl₂. Velice nadějný způsob výroby cyklopentanonu se v nedávné době objevil v literatuře a spočívá v selektivní oxidaci cyklopentenu azoxidem v kapalné fázi.

Sloučeniny adamantanového skeletu

Jejich základem je adamantan, vznikající isomerací plně hydrogenovaného DCPD (tricyklodekane, TCD). Adamantanový skelet propůjčuje sloučeninám řadu jedinečných vlastností. Jednoduché aminoderiváty adamantanu mají výraznou antivirovou aktivitu a jsou základem vyráběných léků proti chřipkovému viru A (např. RimantadinTM, TromantadinTM). Další vysoce účinná antivirotika jsou syntetizována na bázi nukleosidů s adamantanovým prekurzorem a jsou klinicky ověřována v terapii HIV a některých druhů rakoviny. Polymery s adamantanovým skeletem představují nerozbitné průhledné hmoty, kde se k vlastní polymeraci využívá „akrylového“ členu, vázaného na adamantan. Polymery mají mimořádné vlastnosti (mechanické vlastnosti a tepelnou odolnost) a uplatňují se pro zvláštní účely na vysoce exponovaných výrobcích (letecká doprava, raketoplány) a v nelineární optice. Vedle výroby adamantanu se *exo*-tricyklodekane či deriváty norbornanu uplatňují také jako speciální paliva v raketové technice. Adamantan se dosud vyrábí syntézou publikovanou P. Schleyerem již před půlstoletím⁴¹, a která vychází z dicyklopentadienu. Ten je za použití běžných hydrogenačních katalyzátorů totálně hydrogenován s vysokým výtěžkem na *endo*-tricyklodekane. Následným stupněm je isomerace *endo*-tricyklodekane přes stadium *exo*-isomeru na adamantan. K isomeraci byly původně používány Lewisovy kyseliny (AlCl₃), které poskytovaly značné množství vedlejších produktů. V současnosti jsou pro tento účel využívány modifikované zeolity. Přehled poznatků o syntéze adamantanu na zeolitických katalyzátorech uvádí publikace Navrátilové a Sporky⁴². Zevrubně byl problém isomerace na zeolitech studován v Japonsku v průběhu 70. a 80. let společností Idemitsu Kosan a výsledky výzkumu jsou ošetřeny řadou patentů^{např.43}.

Další speciality

Nikoliv zanedbatelné je využití DCPD/CPD a jejich derivátů (norbornen, cyklopenten, cyklopentanon) jako

surovin pro výrobu parfumérských komponent. Již pouhé zavedení substituentů –OH, –OCH₃ nebo –CHO do základního skeletu DCPD a jeho derivátů mění původně nepříjemnou vůni v parfumérsky využitelné komponenty se svěžím aroma trávy či zelených listů, které jsou žádané jako součást složitých parfumérských kompozic. Složitější syntézou lze získat dnes velmi ceněné komponenty s aroma santálového dřeva⁴⁴.

Jako určitou kuriozitu, které je však věnována značná pozornost při efektivním využití sluneční energie pro energetické účely, lze uvést využití valenční isomerace (intramolekulární [2+2] cykloadice) norbornadienu na kvadricyklen, která je potenciálním „zásobníkem“ solární energie. Vratnost reakce a značná změna enthalpie, která je s ní spojena, umožní přeměnu „akumulovanou“ sluneční energie na tepelnou. Norbornadien se vyrábí Dielsou-Alderovou syntézou z cyklopentadienu a acetylenu a kromě uvedených aplikací, která se může uplatnit v budoucnu, je aktuálně používán jako výchozí látka pro syntézu prostaglandinů (Princova reakce norbornadienu při syntéze výchozího intermediátoru – Corey laktonu).

Zdroje, výroba

Prakticky jediným významným průmyslovým zdrojem cyklopentadienu a dicyklopentadienu je v současnosti pyrolýza uhlovodíkových frakcí. Soustava CPD/DCPD je společně s řadou dalších významných nenasycených a aromatických složek součástí pyrolyzních kondenzátů. Jejich množství je závislé především na volbě suroviny pro pyrolýzu. Konvenčním způsobem výroby DCPD je dimerace pyrolyzní frakce uhlovodíků C₅, a to většinou jako součást izolace isoprenu. Nehydrogenovaná C₅ frakce, která se separuje rektifikací z pyrolyzního benzínu, obsahuje značné množství dienů, obvykle 15–30 % cyklopentadienu, 10–25 % isoprenu a 6–22 % pentadienů. Cenný isopren a/nebo CPD se často izolují nebo se C₅ frakce parciálně nebo totálně hydrogenuje.

Existuje více technologických variant izolace CPD, přičemž v různých zemích či chemických závodech jsou používána různá uspořádání procesu. Jejich společným rysem je vydělení CPD ve formě dimeru (většinou ve dvou stupních). C₅ frakce se v dimerizačním reaktoru zahřeje na teplotu nad 100 °C, při níž dojde k dimeraci největšího podílu CPD na DCPD. Isopren při takto nízkých teplotách výrazně nereaguje, pouze jeho malá část vytváří s CPD 2 kodimery. Malá část CPD zůstává nezdimerována. Volbou teploty lze dosáhnout přijatelné selektivity. Vzniklý DCPD, který má vyšší bod varu než C₅ uhlovodíky, se snadno oddělí od zbývajících C₅ frakce destilací. Takovým způsobem lze dosáhnout až 93–94 % DCPD. Např. u jedné výrobní jednotky společnosti Axens se uvádí čistota DCPD 83 % při konverzi CPD 85–90 %, nebo čistota 91 až 92 % při konverzi 50–60 % (cit.⁴⁵). Při komplexním zpracování C₅ frakce se dále extraktivní destilací *N,N*-dimethylformamidem, acetonitrilem nebo *N*-methyl-2-pyrrolidonem separuje koncentrát isopren-pentadien, který se

následně frakcionuje. Čistota získaného isoprenu dosahuje až 99 %. Mezi 1. separací CPD/DCPD a extraktivní destilací bývá zařazen technologický stupeň na odstranění zbytkového CPD z C5 frakce (zpravidla dodatkovou dimerací a dalším oddělením dimerizátu).

Méně běžný způsob výroby DCPD vychází nikoliv z C5 frakce, ale z celého pyrolyzního benzínu. Pyrolyzní benzin, ve kterém je již část CPD ve formě dimeru, prochází nejprve dimerizačním reaktorem, kde při zvýšené teplotě zkonvertuje většina zbývajících CPD. Výstupní proud je následně veden přes sérii několika rektifikačních kolon, ve kterých jsou postupně odděleny C5 uhlovodíky, C6–C9 uhlovodíky, DCPD a těžší frakce. Tato cesta byla zvolena i v případě právě projektované výroby technického DCPD (80–94 %) v Unipetrolu RPA Litvínov. Technologie Unipetrolu RPA je založena na izolaci technického DCPD z lehkého pyrolyzního benzínu (LPB) rektifikací v sérii čtyř kolon, kterým je předřazena jednoduchá dimerizační sekce pro využití podílů monomerního CPD^{2,3}. Výhodou tohoto méně běžného způsobu výroby DCPD je možnost získání podstatně většího podílu produktu, než při konvenčním způsobu výroby DCPD dimerací pyrolyzní frakce C5, která je již ochuzena o zreagovaný podíl CPD. Další výhodou je flexibilita výroby DCPD z hlediska kvality produktu, neboť lze tímto způsobem produkovat DCPD v rozmezí 75–95 %, a to změnou provozních podmínek na produkční koloně. Na druhou stranu tato technologie vyžaduje zvládnout problém žlutosti koncového produktu⁴⁶.

Některé aplikace DCPD (např. příprava formulovaných směsí pro výrobu konstrukčních plastů technologií RIM) mají vyšší nároky na čistotu vstupní suroviny než jakou mohou poskytnout zmíněné technologie „technického“ DCPD. Pro tyto účely je nutné DCPD vyrobené dimerací C5 frakce nebo rektifikací LPB upravit další technologií na tzv. ultračistý DCPD (čistoty > 98 %). Podstatou výroby ultračistého DCPD je snížení koncentrace nečistot v DCPD nižší kvality (dále jen technický DCPD). Prakticky všechny nečistoty v technickém DCPD jsou produkty vzájemných termických cykloadičních reakcí C5–C6 dienu obsažených v pyrolyzních produktech ethylenové jednotky. Zjednodušeně se tyto produkty označují jako kodimery a „cizí“ dimery. Na jejich vzniku se podílejí zejména tyto konjugované dieny: cyklopentadien, isopren, *cis*- a *trans*-1,3-pentadien a isomery methylcyklopentadienu. V případě výroby technického DCPD dimerací C5 frakce pochopitelně kodimery a dimery methylcyklopentadienu přítomny nejsou (methylcyklopentadien je C6 uhlovodík).

Výrobci ultračistého DCPD zpravidla využívají technologický postup založený na monomeraci DCPD nižší čistoty a následně dimeraci vzniklého cyklopentadienu (CPD). Tímto postupem je možné odstranit ze suroviny nečistoty, jež mají původ v kodimeračních reakcích cyklopentadienu s alifatickými dieny. Tyto nečistoty se za podmínek monomerace DCPD nerozkládají a lze je tudíž ze systému odstranit. Pokud ale vstupní surovina obsahuje významné množství methylderivátů DCPD (kodimerů

CPD s methylcyklopentadienem), pak výroba ultračistého DCPD zahrnuje navíc další operaci. Mezi monomerační a dimerizační jednotku je nutné zařadit destilační separaci MCPD od CPD. Důvodem je skutečnost, že aktivační energie rozkladu DCPD a methylderivátů DCPD se významně neliší. Tato „monomeračně-dimerizační“ technologie se využívá nejen k výrobě ultračistého DCPD, ale někdy i k produkci vysoce čistého DCPD (92–98 % DCPD). Monomerační stupeň je realizován buď v kapalně fázi při 170–200 °C, nebo v plynné fázi při 300–400 °C v přítomnosti ředících látek jako vodní pára, dusík, vodík, methan apod.

Potenciální alternativní cestou, jak vyrábět ultračistý DCPD, je vysoce účinná rektifikace technického DCPD. Tento postup však ještě nikde nebyl průmyslově odzkoušen a není doposud dostatečně ověřeno, zda by produkt získaný tímto způsobem vyhovoval náročným polymerizačním aplikacím. Při výrobě ultračistého DCPD je nutné oddělit jak níževroucí nečistoty v technickém DCPD, tak nečistoty výševroucí. Systém dvou rektifikačních kolon sériově uspořádaných je tedy evidentní. Na základě vlastních, experimentálně naměřených fyzikálně-chemických dat byl na Ústavu organické technologie VŠCHT Praha vytvořen matematický model dvoukolonové rektifikační linky na výrobu ultračistého DCPD z DCPD o čistotě 94 % (cit.⁴⁷). Matematické simulace v softwarovém prostředí Aspen Plus[®] ukázaly, že za vhodných podmínek je možné na sérii dvou vysoce účinných (~ 100 TP) rektifikačních kolon získat produkt požadované čistoty – 99% DCPD. Z dostupných informací však vyplývá, že skladba nečistot přítomných v ultračistém DCPD může mít značný vliv na průběh metatézních polymerací DCPD. Literární prameny naznačují, že kodimery s b.v. vyšším než DCPD jsou daleko závažnějšími katalytickými jedy než níževroucí kodimery. V současné době se v laboratořích VÚAnCh experimentálně ověřuje, zda je možné rektifikací technického DCPD získat produkt, který by kvalitou vyhovoval uplatnění v náročné RIM technologii. Z předběžných výsledků vyplývá, že vysoce účinný destilační systém je schopen poskytnout DCPD o vysoké čistotě, který je stejně vhodný pro následnou polymeraci, jako produkt běžně používané nákladné „monomeračně-dimerizační“ technologie⁴⁸.

Současný stav a situace v ČR

Hlavními producenty DCPD v USA jsou nyní Equistar Chemicals, Exxon Mobil Chemical, Shell Chemical, Texmark Chemical, Chevron Phillips Chemical a Cymetech. Dle ICIS Chemical Business ze dne 16. 7. 2007 byla v USA v roce 2005 celková poptávka po DCPD 145 000 t a v roce 2006 150 000 t, přičemž importy v roce 2005 činily 37 000 t a v roce 2006 28 000 t. Odhaduje se, že v roce 2010 bude poptávka po DCPD v USA 154 000 t. Do těchto počtů nejsou zahrnuty kapacity výrobců DCPD s čistotou nižší jak 65 %. Meziroční nárůst spotřeby DCPD v letech 2001–2006 byl 3 % a předpokládá se 3,3 % do roku 2010. Z hlediska cen uvádí ICIS současnou úroveň

992–1100 USD za tunu DCPD (> 80 % DCPD)⁴⁹. V Evropě jsou hlavními producenty DCPD Exxon, Eni-Chem, Dow a Shell, v Japonsku Nippon Zeon a JSR. Poptávka v Evropě převyšuje kapacity zdejších producentů, a část DCPD se proto do Evropy dováží.

Navazující oblast dicyklopentadienové chemie a výroby chemických produktů na bázi DCPD je tak široká a významná, že se jí komplexně zabývají, krom již výše uvedených, i další významné světové firmy jako Reichhold, Mitsui, Eastman, BF Goodrich, Teijin, Mitsubishi, Ticona, DSM, Neville Chemical a další. Z technického pohledu oblast představuje rychle se rozvíjející odvětví bohaté na nové aplikace (v průměru 500 nových patentových přihlášek ročně).

Ačkoliv je v Evropě provozováno více než 60 ethylenových jednotek, pouze cca čtyři z nich vyrábějí dicyklopentadien. Ethylenová jednotka v Unipetrolu RPA Litvínov je vzhledem ke svému specifiku, spočívajícímu v možnosti zpracovávat těžší uhlovodíkové suroviny, velkým potenciálním zdrojem dicyklopentadienu. Je tedy logické, že bylo přistoupeno k realizaci výroby technického DCPD v litvínovském areálu Unipetrolu RPA.

Současná situace na světovém a zejména evropském trhu je k DCPD velice příznivá^{49,50}. Cenově chemikálie z DCPD přesahují nebo jsou na stejné hladině jako monomery ethylen a propylen. Následné produkty na bázi DCPD (formulované DCPD směsi, cyklopentanon, norbornen a další) mají cenu podstatně vyšší (často i řádově) a v porovnání s technickým DCPD disponují vyšší přídavnou hodnotu. Je zřejmé, že většina technického DCPD vyrobeného na nové jednotce v Litvínově bude určena pro koncové aplikace výroby UPR, HCR, EPDM, COC či ENB. Část technického DCPD by však mohla sloužit jako výchozí surovina pro hlubší zpracování a zhodnocení. Tyto návazné technologie by měly převážně charakter střednětonážních nebo spíše malotonážních výrob typu chemických specialit. V oblasti dalšího rozvoje petrochemie jsou chemické speciality na bázi DCPD jedním z mála směrů, ve kterém má Česká republika šanci uplatnit se vlastními procesy. V ČR jsou pro komplexní činnost v oblasti chemie dicyklopentadienu mimořádně výhodné podmínky dané potřebnou surovinovou základnou, nedostatkem výrobních kapacit DCPD v Evropě a v neposlední řadě i výzkumnými a vývojovými zkušenostmi tuzemských vědeckých týmů (Unipetrol RPA, VŠCHT Praha, VÚAnCh Ústí nad Labem) v oblasti dicyklopentadienové chemie a v oblasti využití pyrolyzních kondenzátů. Mezi perspektivní produkty na bázi DCPD, kterým je v ČR v současné době věnována výzkumná pozornost, patří ultračistý DCPD a z něj připravované formulované směsi pro RIM polymerace, nebo trojice návazných specialit cyklopenten – cyklopentanon – cyklopentylamin. Vývoji původní formulační receptury nahrává i skutečnost, že existuje tuzemský spotřebitel formulovaných DCPD směsí, společnost RIM-Tech Zlín, zabývající se výrobou konstrukčních plastových dílů, zejména pro automobilový průmysl.

Děkujeme Ministerstvu průmyslu a obchodu za finanční podporu projektu FT-TA3/079 „Výzkum progresivních produktů na bázi DCPD“ a Ministerstvu školství za finanční podporu projektu CEZ: MSM 6046137301.

LITERATURA

1. Pašek J.: Chem. Listy 102, 101 (2008).
2. Herink T., Fulín P., Pašek J., Krupka J., Lederer J., Doskočil J., Malecký M.: *Sborník přednášek 16. konference APROCHEM, Milovy – Sněžné na Moravě*, PetroChemEng, str. 1181. Praha 2007.
3. Lederer J., Herink T., Fulín P.: Chem. Listy 100, s53 (2006).
4. Tisková zpráva Unipetrolu z 24.1. 2008, www.unipetrol.cz.
5. Wilson P. J., Wells J. H.: Chem. Rev. 34, 1 (1944).
6. Ishii Y.: Sekiyu Gakkaiishi 32, 229 (1989).
7. Ishii Y.: Petrotech (Tokyo) 11, 785 (1988).
8. Komai H., Ishikawa A.: Petrotech (Tokyo) 3, 422 (1980).
9. Vostrikova V. N., Chernykh S. P., Grigor'ev A. A.: *Neftekhimicheskie Tsiklopentadien i Ditsiklopentadien - Perspektivnoe Syr'e Dlya Organicheskogo Sintezu*. TsNIITEIneftekhim, Moscow 1984.
10. Vostrikova V. N., Grigor'ev A. A.: Khim. Prom-sh (Moscow) 3, 134 (1985).
11. Onishchenko A. S.: *Diene Synthesis*, str. 274. Old Bourne Press, London 1964.
12. Červený L.: *Sborník přednášek 7. konference APROCHEM, Milovy – Sněžné na Moravě*, PetroChemEng, str. 241. Praha 1998.
13. Cheung T. T. P., v knize: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 5. vyd., Vol. 8, str. 219. John Wiley & Sons, New York 2004.
14. Zohuriaan-Merh M. J., Omidian H.: J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys. C40, 23 (2000).
15. Štěpánek K.: Chem. Prum. 72, 24 (1997).
16. Svoboda K., Herink T.: *Sborník přednášek 12. konference APROCHEM, Milovy – Sněžné na Moravě*, PetroChemEng, str. 38. Praha 2003.
17. Mleziva J., Šňupárek J.: *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Sobotáles, Praha 2000.
18. Penczek P., Boncza-Tomaszewski Z.: Polimery (Warsaw) 44, 709 (1999).
19. Go Y., Numao K., Arakawa Y. (Hitachi Chemical Co.): JP 20000351841 (2000); Chem. Abstr. 134, 967.
20. Tokumoto Y.: ENEOS Technical Review 45, 106 (2003).
21. Kaminsky W.: Catalysis Today 62, 23 (2000).
22. Abužinov A.: Chem. Prum. 71, 19 (1996).
23. Lamonte R. R., McNally D.: Plast. Eng. 56, 51 (2000).
24. Havránek M., Šindelář P.: *Sborník přednášek 7. konference APROCHEM, Milovy – Sněžné na Moravě*, PetroChemEng, str. 317. Praha 1998.
25. Kotwica R., Marbach A. (Atofina): US 6479719 (2002); Chem. Abstr. 131, 6861.

26. Larson D. B., Emmons W. D.: *J. Coat. Technol.* 55, 49 (1983).
27. Mol J. C.: *J. Mol. Catal., A* 213, 39 (2004).
28. Breslow D. S.: *Prog. Polym. Sci.* 18, 1141 (1993).
29. Geer R. P., Stoutland R. D.: *Plast. Eng.* 41, 41 (1985).
30. Inoue Y., Kawai H., Aoki T., Yamazaki H. (Hitachi Chemical Co.): JP 2000063324 (2000); *Chem. Abstr.* 134, 179002.
31. Hoveyda A. H., Zhugralin A. R.: *Nature* 450, 243 (2007).
32. Grubbs R. H. (ed.): *Handbook of Metathesis*, Vol. 1-3. Wiley-VCH, Weinheim 2003.
33. Urakami T., Sugimoto K., Takuma K., Tajima T. (Mitsui Chemical Industry Co.): JP 20000327748 (2000); *Chem. Abstr.* 134, 18249.
34. Togni A., Haltermann R. L. (ed.): *Metallocenes*, Vols. 1,2. Wiley-VCH, Weinheim 1998.
35. Scheirs J., Kaminski W. (ed.): *Metallocene-based Polyolefins*, Vols 1,2. Wiley, New York 2000.
36. Dubkov K. A., Panov G. I., Starokon E. V., Parmon V. N.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 77, 197 (2002).
37. Tabler D. C., Johnson M. M. (Phillips Petroleum Co.): US 3565963 (1971); *Chem. Abstr.* 74, 126399.
38. ZEON Corporation: Press Release, May 23, 2001, http://www.zeon.co.jp/press_e/010523.html. Staženo 19. 1. 2005.
39. Krupka J., Pašek J., Fíla V., Patera J., Severa Z.: *Petroleum & Coal* 47, 22 (2005).
40. Krupka J., Pašek J., Patera J., Fíla V.: CZ 298 994 (C07C 5/05, C07C 13/12) (2008).
41. Schleyer P.v.R.: *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3292 (1957).
42. Navrátilová M., Sporka K.: *Chem. Listy* 92, 998 (1998).
43. Iida H., Honna K. (Idemitsu Kosan Co.): JP 60246333 (1985); *Chem. Abstr.* 105, 6222.
44. Bauer K., Garbe D., Surburg H.: *Common Fragrance and Flavor Materials*. VCH, Weinheim 1990.
45. Coupard V., Cosyns J., Debuisschert Q., Travers Ph.: *Erdoel, Erdgas, Kohle* 118, 310 (2002).
46. Krupka J., Herink T., Pašek J., Kačer P.: *Ropa, uhlíe, plyn a petrochémiá* 47, 56 (2005).
47. Krupka J., Fíla V., Pašek J.: nepublikované výsledky.
48. Štěpánek K., Krupka J., Pašek J.: *Sborník přednášek 17. konference APROCHEM, Milovy – Sněžné na Moravě*, PetroChemEng, str. 1251. Praha 2008.
49. ICIS Chemical Business, <http://www.icis.com>, 16. 7. 2007.
50. *Chem. Market. Rep.*, 23. 7. 2001.

J. Krupka^a, K. Štěpánek^b, and T. Herink^c
^aDepartment of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague, ^bResearch Institute of Inorganic Chemistry, Ústí nad Labem, ^cUnipetrol RPA, Litvínov – Záluží, Czech Republic): **Dicyclopentadiene and Its Derivatives in Chemical Industry**

Characteristics, properties, manufacture and applications of dicyclopentadiene (DCPD) are discussed and summarized. The manufacturers and end users are mentioned. Dicyclopentadiene is a cyclopentadiene (CPD) dimer; it is recovered from the C5 fraction produced together with ethene by steam cracking of naphthas, gas oils and heavy hydrocracking residues. Two general categories of industrial use of CPD and DCPD are: (1) production of resins and polymers including hydrocarbon resins, unsaturated polyester resins and (2) production of fine chemicals such as norbornene and ethylenenorbornene and special polymers including cyclic olefin copolymers and poly(dicyclopentadiene). Some flame retardants, agrochemicals, norbornenes, flavor and fragrance intermediates are also based on cyclopentadiene. High-purity DCPD (93–95 wt.%) is cracked to give CPD and intermediates such as ENB. ENB and high-purity DCPD are used in the production of ethene-propene-diene rubbers (EPDM). High-purity DCPD can be further upgraded to an ultrapure grade (over 98 wt.% DCPD). Polymerization of ultrapure DCPD leads to poly(DCPD), which is used in catalytic reactive injection molding (RIM).

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

DEKONTAMINACE PODZEMNÍ VODY OBSAHUJÍCÍ *tert*-BUTYL METHYL ETHER A AROMATICKÉ UHLOVODÍKY FOTOLÝZOU PEROXIDU VODÍKU

STANISLAV ŠABATA, RADEK LEHNERT,
JINDŘICH KARBAN, JIŘÍ HETFLEJŠ
a GABRIELA KUNCOVÁ

Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, 165 00
Praha 6-Suchbátol
HETFLEJS@icpf.cas.cz

Došlo 22.1.08, přijato 11.9.08.

Klíčová slova: *tert*-butylmethylether, oxidace MTBE,
fotolýza H₂O₂, dekontaminace podzemní vody

Úvod

Čištění vod obsahujících *tert*-butylmethylether (MTBE) představuje technický problém vzhledem k nízké biodegradabilitě tohoto polutantu^{1–3} i jeho fyzikálním a chemickým vlastnostem (vysoké rozpustnosti ve vodě, nízké Henryho konstantě a relativně vysoké oxidační stabilitě), které velmi ztěžují jeho odstranění konvenčními technologiemi např. stripováním vzduchem, adsorpcí na aktivním uhlí či ozonizací provozovanou v čistírnách odpadních vod. V posledním desetiletí bylo zjištěno, že vhodnou alternativou by mohlo být využití tzv. pokročilých oxidačních procesů (AOP, advanced oxidation processes), jejichž účinnost byla prokázána v případě vod kontaminovaných aromatickými a halogenovanými uhlovodíky^{4,5}. Studie týkající se degradace MTBE těmito procesy byly shrnuty v nedávno publikovaném přehledném článku⁶. Jedním z nich je oxidace MTBE fotolýzou peroxidu vodíku. V tomto případě byla pozornost věnována jak mechanismu⁷ a kinetice procesu^{8–11}, tak z aplikačního hlediska důležitému posouzení vlivu dalších kontaminantů, zejména aromatických uhlovodíků^{11–13} (benzenu, toluenu, ethylbenzenu a xylynu – dále BTEX). Porovnání fotolýzy peroxidu vodíku s účinností některých dalších postupů (adsorpcí MTBE, stripováním či ozonizací) bylo provedeno se vzorky povrchových¹³ a podzemních vod^{11–13} i zdroji pitné vody¹⁴ a naznačilo možnost jejího použití jako čisticí operace. Komplikujícím faktorem se však v některých pracích

ukázalo^{11,12} být zpomalení degradace MTBE v roztocích obsahujících BTEX.

Stojí za zmínku, že tento efekt byl dosud studován jen se vzorky obsahujícími¹² relativně nízké koncentrace MTBE (0,033–2,34 mg l⁻¹) a BTEX (0–1,28 mg l⁻¹). Vzhledem k tomu, že průběh fotolýzy byl v tomto případě sledován jen v počátečních fázích reakce, není zřejmé, do jaké míry použité koncentrace BTEX ovlivňují vedle zpomalení fotolýzy MTBE i stupeň jeho degradace, případně zabraňují dosažení jeho úplné mineralizace.

Z tohoto důvodu se zdálo účelným rozšířit posouzení vhodnosti této metody i na reálné vzorky kontaminované řádově vyššími koncentracemi obou typů polutantů. Získané poznatky jsou shrnuty v této práci.

Experimentální část

Chemikálie

MTBE (> 99,9 %, kvality pro aniontovou polymeraci) – Kaučuk, a.s. Kralupy nad Vltavou a peroxid vodíku (30 %, p.a.) – Lachner, Neratovice. Vzorek podzemní vody byl odebrán firmou Aquatest Praha z čerpaného vrtu umístěného v areálu chemického závodu a sloužícího k dlouhodobému sledování stupně kontaminace ropnými látkami. Jeho složení je uvedeno na jiném místě (viz Výsledky a diskuse). Bentonit BA-03 (Keramost a.s., Most) a Sokoflok 26 (Sokoflok, s.r.o., Sokolov) byly dodány výrobcem.

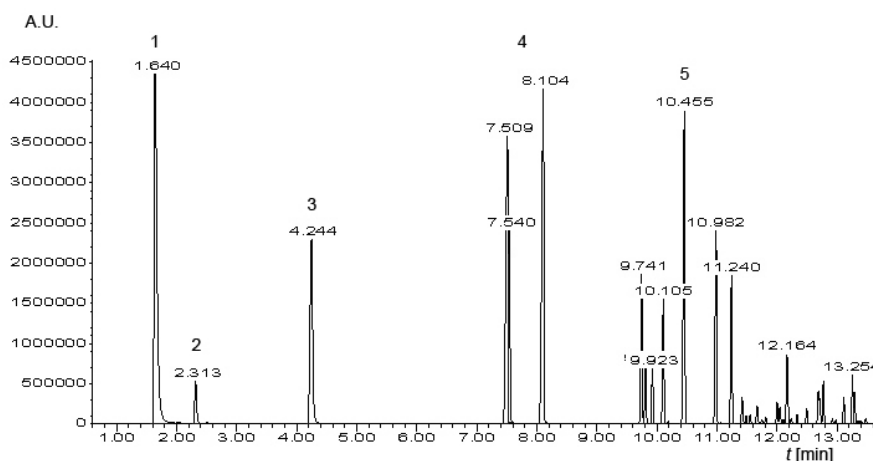
Fotolýza

Fotolytická degradace MTBE a BTEX byla provedena v míchaném reaktoru opatřeném chlazenou křemennou UV lampou Philips HPL-N ($\lambda = 254$ nm) koncentricky vnořenou do 300 ml vzorku fotolyzované látky. Po přidání požadovaného množství peroxidu vodíku byla reakční směs za míchání ozařována při laboratorní teplotě po stanovenou dobu za periodického odebírání vzorku pro analýzu průběhu reakce.

Analýza fotolytické degradace

Jako vhodná metoda byla zvolena plynová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrií (GC-MS). Vzorky reakční směsi byly zpracovány následujícím postupem: 1,5 ml vzorku bylo přeneseno do 4 ml lahvičky opatřené šroubovacím uzávěrem a přidáno 400 mg NaCl. Po jejím uzavření byla při teplotě 37 °C za míchání provedena mikroextrakce na 100 μ m silikonovém vláknu SPME (doba extrakce 30 min).

K analýze byl použit přístroj Hewlett-Packard



Obr. 1. GC vzorku podzemní vody; 1 – MTBE, 2 – benzen, 3 – toluen, 4 – xyleny, 5 – ethylbenzen (přílehlé píky jsou isomerní ethyl (methyl)benzeny a trimethylbenzeny); retenční časy (min) u jednotlivých píků, A.U. jsou abundance

HP6890/HP5973 s kolonou DB-5ms (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) a heliem jako nosným plynem (vypočtený průtok 1 ml min⁻¹) při teplotním programu: 38 °C po dobu 5 min a poté teplotní gradient 10 °C min⁻¹ do 270 °C. Split/splitless injektor byl v režimu split (dělicí poměr 1:10) na teplotě 250 °C. Jako detektor byl použit hmotnostní spektrometr v režimu scan (*m/z* 35–220) s elektronovou ionizací (70 eV) a teplotou iontového zdroje 230 °C.

GC/MS chromatogram vzorku podzemní vody je uveden na obr. 1. Identifikace jednotlivých kontaminantů byla provedena pomocí vnějších standardů a porovnáním hmotových spekter změřených při zvolených retenčních časech s publikovanými spektry uloženými v databázi přístroje.

Ke kalibraci byly použity vzorky připravené ředěním výchozí směsi obsahující 200 mg l⁻¹ MTBE a po 50 mg l⁻¹ benzenu, toluenu, xylenu, ethylbenzenu a *tert*-butylformiátu v poměrech 1:4, 1:10, 1:100, 1:500 a 1:2000. Vztah mezi odezvou přístroje a koncentrací pro jednotlivé látky byl vyjádřen korelační rovnicí. Současně byly stanoveny meze detekce v mg l⁻¹ pro:

MTBE	0,025	Xylen	0,008
Benzen	0,035	Ethylbenzen	0,001
Toluen	0,015	<i>tert</i> -Butylformiát	0,24
Fenol, aceton, formaldehyd a <i>tert</i> -butanol	< 5 mg l ⁻¹		

Předúprava vzorku podzemní vody

Adsorpce na aktivovaném bentonitu

Před použitím byl bentonit ve formě 20% vodné suspenze aktivován po 48 h postupem popsaným Duchkem se spolupracovníky¹⁵. Do vzorku kontaminované podzemní vody bylo za míchání přidáno 1 hm.% aktivovaného bentonitu. Po 10 min byl do směsi přikapán anionaktivní vodorozpustný polymer Sokoflok 26 (2 ml 0,1% roztoku na 1 litr upravované vody) a směs ponechána v klidu. Bě-

hem 10 minut došlo k vyvločkování a usazení suspenze. Z ní byla vodná vrstva odsáta a podrobena GC-MS analýze postupem popsaným výše.

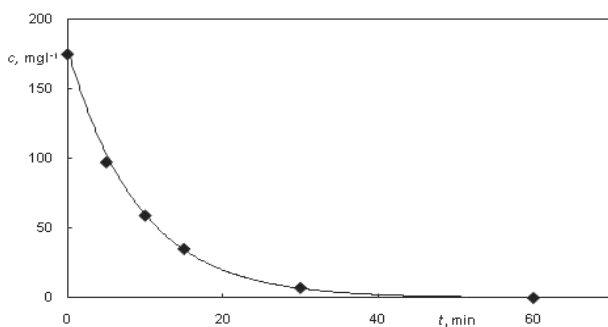
Biodegradace

Vzorek kontaminované vody o objemu 550 ml byl inokulován mikrobiálním konsorciem^{16,17} NEM předkultivovaným na směsi MTBE (50 mg l⁻¹) a methanolu (200 mg l⁻¹). Jeho degradace probíhala po stanovenou dobu na třepačce při 180 ot min⁻¹ a teplotě 28 °C. Změny ve složení po úpravě vzorku byly určeny GC-MS metodou popsanou výše.

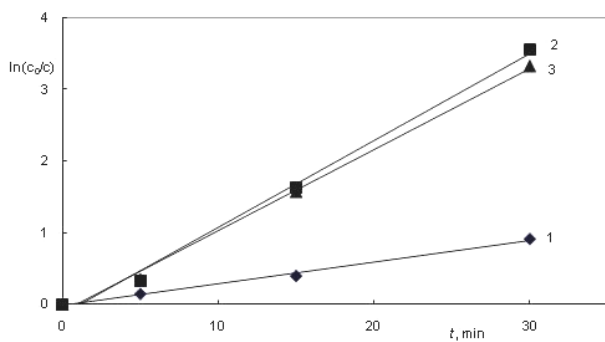
Výsledky a diskuse

Pro ověření vhodnosti fotolýzy H₂O₂ k odstranění MTBE z vod znečištěných dalšími látkami schopnými ovlivnit průběh jeho degradace byl vybrán vzorek podzemní vody z čerpaného vrtu, který sloužil k monitorování stupně kontaminace v areálu chemického závodu. Jeho složení (v mg l⁻¹: MTBE 235, benzen (B) 14,9, toluen (T) 42,1 ethylbenzen, směs isomerních ethyl(methyl)- a trimethylbenzenů (E) 26,5, xyleny (X) 29,1, suma BTEX 112,6, nepolární extrahovatelné látky 10, pH 8,01) ukazuje na vysoký stupeň kontaminace ropnými látkami (jeho chromatogram je na obr. 1).

S cílem posoudit vliv BTEX na degradaci MTBE byl nejprve sledován odděleně průběh fotolýzy MTBE a ropných příměsí. Vzhledem k již dříve pozorované velmi blízké reaktivitě benzenu, ethylbenzenu a xylenu¹² byly z přítomných BTEX fotolýze podrobeny jen benzen a toluen. Výchozí koncentrace uvedených látek byly voleny tak, aby byly blízké jejich zastoupení v reálném vzorku (u benzenu jako suma B a X), přičemž koncentrace peroxidu vodíku zaručovala, že z kinetického hlediska bude jejich degrada-



Obr. 2. Průběh fotolýzy MTBE; podmínky: $[MTBE]_0 = 200 \text{ mg l}^{-1}$ ($2,3 \text{ mmol l}^{-1}$), $[H_2O_2] = 0,7 \text{ g l}^{-1}$ ($20,7 \text{ mmol l}^{-1}$), 25°C



Obr. 3. Kinetika fotolýzy 1 MTBE, 2 benzenu a 3 toluenu; výchozí koncentrace: $[MTBE]_0 = 200 \text{ mg l}^{-1}$, $[T] = 50 \text{ mg l}^{-1}$, $[B] = 50 \text{ mg l}^{-1}$, $[H_2O_2] = 0,7 \text{ g l}^{-1}$, 25°C . Rychlostní konstanty pro jednotlivé látky k_1^{ind} (min^{-1}) jsou v tab. I

ce nultého řádu vůči tomuto reaktantu.

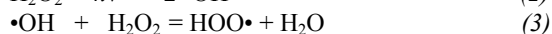
Fotolýza byla provedena v míchaném vsádkovém reaktoru s koncentricky vnořenou chlazenou UV lampou (viz popis v exp. části). Průběh degradace byl sledován GC-MS. Předběžná měření prokázala, že zvolená metoda i způsob přípravy vzorku popsány v exp. části umožňuje dostatečně přesně sledovat změny výchozích látek i tvorbu produktů během reakce.

Průběh fotolýzy MTBE při mol. poměru MTBE : $H_2O_2 = 1 : 9$ je zachycen na obr. 2. Jak je zřejmé z obr. 3 lze počáteční data velmi dobře popsat rovnicí pseudo-prvního řádu (rovnice (1)).

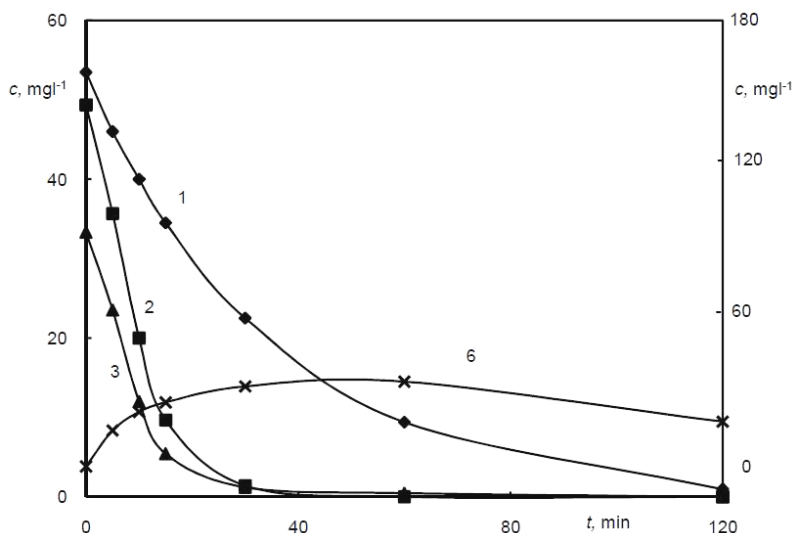
$$\ln(c_0/c) = k_1 t \quad (1)$$

Podobně jako MTBE je i fotolýza benzenu a toluenu pseudo-prvního řádu vůči oběma sloučeninám (křivky 2 a 3, obr. 3).

Rychlostní konstanty k_1 (min^{-1}) získané lineární regrese mají následující hodnoty: $k_1^{\text{MTBE}} = 0,109$, $k_1^{\text{toluen}} = 0,146$ a $k_1^{\text{benzen}} = 0,156$. Nižší k_1 pro MTBE ve srovnání s benzenem a toluenem je v souladu s rozdíly v jejich reaktivitě vůči radikálům $\bullet\text{OH}$, ($k_2^{\text{MTBE}} = 1,6 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_2^{\text{toluen}} = 5,1 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a $k_2^{\text{benzen}} = 7,8 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, převzato z cit.¹²⁾ které jsou v daném systému⁶ dominantními reaktivními částicemi (rovnice (2)) zodpovědnými za přeměnu těchto látek (hydroperoxyradikály, $\text{HOO}\bullet$, vznikající reakcí (3) jsou ve srovnání s $\bullet\text{OH}$ podstatně méně reaktivní⁵).



Pokud jde o hodnotu k_1^{MTBE} , je v dobré shodě s hodnotami nalezenými při fotolýze za použití jiných experimentálních podmínek a zařízení (srovnej např. $k_1^{\text{MTBE}} = 0,018 \text{ min}^{-1}$ pro : $[MTBE] = 80 \text{ mg l}^{-1}$, $[H_2O_2] = 0,6 \text{ g l}^{-1}$, xenonová výbojka 1000 W, vsádkový reaktor⁸,

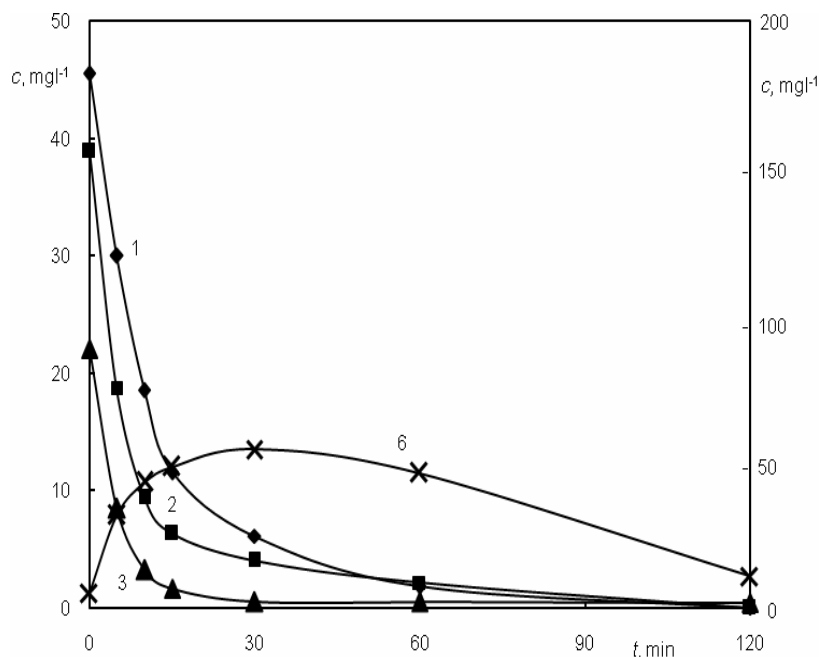


Obr. 4. Průběh fotolýzy modelové směsi MTBE, benzenu a toluenu při počáteční koncentraci $H_2O_2 = 0,7 \text{ g l}^{-1}$; koncentrace MTBE (1) na pravé stupnici, pro koncentrace benzenu (2), toluenu (3) a terc.butylformiátu (6) platí stupnice na levé straně obr. Rychlostní konstanty $k_1^{\text{směs}}$ jsou v tab. I

Tabulka I

Rychlostní konstanty pseudoprvního řádu [min^{-1}] degradace MTBE, benzenu a toluenu ($k_1^{\text{ind.}}$) a modelové směsi ($k_1^{\text{směs}}$) fotolýzou peroxidu vodíku (podmínky v experimentální části, výchozí koncentrace a průběh je na obr. 2, 4 a 5)

Sloučenina	$k_1^{\text{ind.}}$	$k_1^{\text{směs}}$	$k_1^{\text{směs}}$
	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,7 \text{ g l}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,7 \text{ g l}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,2 \text{ g l}^{-1}$
MTBE	0,109	0,030	0,071
Benzen	0,156	0,121	0,131
Toluen	0,146	0,113	0,172



Obr. 5. Průběh fotolýzy modelové směsi MTBE, benzenu a toluenu při počáteční koncentraci $\text{H}_2\text{O}_2 = 1,2 \text{ g l}^{-1}$; značení sloučenin jako v obr. 4. Rychlostní konstanty $k_1^{\text{směs}}$ jsou v tab. I

resp. $k_1^{\text{MTBE}} = 0,131 \text{ min}^{-1}$ pro: $[\text{MTBE}] = 10 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \text{ g l}^{-1}$, nízkotlaká rtuťová lampa, průtokový reaktor⁹).

Degradace MTBE v přítomnosti benzenu a toluenu modelující reálný vzorek podzemní vody je znázorněna pro dva rozdílné přebytky peroxidu vodíku na obrázcích 4 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,7 \text{ g l}^{-1}$) a 5 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,2 \text{ g l}^{-1}$). Porovnání rychlostních konstant degradace za těchto podmínek s fotolýzou čistého MTBE (tab. I) svědčí o snížení její rychlosti, výraznějším za použití nižšího přebytku peroxidu vodíku.

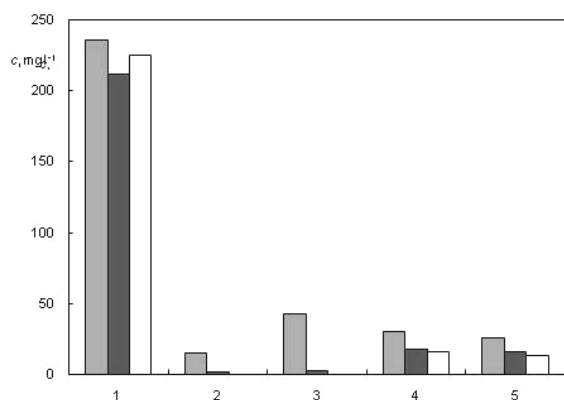
Praktickým důsledkem je téměř dvojnásobné prodloužení doby potřebné k odstranění 99,9 % MTBE z přibližně 60 na 120 min (srovnej obr. 2 a 4). Jak dokumentují údaje shrnuté v tabulce I, zvýšení koncentrace H_2O_2 má očekávaný příznivý vliv na rychlost degradace MTBE v počáteční fázi reakce i celkovou dobu fotolýzy (obr. 5, 99,9%

konverze MTBE bylo dosaženo za 85 min).

Z obr. 4 a 5 je dále zřejmé, že v obou případech poskytuje fotolýza MTBE methyl *tert*-butylformiát (TBF, křivka 6) jako hlavní meziprodukt jeho degradace. Přestože primární produkty vznikající oxidací TBF, aceton a formaldehyd⁷, nebyly v reakční směsi nalezeny, vzhledem k mezi detekce použité analytické metody nelze vyloučit jejich vznik v koncentracích nepřesahujících však 5 mg l^{-1} . Stojí za zmínku, že podobný průběh byl pozorován i Changem a Youngem⁹ při studiu počáteční fáze fotolýzy MTBE při molárních poměrech $\text{MTBE} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 4-15$.

Vyšší fotolytická stabilita^{9,18} TBF ve srovnání s MTBE dále prodlužuje dobu dekontaminace v případě nižšího přebytku H_2O_2 (křivka 6, obr. 4).

Pokud jde o BTEX, v průběhu fotolýzy nebyl pozorován vznik meziproduktů jejich degradace (např. hydro-



Obr. 6. Vliv předúpravy vzorku podzemní vody; 1 MTBE, 2 benzen, 3 toluen, 4 xyleny, 5 ethylbenzen. ■ před úpravou, ■ po adsorpci, □ po biodegradaci

xyaromátů či aldehydů), což by mohlo svědčit o jejich rychlé mineralizaci na $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Vzhledem k výše zmíněnému nepříznivému vlivu BTEX na degradaci MTBE byla před vlastní fotolýzou reálného vzorku zvolena jeho předúprava zaměřená na snížení obsahu těchto látek.

K tomu byly ověřeny dvě cesty: adsorpce na vhodném sorbentu a biodegradace. Z řady testovaných sorbentů se ukázal nejvhodnější aktivovaný bentonit. Změny ve složení vzorku po této úpravě jsou zřejmé z obr. 6. Biodegradací za použití mikrobiálního konzorcia schopného degradovat aromatické uhlovodíky bylo postupem popsaným v experimentální části po 2 hodinách dosaženo odstranění BTEX srovnatelné s adsorpcí bentonitem (obr. 6).

Fotolýza vzorku předupraveného bentonitem je znázorněna na obr. 7. Pro degradaci MTBE byla regresní

analýzou získána rychlostní konstanta $k_1 = 0,106 \text{ min}^{-1}$. Její zvýšená hodnota ve srovnání s k_1^{MTBE} pro modelovou směs za stejných podmínek ($k_1 = 0,071$, tab. I) potvrzuje příznivý vliv zvolené předúpravy. Ten se projevil i ve zkrácení doby dekontaminace. Shodná kinetika degradace byla nalezena i u vzorku podzemní vody upraveným biodegradací.

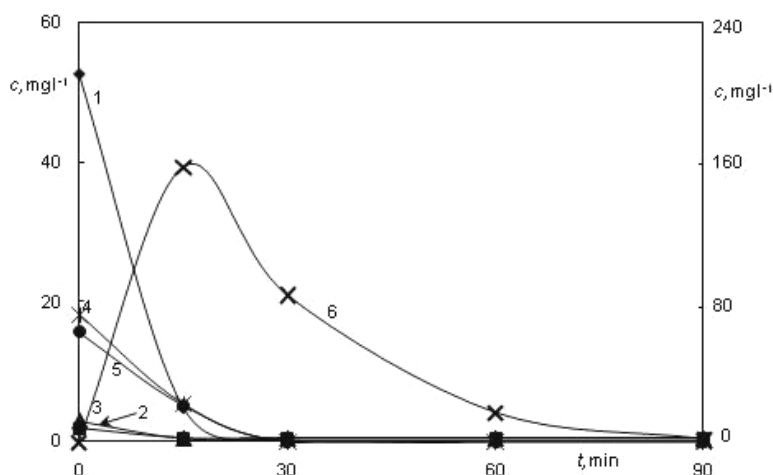
Závěr

Výše uvedené výsledky ukazují, že fotolýza peroxidu vodíku je účinným čisticím procesem aplikovatelným i v případě odpadních vod vysoce kontaminovaných MTBE a BTEX. Podobně jako v některých dalších pokročilých oxidačních procesech⁶ založených na využití radikálů $\bullet\text{OH}$ jako reaktivních částic, přítomnost BTEX snižovala rychlost degradace MTBE. Dále bylo zjištěno, že průběh procesu lze příznivě ovlivnit snížením obsahu BTEX jejich adsorpcí na aktivovaném bentonitu nebo jejich biodegradací. To vedlo nejen ke zkrácení doby dekontaminace, ale i k odstranění MTBE pod mez detekce použité analytické metody (GC-MS, $\text{MTBE} < 25 \mu\text{g l}^{-1}$).

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky (projekt 104/05/2637 a Grantové agentuře AV ČR (projekt IAA400720703) za finanční podporu této práce.

LITERATURA

- Fortin N. Y., Deshusses M. A.: Environ. Sci. Technol. 33, 2980 (1999).
- Bradley P. M., Landemeyer J. E., Chapelle F. H.: Environ. Sci. Technol. 33, 1877 (1999).



Obr. 7. Průběh fotolýzy vzorku podzemní vody upraveného adsorpcí; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,2 \text{ g l}^{-1}$, značení sloučenin jako v obr. 4

3. Vošahlíková M., Pazlarová J., Demnerová K.: Chem. Listy 98, 903 (2004).
4. Prousek J.: Chem. Listy 90, 229 (1996).
5. Prousek J.: Chem. Listy 90, 307 (1996).
6. Hetflejš J., Šabata S., Kuncová G.: Chem. Listy 101, 987 (2007).
7. Stefan M. I., Mack J., Bolton J. R.: Environ. Sci. Technol. 34, 650 (2000).
8. Zang Y., Farnood R.: Chem. Eng. Sci. 60, 2005 (2005).
9. Chang P. B. L., Young T. M.: Wat. Res. 34, 2233 (2000).
10. Safarzadeh-Amiri A.: Wat. Res. 35, 3706 (2001).
11. Cater S. R., Stefan M. I., Bolton J. R., Safarzadeh-Amiri A.: Environ. Sci. Technol. 34, 659 (2000).
12. Sutherland J., Adams C., Kekobad J.: Wat. Res. 38, 193 (2004).
13. Keller A. A., Sandall O. C., Rinker R. G., Mitani M. M., Bierwagen B., Snodgrass M. J.: Ground Wat. Monit. Rem. 20, 114 (2000).
14. Baus C., Hung HsuWen, Sacher F., Fleky M., Brauch H.-J.: Acta Hydrochim. Hydrobiol. 33, 118 (2005).
15. Duchek P., Engelthaler Z., Menkyna R.: Sklář a keramik 36, 202 (1986).
16. Vošahlíková M.: *Disertační práce*. VŠCHT v Praze, Praha 2006.
17. Gavlasová P., Kuncová G., Bolyó J., Karban J., Vošahlíková M., Pazlarová J.: Chem. Listy 100, 734 (2006).
18. Asadi A., Mehrvar M.: Int. J. Photoenergy 2006, 1.

S. Šabata, R. Lehnert, J. Karban, J. Hetflejš, and G. Kuncová (*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Science of the Czech Republic, Prague*).
Decontamination of Groundwaters Containing *tert*-Butyl Methyl Ether and Aromatic Hydrocarbons (BTEX) by Photolysis of H₂O₂

A highly contaminated groundwater (235 mg l⁻¹ MTBE and 112.6 mg l⁻¹ BTEX) was subjected to UV/H₂O₂ photolysis at ambient temperature in a batch UV reactor. GC/MS analysis showed that BTEX are completely destroyed while the degradation of MTBE proceeds via *tert*-butyl formate as the main reaction byproduct. High MTBE conversions (> 99.9 %) were obtained under conditions of the zero-order reaction with respect to hydrogen peroxide. The photolysis was of the first order with respect to both of MTBE and BTEX. The observed negative effect of BTEX on the rate of MTBE degradation was reduced by pretreatment of the groundwater with activated bentonite or by biodegradation. The pretreatment ensured short decontamination times and high MTBE degradation (> 99.95 %).

ANALÝZA MIKROORGANISMŮ METODOU KAPILÁRNÍ ELEKTROFORÉZY

OLGA RYPAROVÁ^{a,b}, JAN PETR^a, MARTA KOWALSKA^c, JOANNA ZNALEZIONA^a, RADIM KNOB^a, VÍTĚZSLAV MAIER^a, IVO FRÉBORT^c a JURAJ ŠEVČÍK^a

^a Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Třída Svobody 8, 771 46 Olomouc, ^b Gymnázium Hranice, Zborovská 293, Hranice 753 01, ^c Katedra biochemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc
olga.ryparova@yahoo.com; petrjan1@gmail.com

Došlo 23.11.07, přepracováno 2.7.08, přijato 25.8.08.

Klíčová slova: kapilární elektroforéza, mikroorganismy, *Escherichia coli*, fekální znečištění

Úvod

Kapilární elektroforéza (CE) patří mezi moderní separační metody umožňující separaci látek s malou i velkou molekulovou hmotností^{1,2}. Její analytický potenciál je znám především díky její schopnosti separovat fragmenty nukleových kyselin v oblasti genomiky³. CE ovšem nabízí i zajímavé možnosti v oblasti separace vyšších útvarů, jako jsou nanočástice⁴, buněčné organely⁵, bakterie a viry^{6,7}. V roce 1987 popsal Hjertén a spol. první aplikaci CE při analýze viru tabákové mozaiky a *Lactobacillus casei* (v této práci není popsána separace, protože obě částice migrovaly s elektroosmotickým tokem)⁸. O šest let později Ebersole a McCormick úspěšně separovali několik druhů bakterií rodu *Streptococcus*⁹. Pfetsch a spol. použil v roce 1997 biologický „TBE“ pufr (obsahující amino-tris (hydroxymethyl)methan (Tris), kyselinu boritou a kyselinu ethylendiamintetraoctovou) pro separaci bakterií *Pseudomonas*¹⁰. O dva roky později Armstrong a spol. uvedl do kapilární elektroforézy „TBE“ pufr a poly(ethylenoxid) (PEO) pro separaci až 4 bakterií s účinností přes 1,5 milionu teoretických pater¹¹. Armstrong v této práci zároveň demonstroval, jak separaci kapilární zónovou elektroforézou (CZE), tak použití kapilární izoelektrické fokusace (CIEF). Obě techniky jsou dodnes v analýze mikroorganismů intenzivně studovány (viz stručný přehled dosud publikovaných prací v tabulce I)^{12–38}.

Většina publikovaných prací se zabývá identifikačními možnostmi kapilární elektroforézy, zejména proto, že současně používané mikrobiologické testy jsou časově náročné (ve většině případů vyžadují kultivaci)³⁹. V naší

práci jsme se zaměřili na možnosti využití kapilární zónové elektroforézy pro identifikaci bakterie *Escherichia coli*. Bakterie *E. coli* slouží podle normy ČSN EN ISO 9308-1 jako indikátor fekálního znečištění vody³⁹. Přestože je jejich přirozeným prostředím střevo, mohou se snadno dostat i do jiných orgánů a následkem toho působit patogenně (patogenní působení ve střevě je rovněž popsáno u kmenů *E. coli* obsahující virulentní faktory, tj. u enteropatogenní, enterotoxigenní, enteroinvazivní a enterohemorragické *E. coli*). Uropatogenní kmeny vyvolávají infekce močových cest, některé kmeny způsobují dýchací infekce, otravu krve a další závažné infekce včetně novorozeneckých meningitid⁴⁰. Kromě výše uvedeného jsou bakterie *E. coli* přítomné ve farmaceutickém preparátu Hylak Forte upravujícím střevní flóru a používaným např. při léčbě průjmů a zácpy.

Experimentální část

Chemikálie

Složky základního elektrolytu: disodná sůl ethylendiamintetraoctové kyseliny (EDTA), kyselina boritá a amino-tris(hydroxymethyl)methan (Tris) byly zakoupeny od firmy Sigma (St. Louis, USA) v čistotě p.a. Poly(ethylenoxid) (M 600000 g mol⁻¹) byl získán od prof. D. W. Armstronga (University of Texas at Arlington, TX, USA). Suspenze *E. coli* v destilované vodě byla poskytnuta skupinou prof. Fréborta (Katedra biochemie, UP Olomouc). Přípravek Hylak Forte byl zakoupen v lékárně.

Aparatura

Měření bylo prováděno na přístroji HP^{3D} CE (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany) s detektorem s diodovým polem snímajícím při 200 nm. Pro měření byla použita nepokrytá křemenná kapilára (Polymicro Technologies, Phoenix, USA) s vnitřním průměrem 50 μ m. Kapilára byla termostatována na 25 °C. Vložené separační napětí bylo 30 kV. Každý den byla kapilára kondicionována promytím 0,1 M-NaOH (5 min), vodou (10 min) a základním elektrolytem (15 min). Mezi každým měřením byla kapilára promývána 0,1 M-NaOH (2 min), vodou (3 min) a základním elektrolytem (5 min). Základní elektrolyt obsahující 4,5 mM-Tris, 4,5 mM-H₃BO₃ a 0,1 mM-EDTA byl připraven rozpuštěním vypočtených množství látek v deionizované vodě (pH 8,5), dále byl přidán poly(ethylenoxid) o výsledné koncentraci 0,0125 % a roztok byl ultrazvukován 30 min při 50 °C. Suspenze *E. coli* byla před dávkováním sonikována 5 min při 25 °C.

Výsledky a diskuse

Pro zjištění migračních charakteristik *E. coli* byla nejprve analyzována suspenze této bakterie (obr. 1) a bylo zjištěno UV spektrum v prostředí základního elektrolytu

Tabulka I
Analýza mikroorganismů metodou CE

Mikroorganismy	Metoda	Elektrolyt	Poznámka	Lit.
Enteropathogenní a enterohemorhagická <i>Escherichia coli</i>	CZE	22,5 mM Tris, 22,5 mM kys. boritá, 0,5 mM EDTA, pH 8,4, 0,025% PEO, 15 kV	prekoncentrace	12
<i>Escherichia coli</i> , <i>Staphylococcus epidermidis</i> , <i>Candida albicans</i> , bakteriofág FX174	CIEF	Biolyte, Servalyte, NaOH, H ₃ PO ₄ , PEG 10000, ethanol		13
<i>Pseudomonas putida</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Enterobacter cloacae</i> , <i>Alkaligene xylosoxydans</i>	CIEF	Pharmalyte, poly (vinylpyrrolidon), NaOH, H ₃ PO ₄	skenování celé kapiláry („whole column imaging detection“)	14
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Candida albicans</i> , <i>Candida parapsilosis</i> , <i>Candida krusei</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Streptococcus agalactiae</i> , <i>Enterococcus faecalis</i> , <i>Staphylococcus epidermidis</i> , <i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	CIEF	Biolyte, PEG 4000, NaOH, H ₃ PO ₄		15
<i>Escherichia coli</i> , <i>Candida albicans</i> , <i>Candida parapsilosis</i> , <i>Candida krusei</i> , <i>Candida glabrata</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Proteus vulgaris</i> , <i>Klebsiela pneumoniae</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Streptococcus agalactiae</i> , <i>Enterococcus faecalis</i> , <i>Staphylococcus epidermidis</i>	CIEF	Biolyte, PEG 4000, technika sol-gel, NaOH, H ₃ PO ₄		16
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Candida albicans</i> , <i>Candida parapsilosis</i> , <i>Candida krusei</i> , <i>Candida glabrata</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Proteus vulgaris</i> , <i>Enterococcus faecalis</i> , <i>Staphylococcus epidermidis</i> , <i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	CIEF	Biolyte, poly (ethylenglykol) 4-(1-pyren)butanoát, NaOH, H ₃ PO ₄		17
<i>Escherichia coli</i> , <i>Candida albicans</i> , <i>Enterococcus faecalis</i> , <i>Staphylococcus epidermidis</i>	CIEF	Ampholine, Resolyte, Servalyte, technika sol-gel		18
<i>Candida albicans</i> , <i>Candida glabrata</i> , <i>Candida kefyr</i> , <i>Candida krusei</i> , <i>Candida lusitanae</i> , <i>Candida parapsilosis</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida zeylanoides</i> , <i>Geotrichum candidum</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , <i>Trichosporon asahii</i> , <i>Yarrowia lipolytica</i>	CIEF	Biolyte, Poly (ethylenglykol) 4-(1-pyren)butanoát, NaOH, H ₃ PO ₄		19
Enteropathogenní <i>Escherichia coli</i> , <i>Edwardsiella tarda</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	CZE	3,94 mM Tris, 0,56 mM kys. boritá, 0,013 mM EDTA, 0,025% PEO, pH 9,0, 15 kV		20
<i>Escherichia coli</i> , <i>Proteus vulgaris</i> , <i>Bacillus megenterium</i> , <i>Micrococcus species</i> , <i>Arthrobacter globiformis</i>	CZE	4,5 mM Tris, 4,5 mM kys. boritá, 0,1 mM EDTA, pH 8,53, 0,0125% PEO, –15 kV	kapilára modifikovaná (trimethylsilyl) chlорidem	21
<i>Salmonella enteritidis</i> , <i>Salmonella typhimurium</i>	CZE	0,1 M Tris, 0,1 M kys. boritá, 2 mM EDTA, pH 8,4, 0,1 % alginát sodný	barvení protilátkami	22

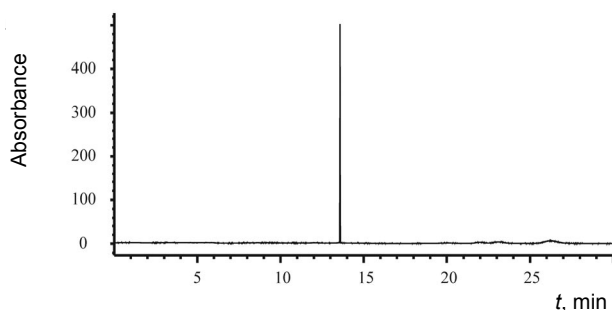
Tabulka I
Pokračování

Mikroorganismy	Metoda	Elektrolyt	Poznámka	Lit.
<i>Escherichia coli</i> , <i>Paracoccus denitrificans</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Bifidobacterium longum</i> , <i>Acetobacter pasteurianus</i> , <i>Acetobacter pasteurianus</i> , <i>Serratia marcescens</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	CZE	10 mM fosfátový pufr pH 7,0, iontová síla upravena NaCl na 0,227 M, 10 kV	interakční studie	23
<i>Pseudomonas species</i> , <i>Pseudomonas putida</i> , <i>Methanobrevibacter smithii</i> , <i>Rhodococcus erythropolis</i> , <i>Alcaligenes eutrophus</i>	CZE	„TBE“ pufr, molární poměr Tris : kys. boritá : EDTA = 4,45 : 4,45 : 0,1, pH 9,6		10
<i>Escherichia coli</i>	CZE	100 mM Tris, 100 mM kys. boritá, 0,1 mM EDTA, pH 8,7 0,02 % PEO, 18 kV	reprodukovatelnost analýz	24
<i>Escherichia coli</i> , <i>Staphylococcus saprophyticus</i>	CZE	4,5 mM Tris, 4,5 mM kys. boritá, 0,1 mM EDTA, pH 8,4, 0,0125% PEO, 10 kV		25
<i>Lactobacillus acidophilus</i> , <i>Bifidobacterium infantis</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	CZE	4,5 mM Tris, 4,5 mM kys. boritá, 0,1 mM EDTA, pH 8,4, 0,025% PEO, 15 kV	životaschopnost mikroorganismů	26
<i>Bifidobacterium infantis</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	CZE	3,94 mM Tris, 0,56 mM kys. boritá, 0,013 mM EDTA, pH 9,1, 0,025% PEO, 15 kV	mechanismus vysoceúčinné separace	27
<i>Bifidobacterium infantis</i>	CZE	3,94 mM Tris, 0,56 mM kys. boritá, 0,013 mM EDTA, pH 9,1, 0,025 % PEO	mechanismus agregace	28
<i>Escherichia coli</i> , <i>Salmonella enteritidis</i> , <i>Leuconostoc mesenteroides</i> , <i>Listeria monocitogenes</i> , <i>Yersinia enterocolitica</i> , <i>Enterococcus faecium</i> , <i>Lactobacillus plantarum</i> , <i>Staphylococcus aureus</i>	CZE	25 mM fosfátový pufr (pH 7,0), 25 mM CaCl ₂ , 35 mM myoinositol-hexakisfosfát, 15kV		29
<i>Escherichia coli</i> , <i>Salmonella subterreanea</i> , <i>Listeria innocua</i> , <i>Brevibacterium tapei</i> , <i>Corynebacterium acetoacidophilum</i> , <i>Aerococcus viridans</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Escherichia blattae</i> , <i>Staphylococcus aureus</i>	CZE	1 mM Tris, 0,33 mM kys. citronová, 1 mg/mL cetyltrimethyl-ammonium bromid, pH 7, –2kV		30
<i>Brevibacterium taipei</i> , <i>Corynebacterium acetoacidophilum</i> , <i>Escherichia blattae</i> , <i>Bacillus cereus</i> , <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Candida albicans</i> , <i>Rhodotorula</i> , <i>Bacillus megaterium</i>	CZE	1 mM Tris, 0,33 mM kys. citronová, pH 7, cetyltrimethyl-ammonium bromid, 3-(decyldimethyl-ammonio)propan sulfonát	prekoncentrace, detekce desítek buněk	31
<i>Escherichia coli</i> , <i>Pseudomonas putida</i> , <i>Serratia rubidae</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Enterobacter aerogenes</i> , <i>Micrococcus luteus</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	CZE, CIEF	4,5 mM Tris, 4,5 mM kys. boritá, 0,1 mM EDTA, pH 8,4, 0,0125% PEO, 20 kV; Bio-Lyte Ampholyte	první aplikace PEO	11

Tabulka I
Pokračování

Mikroorganismy	Metoda	Elektrolyt	Poznámka	Lit.
<i>Bifidobacteria infantis</i> , <i>Lactobacillus acidophilus</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	CZE	3,94 mM Tris, 0,56 mM kys. boritá, 0,0125 mM EDTA, pH 8,4, PEO, 5–15 kV	fokusace mikroorganismů	32
<i>Escherichia coli</i> , <i>Proteus vulgaris</i> , <i>Bacillus cereus</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i>	CZE	fosfátový, Tris nebo borátový pufr o pH 2,5–9,5	kapilára modifikovaná poly(akrylamidem)	33
<i>Micrococcus luteus</i> , <i>Neisseria cinerea</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i>	CZE	0,78 mM Tris-borát, 0,018 mM EDTA, 0,0125% PEO, pH 8,7, 10 kV		34
<i>Escherichia coli</i> , <i>Candida albicans</i> , <i>Enterococcus faecalis</i> , <i>Staphylococcus epidermidis</i>	CZE	2,5 mM taurin-Tris, pH 8,6, 0,7 mM 4-(1-pyren)butanoát		35
<i>Escherichia coli</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Klebsiella pneumoniae</i>	CZE	4,5 mM Tris, 4,5 mM kys. boritá, 0,1 mM EDTA, pH 8,53, 0,0125% PEO, –15 kV	kapilára modifikovaná poly(akrylamidem), detekce pomocí protilátek	36
<i>Escherichia coli</i> , <i>Helicobacter pylori</i>	CZE	4,5 mM Tris, 4,5 mM kys. boritá, 0,1 mM EDTA, pH 8,53, 0,0125% PEO, 20 kV		37
<i>Bifidobacteria infantis</i> , <i>Lactobacillus acidophilus</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	CZE	3,94 mM Tris, 0,56 mM k. boritá, 0,013 mM-EDTA, pH 9,1, 0,025% PEO, 15kV	zobrazování CCD kamerou	38

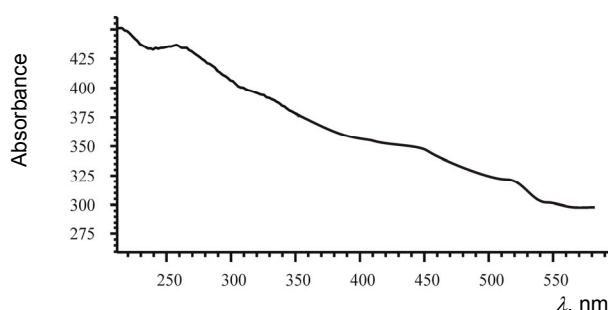
(obr. 2). Dále byla studována nutnost působení ultrazvuku na vzorek před vlastním dávkováním. Bylo zjištěno v souladu s publikovanými výsledky²⁸, že mikroorganismy vytvářejí klastry, projevující se změnami v migračních časech a větším počtem signálů odpovídajících danému UV spektru. Ultrazvukování tyto klastry rozbíjí a analýzy jsou opakovatelné s RSD migračních časů do 3 %; doba 5 min byla zvolena jako optimum mezi účinností ultrazvuku a potřebným časem. Opakovatelnost migračních časů *E. coli* sledovaná během 5 dnů přesáhla 20 %, což si lze vy-



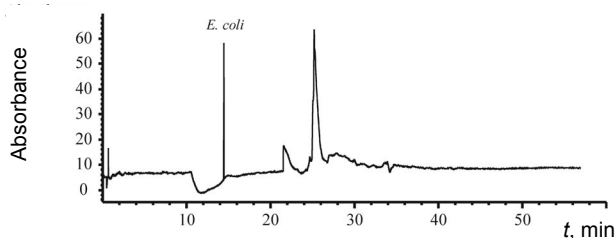
Obr. 1. Analýza suspenze bakterií *E. coli*; BGE: 4,5 mM-Tris, 4,5 mM- H_3BO_3 , 0,1 mM-EDTA, pH 8,5, 0,0125 % PEO, 30 kV, kapilára 24,5 cm / 33 cm, $\lambda = 200$ nm

světlit různým utvářením dynamického pokrytí vnitřní stěny kapiláry. Z tohoto hlediska se jako nutná součást identifikace jeví každodenní kalibrace migračních časů standardním vzorkem *E. coli*. Buszewski a spol. navrhl alternativu v použití kovalentního pokrytí kapiláry³³, ale kvůli instrumentální jednoduchosti byla pro naše identifikační účely využita každodenní kalibrace migračních časů.

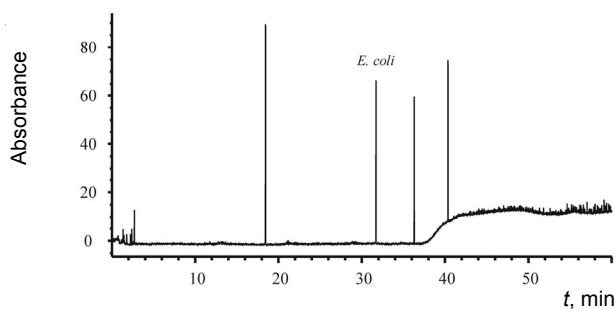
Navržená metoda byla testována na vzorcích rybníční vody. Příklad analýzy je uveden na obr. 3. Je vidět, že tímto způsobem je indentifikace bakterie *E. coli* ve vzor-



Obr. 2. UV spektrum *E. coli*



Obr. 3. Analýza rybníční vody; BGE: 4,5 mM-Tris, 4,5 mM- H_3BO_3 , 0,1 mM-EDTA, pH 8,5, 0,0125 % PEO, 30 kV, kapilára 24,5 cm / 33 cm, $\lambda = 200$ nm



Obr. 4. Analýza přípravku Hylak forte; BGE: 4,5 mM-Tris, 4,5 mM- H_3BO_3 , 0,1 mM-EDTA, pH 8,5, 0,0125 % PEO, 30 kV, kapilára: 40 cm / 48,5 cm, $\lambda = 200$ nm

cích vody možná do 30 min, což ve srovnání s dnešními používanými mikrobiologickými testy, je až 50× rychlejší. Dále byla tato identifikační metoda testována na analýze komerčně vyráběného přípravku na úpravu střevní flóry Hylak Forte. Tento lék obsahuje mimo jiné čtyři bakteriální kultury: *Escherichia coli*, *Streptococci faecalis*, *Lactobacilli acidophili* a *Lactobacilli helvetic*. Na obr. 4 je uveden příklad analýzy přípravku Hylak Forte, bakterie *E. coli* byla identifikována na základě migračního času a UV spektra.

Závěr

Kapilární elektroforéza se ukázala jako rychlá metoda pro vysoce účinnou separaci a identifikaci *E. coli* při použití základního elektrolytu obsahujícího 4,5 mM-Tris, 4,5 mM- H_3BO_3 , 0,1 mM-EDTA, pH 8,5 a 0,0125 % poly (ethylenoxid). Navržený způsob analýzy lze využít jak pro screeningovou identifikaci fekálního znečištění vod, tak pro identifikaci bakterií *E. coli* ve farmaceutických přípravcích.

Autoři děkují Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy (Výzkumný záměr MSM6198959216 a program Kontakt ME 895) za finanční podporu. OR a JP děkují projektu Badatel (STM-Morava 2E06029) za poskytnutou podporu.

LITERATURA

1. Kašička V.: Chem. Listy 91, 320 (1997).
2. Khaledi M. G. (ed.): *High-Performance Capillary Electrophoresis. Theory, Techniques, and Applications*. John Wiley & Sons, New York 1998.
3. Thangadurai S.: Anal. Sci. 20, 595 (2004).
4. Lin K.-H., Chu T.-C., Liu F.-K.: J. Chromatogr., A 1161, 314 (2007).
5. Chen Y., Xiong G., Arriaga E. A.: Electrophoresis 28, 2406 (2007).
6. Kremser L., Blaas D., Kenndler E.: Electrophoresis 25, 2282 (2004).
7. Rodriguez M. A., Armstrong D. W.: J. Chromatogr., B 800, 7 (2004).
8. Hjertén S., Elenbring K., Kilár F., Liao J.-L., Chen A. J. C., Siebert C. J., Zhu M.-D.: J. Chromatogr. 403, 47 (1987).
9. Ebersole R. C., McCormick R. M.: Biotechnology 11, 1278 (1993).
10. Pfetsch A., Welsch T.: Fresenius' J. Anal. Chem. 359, 198 (1997).
11. Armstrong D. W., Schulte G., Schneiderheinze J. M., Westenberg D. J.: Anal. Chem. 71, 5465 (1999).
12. Yu L. J., Li S. F. Y.: J. Chromatogr., A 1161, 308 (2007).
13. Horká M., Kubiček O., Růžička F., Holá V., Malinová I., Šlais K.: J. Chromatogr., A 1155, 164 (2007).
14. Liu Z., Wu S. S., Pawliszyn J.: J. Chromatogr., A 1140, 213 (2007).
15. Horká M., Růžička F., Horký J., Holá V., Šlais K.: J. Chromatogr., B 841, 152 (2006).
16. Horká M., Růžička F., Holá V., Šlais K.: Anal. Bioanal. Chem. 385, 840 (2006).
17. Horká M., Růžička F., Horký J., Holá V., Šlais K.: Anal. Chem. 78, 8438 (2006).
18. Horká M., Planeta J., Růžička F., Šlais K.: Electrophoresis 24, 1383 (2003).
19. Horká M., Růžička F., Holá V., Šlais K.: Electrophoresis 28, 2300 (2007).
20. Yu L. J., Li S. F. Y.: Chromatographia 62, 401 (2005).
21. Szumski M., Klodzinska E., Buszewski B.: J. Chromatogr., A 1084, 186 (2005).
22. Shintani T., Yamada K., Torimura M.: FEMS Microbiol. Lett. 210, 245 (2002).
23. Torimura M., Ito S., Kano K., Ikeda T., Esaka Y., Ueda T.: J. Chromatogr., B 721, 31 (1999).
24. Dai D., Chen Y., Qi L., Yu X.: Electrophoresis 24, 3219 (2003).
25. Armstrong D. W., Schneiderheinze J. M.: Anal. Chem. 72, 4474 (2000).
26. Armstrong D. W., He L.: Anal. Chem. 73, 4551 (2001).
27. Armstrong D. W., Girod M., He L., Rodriguez M. A., Wei W., Zheng J., Yeung E. S.: Anal. Chem. 74, 5523 (2002).
28. Zheng J., Yeung E. S.: Anal. Chem. 75, 818 (2003).
29. Palenzuela B., Simonet B. M., García R. M., Ríos A.,

- Valcárcel M.: Anal. Chem. 76, 3012 (2004).
30. Rodriguez M. A., Lantz A. W., Armstrong D. W.: Anal. Chem. 78, 4759 (2006).
31. Lantz W., Bao Y., Armstrong D. W.: Anal. Chem. 79, 1720 (2007).
32. Berthod A., Rodriguez M. A., Girod M., Armstrong D. W.: J. Sep. Sci. 25, 988 (2002).
33. Buszewski B., Szumski M., Klodzinska E., Dahm H.: J. Sep. Sci. 26, 1045 (2003).
34. Hoerr V., Stich A., Holzgrabe U.: Electrophoresis 25, 3132 (2004).
35. Horká M., Růžička F., Holá V., Šlais K.: Electrophoresis 26, 548 (2005).
36. Gao P., Xu G., Shi X., Yuan K., Tian J.: Electrophoresis 27, 1784 (2006).
37. Klodzinska E., Dahm H., Rozycki H., Szeliga J., Jackowski M., Buszewski B.: J. Sep. Sci. 29, 1180 (2006).
38. Girod M., Armstrong D. W.: Electrophoresis 23, 2048 (2002).
39. Ambrožová J.: *Mikrobiologie v technologii vod*. VŠCHT, Praha 2004.
40. Votava M., Černohorská L., Heroldová M., Holá V., Mejzlíková L., Ondrovčík P., Růžička F., Dvořáčková M., Woznicová V., Zahradníček O.: *Lékařská mikrobiologie speciální*. Neptun, Brno 2006.

**O. Ryparová^{a,b}, J. Petr^a, M. Kowalska^c, J. Znalezi-
ona^a, R. Knob^a, V. Maier^a, I. Frébort^c, and J. Ševčík^a**
(^aDepartment of Analytical Chemistry, Palacký University, Olomouc, ^bGrammar School, Hranice, ^cDepartment of Biochemistry, Palacký University, Olomouc): **Analysis of Microorganisms by Capillary Electrophoresis**

Utilization of capillary electrophoresis for screening identification of *Escherichia coli* in water (faecal contamination) and pharmaceuticals is described. The method uses an electrolyte 4.5 mM in Tris, 4.5 mM in H₃BO₃ and 0.1 mM in EDTA with 0.0125 % poly(ethylene oxide). A brief survey of the published methods for analysis of microorganisms by capillary electrophoresis is given.

Proděkan chemické sekce Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze upozorňuje, že pro přijímací řízení ve školním roce 2009/10

v navazujícím magisterském studiu

je možno studovat v následujících studijních programech/oborech

Program: Chemie
Studijní obory

Analytická chemie
Anorganická chemie
Fyzikální chemie
Biofyzikální chemie
Jaderná chemie
Makromolekulární chemie

Organická chemie
Chemie životního prostředí
Modelování chemických vlastností nano- a biostruktur
Učitelství chemie a biologie pro SŠ
Učitelství chemie a matematiky (UK MFF) pro SŠ

Program: Biochemie
Studijní obor
Biochemie

Program: Klinická a toxikologická analýza
Studijní obor
Klinická a toxikologická analýza

Příhlášky a podrobné informace lze získat na adrese: PŘF UK, studijní oddělení, Albertov 6, 128 43 Praha 2, tel: 221 951 155, 221 951 156. Příhlášky ke studiu se přijímají do 28. února 2009. **Další informace naleznete na webových stránkách PŘF UK – www.natur.cuni.cz.**

STRUKTURNÍ CHEMIE BOROVÝCH KLASTRŮ V ŘEŽI U PRAHY. DOKONČENÝ PŘÍBĚH JEDNÉ REAKCE

DRAHOMÍR HNYK a JOSEF HOLUB

Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., čp. 1001, 250 68
Husinec-Řež
hnyk@iic.cas.cz

Došlo 3.10.07, přepracováno 28.1.08, přijato 20.2.08.

Klíčová slova: borové klastry, molekulová geometrie, optimalizace geometrie, výpočty ^{11}B NMR spekter

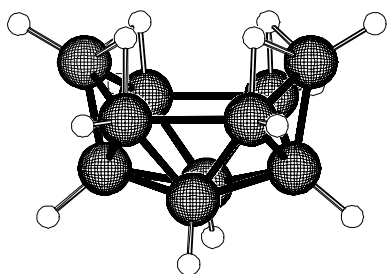
Tento článek věnujeme zakladatelům chemie boru v bývalém Československu, a to dnes již zesnulému doc. Ing. Stanislavu Heřmánkovi, CSc., dále stále vitálnímu a laboratorně výkonnému „osmdesátníku“ doc. dr. Ing. Jaromíru Pleškovi, CSc, a Ing. Bohumilu Štíbrovi, DrSc.

Úvod

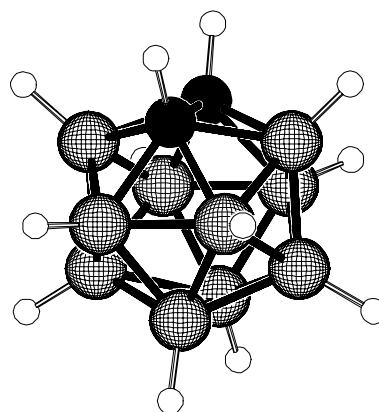
Dekaboran, *nido*- $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, (obr. 1) a *o*-karboran, *closo*- $1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$, (obr. 2) představují již po několik desetiletí základní látky pro získávání nových borových klastrů v Oddělení syntéz Ústavu anorganické chemie AV ČR, v.v.i.

Oba systémy patří do stejné bodové grupy symetrie (C_{2v}) a podléhají mnoha reakcím, mezi něž patří např. jejich odbourávání. Odbourávání dekaboranu je proces, který probíhá v sedmi stupních přes neutrální či záporně nabitě monokarborany a končí na šestivrcholovém karboranu *nido*- $2\text{-CB}_5\text{H}_9$ (cit.¹). Počáteční mezistupeň představuje tzv. *arachno*- $4\text{-CB}_8\text{H}_{14}$, (obr. 3), který lze získat i odbouráváním *o*-karboranu².

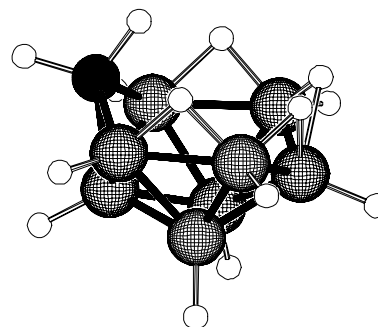
Tato látka je naprosto zásadním prekurzorem pro přípravu tzv. slabě koordinujících aniontů³. Všechny izolovatelné meziproducty vznikající jak při odbourávání deka-



Obr. 1. Zoptimalizovaná struktura dekaboranu na úrovni RMP2/6-31G*



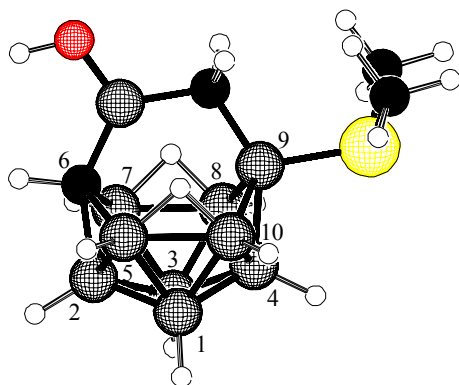
Obr. 2. Zoptimalizovaná struktura *o*-karboranu na úrovni RMP2/6-31G*. Přítomnost dvou uhlíkových atomů snižuje symetrii tohoto ikosahedronu vzhledem k mateřskému *closo*- $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, který je nejsymetričtějším útvarům vůbec (bodová grupa I_h)



Obr. 3. Zoptimalizovaná struktura *arachno*- $4\text{-CB}_8\text{H}_{14}$ na úrovni RMP2/6-31G*

boranu, tak i *o*-karboranu, byly strukturně charakterizovány výpočetně pomocí tzv. *ab initio* (či DFT)/IGLO (nebo GIAO/ NMR metody zvláště aplikovatelné na případy sloučenin, které svojí povahou vylučují využití experimentálních strukturních metod (anionty v případě elektronové difrakce v plynné fázi (princip této metody je shrnut v cit.⁴, její recentní aplikace v oblasti borových klastrů v cit.⁵); „disorder“ monokrystalů v případě klasické difrakce paprsků X). Výjimkou je jeden z meziproductů naší reakce, odbourávání *o*-karboranu, $9\text{-Me}_2\text{S-}\mu\text{-6,9-}[(\text{HO})(\text{BCH}_2)]\text{-arachno-6-CB}_9\text{H}_{11}$, tzv. „košíček“ (obr. 4), jehož vnitřní souřadnice nejsou doposud známy, a to v žádném skupenství a ani z výpočetního hlediska. Z obrázků 3 a 4 je patrné, že eliminací fragmentu $\text{B}(9)\text{-}[\text{SMe}_2]\text{-CH}_2\text{-B}(\text{OH})$ z „košíčku“ dospějeme k *arachno*- $4\text{-CB}_8\text{H}_{14}$ (eliminace je prováděna hydrolyzou).

Poznamenejme, že číslování borových klastrů je specifické jednak pro každou skupinu těchto látek (*closo*-, *nido*-, *arachno*-, *hypho*-), jednak i pro klastrovou dimenzi. Tato klasifikace deltahedrálních klastrů je založena na



Obr. 4. Zoptimalizovaná struktura 9-Me₂S-μ-6,9-(HO)BC(H₂)-arachno-6-CB₉H₁₁, „košíčku“, na úrovni RMP2/6-31G*. Vybrané interní souřadnice (separace mezi sousedními atomy v pm, úhly ve °) zahrnují: B-O 137.5, C(6)-B(5) 172.4, C(CH₂)-B(OH) 157.7, C(CH₂)-B(9) 161.4, B(9)-S 193.2, B(8)-B(9) 187.3, B(5)-B(10) 185.4, B(5)-C(6)-B(7) 112.7, B(8)-B(9)-B(10) 104.9, C(6)-B(OH)-C(H₂) 124.3, B(OH)-C(H₂)-B(9) 113.4

tom, zda jsou kompletní (*closo*), či s jedním, dvěma, třemi chybějícími vrcholy (*nido*-, *arachno*-, *hypho*-). Tato redukativní sekvence se pak odráží v množství valenčních elektronů.

Abychom vyplnili mezeru ve strukturních datech meziproductů odbourávání dekaboranu a *o*-karboranu, provedli jsme tak strukturní analýzu „košíčku“ pomocí tzv. GIAO-MP2/II//MP2/6-31G* výpočetního protokolu – jedné z možností *ab initio*/GIAO/NMR přístupu (viz níže).

Použitá metoda

Povaha metody

Výpočetní metoda *ab initio* (či DFT)/IGLO (či GIAO)/NMR se opírá o navržení architektury nově připravené látky pomocí *experimentálního* měření ¹¹B NMR spektra (popř. spektra isotopu ¹³C v případě karboranů) s využitím různých technik (decoupling, dvourozměrná NMR spektroskopie, jako např. *C*Orealated Spectroscopy). Empirické zkušenosti vyplývající z mnoha a mnoha připravených látek jsou v tomto ohledu též velmi cenné. Výsledky spekter v ppm jsou kvantifikovány vzhledem ke standardu BF₃.OEt₂ (jako primární standard se používá 16,6 ppm naměřených v ¹¹B NMR spektru diboranu, B₂H₆, který vykazuje, vzhledem k symetrii D_{2h}, pouze jeden sig-

nál. V dalším stupni se u takto navržené látky zoptimalizuje její geometrie, v závislosti na velikosti a symetrii buď metodami *ab initio*, a to v první fázi na úrovni SCF a ve finální fázi se zahrnutím korelační energie (např. MP2) či velmi populárními metodami DFT (DFT metody šetří výpočetní čas i paměť a vzhledem ke své povaze *de facto* zahrnují korelační energii též, příslušné orbitály jsou však funkcí pouze jedné proměnné – elektronové hustoty jednotlivých atomů, na rozdíl od orbitalů v *ab initio* výpočtech, které jsou funkcí *x, y, z*, tj. třech proměnných každého atomu). Takto vypočtená geometrie slouží pak jako vstupní soubor při výpočtu stínícího tensoru metodami GIAO (gauge including atomic orbitals), IGLO (individual gauge for localized orbitals) atd⁶. Opět jako při optimalizaci geometrií, tyto procedury probíhají na úrovních HF, MP2, či DFT. Při řešení struktur boranů, karboranů a dalších tzv. heteroboranů obsahujících pouze prvky hlavních skupin (nejčastěji jsou přítomné C, N, S, P, vodíky mohou být substituovány methylem, fenylem, *tert*-butylem a jinými substituenty) je velmi osvědčenou metodou GIAO-MP2/II//RMP2/6-31G*, tj. výpočet stínícího tensoru pomocí metody GIAO na úrovni MP2 využitím báze TZP podle Huzinagy (notace jako II) na základě geometrie vypočtené s Popleovskou bází 6-31G* a využitím korelační energie MP2. K ušetření CPU a hlavně paměti (z hlediska vůbec možné realizace výpočtu) se občas pro výpočet stínícího tensoru používá báze II', která je identická s bází II, ale pro vodíkové atomy se používá báze DZ místo TZP. Pro velké systémy, kde je výpočet GIAO-MP2 z hlediska požadavků na paměť a CPU nemožný, je dostatečující teoreticky vypočtené spektrum pomocí GIAO-DFT/II//RMP2/6-31G* (povaha nejvýhodnějšího funkcionálu závisí na typu klastru), popř. GIAO-HF/II//RMP2/6-31G*. Tento přístup se liší pouze způsobem výpočtu stínícího tensoru, tj. místo úrovně MP2 se provádí na úrovni DFT či HF. Pro heteroborany obsahující kovy, tj. tzv. metalaborany, je situace komplikovanější*. Míra souhlasu mezi vypočteným a naměřeným spektrem je pak současně kritériem pro posouzení kvality vypočtené geometrie, odchylka 2–3 ppm (v závislosti na metodě výpočtu a i povaze sloučeniny) je pak „dobrá“. Použitá báze není většinou rozhodující, pro „spolehlivě“ geometrie je nutno zahrnout korelační energii, popř. použít metodu DFT.

Výpočetní část

Molekula „košíčku“ byla předoptimalizována na úrovni RHF/6-31G* v C_s symetrii. Stejná modelová chemie byla použita pro výpočet analytických frekvencí, skutečnost, že se neobjevila žádná imaginární frekvence pak potvrdila, že navržená struktura je minimum na hyperploše

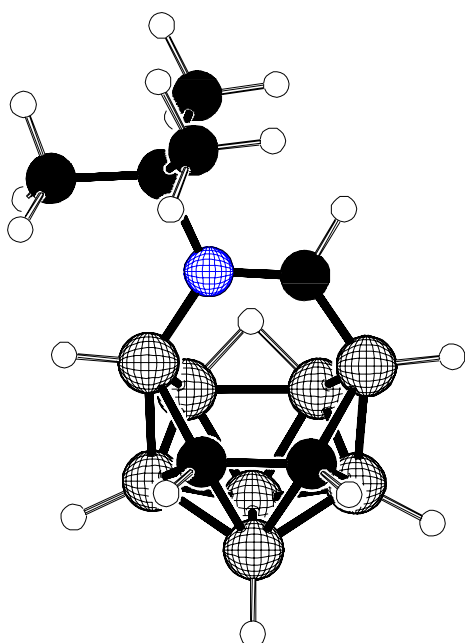
* V závislosti na typu kovu se používá jednak báze pro všechny elektrony a nebo jen pro elektrony valenční, vnitřní jsou pak aproximovány relativistickými pseudopotenciály), a to jak pro optimalizaci geometrie, tak i pro výpočet stínícího tensoru. Nečastěji se používá přístup GIAO-DFT/báze//DFT/báze. DFT metodu představují nejčastěji osvědčené funkcionály B3LYP, BP86, poslední aplikace např.: Bühl M., Hnyk D., Macháček J.: Chem. Eur. J., 4109 (2005), Bühl M., Holub J., Hnyk D., Macháček J.: Organometallics 25, 2173 (2006).

Tabulka I

Vypočtené a naměřené hodnoty ^{11}B NMR spektra 9-Me₂S- μ -6,9-[(HO)BC(H₂)]-*arachno*-6-CB₉H₁₁ (vzhledem k BF₃.OEt₂, v ppm)

	B(1,3)	B(8,10)	B(5,7)	B(9)	B(2)	B(4)	B(-OH)
GIAO ^a	-32,2	-22,7	-10,8	-11,4	-2,5	10,0	49,9
Exp. ^b	-33,2	-22,4	-10,6	-7,6	-5,6	5,7	47,5

^a GIAO-MP2/II//RMP2/6-31G*. ^b Měřeno v CDCl₃.



Obr. 5. Zoptimalizovaná struktura μ -6,9-[(N(*t*-Bu)-CH)]-*arachno*-5,10-C₂B₈H₁₁ na úrovni RMP2/6-31G*

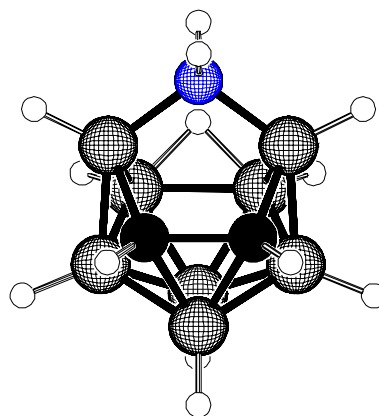
potenciální energie a ne sedlovým bodem. Konečná optimalizace zahrnovala korelační energii na úrovni MP2 se stejnou bází (RMP2/6-31G*). Výpočet stínícího tensoru byl proveden na úrovni GIAO-MP2, výsledek takového výpočtu zahrnuje i stínící konstanty na úrovni GIAO-HF. Jak optimalizace geometrie, tak i výpočet stínícího tensoru byly provedeny použitím programového balíku Gaussian03 (cit. 7).

Výsledky a diskuse

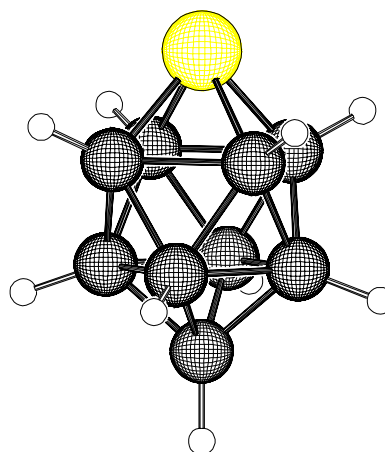
Velikosti separací sousedních atomů (centrum elektronových hustot leží u tohoto typu sloučenin uvnitř příslušných trojúhelníků, ze kterých se klastry skládají a tak je možná zavádějící používat pojem vazebné délky) se nijak neodlišují o všeobecně známých hodnot cca 170 až 190 pm (obr. 4) získaných na této výpočetní úrovni. Atom

C(6) je oproti atomu B(9) více vnořen ke „dnu“ šestičlenné vaničky C(6)B(5)B(4)B(9)B(8)B(7), což má za následek zvětšení úhlu o cca 8° B(5)C(6)B(7) vzhledem k úhlu B(8)B(9)B(10).

Z tab. I lze vyčíst velmi dobrý souhlas mezi vypočtenými spektry a hodnotami naměřenými, tj. vnitřní souřadnice „košíčku“ zoptimalizované na úrovni MP2/6-31G*



Obr. 6. Zoptimalizovaná struktura μ -6,9-NH₂-*arachno*-5,10-C₂B₈H₁₁ na úrovni RMP2/6-31G*. Analogická sloučenina, ve které je NH₂ nahrazen O též existuje a to v podobě aniontu¹⁰



Obr. 7. Zoptimalizovaná struktura *closo*-1-SB₉H₉ na úrovni RMP2/6-31G*

představují spolehlivou reprezentaci molekulové geometrie této látky v roztoku.

„Košíček“ se svým tvarem podobá jiným skeletům, které však mají „rukojeti“ postavené na jiném základě, a to jednak v podobě jednoduché vazby, jako např. CH-N^tBu (cit.⁸), obr. 5, tak i jednoho atomu, jako např. NH₂ (cit.⁹), obr. 6. U posledně zmíněné látky může být jeden z vodíků na dusíku nahrazen jak methylem, tak i *terc*-butylem, což má za následek existenci vždy dvou isomerů (*syn* a *anti*), které se liší polohou těchto radikálů vzhledem k C-C separaci skeletu.

¹¹B NMR spektrum „košíčku“ (viz tab. I) vykazuje velmi široké rozpětí hodnot a jen málo se liší od rozpětí hodnot naměřených pro celou škálu boranů a heteroboranů, cca –55 ppm až +75 ppm (cit.¹¹), přičemž takto vysoká hodnota posunu do nízkého pole je známa pouze u jediné látky, a sice *closo*-1-SB₉H₉ (obr. 7)**. Poznamenejme, že jádro ¹¹B má spin 3/2, tj. lineární kombinací všech osmi možných trojic spinových funkcí α a β (s vlastními hodnotami 1/2 resp. –1/2) lze toto jádro charakterizovat čtyřmi spinovými funkcemi o vlastních hodnotách +3/2, +1/2, –1/2, –3/2.

Pokusy o inserci dalších „rukojetí“ do desetivrcholového skeletu založeném na struktuře dekaboranu jsou v běhu.

Náš dík patří Ing. Zbyňku Janouškovi, CSc. (ÚACH AV ČR, v.v.i.) a Prof. Larry G. Sneddonovi (Department of Chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia, USA) za pomoc a rady při syntetické části práce, jakož i Prof. Paul von Ragué Schleyerovi (Computational Chemistry Annex, The University of Georgia, Athens, USA) a Dr. M. Böhlovi (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, Německo) za uvedení a pomoc v problematice „computational chemistry“. Poděkování patří též Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy ČR (projekt č.LC523) za finanční podporu.

LITERATURA

1. Bakardjiev M., Holub J., Hnyk D., Štíbr B.: 14, 6529 (2008).
2. Wille A. E., Plešek J., Holub J., Štíbr B., Carroll P., Sneddon L.: Inorg. Chem. 35, 5342 (1996).
3. Např. [CB₆H₇][–]: Štíbr B., Tok O. L., Milius W., Bakardjiev M., Holub J., Hnyk D., Wrackmeyer B.: Angew. Chem. Intl. Ed. Engl. 41, 2126 (2002), [CB₈H₉]: Jelínek T., Štíbr B., Holub J., Bakardjiev M., Hnyk D., Ormsby D. L., Kilner C. A., Thornton-Pett M., Schanz H.-J., Wrackmeyer B., Kennedy J. D.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 2001, 1756.
4. Hnyk D.: Chem. Listy 82, 480 (1988).
5. Hnyk D., Holub J., Hayes S. A., Robinson M. F.,

- Wann D. A., Mackie I. D., Robertson H. E., Rankin D. W. H.: Inorg. Chem. 45, 8442, (2006); Hnyk D., Bühl M., Holub J., Hayes S. A., Wann D. A., Mackie I. D., Borisenko K. B., Robertson H. E., Rankin D. W. H.: Inorg. Chem. 45, 6014 (2006).
6. GIAO: Ditchfield R.: Mol. Phys. 27, 789 (1974); J. Gauss: J. Chem. Phys. 99, 3629 (1993). IGLO: Kutzelnigg W., Fleischer U., Schindler M.: *NMR Basic Principles and Progress*. Springer, Berlin 1990.
 7. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin J. A., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., Pople J. A.: Gaussian 03, Revision B.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA 2003.
 8. Holub J., Bakardjiev M., Hnyk D., Císařová I., Štíbr B.: Inorg. Chem. 47, 760 (2008).
 9. Janoušek Z., Dostál R., Macháček J., Hnyk D., Štíbr B.: Dalton Trans. 2006, 4664.
 10. Hnyk D., Holub J.: Dalton Trans. 2006, 2620.
 11. Např.: Heřmánek S.: Chem. Rev. 92, 325 (1992).

D. Hnyk and J. Holub (*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Husinec-Řež*): **Structural Chemistry of Boron Clusters at Řež near Prague. The Finalized Story of a Reaction**

This article is an example of how the modern computational methods, such as the *ab initio*/GIAO/NMR method, have been successfully used in boron cluster chemistry. The computational protocol was used in order to elucidate the molecular structure of an *arachno*-borane cluster, hitherto not structurally characterized. The obtained results are discussed and compared with *arachno* clusters of similar dimensions.

** Atom boru ležící na diagonále S...B Archimédova antiprismatu vykazuje v ¹¹B NMR spektru intenzivní posun do nízkého pole, 74,5 ppm, tato hodnota je výtečně reprodukována výpočtem GIAO-MP2/II//MP2(fu)/6-311G*: 74.3 ppm; při použití experimentální geometrie získané elektronovou difrakcí v plynné fázi (a stejnou metodou pro výpočet stínícího tensoru) je tato hodnota 74.6 ppm., Hnyk D., Wann D. A., Holub J., Bühl M., Samdal S., Rankin D. W. H.: Inorg. Chem., rukopis v přípravě.

FRAKCIONACE PŘÍRODNÍCH ORGANICKÝCH LÁTEK A HLINÍKU PŘI OPTIMALIZACI ÚPRAVY VODY DESTABILIZACÍ A AGREGACÍ NEČISTOT

HANA TOMÁŠKOVÁ, LENKA PIVOKONSKÁ
a MARTIN PIVOKONSKÝ

Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, v.v.i., Pod Paťankou 5,
166 12 Praha 6
tomaskova@ih.cas.cz, pivokonska@ih.cas.cz,
pivo@ih.cas.cz

Došlo 16.8.07, přepracováno 19.6.08, přijato 20.8.08.

Klíčová slova: frakcionace hliníku, frakcionace NOM, sklenicová optimalizační zkouška, úprava vody

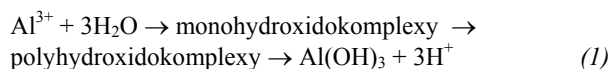
Úvod

Organické látky přírodního původu (NOM – natural organic matter) jsou běžnou součástí povrchových zdrojů surové vody používaných pro úpravu na vodu pitnou. NOM představují různorodou skupinu látek, která zahrnuje huminové látky, proteiny, polysacharidy a další biopolymery^{1,2}. Úprava surové vody s obsahem NOM je obvykle velmi problematická, výskyt vyšších koncentrací NOM může negativně ovlivňovat technologické postupy při úpravě vody. Závažným důvodem pro odstranění NOM je i skutečnost, že se tyto látky mohou po desinfekci (nejčastěji sloučeninami chlóru) transformovat na vedlejší produkty desinfekce vody s možnými karcinogenními účinky³. Pro surovou vodu s obsahem NOM (zejména huminového typu) jsou typické i další, z hlediska úpravy problematické vlastnosti, jako je nízký obsah vápníku, hořčičku a hydrogenuhlíčitanových iontů, nízká hodnota pH a kyselinové neutralizační kapacity – KNK_{4,5}. Upravená voda pak často vykazuje nevyhovující senziorické vlastnosti jako je barva, chuť nebo zápach⁴.

Pro řadu povrchových vod se zvýšeným obsahem NOM (zejména huminového charakteru) je často typický také zvýšený obsah některých kovů, především pak hliníku⁵. Zvýšené koncentrace NOM a hliníku v surové vodě jsou často příčinou vyšších koncentrací tohoto kovu ve filtrátu, a to zejména v případech, kdy se jako destabilizační činidla používají hlinité soli (podrobněji viz další text). Především při nízkých hodnotách pH se může vlivem nedostatečné hydrolyzy použitého destabilizačního činidla zvyšovat koncentrace hliníku ve filtrátu. S vyšší reziduální koncentrací hliníku v upravené vodě souvisejí i některé problémy při zásobování pitnou vodou, jako je usazování produktů hydrolyzy hliníku v potrubí, následné snížení

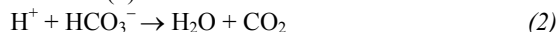
jejich průtokové kapacity a také zvýšení zákalu⁶. Dalším důvodem pro odstranění hliníku z pitné vody je jeho potenciální toxicita související s koncentrací a zastoupením jednotlivých sloučenin hliníku. Hliník se ve vodě vyskytuje v různých formách s odlišnou toxicitou. Běžná je monomerní forma (volný hlinitý ion), ale často se také objevují různé komplexy hliníku s rozpuštěnými organickými či anorganickými sloučeninami⁷. Toxické sloučeniny, zejména monomerní anorganické sloučeniny hliníku ve formě Al³⁺, AlOH²⁺ a Al(OH)₂⁺, se ve větší míře začínají ve vodě objevovat, pokud hodnota pH vody poklesne pod 6.

Hledání optimálních způsobů úpravy vod se zvýšeným obsahem NOM je po dlouhou dobu věnována celosvětově značná pozornost. S ohledem na různorodé složení a obsah NOM v přírodních vodách je základem jejich účinného odstranění charakterizace, stanovení podílu a odstranitelnosti jednotlivých frakcí a následný výběr technologie úpravy vody a její optimalizace. Technologické procesy by měly být zaměřeny především na problematicky odstranitelné frakce NOM (cit.^{4,8}). Existuje mnoho způsobů úpravy těchto typů vod, ale jako nejvýhodnější se stále jeví chemický způsob úpravy založený na destabilizaci a agregaci částic s následnou separací na pískových filtrech. Podmínkou produkce kvalitní pitné vody je však důsledná optimalizace chemických a fyzikálních parametrů ovlivňujících úpravu (reakční pH, typ a dávka destabilizačního činidla). Pro úpravu surové vody s vysokou koncentrací NOM se většinou používají hlinitá destabilizační činidla, protože rozmezí hodnot pH, kdy jsou hlinitá činidla maximálně účinná (pH 5,8–6,2) se překrývá s optimální hodnotou pH pro odstranění NOM (pH 5,0–6,5)⁹. Hlinité soli používané jako destabilizační činidla po nadávkování do vody disociují a hydratují za tvorby hydroxidokomplexů. Hydroxidokomplexy jsou schopny polymerace, vytvořené polymery nesou na svém povrchu náboj (s opačným znaménkem než mají koloidní částice obsažené ve vodě) a specificky se adsorbují na cizích površích¹⁰. Hydrolyza probíhá jako vratná reakce, je značně závislá na iontové síle, teplotě a pH vody a na koncentraci použitého destabilizačního činidla. Hydrolyzu hlinitých iontů probíhající po přidání jejich solí do vody můžeme popsat rovnicí (1).



Při hodnotách pH pod 4,5 převažuje v roztoku z rozpuštěných forem hliníku jednoduchý hydratovaný ion Al³⁺, při hodnotách pH nad 8,5 jsou pak dominantní formou výskytu Al^{III} aniontové hydroxidokomplexy. Hydrolyza dále pokračuje polymeračními reakcemi za vzniku kladně nebo záporně nabitých polyhydroxidokomplexů, mezi něž patří např. [Al₂(OH)₂]⁴⁺ a [Al₇(OH)₁₇]⁴⁺. Nízkomolekulární polyhydroxidokomplexy jsou rozpuštěné, se zvyšující se molekulovou hmotností nabývají koloidního charakteru a vylučuje se tuhá fáze, hydratovaný oxid hlinitý Al₂O₃ · x H₂O – amorfni Al(OH)₃ (cit.^{5,10,11}). Nehydrolyzované ionty Al a neagregované produkty částečné hydrolyzy přítomné v rozpustné formě nejsou v procesu úpravy

zachyceny a zhoršují jakost upravené vody. Částečně agregované produkty hydrolyzy přítomné většinou v koloidní formě mohou být zčásti odstraněny na pískových filtrech¹². Při hydrolyze vznikají také vodíkové ionty, které jsou neutralizovány ve vodě přítomnými hydrogenuhličitany podle rovnice (2).



Pokud je ale přirozená neutralizační kapacita vody vyčerpána, snižuje se vlivem hydrolyzy pH vody, což následně vede k jejímu zpomalení či zastavení. V takovém případě je třeba pH vody udržovat ve vhodné oblasti např. dávkováním vápna nebo sody. Vliv hodnoty pH vody na průběh destabilizace je výrazný a projevuje se následujícím způsobem. Hodnota pH ovlivňuje velikost náboje částic a jejich strukturu a vedle toho určuje také typ převládajícího hydroxidopolymeru, charakterizovaného sorpčními schopnostmi a velikostí náboje¹¹. Při optimalizaci chemické úpravy vody je hledána taková hodnota pH, při které je schopný destabilizace největší podíl obsažených NOM. Stanovení optimálních podmínek úpravy vody se provádí sklenicovou optimalizační zkouškou¹³ (viz kap. Experimentální část).

Experimentální část

Sklenicová optimalizační zkouška

Optimalizační testy se surovou vodou z údolní nádrže Fláje v Krušných horách byly prováděny sklenicovou optimalizační zkouškou na osmimístné míchací koloně LMK 8 (Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, ČR) s pádlovými míchadly. Vzhledem k charakteru surové vody (pH 6,61; $\text{KNK}_{4,5}$ 0,20 mmol l^{-1}) byla při úpravě nutná předalkalizace pomocí $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Jako destabilizační činidlo byl použit síran hlinitý $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. Intenzita míchání (gradient rychlosti) byla zvolena v souladu s již dříve publikovanými výsledky¹⁴. Při sklenicových zkouškách byl jako homogenizační zvolen gradient rychlosti $G = 400 \text{ s}^{-1}$ (doba aplikace 1 min) a jako agregační pak gradient $G = 100 \text{ s}^{-1}$ (doba aplikace 15 min). Po ukončení míchání a 60 min sedimentace byly odebrány vzorky pro stanovení vybraných parametrů sloužících k hodnocení účinnosti procesu úpravy. Koncentrace organických látek byla měřena jako CHSK_{Mn} (chemická spotřeba kyslíku manganistanem), TOC a DOC (celkový resp. rozpuštěný organický uhlík; měřeno na přístroji TOC- V_{CPH} Shimadzu analyzer). Mez stanovitelnosti koncentrace DOC byla $10 \mu\text{g l}^{-1}$. Dalšími sledovanými parametry byly frakce hliníku a NOM, pH a $\text{KNK}_{4,5}$. U jednotlivých vzorků byla dále měřena absorbance při vlnové délce 254 nm (UV_{254}). Organické látky, které obsahují aromatickou strukturu nebo systém konjugovaných dvojných vazeb, absorbují světlo v UV oblasti, a proto je absorbance při 254 nm vhodnou charakteristikou zejména pro vody se zvýšenou koncentrací huminových látek¹⁵. Z parametrů DOC a UV_{254} byla vypočtena hodnota specifické UV absorbance = SUVA, tj.

podíl absorbance vzorku při 254 nm a koncentrace rozpuštěného uhlíku (DOC) v tomto vzorku¹⁶.

$$\text{SUVA} = \frac{A_{254}[\text{cm}^{-1}] \cdot 100}{\text{DOC}[\text{mg l}^{-1}]} \quad (3)$$

Hodnota SUVA udává poměr mezi hydrofobními a hydrofilními frakcemi NOM; čím je hodnota SUVA vyšší, tím je vyšší i zastoupení hydrofobních frakcí. Vysoké hodnoty SUVA také naznačují zvýšenou možnost tvorby vedlejších produktů desinfekce. Podle hodnoty SUVA se rozlišují tři typy přírodních organických vod. Hodnota SUVA vyšší než 4 signalizuje převahu přírodních organických látek huminového typu, které jsou poměrně hydrofobní, aromatické s vysokými molekulovými hmotnostmi. Hodnota SUVA v rozmezí 2 až 4 naznačuje přítomnost směsi huminových látek a dalších NOM, tj. hydrofilních a hydrofobních látek o různé molekulové hmotnosti. Pokud je hodnota SUVA nižší než 2, pak jsou ve vodě přítomny hlavně látky nehumínového typu, které jsou hydrofilní, málo aromatické a s nižšími molekulovými hmotnostmi¹⁶.

Postupy stanovení všech základních sledovaných parametrů jsou podrobně popsány v literatuře⁵. Při fyzikálně-chemických stanoveních se používaly chemikálie analytické čistoty a všechna stanovení byla prováděna nejméně třikrát, s chybou měření pod 5 %.

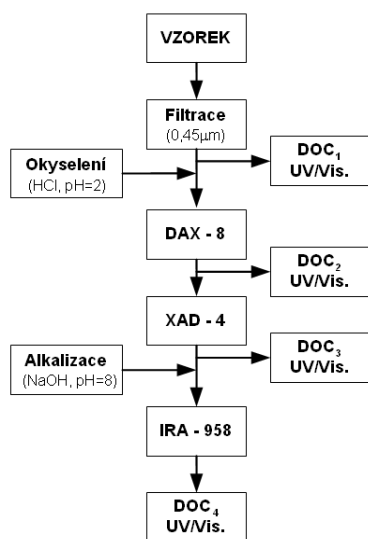
Metodika frakcionace

Při optimalizaci surové vody s obsahem NOM je vhodné řídit technologický proces v závislosti na obsahu a složení NOM. Obdobně je při zvýšeném obsahu hliníku v surové vodě nebo při použití hlinitých destabilizačních činidel výhodné znát jednotlivé formy výskytu hliníku či jejich transformace v průběhu technologického procesu. Znalost výskytu jednotlivých frakcí NOM a Al umožňuje následně optimalizovat jednotlivé technologické postupy tak, aby bylo možné účinně odstranit problematické komponenty NOM i Al.

Frakcionace přírodních organických látek

Nejběžnější frakcionační metodiky umožňují dělení NOM na čtyři skupiny látek: silně hydrofobní kyseliny (VHA), slabě hydrofobní kyseliny (SHA), hydrofilní nabitě (CHA) a hydrofilní neutrální látky (NEU)¹⁷, viz obr. 1. Frakcionace NOM je založena na principu sorpční chromatografie a iontové výměny^{1,18}. Frakce VHA zahrnuje látky huminového typu s převahou huminových kyselin, frakce SHA je tvořena látkami huminového typu s převahou fulvokyselin, frakce CHA je tvořena kyselými (převážně směs různých hydroxykyselin) nebo zásaditými (zejména látky proteinového typu) látkami nehumínového typu, frakce NEU pak představuje látky bez náboje, zejména polysacharidy.

Průběh frakcionace NOM je následující: vzorek surové vody se předupraví filtrací přes 0,45 μm membránový



Obr. 1. Schéma frakcionace NOM

filtr, při níž se odstraní suspendované a koloidní částice. U takto připraveného vzorku se dále provede analýza obsažených organických látek (DOC₁) a zjistí absorbance v UV/Vis oblasti. V další fázi se vzorek okyselí koncentrovanou HCl (pH 2) a poté aplikuje na kolonu s náplní Supelite DAX-8 (Sigma-Aldrich, USA). Na sorbentu DAX-8 se zachytí silně hydrofobní frakce VHA (humínové kyseliny). V přirozených podmínkách povrchových vod mají humínové kyseliny hydrofilní charakter, ale při kyselém pH (pH 2) se jejich molekuly rozbalují a zpřístupňují se hydrofobní struktury umístěné uvnitř molekuly. Zachyt huminových kyselin ve struktuře sorbentu je způsoben povrchovou sorpcí slabými vazebnými interakcemi, jako jsou van der Waalsovy síly nebo vodíkové vazby^{19,20}.

Část eluentu z první kolony je dále odebrána pro analýzu DOC₂ a UV/Vis absorbanci. Zbylá část eluentu je následně vedena na kolonu s polymerem Amberlite XAD-4 (Sigma-Aldrich, USA). V tomto sorbentu se zachytí slabě hydrofobní frakce SHA (fulvokyseliny). Fulvokyseliny mají nižší molekulové hmotnosti a výrazně kyseléjší charakter než huminové kyseliny²¹. Princip jejich zachycení na sorbentu opět spočívá v působení slabých vazebných interakcí. Na výtoku z kolony je provedena analýza DOC₃ a UV/Vis absorbance. Zbylé množství vzorku je po úpravě pH roztokem NaOH (pH 8) přivedeno na chromatografickou kolonu se slabě bazickým anexam Amberlite IRA-958 (Sigma-Aldrich, USA). V tomto sorbentu se zachytí frakce CHA, tedy nabitě hydrofilní látky. V tomto případě se však nezachytí sorpcí, ale iontovou výměnou. Dochází ke specifickým interakcím mezi povrchovými karboxylovými a hydroxyskupinami NOM a funkčními skupinami ionexu^{19, 20, 22}. Po průchodu vzorku kolonou je stanoveno DOC₄ a absorbance UV/Vis. V eluentu prošlém všemi kolonami zůstává obsažena pouze frakce NEU. Koncentrace jednotlivých frakcí organických látek se sta-

noví pomocí následujících rovnic:

$$\text{DOC}_{\text{VHA}} = \text{DOC}_1 - \text{DOC}_2 \quad (4)$$

$$\text{DOC}_{\text{SHA}} = \text{DOC}_2 - \text{DOC}_3 \quad (5)$$

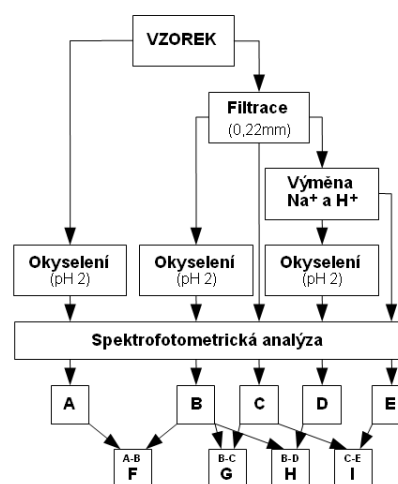
$$\text{DOC}_{\text{CHA}} = \text{DOC}_3 - \text{DOC}_4 \quad (6)$$

$$\text{DOC}_{\text{NEU}} = \text{DOC}_4 \quad (7)$$

Frakcionace hliníku

Frakcionace hliníku je založena na záchytu jednotlivých forem Al na vhodném ionexu. Na katexech se zachytí všechny kladně nabitě anorganické formy Al, a naopak organické komplexy Al, které mají negativní náboj nebo jsou bez náboje, kolonou procházejí²³. Pro stanovení koncentrace hliníku bylo použito spektrofotometrické stanovení s pyrokatecholovou violetí PCV, které je dostatečně citlivé a umožňuje stanovovat hliník až do koncentrací 2 µg l⁻¹ (cit. 5). Ze zjištěných výsledků byla jako mez stanovitelnosti určena koncentrace 5 µg l⁻¹ hliníku. Vlastní frakcionace hliníku byla provedena za použití upravené metodiky publikované van Benschotenem a Edzwaldem²⁴.

Ve vzorcích s obsahem Al se stanovují následující frakce hliníku (viz obr. 2): **A** – celkový reaktivní Al (okyselení nefiltrovaného vzorku kyselinou dusičnou na pH 2 po dobu minimálně 60 min), **B** – celkový rozpuštěný Al (filtrace přes 0,22 µm membránový filtr Millipore, filtrát okyselen a analyzován), **C** – rozpuštěný monomerní Al (vzorek zfiltrován (Millipore 0,22 µm) a filtrát analyzován bez okyselení), **D** – rozpuštěný organický Al (vzorek zfiltrován (Millipore 0,22 µm), filtrát uveden na kolonu se silně kyselým katexem v kombinované Na⁺ a H⁺ formě (Noromit 001*7, ERSpol, ČR), zvolená rychlost průtoku vzorku kolonou – 2,7 ml min⁻¹ ml⁻¹ ionexu, eluent okyselen a analyzován), **E** – rozpuštěný organický monomerní Al (vzorek zfiltrován (Millipore 0,22 µm), filtrát uveden na kolonu se silně kyselým katexem v kombinované Na⁺ a H⁺ formě (Noromit 001*7, ERSpol, ČR), eluent analyzo-



Obr. 2. Schéma frakcionace hliníku

ván bez předcházejícího okyselení). Další frakce byly stanoveny výpočtem: **F** – suspendovaný Al (rozdíl celkového reaktivního a celkového rozpuštěného hliníku A–B), **G** – polymerní, koloidní a silně vázaný organický Al (rozdíl mezi celkovým rozpuštěným a rozpuštěným monomerním hliníkem B–C), **H** – rozpuštěný anorganický Al (rozdíl mezi celkovým rozpuštěným a organickým rozpuštěným hliníkem B–D), **I** – rozpuštěný anorganický monomerní Al (rozdíl mezi rozpuštěným monomerním a rozpuštěným organicky vázaným hliníkem C–E).

Výsledky a diskuse

Parametry kvality surové vody z nádrže Fláje jsou uvedeny v tabulce I. Z hodnot je patrné, že jde o vodu s vysokým obsahem organických látek (celková koncentrace DOC 6,68 mg l⁻¹) s dominantním zastoupením frakce VHA (humínové kyseliny), která tvoří cca 54 % z celkového obsahu organických látek. Zjištěná hodnota SUVA je 3,04 m⁻¹ mg⁻¹ l, ta indikuje převahu hydrofobních huminových látek. Koncentrace přirozeného hliníku zjištěná v surové vodě je 0,095 mg l⁻¹, dominantní formu představuje rozpuštěný organický hliník, který tvoří 57 % z celkového reaktivního hliníku.

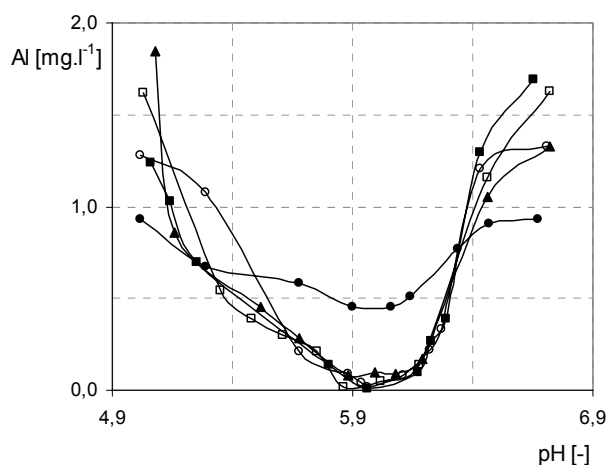
Tabulka I
Parametry surové vody (Fláje 20.9.2006)

Parametr	Jednotka	Hodnota
pH	–	6,61
KNK _{4,5}	mmol l ⁻¹	0,20
CHSK _{Mn}	mg l ⁻¹	6,05
TOC	mg l ⁻¹	6,96
DOC	mg l ⁻¹	6,68
DOC _{VHA}	mg l ⁻¹	3,61
DOC _{SHA}	mg l ⁻¹	1,28
DOC _{CHA}	mg l ⁻¹	0,06
DOC _{NEU}	mg l ⁻¹	1,73
UV ₂₅₄	–	0,20
SUVA	m ⁻¹ mg ⁻¹ l	3,04
Al	mg l ⁻¹	0,095
Al _A	mg l ⁻¹	0,100
Al _B	mg l ⁻¹	0,080
Al _C	mg l ⁻¹	0,060
Al _D	mg l ⁻¹	0,055
Al _E	mg l ⁻¹	0,045
Al _F	mg l ⁻¹	0,020
Al _G	mg l ⁻¹	0,020
Al _H	mg l ⁻¹	0,025
Al _I	mg l ⁻¹	0,015

Protože účinnost destabilizace organických látek v upravené vodě je značně závislá na hodnotě pH, součástí každé série sklenicových testů musí být současně s optimalizací dávky destabilizačního činidla (Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O) i optimalizace reakčního pH, resp. dávky alkalizačního činidla, v našem případě Ca(OH)₂.

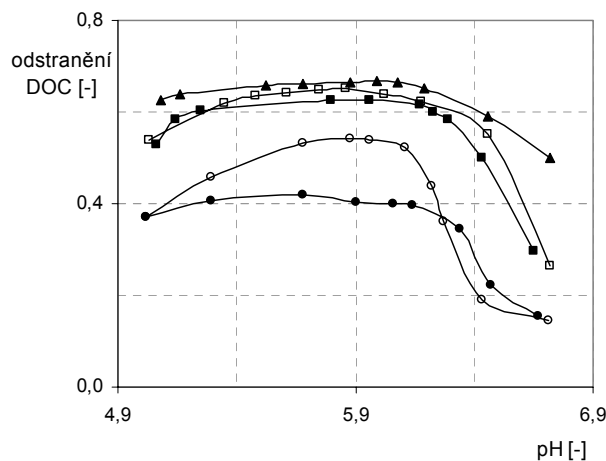
Na obr. 3 a 4 je znázorněna optimalizace pH při sklenicových testech s různými dávkami destabilizačního činidla. Účinnost procesu byla hodnocena zbytkovou koncentrací hliníku (Al) a organických látek (DOC).

Z výsledků optimalizace pH je patrné, že nejvyšších účinností úpravy vody je dosahováno v poměrně úzkém



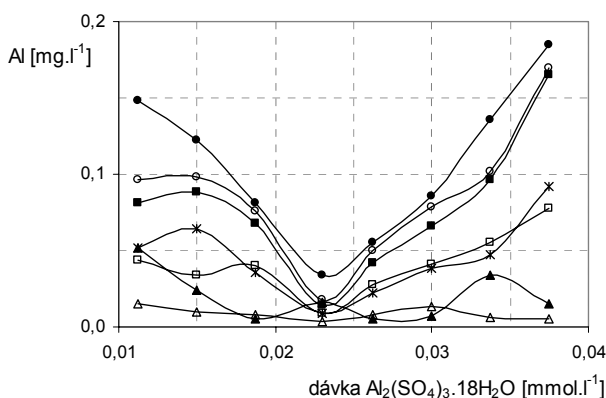
Obr. 3. Optimalizace reakčního pH a dávky síranu hlinitého podle zbytkového Al Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O [mmol l⁻¹]

—●— 0,015 —○— 0,023 —■— 0,030 —□— 0,038 —▲— 0,045

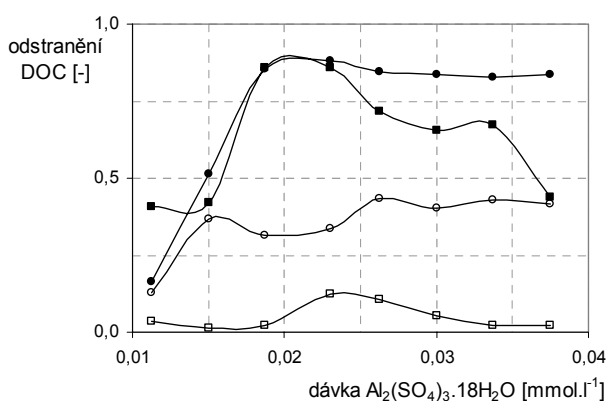


Obr. 4. Optimalizace reakčního pH a dávky síranu hlinitého podle účinnosti odstranění DOC Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O [mmol l⁻¹]

—●— 0,015 —○— 0,023 —■— 0,030 —□— 0,038 —▲— 0,045



Obr. 5. Reziduální koncentrace vybraných Al frakcí
 —●— A —○— B —■— C —□— D —▲— F —△— G —*— H



Obr. 6. Účinnost odstranění NOM frakcí
 —●— VHA —○— SHA —■— CHA —□— NEU

rozmezí hodnot pH 5,8–6,2. Zjištěný rozsah pH odpovídá optimální odstranitelnosti obou hodnocených parametrů, přičemž organické látky jsou s vysokou účinností odstraňovány i při pH pod 5,8. Jako optimální dávka byla zjištěna hodnota 0,023 mmol l⁻¹ síranu hlinitého při dávce vápna 0,062 mmol l⁻¹.

Dalším způsobem vyhodnocení sklenicových testů je zhodnocení odstranitelnosti jednotlivých frakcí NOM a Al v závislosti na měnících se dávkách destabilizačního činidla (dávky destabilizačního činidla jsou uváděny v milimolech činidla na litr upravované vody). Na obr. 5 je znázorněna účinnost odstranění frakcí NOM a na obr. 6 jsou uvedeny zbytkové koncentrace vybraných frakcí hliníku. U frakcí hliníku nelze uvést účinnosti odstranění jako u NOM, protože u některých frakcí Al (v důsledku dávkování hlinitého destabilizačního činidla) druhotně narůstají v upravené vodě jejich koncentrace. To se týká zejména rozpuštěného anorganického a suspendovaného hliníku.

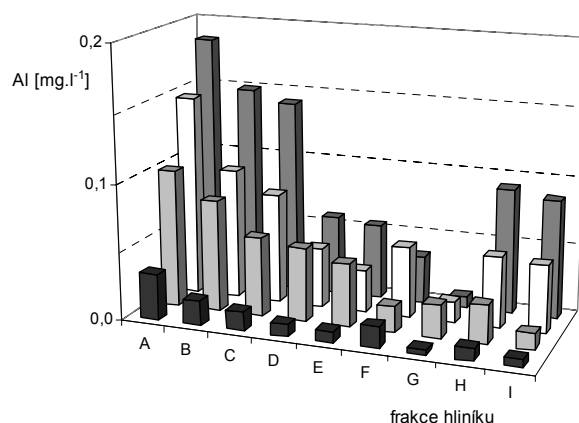
Z obr. 5 je patrné, že frakce VHA a CHA jsou při optimální dávce 0,023 mmol l⁻¹ Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O odstra-

ňovány s vysokou účinností, 88 resp. 83 %. Účinnost odstranění frakce SHA je 34 %. Naopak frakce NEU je odstraňována jen v malé míře (méně než 13 %). Zbytkové koncentrace všech frakcí hliníku je v porovnání s NOM ještě výrazněji závislá na dávce destabilizačního činidla a hodnotě reakčního pH. Při optimálně zvolené dávce 0,023 mmol l⁻¹ síranu hlinitého jsou však zbytkové koncentrace všech frakcí hliníku velmi nízké.

Obr. 7 zobrazuje zastoupení frakcí hliníku v surové vodě, po přidání optimální dávky síranu hlinitého (0,023 mmol l⁻¹), v oblasti poddávkové (tedy při dávce 0,011 mmol l⁻¹) a předávkové (0,038 mmol l⁻¹). Z výsledků je patrný značný vliv dávky destabilizačního činidla na zastoupení jednotlivých frakcí hliníku.

V oblasti optimální dávky destabilizačního činidla je koncentrace celkového zbytkového hliníku i jednotlivých frakcí hliníku velmi nízká. Mírné zvýšení je patrné pouze u koncentrace suspendovaného hliníku, které je pravděpodobně způsobeno nedostatečnou separací vytvořených agregátů. Zastoupení jednotlivých frakcí se částečně liší v závislosti na dávce destabilizačního činidla. Při poddávkování se výrazně zvyšuje koncentrace anorganického hliníku. Tato skutečnost je pravděpodobně způsobena nedostatečnou tvorbou agregátů, kdy část síranu hlinitého zůstává v neagregované formě a hliník se do upravené vody dostává v rozpuštěné anorganické formě. Při vyšší dávce destabilizačního činidla než je optimální, je většina zbytkového hliníku ve formě nehydrolyzované iontové a v menší míře pak také tvoří komplexy nehydrolyzovaného hliníku s organickými látkami. I v tomto případě výrazně narůstá koncentrace rozpuštěného anorganického hliníku¹².

Tabulka II shrnuje kvalitu upravené vody při použití optimální dávky síranu hlinitého. Porovnáním jednotlivých parametrů v tab. II s totožnými parametry v tab. I (kvalita surové vody) je zřejmé, že po úpravě se vlastnosti vody značně změnily. Velmi výrazný pokles je patrný u obsahu



Obr. 7. Srovnání zastoupení frakcí Al v surové a ve vodě upravené různými dávkami destabilizačního činidla

■ optimálně upraveno □ surová voda □ poddávkováno
 ■ předávkováno

Tabulka II

Parametry optimálně upravené vody (dávka síranu hlinitého 0,023 mmol l⁻¹)

Parametr	Jednotka	Hodnota	Parametr	Jednotka	Hodnota
pH	–	5,88	Al	mg l ⁻¹	0,030
KNK _{4,5}	mmol l ⁻¹	0,21	Al _A	mg l ⁻¹	0,035
CHSK _{Mn}	mg l ⁻¹	1,57	Al _B	mg l ⁻¹	0,020
TOC	mg l ⁻¹	3,50	Al _C	mg l ⁻¹	0,015
DOC _{celk.}	mg l ⁻¹	2,80	Al _D	mg l ⁻¹	0,010
DOC _{VHA}	mg l ⁻¹	0,43	Al _E	mg l ⁻¹	0,010
DOC _{SHA}	mg l ⁻¹	0,85	Al _F	mg l ⁻¹	0,015
DOC _{CHA}	mg l ⁻¹	0,01	Al _G	mg l ⁻¹	0,005
DOC _{NEU}	mg l ⁻¹	1,51	Al _H	mg l ⁻¹	0,010
UV ₂₅₄	–	0,05	Al _I	mg l ⁻¹	0,005
SUVA	m ⁻¹ mg ⁻¹ l	1,78			

organických látek (TOC a CHSK_{Mn}) a u koncentrace celkového hliníku.

Z výsledků frakcionace NOM je patrné, že i zastoupení jednotlivých frakcí NOM se výrazně změnilo. Ve vzorcích surové vody původně převažuje frakce VHA a nejméně je zastoupena frakce CHA. V upravené vodě pak převládá frakce NEU (tvoří cca polovinu zbytkového DOC), naopak podíl VHA frakce významně klesl. Tyto rozdíly jsou dány různou účinností odstranění jednotlivých frakcí NOM (viz obr. 5). Účinnost odstranění frakcí NOM je zpravidla nejvyšší v oblasti optimalizovaných reakčních podmínek, jen frakce SHA je lépe odstraňována v oblasti s vyšší dávkou destabilizačního činidla. Z výsledků frakcionace vyplývá, že chemickou úpravou se u daného typu surové vody nejlépe odstraňují frakce VHA a CHA, nejproblematictější z hlediska odstranění fyzikálně-chemickou úpravou se jeví frakce NEU. Tyto výsledky potvrzují teorii, že vysokomolekulární NOM jsou většinou úpravárenských procesů z vody snáze odstranitelné než nízkomolekulární²⁵ a huminové látky jsou obvykle lépe odstranitelné než nehuminové organické látky, které jsou součástí NOM²⁶. Také hodnota parametru SUVA, která v upravené vodě dosahuje hodnoty 1,78 m⁻¹ mg⁻¹ l, naznačuje, že se obsah zejména hydrofobních látek huminového typu snížil, a že v upravené vodě převažují látky hydrofilní¹⁶.

Koncentrace jednotlivých frakcí hliníku v surové a v upravené vodě jsou také odlišné. Zatímco v surové vodě je nejvíce zastoupena frakce rozpuštěného organického hliníku (odpovídá i vyšším hodnotám DOC a CHSK_{Mn} v surové vodě), v upravené vodě převažuje frakce suspendovaného hliníku (při optimálních reakčních podmínkách). Při dávkách mimo oblast optima (poddávování a předávování destabilizačního činidla) se výrazně zvyšuje poměrné zastoupení především frakce anorganického hliníku. Také koncentrace frakce suspendovaného hliníku ve srovnání se surovou vodou mírně vzrostla. Z výsledků je patrné, že při optimálních reakčních podmínkách jsou téměř

všechny frakce hliníku odstraňovány s vysokou účinností (nad 50 %), zejména frakce organického rozpuštěného hliníku se v upravené vodě nacházejí již ve velmi nízkých koncentracích, což souvisí i s vysokou účinností odstranění frakcí organických látek VHA, CHA a SHA.

Závěry

Z výsledků vyplývá, že při dodržení optimálních reakčních podmínek pro úpravu daného typu surové vody lze dosáhnout vysokých účinností separace NOM, a tím zaručit i vhodnou kvalitu pitné vody. Při optimalizaci podmínek chemické úpravy povrchových vod se zvýšeným obsahem huminových látek se jako velice výhodné ukazuje použití metody frakcionace NOM. Frakcionační technika umožňuje určit, které typy NOM se chemickou úpravou obtížně odstraňují a pro tyto látky je následně možné zvolit další způsob doúpravy, např. membránovou filtrací nebo sorpcí na aktivním uhlí³.

Z výsledků frakcionace NOM je patrné, že v surové vodě převažuje frakce VHA (huminové kyseliny), která tvoří 54 % ze všech přítomných NOM. Frakce SHA (zejména fulvokyseliny) byla zastoupena z 19 %. Podíl frakce CHA (různorodá směs látek, často proteiny nebo hydroxykyseliny) na celkovém obsahu NOM se pohybuje okolo 1 % a frakce NEU (směs látek bez náboje, často sacharidového typu) tvoří 26 % z přítomných NOM. Pro úpravu surové vody z nádrže Fláje je při odběru dne 20.9.2006 jako optimální dávka síranu hlinitého určena dávka 0,023 mmol l⁻¹ při dávkce vápna 0,062 mmol l⁻¹. Optimalizací dávek alkalizačního a destabilizačního činidla a optimalizací hodnoty reakčního pH je dosaženo téměř 60% účinnosti odstranění všech přírodních organických látek přítomných v surové vodě a rovněž účinnost odstranění celkového hliníku je vysoká (70 %). Z přítomných organických látek je s nejvyšší účinností odstraňována frakce VHA, s velkou účinností také frakce CHA

a naopak problematické je odstranění frakce NEU, která ani při optimálních reakčních podmínkách není odstraňována s příliš vysokou účinností.

Z výsledků frakcionace hliníku je patrné, že při optimálně zvolené dávce destabilizačního činidla ($0,023 \text{ mmol l}^{-1}$) je dosaženo velmi nízkých zbytkových koncentrací všech sledovaných forem hliníku. S nejvyšší účinností jsou odstraňovány rozpuštěné organické, polymerní a koloidní formy hliníku (75–85 %). V upravené vodě převažuje hliník ve formě suspendované (43 %) a významný je i podíl rozpuštěného anorganického hliníku (29 %).

Práce je řešena v rámci grantového projektu GA ČR 103/07/0295 a výzkumného záměru ÚHAV ČR AV0Z20600510.

LITERATURA

1. Leenheer J. A., Croue J. P.: *Environ. Sci. Tech.* 37, 18A (2003).
2. Pivokonský M., Klouček O., Pivokonská L.: *Water Res.* 40, 3045 (2006).
3. Krasner S. W., Amy G.: *JAWWA* 87, 93 (1995).
4. Matilainen A., Lindqvist N., Korhonen S., Tuhkanen T.: *Environ. Int.* 28, 457 (2002).
5. Nollé L. M. L. (ed.): *Handbook of Water Analysis*. 2. vyd. Taylor & Francis Group, New York, 2007.
6. Srinivasan P. T., Viraraghavan T., Subramanian K. S.: *Water SA* 25, 47 (1999).
7. Bi S., Yang X., Zhang F., Wang X., Zou G.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 370, 984 (2001).
8. Frimmel F. H.: *J. Contamin. Hydrol.* 35, 201 (1998).
9. Polasek P., Mutl S.: *Guidelines to Coagulation and Flocculation for Surface Waters*. 1. díl: Design principles for coagulation and flocculation. Marshalltown 1996.
10. Stumm W., Morgan J. J.: *Aquatic Chemistry*. 3. vyd. Wiley, New York 1996.
11. Pivokonský M.: *Kandidátská dizertační práce*. Univerzita Karlova, Praha 2002.
12. Žáček L.: *Odstraňování hliníku z huminových vod*. Práce a studie 190. Výzkumný ústav vodohospodářský T.G.M., Praha 1997.
13. Mutl S.: *Sklenicová optimalizační zkouška*. Metodická informace 17. Ministerstvo lesního a vodního hospodářství ČSR, Praha 1984.
14. Pivokonská L., Pivokonský M.: *Water Sci. Technol.-Water Supply* 6, 211 (2006).
15. Marhaba T. F., Pu Y.: *J. Hazard. Mater.* A73, 221 (2000).
16. Edzwald J. K., Tobiasson J. E.: *Water Sci. Technol.* 40, 63 (1999).
17. Chow C. W. K., Fabris R., Drikas M.: *J. Water Supply Technol. Aqua* 53, 85 (2004).
18. Thurman E. M., Malcolm R. L.: *Environ. Sci. Technol.* 15, 463 (1981).
19. Fu P. L. K., Symons J. M.: *JAWWA* 82, 70 (1990).
20. Bolto B., Dixon D., Eldridge R., King S., Linge K.: *Water Res.* 36, 5057 (2002).
21. Leenheer J. A., Wershaw R. L., Brown G. K., Reddy M. M.: *Appl. Geochem.* 18, 471 (2002).
22. Croue J. P., Violleau D., Bodaire C., Legube B.: *Water Sci. Technol.* 40, 207 (1999).
23. Clarke N., Danielsson L. G., Sparen A.: *Pure Appl. Chem.* 68, 1597 (1996).
24. Van Benschoten J. E., Edzwald J. K.: *J. AWWA* 82, 71 (1990).
25. Bennett L. E., Drikas M.: *Water Res.* 27, 1209 (1993).
26. Kim H. C., Yu M. J.: *Water Res.* 39, 4779 (2004).

H. Tomášková, L. Pivokonská, and M. Pivokonský
(*Institute of Hydrodynamics, Academy of Sciences of Czech Republic, Prague*): **Application of Fractionation of Natural Organic Materials and Aluminium in Water Treatment Optimization**

The aim of this paper is to describe the efficiency of natural organic matter (NOM) and Al in water treatment. NOM can be removed from drinking water by chemical treatment based on its destabilization and aggregation. The coagulation conditions (dose of destabilization agent and pH) were optimized to obtain the maximum NOM and Al removal. Fractionation was used to improve the characterization of NOM and Al in the treated water. The fractionation could help in understanding which of the NOM and Al fractions are difficult to remove in water treatment. The raw water was taken from a water reservoir and tested in laboratory using jar tests. The optimized doses of destabilization agents are characterized by the lowest concentration of the total reactive Al and a low concentration of dissolved organic Al. The doses influence in particular the removal of charged hydrophilic and hydrophobic acid fractions. The efficiency of removal of neutral hydrophilic fraction was very low (13 %).

STANOVENÍ TĚKAVÝCH LÁTEK V TRAVNÍCH A KUKUŘIČNÝCH SILÁŽÍCH MIKROEXTRAKCÍ NA PEVNÉ FÁZI A PLYNOVOU CHROMATOGRAPHIÍ S HMOTNOSTNĚ-SPEKTROMETRICKOU DETEKČÍ

ŠTĚPÁNKA CHMELOVÁ^a, JAN TRÍSKA^b,
KAMILA RŮŽIČKOVÁ^b a PAVEL
KALAC^c

^a Katedra biologie, Pedagogická fakulta, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Jeronýmova 10, 371 15 České Budějovice, ^b Ústav systémové biologie a ekologie Akademie věd ČR, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice, ^c Katedra aplikované chemie a učitelství chemie, Zemědělská fakulta, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice
chmel@pf.jcu.cz, triska@usbe.cas.cz,
ruzickova@usbe.cas.cz, kalac@zf.jcu.cz

Došlo 30.4.07, přepracováno 11.2.08, přijato 31.3.08.

Klíčová slova: těkavé látky; travní siláže; kukuřičné siláže; SPME head-space, GC-MS

Úvod

Siláže jsou vedle čerstvé píce a sena široce používanými krmivými pro přežvýkavce ve všech vyspělých zemích. Silážování představuje velmi složitý biologický a mikrobiální proces, při kterém jsou za anaerobních podmínek činností bakterií mléčného kvašení přeměňovány rostlinné cukry na konzervující kyseliny mléčnou a octovou a na oxid uhličitý, a to za současného poklesu pH konzervované hmoty.

Jakost siláží se stanovuje kvalitativními ukazateli¹, zejména hodnotou pH, titrační kyselostí vodného výluhu (KVV), obsahem amoniaku a obsahem kyselin vznikajících kvasnými procesy – mléčné, octové, propionové a nežádoucí kyseliny máselné.

V silážích jsou přítomny četné těkavé látky, které vytvářejí typickou vůni kvalitních siláží a také ovlivňují chuť, a tím do určité míry i příjem siláží zvířaty. Některé z nich mohou přecházet do mléka (příp. masa) a ovlivnit tak výslednou kvalitu živočišných produktů²⁻⁴. Jde hlavně o nižší alkoholy, těkavé mastné kyseliny a jejich estery, aldehydy, ketony, terpeny a fenolické látky. Část těchto látek může přecházet do siláže přímo z výchozí píce, některé však mohou vznikat až při fermentačním procesu, příp. během dlouhodobého skladování siláže.

Stefanon a Procida³ identifikovali ve vzorcích siláží

a následně sýrů připravených z mléka dojníc krměných těmito silážemi 62 těkavých látek (z toho 12 aldehydů a ketonů, 16 alkoholů, 17 esterů, 2 uhlovodíky a 4 sirmé sloučeniny). Zjistili, že vliv složení těkavých látek v krmivech na zastoupení těkavých látek v sýrech je menší než vliv mikrobiálních a chemických přeměn během procesu zrání sýrů.

Technikou analýzy látek v prostorách nad siláží v uzavřené vialce (tzv. dynamické headspace) a GC-MS analýzy bylo identifikováno 41 těkavých sloučenin, které přešly do mléka ze tří druhů ověřovaných krmiv: lučního sena, sena kombinovaného s kukuřičnou siláží a sena s kukuřičnou a travní siláží².

Stanovení těkavých látek v silážích není v literatuře příliš popisováno. Ojedinelé práce byly publikovány v 80. letech v Japonsku. Travní siláž byla destilována s vodní parou, destilát byl extrahován diethyletherem a extrakt byl analyzován metodou GC-MS. V silážích převládaly 2-fenylethan-1-ol, 4-ethyl-2-methoxyfenol a 4-ethylfenol (cit.⁵). Jiní autoři⁶ extrahovali těkavé látky ze siláží kapalinou, směsí pentanu a diethyletheru (1:1). Extrakt zkoncentrovali na Vigreuxově destilační koloně, přitom se však zřejmě ztratily těkavé látky, protože jako dominantní látku zjistili kyselinu máselnou. Stejný postup extrakce byl použit u kukuřičné siláže, kde převládajícími látkami byly kyseliny octová, máselná a 3-methylbutanová. Z ostatních látek byly nalezeny různé C₅ alkoholy, dále (Z)-hex-3-en-1-ol a 2-fenylethan-1-ol.

Cílem naší práce bylo stanovit dominantní těkavé látky v travní a kukuřičné siláží metodami mikroextrakce na pevné fázi (SPME) a plynové chromatografie s hmotnostně-spektrometrickou detekcí (GC-MS) a dále zjistit, jak se mění jejich složení vlivem použití inokulantů (očkovacích či startérových látek) různých mléčných bakterií při silážování píce.

Materiál a metody

Použitá přístroje a chemikálie

Pro stanovení těkavých látek metodou SPME bylo použito poly(dimethylsiloxan)ové vlákno (PDMS) s tloušťkou vrstvy 100 μm s navázanou stacionární fází na základě polydimethylsiloxanu (Sigma-Aldrich, ČR). K analýzám byl použit plynový chromatograf Finnigan GCQ v kombinaci s hmotnostním detektorem typu iontové pasti. Byla použita kapilární kolona Zebron ZB 5 (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm). Použité standardy (4-ethylfenol, 2-methoxy-4-vinylfenol, α-pinén, β-humulén a α-cyklo-citral) byly zakoupeny u firmy Sigma-Aldrich, ČR.

Příprava siláží v laboratorním měřítku a stanovení jejich jakosti

V průběhu roku 2005 byly založeny čtyři modelové laboratorní pokusy přípravy siláží (dvě travní siláže a dvě

Tabulka I

Charakteristika píce použité pro laboratorní přípravu siláží

Číslo pokusu	Datum	Botanické složení, odrůda	Pořadí seče	Zralost	Sušina [g kg ⁻¹]
Tráva I	7.6.05	66 % trávy (psárka luční, kostřava červená, lípnice luční, psineček tenký) ostatní byliny 34 % (svízel bílý, mochna pětilístek, rozrazil rezekvítek)	druhá, nehnojený porost	metání	302
Tráva II	7.6.05	67 % trávy (ovsík vyvýšený, psárka luční, kostřava červená) 33 % ostatní byliny (svízel bílý, rozrazil rezekvítek, řebříček obecný, svízel přítula)	druhá, stejný porost hnojený N, P a K	metání	330
Kukuřice I	26.9.05	Markíza (FAO 280)	-	mléčně-vosková	313
Kukuřice II (jiný porost)	14.10.05	Markíza (FAO 280)	-	mléčná zralost	354

siláže kukuřičné). Travní porosty byly silážovány bez zavádění, jedna z variant byla připravena z píce zavdlé na obsah sušiny přibližně 400 g kg⁻¹. Trávy byly sklizeny po delším suchém období a některé složky porostu již dřevnatěly. Píce rozřezaná na délku 6–8 cm byla udusána do konzervárenských sklenic objemu 720 cm³ s hustotou 450 g dm⁻³ u trav a 520 g dm⁻³ u kukuřice. Sklenice byly uzavřeny víčky Omnia. Tato modelová sila umožňuje unik plynů vznikajících během kvasného procesu. Poté vzniká podtlak, který umožní hermetické uzavření a vytvoření nezbytných anerobních podmínek. Sklenice byly uloženy ve tmě při teplotě 20–21 °C po dobu 120 dnů. Metodika této části práce je podrobně popsána v předchozích publikacích^{7,8}.

Charakteristiku výchozí píce uvádí tabulka I.

Pro modelové pokusy silážování byly použity následující varianty (každá varianta po čtyřech sklenicích, celkem 16 pokusných sil pro jeden pokus):

- pro travní siláže: a) kontrolní (bez přidavku aditiva či konzervantu, tzv. negativní kontrola), b) s mravenčí kyselinou (0,3 hm.%), c) s přidavkem homofermentativní mléčné bakterie *Lactobacillus plantarum*, d) zavdlá píce;
- pro kukuřičné siláže: a) kontrolní (bez přidavku aditiva či konzervantu), b) se směsným preparátem mléčných bakterií Microsil, c) s přidavkem heterofermentativní mléčné bakterie *Lactobacillus buchneri* a d) s inokulantem *L. plantarum*.

Dávky všech mléčných bakterií byly 1·10⁵ jednotek tvořících kolonie (KTJ) na gram píce. Použité inokulanty poskytl firma Medipharm CZ, Hustopeče u Brna.

Stanovení běžných kvalitativních ukazatelů provedla akreditovaná laboratoř Agrola Jindřichův Hradec podle jednotných pracovních postupů ÚKZÚZ Brno¹. Vzorek byl odebrán z každého pokusného sila (sklenice). Průměrné zjištěné hodnoty jsou uvedeny v tabulkách II a III.

Zkoncentrování těkavých látek metodou SPME

Po otevření byl ze střední části každé sklenice odebrán vzorek siláže o hmotnosti 2 g do vialky o objemu 7 ml. Vialka byla naplněna do dvou třetin objemu silážní hmotou a ihned uzavřena víčkem. Pro zkoncentrování těkavých látek v silážích metodou SPME headspace bylo použito PDMS vlákno s držákem pro ruční vzorkování. Doba sorpce činila 20 min při teplotě 22 °C. Po této době byly těkavé látky desorbóvány v nástřikovém bloku plynového chromatografu při teplotě 250 °C. Vlákno bylo každý den před použitím zahříváno hodinu při teplotě 250 °C. Stejným způsobem byly v den zahajování modelových laboratorních pokusů zkoncentrovány i těkavé látky z výchozí píce.

GC-MS analýzy

Počáteční teplota kolony 60 °C, dále teplotní program 15 °C/min. do konečné teploty 275 °C (na této teplotě prodleva 15,25 min), teplota nástřiku 250 °C, nosný plyn helium, lineární rychlost 35 cm s⁻¹. Teplota iontového zdroje 200 °C, teplota spojovací trubice mezi termostatem a iontovým zdrojem 275 °C, skenování molekulových hmotností v rozsahu 50–600 Da.

Identifikace těkavých látek

Identifikace těkavých látek v silážích probíhala srovnáním hmotnostních spekter zjištěných látek se spektry knihovny spekter Xcalibur NIST 98/EPA/NIH. Pro účely naší studie byly uvažovány pouze látky vykazující vysokou pravděpodobnost shody spekter. Vybrané těkavé látky pak byly stanoveny srovnáním s vnějšími standardy – 4-ethylfenolem a 2-methoxy-4-vinylfenolem, α -pinenem, β -humulenem a α -cyklocitralem. Relativní směrodatná odchylka pro stanovení 4-ethylfenolu byla 12,1 %

a 2-methoxy-4-vinylfenolu 13,4 %. Terpeny α -pinen, β -humulen a α -cyklocitral byly sice dokázány srovnáním s vnějším standardem, ale jejich obsah nebyl stanoven.

Výsledky a diskuse

V tabulkách II a III jsou uvedeny běžné kvalitativní údaje připravených a analyzovaných siláží. Všechny hodnoty byly vyrovnané a odpovídají parametrům siláží dobré jakosti. Pouze u obou travních siláží ze zavadlé píce (varianty d) byly vyšší hodnoty titrační kyselosti vodného výluhu.

Popsaným postupem bylo nalezeno celkem 21 těkavých látek. Byly to převážně estery nižších mastných kyselin, terpenové a fenolické látky. Bohatší spektrum látek bylo nalezeno v travních silážích. To lze přičítat druhové rozmanitosti travních porostů, ze kterých byla

siláž připravena. Přehled nalezených látek v obou typech siláží je uveden v tabulkách IV a V.

Metodou SPME s použitím PDMS vlákna byly nalezeny některé estery těkavých mastných kyselin a nižších alkoholů (tabulky IV, V). Těkavé mastné kyseliny a alkoholy vznikají v silážích během fermentačních pochodů.

Byla nalezena řada látek terpenové povahy. Terpeny jsou významné vonné látky, v rostlinách poměrně hojné. Dá se proto předpokládat, že do siláží je vnášejí již silážovaná píce. Epi-bicyklohexylidien je odvozen od monocyklického seskviterpenu seskvifelandrenu. Další nalezenou látkou této skupiny byl α -cyklocitral, odvozený od citralu. Citral je nenasycený terpenový aldehyd vznikající oxidací geraniolu. Citral je vonnou složkou mnoha směsných silic. Výskyt α -cyklocitralu v silážích byl ověřen srovnáním s vnějším standardem a potvrzen pouze u kukuřičných siláží. U travních siláží nebyla nalezena shoda spekter. Seskviterpen kadina-3,9-dien byl nalezen metodou

Tabulka II

Parametry ukazující kvalitu travních siláží. Hodnoty jsou průměrem stanovení ze čtyř pokusných sil

Parametr	Pokus I varianty				Pokus II varianty			
	a	b	c	d	a	b	c	d
pH	4,05	4,00	3,90	4,68	4,05	3,95	3,80	4,35
KVV, mg KOH/100 g	535	672	962	1023	860	698	946	1023
NH ₃ , %	0,03	0,02	0,02	0,03	0,04	0,03	0,03	0,07
Mléčná kyselina, %	1,45	0,77	1,35	1,28	1,30	0,95	1,48	1,49
Octová kyselina, %	0,35	0,23	0,30	0,42	0,20	0,22	0,28	0,45
Propionová kyselina, %	0,01	0,10	0,01	0,35	0,01	0,13	0,01	0,01
Máselná kyselina, %	0,17	0,07	0,05	0,05	0,01	0,20	0,01	0,10

Pozn.: KVV – kyselost vodného výluhu, varianty: a) kontrolní siláž, b) kyselina mravenčí, c) *L. plantarum*, d) siláž ze zavadlé píce

Tabulka III

Parametry ukazující kvalitu kukuřičných siláží. Hodnoty jsou průměrem stanovení ze čtyř pokusných sil

Parametr	Pokus I varianty				Pokus II varianty			
	a	b	c	d	a	b	c	d
pH	3,85	3,90	3,99	3,93	3,92	3,88	3,90	3,90
KVV, mg KOH/100 g	1485	1555	1558	1485	1127	1269	1225	1196
NH ₃ , %	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02
Mléčná kyselina, %	1,90	1,93	1,64	1,69	1,30	1,44	1,42	1,39
Octová kyselina, %	0,58	0,63	0,79	0,68	0,45	0,53	0,56	0,53
Propionová kyselina, %	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Máselná kyselina, %	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02

Pozn.: varianty: a) kontrolní siláž, b) Microsil, c) *L. buchneri*, d) *L. plantarum*

Tabulka IV
 Těkavé látky v travních silážích

Sloučenina	Výchozí píce		Pokus I				Pokus II			
	I	II	a	b	c	d	a	b	c	d
<i>Estery</i>										
Pentyl-isobutyryát	–	–	+	–	–	–	+	–	–	+
Propyl-kapronát	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–
Butyl-kapronát	–	–	+	–	–	–	+	–	+	–
<i>Fenoly</i>										
4-Ethylfenol*	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–
2-Methoxy-4-vinylfenol*	+	+	–	+	–	–	+	–	+	+
<i>Terpeny</i>										
α -Cyklocitral	–	–	–	+	+	–	–	+	–	–
Epi-bicyklohexylfelandren	+	–	+	+	+	+	–	–	–	+
β -Humulen*	+	–	–	–	+	+	–	–	–	–
β -Neokloven	–	–	+	+	–	–	–	–	–	–
γ -Muurolen	–	–	–	+	+	+	–	+	–	–
Kadina-3,9-dien	–	+	+	+	+	+	–	+	+	–
α -Pinen*	–	–	–	–	–	+	–	–	–	+
3-Thujen	+	–	–	–	+	+	–	–	–	–
Cyklosativen	–	–	–	–	–	+	–	+	–	–
Isoleden	–	–	–	+	–	+	–	–	–	–

Pozn.: – nedetegovatelné; + nalezené a identifikované srovnáním s knihovnou spekter; * látky identifikované s použitím standardu

SPME jako vonná látka u květů petúnií⁹. α -Pinen patří i mezi složky vůně mléka² a sýrů³. α -Pinen byl identifikován italskými autory² ve vzorcích mléka při krmení skotu lučním senem, kukuřičnou a travní siláží. 3-Thujen (spolu s α -pinenem, β -seskvifelandrenem, α -humulenem a dalšími terpeny) byl nalezen v přirozených travních porostech ve Francii¹⁰. Velmi zajímavý je výskyt safranalu u vzorků kukuřičných siláží. Safranal zde může vznikat z pikrokrocinu jako produktu rozkladu karotenoidu zeaxanthinu, který se vyskytuje v zrnech kukuřice. Silážní hmota v našich pokusech obsahovala rozdrčená zrna kukuřice.

Variety u travních siláží se liší převážně v zastoupení terpenových látek.

V travní siláži z pokusu I je u všech tří variant, jejichž cílem bylo zlepšit průběh konzervačního procesu, zaznamenán větší výskyt terpenových látek než u varianty kontrolní. Bohatá na terpenové látky byla zejména siláž připravená ze zavádě píce. Lze předpokládat, že tyto látky vznikají, resp. se uvolňují, již během zavádění trav (vůně sena při sušení). U varianty kontrolní se v obou pokusech vyskytují estery, v dalších variantách pokusu I však estery nebyly zjištěny. Tady musíme zůstat na úrovni hypotéz. Je

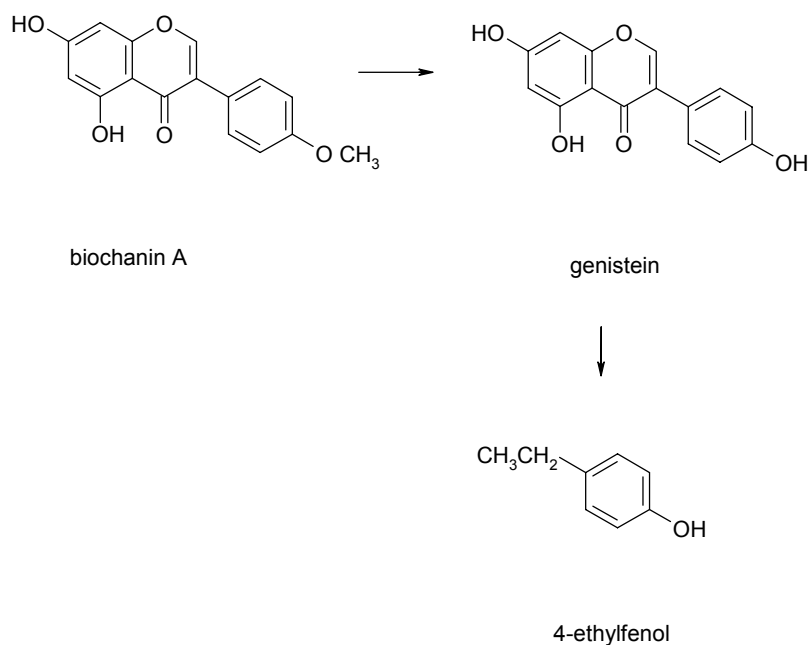
známo, že větší množství nižších alkoholů se vytváří v silážích s horším výsledkem konzervačního procesu¹⁶, což bývají siláže bez přídavku látek potlačujících nežádoucí skupiny bakterií – v těchto pokusech kontrolní varianta. Zajímavý je rovněž čtenější výskyt těkavých sloučenin u siláží připravených z nehnojeného travního porostu. Hnojením se zvyšuje obsah bílkovin i dalších dusíkatých látek na úkor obsahu sacharidů. Nabízí se otázka, zda také neklesá zastoupení těkavých látek, resp. jejich prekurzorů. Literární údaje o této problematice však zatím chybějí.

Z dalších nalezených látek byly ověřeny s použitím standardů 4-ethylfenol a 2-methoxy-4-vinylfenol. Kami a spol.¹¹ identifikovali 4-ethylfenol v kukuřičných silážích v množství 0,22 mg kg⁻¹. V travní siláži našli 4-ethylfenol Kibe aj.⁵ a v siláži kukuřičné Kami aj.¹². K analýzám však použili destilát s vodní parou, k detekci rovněž kombinaci GC-MS. Obě tyto látky pocházejí z píce, ovlivňují převážně vůni siláží. Červenému vínu dávají ethylfenoly a vinylfenoly kouřovou a kořeněnou vůni¹³, silážím pravděpodobně štiplavě květinové až nasládlé aroma. V našich travních silážích byl stanoven 4-ethylfenol v rozmezí 23–33 mg kg⁻¹, s průměrem 30 mg kg⁻¹. V silážích kukuřičných byl zjištěn v rozmezí

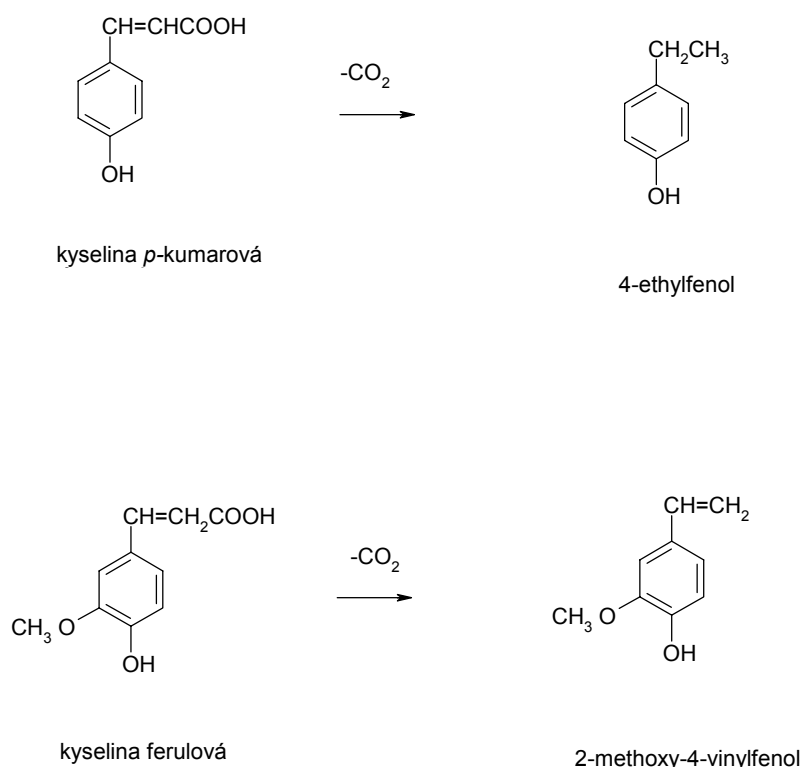
Tabulka V
Těkavé látky v kukuřičných silážích

Sloučenina	Výchozí píce		Pokus I				Pokus II			
	I	II	a	b	c	d	a	b	c	d
<i>Estery</i>										
Propyl-butyrát	–	–	–	–	–	–	+	–	+	+
Propyl-kapronát	–	–	+	–	+	–	–	–	+	+
Butyl-kapronát	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+
Methyl-salicylát	–	–	–	+	+	+	–	–	–	–
<i>Kyseliny</i>										
Skořicová kyselina	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–
<i>Fenoly</i>										
4-Ethylfenol*	–	–	+	+	+	+	+	+	–	–
2-Methoxy-4-vinylfenol*	+	–	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Terpeny</i>										
α -Cyklocitral*	–	–	–	–	–	–	–	+	+	+
Longifolen	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–
β -Humulen*	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–
Safranal	–	–	–	–	–	+	–	–	–	+

Pozn.: – nedetegovatelné; + nalezené a identifikované srovnáním s knihovnou spekter; * látky identifikované s použitím standardu



Obr. 1. Schéma vzniku 4-ethylfenolu z fytoestrogenů



Obr. 2. Schéma vzniku 4-ethylfenolu a 2-methoxy-4-vinylfenolu v silážích mikrobiální dekarboxylací p-kumarové kyseliny a ferulové kyseliny

33–60 mg kg⁻¹, průměrný obsah činil 50 mg kg⁻¹.

2-Methoxy-4-vinylfenol byl nalezen v kukuřičných silážích v rozmezí 25–168 mg kg⁻¹, průměr činil 85 mg kg⁻¹, zatímco u travních siláží byl jeho průměr vyšší, a to 110 mg kg⁻¹ s rozmezím 95–158 mg kg⁻¹. Obsahy těchto dvou látek byly zjištěny srovnáním s vnějším standardem a vypočítány z osmi vzorků siláží kukuřičných a pěti vzorků siláží travních. Mez detekce pro tyto dvě látky byla 0,1 mg kg⁻¹ a mez stanovitelnosti byla 1 mg kg⁻¹ rovněž pro obě stanovené látky. Koncentrace námi stanovených látek se nachází vysoko nad mezí detekce a mezí stanovitelnosti.

Fenoly vznikající činností mikroorganismů jako sekundární vonné látky při degradaci fenolických kyselin nebo ligninu se vyskytují jako vedlejší produkty probíhajícího mléčného a alkoholového kvašení. Jsou nositeli především netypických chuťových vlastností. 4-Ethylfenol může vznikat v silážích rozkladem isoflavonoidních fytoestrogenů. Schéma tohoto rozkladu je uvedeno na obr. 1. Biochanin A (5,7-dihydroxy-4'-methoxyisoflavon) se rozkládá na genistein, ten dále na dihydroxygenistein, z něhož vzniká 4-ethylfenol a další jednoduché produkty¹⁴.

Isoflavonoidní fytoestrogeny se vyskytují jako přirozené složky v řadě rostlin, které jsou součástí travních porostů. Silážováním se estrogení aktivita zvyšuje o desítky až stovky procent. Silně omezený přístup vzduchu zabraňuje odbourávání existujících estrogenů, navíc další

enzymové reakce anaerobních mikroorganismů způsobují, že tyto estrogény se přeměňují na aktivnější formy nebo se dokonce syntetizují nové. Jako důsledek kvasných procesů probíhají v siláži podobné pochody jako v bacheru přežvýkavců: především vzniká genistein z biochaninu A (cit.¹⁵).

V kukuřičných silážích byl obsah 4-ethylfenolu vyšší než v silážích travních, což je v souladu se staršími japonskými výsledky^{6,11}. Silážní kukuřice se vyznačuje značným obsahem zkvasitelných sacharidů, takže mléčné kvašení probíhá intenzivně. Proto je možné předpokládat, že oba zjištěné fenoly by mohly vznikat ve značné míře činností mléčných bakterií¹⁷, a to dekarboxylací fenolických kyselin ferulové, p-kumarové i dalších, odvozených od kyseliny *trans*-skořicové. Tímto způsobem by mohl vznikat i 2-methoxy-4-vinylfenol (obr. 2).

V kukuřičných silážích se v obou pokusech při přidavku heterofermentativní mléčné bakterie *L. buchneri* vyskytoval monoterpenový aldehyd safranal. Kyselina skořicová byla zjištěna pouze jednou. Tato kyselina se přirozeně vyskytuje v rostlinách.

Závěr

Tato práce představuje jeden z prvních kroků pro identifikaci těkavých látek v tak významných krmivech, jaký-

mi jsou siláže. Dá se předpokládat, že těchto látek jsou minimálně desítky a řada z nich nepochybně ovlivňuje chuťnost pro zvířata a podílí se tak na příjmu siláží. Některé z nich přecházejí do mléka a následně i mléčných výrobků, jejichž sensorické vlastnosti mohou zlepšit či zhoršit. Před zemědělským a potravinářským výzkumem leží prostor, jehož poznání je v samých začátcích.

Práce byla umožněna za podpory grantu GA ČR č. 525/05/P544 a výzkumného záměru ÚSBE AV ČR, v.v.i. č. AV0Z60870520.

LITERATURA

- Věstník IV/1.díl. ÚKZÚZ Brno (leden 2005).
- Toso B., Procida G., Stefanon, B.: *J. Dairy Res.* 69, 569 (2002).
- Stefanon B., Procida, G.: *J. Dairy Res.* 71, 58 (2004).
- Vasta V., Priolo, A.: *Meat Sci.* 73, 218 (2006).
- Kibe K., Kasuya, T.: *J. Jpn. Grassl. Sci.* 25, 251 (1979).
- Kami T., Yoshida S., Ohsaki, K.: *Jpn. J. Zootech. Sci.* 60, 596 (1988).
- Steidlová Š., Kalač P.: *Arch. Anim. Nutr.* 57, 359 (2003).
- Steidlová Š., Kalač P.: *Arch. Anim. Nutr.* 58, 245 (2004).
- Verdonk J. C., Vos R., Verhoeven H. A., Haring M. A., Tunen A. T., Schuurink R.: *Phytochemistry* 62, 997 (2003).
- Cornu A., Carnat A. P., Martin B., Coulon J. B., Lamaison J. L., Berdagué J. L.: *J. Agric. Food Chem.* 49, 203 (2001).
- Kami T., Shiga K., Ohsaki K.: *Jpn. J. Zootech. Sci.* 58, 859 (1987).
- Kami T., Yoshida S., Nishium T., Nakasugi T.: *Jpn. J. Zootech. Sci.* 61, 1017 (1990).
- Martorell N., Martí M. P., Mestres M., Busto O., Guasch J.: *J. Chromatogr., A* 975, 349 (2002).
- Velíšek J.: *Chemie potravin.* 2. díl. Osis, Tábor 1999.
- Kalač P., Míka V.: *Přírozené škodlivé látky v rostlinných krmivech.* ÚZPI, Praha 1997.
- Kalač P., Pivničková L.: *Živoč. Výr.* 32, 641 (1987).
- Couto J. A., Campos F. M., Figueiredo A. R., Hogg T. A.: *Am. J. Enol. Vitic.* 57, 166 (2006).

Š. Chmelová^a, J. Tříška^b, K. Růžičková^b, and P. Kalač^c (^aDepartment of Biology, Pedagogical Faculty, University of South Bohemia, České Budějovice, ^bInstitute of Systemic Biology and Ecology, Academy of Sciences of the Czech Republic, České Budějovice, ^cDepartment of Applied Chemistry, Faculty of Agriculture, University of South Bohemia, České Budějovice): **Determination of Volatile Compounds in Grass and Maize Silages using SPME and GC-MS**

Volatile compounds from grass and maize silages were detected using solid-phase microextraction (SPME), headspace SPME, and GC-MS. Two grass silages were tested untreated, preserved with formic acid and inoculated with *Lactobacillus plantarum*, or with wilted grass up to 400 g kg⁻¹. Two maize silages were tested untreated, inoculated with *L. plantarum* or *L. buchneri* or with a mixture of lactic acid bacteria Microsil. The silages were fermented and stored for 4 months. Volatiles were isolated by headspace SPME. Using this method, 21 volatile compounds, fatty acid esters, terpenes and phenolics were detected. The contents of 4-ethylphenol and 2-methoxy-4-vinylphenol were determined.

VÝVOJ METODY IZOLACE KAROTENOIDNÍCH BARVIV Z KVASINEK RODU *Rhodotorula*

TEREZA KRULIKOVSKÁ, PETRA PATÁKOVÁ
a MIROSLAV LUKČO

Ústav kvasné chemie a bioinženýrství, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice
Tereza.Krulikovska@vscht.cz

Došlo 21.1.08, přepracováno 3.3.08, přijato 28.4.08.

Klíčová slova: *Rhodotorula*, karotenoidy, narušení buněk, extrakce

Úvod

Karotenoidy představují skupinu strukturně odlišných přírodních barviv, majících celou řadu rozličných vlastností (specifické zbarvení, antioxidační vlastnosti, prekurzory mnoha hormonů, interakce s volnými radikály). Díky těmto vlastnostem našly uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích (potravinářství, zemědělství, kosmetický a farmaceutický průmysl). Průmyslově je v současné době vy-

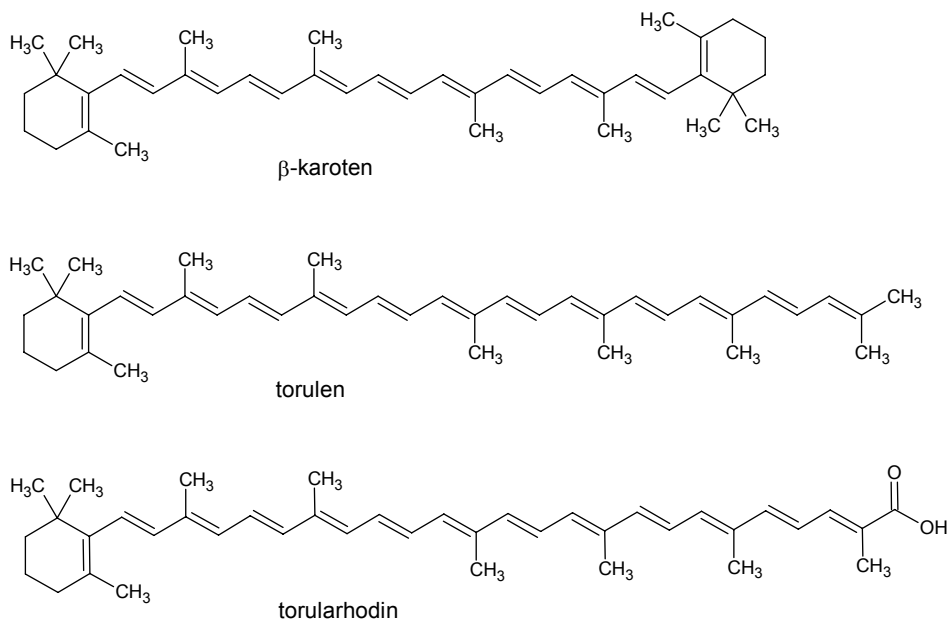
ráběno pouze několik karotenoidů, upřednostňována je jejich mikrobiální produkce oproti syntetickým výrobám či izolaci z rostlinného materiálu. Mezi významné mikrobiální producenty těchto látek řadíme řasy, kvasinky, plísňe i bakterie¹⁻⁴.

Karotenoidní barviva se u mikrobiálních buněk nalézají v intracelulárním prostoru, jsou rozpustné v tucích, a tudíž nikdy nedifundují do živného prostředí. Pro jejich úspěšnou izolaci je nezbytná dezintegrace buněčných stěn a jejich následná extrakce do organického rozpouštědla³.

Tato práce je zaměřena na porovnání metod izolace karotenoidních barviv z buněk kvasinek *Rhodotorula glutinis* a *Rhodotorula mucilaginosa*. Tyto kvasinky patří mezi významné producenty torulenu, torularhodinu a β -karotenu. Strukturní vzorce těchto karotenoidů jsou uvedeny na obr. 1 (cit.⁵).

Ačkoliv byla publikována řada metod pro rozrušení buněčných obalů a izolaci karotenoidních barviv, jen několik z nich bylo možno aplikovat na kvasinky *Rhodotorula glutinis* a *Rhodotorula mucilaginosa*. Jakákoli manipulace se vzorky byla navíc komplikována faktem, že karotenoidy jsou vysoce foto- a termolabilní a rozkládají se působením vzdušného kyslíku. V tab. I je uveden stručný přehled metod využívaných k narušení buněk a jejich aplikace, uváděné v literatuře.

V této práci byly použity pouze techniky využívající k rozrušení kvasinkových buněk organických rozpouštědel či nízkých teplot.



Obr. 1. Strukturní vzorce karotenoidních barviv produkovaných kvasinkami *Rhodotorula glutinis* a *Rhodotorula mucilaginosa*

Tabulka I
Přehled metod rozrušení buněk a jejich aplikace uváděné v literatuře

Zásah narušující integritu buněk	Aplikace	Lit.
<i>Organická rozpouštědla</i>		
Aceton	<i>Gordonia jacobacea</i>	6
Methanol	<i>Brevibacterium licens</i>	7
DMSO	<i>Rhodotorula glutinis</i>	1
Kombinace DMSO, aceton, petrolether ⁸	<i>Rhodotorula glutinis</i>	8
<i>Sušení při 50 °C</i>		
Sušení při 50 °C a extrakce do DMSO ⁹	<i>Phaffia rhodozyma</i>	9
<i>Vortex</i>		
Vortex a skleněné kuličky ^{10,11}	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> , <i>Schizosaccharomyce pombe</i>	10, 11
<i>Desintegrátory</i>		
Desintegrátor se skleněnými kuličkami ⁹	<i>Candida bondinii</i>	9
Ultrazvukový dezintegrátor ¹²	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	12
Dezintegrace ultrazvukem s chlazením v ledu ¹³	<i>Clostridium</i> , <i>Acetobacterium</i> , <i>Desulfotomaculum</i> , <i>Thermohydrogenium</i> , <i>Methanobacterium</i> , <i>Methanobrevibacter</i> , <i>Methanococcus</i> , <i>Methanosarcina</i> , <i>Sacharomyces cerevisiae</i>	13
<i>Další metody</i>		
Bioneb	<i>Rhodococcus erythropolis</i> , <i>Candida</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	14, 15
<i>Enzymy</i>		
Enzymy	<i>Micrococcus luteus</i> , <i>Rhodotorula glutinis</i>	16

Experimentální část

Kvasinka *Rhodotorula mucilaginosa* (DBM 19) byla získána ze sbírky Ústavu biochemie a mikrobiologie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, kvasinka *Rhodotorula glutinis* (CCY 20-2-26) pochází ze sbírky mikroorganismů Slovenské akademie věd.

Pro vlastní kultivaci bylo použito médium s následujícím složením: glukosa 25 g l⁻¹, kvasničný extrakt 10 g l⁻¹, K₂HPO₄ 2 g l⁻¹, KH₂PO₄ 2 g l⁻¹, MgSO₄ · 7 H₂O 0,1 g l⁻¹; pH 6.

Kvasinky byly kultivovány v třepaných baňkách při teplotě 28 °C po dobu minimálně dvou dnů. Buněčná suspenze (10 ml u metod 1–5, 100 ml u metod 6 a 7) byla odstředěna (11 000 g) a dvakrát promyta destilovanou vodou. Takto získaná buněčná suspenze byla dále zpracována podle použité izolační metody:

Metoda 1. Aceton^{6,8}

- přidáno 5 ml acetonu,
- mícháno na vortexu 30 s,

- následně 15 s zchlazení v ledu,
- mícháno na vortexu a následné zchlazení v ledu opakováno 10×,
- odstředění (11 000 g, 5 °C),
- analýza organické fáze.

Metoda 2. Aceton se zmrazením a rozmrazením¹³

- přidáno 5 ml acetonu,
- zmraženo při teplotě –80 °C,
- po zmrznutí rozmraženo ponořením do teplé vody,
- mícháno na vortexu 30 s,
- následně 15 s zchlazení v ledu,
- mícháno na vortexu a následné zchlazení v ledu opakováno 10×,
- odstředění (11 000 g, 5 °C),
- analýza organické fáze.

Metoda 3. Aceton, mícháno na vortexu dezintegračními kuličkami¹⁷

- přidáno: 5 ml acetonu, dezintegrační kuličky,

- mícháno na vortexu 30 s,
- následně 15 s zchlazení v ledu,
- míchání na vortexu a následné zchlazení v ledu opakováno 10×,
- odstředění (11 000 g, 5 °C),
- analýza organické fáze.

Metoda 4. Aceton, míchání na vortexu se skleněnými kuličkami^{10,11}

- přidáno: 5 ml acetonu, 5 ks skleněných kuliček (průměr 3 mm),
- mícháno na vortexu 30 s,
- následně 15 s zchlazení v ledu,
- míchání na vortexu a následné zchlazení v ledu opakováno 10×,
- odstředění (11 000 g, 5 °C),
- analýza organické fáze.

Metoda 5. Sušení při teplotě 50 °C a následná extrakce do DMSO⁹

- převedeno do alobalového nebo porcelánového kelímku,
- sušení do konstantní hmotnosti při 50 °C,
- 1 g sušiny použit pro extrakci DMSO,
- analýza organické fáze.

Metoda 6. DMSO¹

- přidáno 3 ml DMSO a 5 ks skleněných kuliček (průměr 3 mm),
- kultivace na třepače: 49 °C, 160 rpm, 1 h,
- odstředění (11 000 g, 5 °C),
- postup s DMSO ještě 2× zopakován,
- k odstředěné buněčné suspenzi přidáno 3 ml acetonu,
- míchání na vortexu 2 min,
- odstředění (11 000 g, 5 °C),
- postup s acetonem opakován do úplného odbarvení buněk,
- spojení DMSO a acetonových frakcí v děličce,
- promytí 13 ml H₂O,
- extrakce barviv do petroletheru (vždy 5 ml, opakováno do odbarvení),
- spojené frakce petroletheru odpařeny na vakuové odparce,
- rozpuštění v 3 ml petroletheru,
- analýza organické fáze.

Metoda 7. Dezintegrace kapalným dusíkem a následná extrakce do acetonu^{14,18}

- pomocí destilované vody převedeno do třecí misky s tloučkem,
- zalití tekutým dusíkem a rozetření suspenze tloučkem (5×),

- pomocí 2 ml acetonu převedeno do kyvety,
- míchání na vortexu 2 min,
- odstředění (11 000 g, 5 °C),
- postup s acetonem ještě 2x zopakován,
- analýza organické fáze.

Mírou účinnosti dané metody byla zvolena koncentrace karotenoidních barviv stanovená spektrofotometricky při vlnové délce 455 nm (Spektrofotometer SPEKOL 1300, Analytik JENA AG, Německo). Koncentrace karotenoidů byla stanovena minimálně v pěti paralelách.

Kvantitativní analýza barviv byla provedena metodou HPLC: HPST Agilent 1100, kolona: reversní C-18 (WATREX 250 × 4 mm Nucleosil120 5-C18) UV/Vis detektor, autosampler, mobilní fáze methanol pro HPLC, průtok 1 ml min⁻¹, na koloně byla udržována konstantní teplota 25 °C. Standard: β-karoten (Sigma Aldrich). Identifikace torulenu a torularhodinu byla provedena pomocí HPLC-MS za stejných podmínek.

Výsledky a diskuse

Celkem bylo porovnáváno sedm metod (viz Experimentální část), z toho tři metody se ukázaly jako nevhodné už v průběhu izolace barviv, a proto koncentrace karotenoidů nebyla u těchto metod ani zjišťována. Jednalo se o metody dezintegrace působením acetonu spolu s dezintegračními kuličkami (metoda 3), o metodu založenou na sušení buněčné suspenze při 50 °C s následnou extrakcí do DMSO (metoda 5) a o dezintegraci kapalným dusíkem (metoda 7). U první zmíněné metody (metoda 3) úlomky buněk, které se nepodařilo oddělit od organické fáze, rušily spektrofotometrické stanovení. U druhé metody (metoda 5) byl problém s odebráním usušené biomasy, protože se biomasa vždy připekla ke stěnám sušícího kelímku. U třetí metody (metoda 7) docházelo k velkým ztrátám způsobeným zachycením karotenoidů na tloučku a přeléváním vzorku, proto se od jejího dalšího používání upustilo.

Porovnání vybraných úspěšných metod dezintegrace buněk je uvedeno v tabulce II. Mírou účinnosti metody byla zvolena koncentrace karotenoidních barviv stanovená spektrofotometricky při 455 nm. Výhodou této metody oproti např. HPLC stanovení je, že výsledky jsou k dispozici okamžitě.

Ačkoli by se mohlo předpokládat, že metody využívající pro rozrušení buněk působení acetonu (metoda 1), kombinující účinek acetonu s působením teploty (metoda 2), nebo s desintegračními (metoda 3) či skleněnými kuličkami (metoda 4) poskytnou stejné výsledky, nebylo tomu tak. Nejvyšší koncentrace karotenoidů byla zjištěna u vzorků, kde pro rozrušení buněk bylo použito pouze acetonu. Tyto výsledky byly ovšem stanoveny s velmi malou opakovatelností, která byla pravděpodobně způsobena tím, že vzorky nebyly v průběhu stanovení homogenní. Prudké zmrazování a rozmrazování buněčné suspenze v prostředí acetonu (metoda 2) rozrušení buněk nepomohlo

Tabulka II
Spektrofotometrické stanovení karotenoidních barviv po izolaci pomocí vybraných metod

Metoda	Aceton	Aceton, zmrazení a rozmrazení	Aceton, skleněné kuličky	DMSO
Číslo metody	1	2	4	6
Koncentrace karotenoidních barviv, mg l ⁻¹	0,271±0,165	0,058±0,021	0,096±0,018	6,749±0,264
Variační koeficient, %	61,0	37,3	18,4	3,9

Pozn.: Stanovení byla prováděna nejméně v pěti paralelách

Tabulka III
Korelační koeficienty mezi metodou spektrofotometrickou a HPLC-UV/VIS u kvasinek *Rhodotorula glutinis* a *Rhodotorula mucilaginosa*

Kvasinky	Korelační koeficient	P
<i>R. glutinis</i>	0,922	0,00896
<i>R. mucilaginosa</i>	0,896	0,0156

a koncentrace barviv byla nižší než v předešlém případě. Hodnota variačního koeficientu byla sice mnohem nižší než u metody s acetonem (metoda 1), ale přesto stále ještě dosti vysoká. Tato hodnota variačního koeficientu (tabulka II) dokazuje, že podmínky, za kterých docházelo k rozrušení buněk, nebyly stejné pro všechna paralelní stanovení. Dokonce při použití této metody pro rozrušení buněk byla stanovena nejnižší koncentrace karotenoidů. Skleněné kuličky (metoda 4) měly o něco lepší účinek na rozrušení buněk, výsledky byly stanoveny také s větší opakovatelností, ale přesto byla koncentrace barviv ve vzorku velmi nízká a neodpovídala koncentracím uváděným v literatuře.

Nejvyšší koncentrace karotenoidních barviv byla stanovena u vzorku po dezintegraci DMSO (metoda 6), sou-

Tabulka IV
Porovnání výsledků s údaji v literatuře

Kvasinky	Koncentrace β-karotenu stanovená HPLC		
	[mg l ⁻¹]	[μg g ⁻¹]	Lit.
<i>R. glutinis</i>	5,72	51	tato práce
	6,71	66	
<i>R. glutinis</i>		70	Perrier a spol. ²⁰ (1995)
<i>R. glutinis</i>	7,4		Bhosale a Gadre ¹⁹ (2001)
	7,5		
	8,1		
	6,7		
	10,0		
	8,5		
	1,5		
	9,2		
	14,0		
	22,0		
<i>R. glutinis</i>	39,0		Bhosale a Gadre ²¹ (2001)
	44,0		
<i>R. glutinis</i>		113	Davoli a spol. ²² (2004)
<i>R. mucilaginosa</i>	5,82	56	tato práce
	7,74	71	
<i>R. mucilaginosa</i>		100	Perrier a spol. ²⁰ (1995)

časně byla tato koncentrace naměřena s nejmenším rozptylem dat pro paralelní stanovení. Tato koncentrace karotenu také odpovídá hodnotám uváděným v literatuře¹⁹.

Na základě těchto výsledků a jejich konfrontace s literárními údaji bylo rozhodnuto, že nejvhodnější metodou pro dezintegrace buněk kvasinky *Rhodotorula* je metoda s DMSO s následnou extrakcí karotenoidních barviv do acetonu (metoda 6).

V průběhu dalších experimentů byla vybraná metoda použita k dezintegraci buněčné suspenze kvasinek *Rhodotorula* a izolaci karotenoidních barviv, jejichž koncentrace byla stanovena metodou HPLC. Určením korelačních koeficientů mezi metodou spektrofotometrickou a HPLC (tab. III) bylo zjištěno, že spektrofotometrická metoda poskytuje výsledky srovnatelné s metodou HPLC.

Výsledky stanovení β -karotenu metodou HPLC a jejich porovnání s publikovanými daty jsou uvedeny v tabulce IV. Z tabulky je patrné, že námi zjištěné koncentrace odpovídají výsledkům jiných autorů.

Závěr

Závěrem lze shrnout, že nejvhodnější metodou pro rozrušení buněk kvasinky *Rhodotorula* je metoda s DMSO s následnou extrakcí barviv do acetonu (metoda 6). Spektrofotometrická metoda poskytuje srovnatelné výsledky s metodou HPLC, přesto ji doporučujeme pouze pro stanovení hrubého obsahu karotenoidních barviv. Pro kvantifikaci obsahu jednotlivých karotenoidů je nutno použít metodu HPLC, námi vybrané podmínky stanovení poskytují výsledky srovnatelné s publikovanými daty.

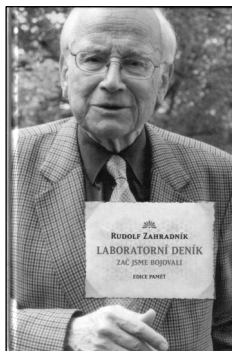
LITERATURA

- Buzzini P., Martini A., Gaetani M., Turchetti B., Pagnoni U. M., Dávili P.: *Enzyme. Microb. Technol.* 36, 687 (2005).
- Breierová E., Márová I., Čertík M.: *Chem. Listy* 99, 109 (2005)
- Drábková M., Kočí R., Kubešová J., Passoth V., Márová I.: *Chem. Listy* 99, 278 (2005).
- Márová I., Hrdličková J., Kočí R., Drábková M., Kubešová J., Vidláková T., Babák L.: *Chem. Listy* 99, 322 (2005).
- Bhosale P., Gadre R. V.: *Bioresour. Technol.* 76, 153 (2001a).
- de Miguel T., Siero C., Villa T. G.: *J. Agric. Chem.* 49, 1200 (2001).
- Guyomarch F., Binet A., Dufosse L.: *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 24, 64 (2000).
- Park P. K., Kim E. Y., Chu K. H.: *Sep. Purif. Technol.* 53, 148 (2007).
- Calo P., Velazquez J. B., Siero C., Blanco P., Longo E., Villa T.: *J. Agric. Chem.* 43, 1396 (1995).
- Lee J. H., Choi I. Y., Kil I. S., Kim S. Y., Yang E. S., Park J.-W.: *Biochim. Biophys. Acta* 1526, 191 (2001).
- Izava S., Inoue Y., Kimura A.: *FEBS Lett.* 368, 73 (1995).
- Davydova M. N., Sabirova R. Z.: *Biochemistry (Moscow)* 67, 822 (2002).
- Brioukhanov A. L., Thauer R. K., Netrusov A. I.: *Microbiology* 71, 281 (2002).
- Fuchsová J.: *Diplomová práce*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005.
- Fialová A.: *Diplomová práce*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2000.
- Kaiser P., Surmann P., Valentin G., Fuhrmann H.: *J. Microbiol. Methods* 70, 142 (2007).
- Michailova L., Hristozova T., Roshkova Z., Dmitrev V., Radoevska S., Kujumdzieva A.: *World J. Microbiol. Biotechnol.* 14, 191 (1998).
- <http://www1.qiagen.com/literature/brochures/Category.aspx?ID=4406>, staženo 20.9.2007.
- Bhosale P., Gadre R. V.: *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 26, 327 (2001).
- Perrier V., Dubreucq E., Galzy P.: *Arch. Microbiol.* 164, 173 (1995).
- Bhosale P., Gadre R. V.: *Lett. Appl. Microbiol.* 33, 12 (2001).
- Davoli P., Mierau V., Weber R. W. S.: *Appl. Biochem. Microbiol.* 40, 392 (2004).

T. Kruliková, P. Patáková, and M. Lukčo
(*Department of Fermentation Chemistry and Bioengineering, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Method of Isolation of Carotenoid Dyes from *Rhodotorula* Yeasts**

The work was aimed at finding an appropriate method of isolation of carotenoid dyes from *Rhodotorula glutinis* and *Rhodotorula mucilaginosa* yeasts. Seven isolation methods involving only chemical cell disruption were examined. The methods were evaluated spectrophotometrically (at 455 nm). The best method utilizes DMSO for cell disruption followed by organic solvent extraction. This method gives results comparable with those found in literature.

RECENZE



Rudolf Zahradník
**Laboratorní deník:
 zač jsme bojovali**

Vydavatelství Academia, Praha
 2008, 1. vydání, stran 459
 ISBN: 978-80-200-1632-4

Před několika lety jsem potkal na Václavském náměstí kamaráda z dětství, profesí historika, a jak jsem se po chvíli dozvěděl i čerstvé-

ho stipendistu Hlávkovy nadace. Povídali jsme o všem možném, když tu náhle přerušil větu uprostřed, otevřel aktovku a vytáhl svazek působící na první pohled dojmem jakéhosi sborníku. Klasický „paperback“ neboli brožovaný výtisk, v jednoduché grafické úpravě, opatřený hlavičkou Nadání Josefa, Marie a Zdeňky Hlávkových. „Tohle tě bude jako chemika zajímat“ rozzářil se, a tak jsem získal Laboratorní deník pana profesora Rudolfa Zahradníka, předchůdce knihy, která nyní vyšla v řádné podobě a v příkladné péči nakladatelství Academia. „Svůj paperback“ jsem začal číst ještě v metru, abych ho neodložil po příští tři dny, než jsem se dostal na poslední stranu. Knižku jsem od té doby půjčil k přečtení mnoha svým kolegům, přátelům i studentům. Dnes je to na ní vidět, má zohýbané rohy, a její celkový zubožený stav vůbec svědčí o tom, že byla čtena, ne jenom přijata ze slušnosti a zběžně prolistována. Jedním z prvních těchto čtenářů byl i pan profesor Bohumil Kratochvíl, šéfredaktor Chemických Listů. Tak se stalo, že když nyní vyšel Laboratorní deník ve skutečné knižní podobě, ač generačně o mnoho mladší a neznalý osobně autora, byl jsem požádán o recenzi. Ke knížce jsem získal záhy osobní, řekl bych důvěrný vztah a to ze dvou důvodů. Prvním je historika o nehodě hochy Rudolfa, když tažen na kolečkových bruslích holičským učedníkem jedoucím na kole, upadl, a nedopadl dobře. Stalo se mi něco podobného, jenom to nebylo na bruslích, ale koloběžce, a netáhl mě holičův učedník, ale kluk ze sousedství, ovšem dopadlo to stejně špatně. Druhým důvodem, již miněným vážně a bez nadsázky, bylo to, že mi kniha pana profesora Zahradníka v hlavních a stěžejních pasážích připomínala stylem a především duchem brilantní dílo Jacoba Bronnowského Vzestup člověka (The Ascent of Man). Jsem si jist, že Zahradník a Bronowski jsou lidé podobného ražení. Čtete jejich myšlenky, názory, zážitky, mám na mysli vědecké i osobní, a těšíte se vnitřně ze skutečnosti, že vás osud zavedl do tak báječného světa, jakým je věda a poznávání vůbec.

Protože se jedná o recenzi, slušelo by se naznačit, o čem kniha pojednává. Stručná anotace, která Laboratorní deník doprovází na stránkách nakladatelství Academia, a kterou využívají knihkupecké domy, říká: „Životopisné

vzpomínky Rudolfa Zahradníka, známého fyzikálního chemika a později předsedy Československé a České akademie věd, zahrnují více než dvě třetiny 20. století a samý počátek století jednadvacátého. Jde o období členěné podle stěžejních historických událostí, mající tři roviny vyprávění: obecné klima období, osobní historiky a události a zpráva o badatelství vlastním a badatelství osob blízkých a kolegů, jejichž dílo vyžaduje pozornost. Kniha zachycuje půlstoletí klíčových událostí zrodu a vývoje české vědy a výzkumu, které se odehrávaly v dobách svízelných a politicky neblahých, a které by neměly být zapomenuty“. Ano, toto v knize čtenář skutečně nalezne. Autorem líčené období mládí, počátků vědecké kariéry, rozvoje odborných zájmů, sledování nových směrů fyzikální chemie, vědeckých i osobních setkání, životních a vědeckých nadějí, skepsí, vše je velmi autentické, prostoupené silou ducha, morální důvěryhodností a vědeckou erudicí. Podle mého soudu je však kniha především osobní zprávou o dobrodružství poznávání. O poznávání, které umožňuje kromě obyčejného lidského údivu vytvářet a udržovat takzvané trvalé hodnoty. Mezi ty patří v obecném slova smyslu úcta a ohleduplnost k lidem a přírodě, tolerance, porozumění, soucit. Jedinými prostředky k dosažení těchto trvalých hodnot jsou pak samotné cesty za poznáním – ty, které jsme si zvykli označovat běžnými termíny: vzdělání, věda a umění. Pan profesor Rudolf Zahradník se k těmto kategoriím směle hlásí na každé stránce Laboratorního deníku svého života.

Petr Klusoň

Rudolf Zahradník
Laboratorní deník: zač jsme bojovali

Autorom tejto 460-stranovej mimoriadne pôsobivej monografie, s podnadpisom „Zač jsme bojovali“, je významný český medzinárodne akceptovaný vedecký pracovník profesor fyzikálnej chémie, zameraný na kvantovú chémiu, pričom k spracovaniu rukopisu prispeli tri dámy: B. Šléglová, R. Žohová a autorova manželka Milena.

Reálne a s citom pre demokraciu je prezentované ťažké obdobie od začiatku II. svetovej vojny nadväzujúc na časy protektorátu a ďalších 42 rokov po „úpornom víťazstve“ totality.

Dominuje vývoj a postavení českej vedy a zrodenej inštitúcií popri vysokých školách a v Akadémii vied ČSAV (po rozdelení republiky AV ČR) a profesor Zahradník sa stáva jej predsedom.

Tento historický dokument je písaný pozoruhodným štýlom, vysokou kultúrou prejavu a miestami mimoriadne vtípne, ale i nekompromisne kriticky. Kniha sa dá otvoriť na ktorejkoľvek strane, so záujmom začnete čítať a už tak ľahko ju z ruky nepustíte. Viaceré časti diela sú venované náročným vedeckým problémom praktickej a teoretickej

chémie včítane kvantovej. Najmä záverečná časť od r. 2000 do r. 2008 je zameraná aj na najnáročnejšie teoretické problémy molekulovej štruktúry a chemickým väzbám.

Denník končí rokom 2008, ktorý je dôležitý aj pre samotného autora dožívajúceho sa 20. októbra významného jubilea 80 rokov.

Je treba vysloviť aj poďakovanie spoluautorkám, ktoré pomohli zrealizovať toto tak významné dielo.

Alexander Tkáč

Anita Kildebaek Nielsen a Soňa Štrbáňová (ed.)
**Počátky chemických spoločností v Európe v knihe
 Creating Networks in Chemistry (The Founding and
 Early History of Chemical Societies in Europe)**

RSC Publishing, Cambridge 2008. Stran 404, tabulek 48, obrázků 35.
 ISBN 978-0-85404-279-1.

Myšlienka vydat knihu o histórii chemických spoločností v Európe kľúčila od r. 2004, kedy na konferencii Science in Europe – Europe in Science usporiadané v Maastrichtu referovali editorky recenzované knihy o evropských chemických spoločnostiach a následne diskutovaly o nevyriešených problémoch tejto tematiky. O rok později na satelitním workshopu European Chemical Societies – comparative analyses of demarcation konaném v rámci 5. mezinárodnej konferencie o histórii chémie v portugalském Estorile padlo v podstate rozhodnutie sestaviť knihu z príspevků napsaných k danej tematice na slovo vzatými odborníkmi – a tak sa skutocne stalo. Výsledkom je pojednávaná kniha. Potencionálni autoři príspevků obdrželi pokyny, co by jejich príspevky měly obsahovat: podmienky k ustaveniu chemických spoločností, členství ve spoločnostiach, běžné činnosti, mezinárodná spolupráce, publikační aktivity a demarkace. Rok 1914 byl zvolen jako konec počátků chemických spoločností, v některých prípadech byl však prekročen. Editorkám se podařilo získat príspevky o 14 evropských chemických spoločnostiach, ktoré napsali jednak „domáci“ autoři a autorky o svých zemích, jednak „cizí“ autoři, kteří ovšem jsou skutocnými odborníkmi na země, o nichž piší, takže si v kvalite zpracování tematiky nezadajú s autory domácimi.

Podle roku vzniku je nejstarší evropskou chemickou spoločnosť britská založená r. 1841. O ní napsal do knihy príspevek profesor nottinghamské univerzity Robin Mackie. Druhou nejstarší je Pařížská chemická spoločnosť s rokom založeni 1857, jejíž histórii popsala německo-americká dvojice Ulrika Fellová a Alan Rocke. O chemických spoločnostiach v českých zemích pojednala Soňa Štrbáňová z AV ČR. Rok po první české spoločnosti se konstituovala r. 1867 Německá chemická spoločnosť, o níž referoval Američan J.A. Johnson. O rok později pak Ruská chemická spoločnosť, o které je v knize stat' mezinárodná trojice složené z Američana Nathana M. Brookse, Japonce Masanori Kaji a Rusky Jeleny Zajcevové. R. 1869 je rok

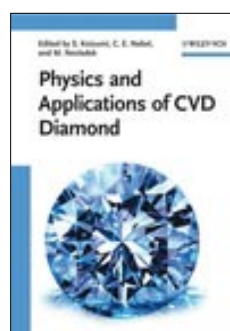
zrodu rakouské Chemicko-fyzikální spoločnosti, kterou popsal Rakušan W. Gerhard Pohl z Lince. Po ní následovala Dánská chemická spoločnosť (1879) pojednaná Anitou Kildebaek Nielsenovou, Švédská chemická spoločnosť (1883), o jejíž histórii napsal príspevek Anders Lundgren, Belgická chemická spoločnosť (1887) popsaná belgickou dvojici Brigitte van Tiggelenová a Hendrik Deelstra a Norská chemická spoločnosť (1897), o níž poměrně krátce napsal príspevek Bjorn Pedersen. Počátkem 20. století pak vznikly Nizozemská (1903) pojednaná Ernestem Homburgem, Maďarská (1907) zpracovaná Evou Katalin Vámosovou a Portugalská (1911) chemická spoločnosť popsaná trojici historiček vědy Vendou Leitaó, Anou Carneiro a Anou Simoes, jako poslední vznikla v mírně prekročném období Polská chemická spoločnosť (1919), o níž napsala stat' Halina Lichocká. V některých zemích kromě jmenovaných spoločností byly založeny i jiné, v Anglii např. Chemický ústav (1877) a Společnost chemického průmyslu (1887), v Německu Německá spoločnosť pro použitou chemii a Spolek německých chemiků (1887) a další spoločnosti a v Rakousku Spolek rakouských chemiků (1897). Podobná byla situace i v českých zemích. Všechny chemické organizace měly své předchůdce, o kterých je v knize poměrně hodně informací. Až na jednu výjimku všechny pojednané spoločnosti vydávaly své časopisy, jejichž názvy a rok založeni jsou v knize uvedeny. Mnohé z nich vycházejí dosud.

Je třeba uvést, že jedním ze sponzorů recenzované knihy byla i Česká chemická spoločnosť.

Recenzovaná kniha je cenná z hlediska priority a obsahu, vždyť přináší informace o téměř všech evropských spoločnostiach existujících do r. 1914, chybí pouze stati o španělských, italských a švýcarských chemických spoločnostiach.

Myslím, že knihovny chemických institucí by měly knihu *Creating Network in Chemistry* určitě koupit. Čtenáři ji jistě shledají jako zajímavé a poučné čtivo. Knihu doporučuji.

Jiří Jindra



Koizumi S., Nebel C. E.,
 and Nesladek M. (ed.):
**Physics and Applications
 of CVD Diamond**

Vydal Wiley-VCH, 2008, stran 362.
 ISBN: 978-3-527-29972-0

Diamantové filmy připravené chemickou depozicí par (CVD) patří k mimořádně zajímavým materiálům ať již v oblasti elektrochémie, přípravy biosenzorů, mikroelektroniky atp. Názorným dokladem této skutečnosti je recenzovaná monografie, která podrobně popisuje jejich přípravu i vlastnosti. Po úvodní kapitole věnované obecným perspektivám CVD diamantu v různých oblas-

tech chemie i fyziky následují kapitoly věnované přípravě a vlastnostem nanokrystalických diamantových filmů, elektrochemickým vlastnostem nedopovaného diamantu, biosenzorům a akustickým zařízením na bázi CVD diamantu, teoretickým modelům dopování diamantu, dopovanému diamantu typu n, defektům ve struktuře diamantu, diamantovým detektorům částic a supravodivému diamantu. Přestože jsou různé kapitoly psány různými autory, podařilo se udržet poměrně konzistentní rámec této monografie. Z elektrochemického hlediska jsou patrně nejzajímavější partie věnované borem dopovanému diamantu,

elektrochemickým vlastnostem nedopovaného diamantu, který může být rovněž užitečným elektrochemickým materiálem, a využití různých forem diamantu pro přípravu biosenzorů, které jsou neobyčejně cenným zdrojem informací z těchto oblastí. Závěrem lze konstatovat, že recenzovaná monografie představuje skutečně aktuální přehled situace v oblasti vývoje a výzkumu diamantových materiálů ve fyzice a chemii a jako taková by rozhodně neměla chybět v knihovně žádného pracovníka, který podlehl kouzlu diamantu a jeho aplikací v přírodních vědách.

Jiří Barek

POLYSACHARIDY 2008 – DODATKY

Shrnutí mezinárodní konference Polysacharidy IV./Polysaccharides IV. 2008

Mezinárodní konference Polysacharidy IV. se uskutečnila ve dnech 13.–14.11.2008 v Praze na Novotného lávce 5. Jejími organizátory byla Česká společnost chemická a Ústav chemie a technologie sacharidů VŠCHT Praha. Konference byla zaměřena na výskyt, vlastnosti a strukturu biologicky aktivních polysacharidů a jejich průmyslové využití. Odborný program zahrnoval 18 přednášek a bylo vystaveno 31 posterů. Abstrakta byla publikována v 9. čísle Chemických listů (102, s.837–858) a plné texty byly uveřejněny na CD romu (ISBN : 978-80-86238-57-9). O vysokém zájmu svědčí počet 75 účastníků; autoři



příspěvků pocházeli z České republiky, Francie, Itálie, Koreje, Polska, Slovenska, Tchaj-wanu a Turecka. Odborný program byl vhodně doplněn setkáním při sklence kvalitního moravského vína.

Jana Čopíková

REINVESTIGATION OF AN ARABINOGALACTAN ISOLATED FROM PURE *Coffea arabica* FREEZE DRIED COFFEE

P. CAPEK^a, M. MATULOVÁ^a,
L. NAVARINI^b, and F. SUGGI-LIVERANI^b

^a Institute of Chemistry, Center for Glycomics, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia, ^b ILLYCAFFE' S.P.A., Trieste, Italy

Coffee is one of the most consumed beverages in the world due to its wonderful aroma and stimulative effects on organism. It is prepared from roasted seeds of the coffee plants of *Rubiaceae* family. The most commonly grown species – *Coffea arabica* represents about 75 % of the world's coffee trade. *C. arabica* is an evergreen shrub or small tree, its fruit berry is green when immature, but ripens to yellow and becoming black on drying. Berries ripen in seven to nine months. Annually is produced about 6–7 million tons of coffee¹. Coffee fruits are source of caffeine (0.8–2.5 %) and many other natural compounds. Coffee beverages contains considerable amount of polysaccharides, mainly galactomannans and type II arabinogalactans^{2,3}. Non digestible, they make a part of dietary fibres positively related to several physiological and metabolic effects as are lowering blood cholesterol, moderation of blood glucose and insulin response. However, they play also an important role in the formation and retention of flavor compounds and aroma during roasting, they contribute to organoleptic properties of the coffee brew such a viscosity, mouth-feel and foam stability in espresso coffee as well.

Arabinogalactans from roasted coffee as well as from green coffee beans and instant coffee have been investigated, albeit not extensively, however the polymer primary structure has not yet been fully elucidated^{4,5}. The present work reports on the isolation and structure characterization of a carbohydrate part of an arabinogalactan-protein from freeze dried coffee powder from dark roasted *Coffea arabica*. The polymer was composed of Gal (85 %), Ara (8.2 %), Man (2.7 %), Glc (2.4 %), Hep (2.7 %) and traces of Xyl residues. The preliminary results of chemolytic and spectroscopic investigation revealed a 3-linked β -galactosyl backbone branched at C-6 by side oligomeric chains, structure of which is not confirmed yet.

This project has been supported by the Illy Caffè grant, the VEGA agency, grant No. 2/0155/08 and the APVV agency, grant No. 0030-08.

REFERENCES

- Hobhouse H.: *Seeds of Wealth: Five Plants That Made Men Rich*. p. 294. Shoemaker & Hoard, 2005.
- Wolfrom M. L., Anderson L. E.: *J. Agr. Food Chem.* **15**, 685 (1967).
- Navarini L., Gilli R., Gombac V., Abatangelo A., Bosco M., Toffanin R.: *Carbohydr. Polym.* **40**, 71 (1999).
- Nunes F. M., Coimbra M. A.: *J. Agric Food Chem.* **50**, 1429 (2002).
- Redgwell R. J., Curti D., Fischer M., Nicolas P., Fay L. B.: *Carbohydr. Res.* **337**, 239 (2002).

AMYLOGRAPH CHARACTERISTICS OF FORTIFICATED WHEAT FLOUR**M. HRUŠKOVÁ, I. ŠVEC, and M KUBALOVÁ***VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6*

Starch quality of wheat fine flour belong to important technological characteristics at the breadmaking processes and depends on many external and internal conditions. Amylograph viscosity is the resistance of a flour/water suspension heated in the Brabender Amylograph /ICC 126/1/ at a constant rate of temperature increase and the rotating bowl. Influence of different nontraditional cereals as spelta, *Triticum dicoccum*, tritordeum and barley on changes of the wheat flour gelatinization behaviour was evaluated.

ANALYSIS OF MIXED-LINKED (1→3),(1→4)- β -D-GLUCANS IN EUROPEAN AND AMERICAN WHEAT CULTIVARS (*Triticum aestivum* L.)**ZUZANA ŠRAMKOVÁ^a, MICHAELA HAVRLENTOVÁ^b, EDITA GREGOVÁ^b, ERNEST ŠTURDÍK^{a,c}, and PAVOL HAUPTVOGEL^b**

^a Department of Nutrition and Food Assessment, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ^b Slovak Agricultural Research Centre- Research Institute of Plant Production, Bratislavská 122, 921 68 Piešťany, ^c Departure of Biotechnology, Faculty of Natural Sciences, University of Ss. Cyril and Methodius, J. Herdu 2, 917 01 Trnava, Slovak Republic

In the present study, we evaluated the β -glucan content of 72 wheat cultivars (*Triticum aestivum* L.) originated in the USA, Slovak Republic, France, Italy, Great Britain and eastern Europe (Russia and Ukraine). High β -glucan concentrations were found in American cultivars (0,77–1,68 %). On the other hand, Italian wheat cultivars were poor in β -glucans (0,19–0,79 %), showing low level of variability. The β -glucan content of Slovak registered cultivars (0,52–1,35 %) was comparable with the French ones (0,51–1,37 %).



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.

OBSAH		CONTENTS	
ÚVODNÍK	1088	EDITORIAL	1088
ZAHRADA		GARDEN	
Rozenova reakce. Mechanismus oxidace organických molekul kyselinou fluornou M. Srnec, M. Ončák a R. Zahradník	1089	Rozen Reaction. Mechanism of the Oxidation of Organic Molecules with Hypofluorous Acid M. Srnec, M. Ončák, and R. Zahradník	1089
REFERÁTY		REVIEW ARTICLES	
Chemisorpce oxidu uhelnatého na povrchu palladia I. Dudková a B. Dvořák	1092	Carbon Monoxide Chemisorption on Palladium Surface I. Dudková and B. Dvořák	1092
Aplikácia nukleárnej magnetickej rezonancie pri štúdiu pôdnej organickej hmoty G. Barančíková	1100	Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Studies of Organic Matter in Soil G. Barančíková	1100
CHEMICKÝ PRŮMYSL		CHEMICAL INDUSTRY	
Dicyklopentadien a chemické produkty na jeho bázi J. Krupka, K. Štěpánek a T. Herink	1107	Dicyclopentadiene and Its Derivatives in Chemical Industry J. Krupka, K. Štěpánek, and T. Herink	1107
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY		LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Dekontaminace podzemní vody obsahující <i>tert</i> -butyl methyl ether a aromatické uhlovodíky fotolýzou peroxidu vodíku S. Šabata, R. Lehnert, J. Karban, J. Hetflejš a G. Kuncová	1115	Decontamination of Groundwaters Containin <i>tert</i> -Butyl Methyl Ether and Aromatic Hydrocarbons (BTEX) by Photolysis of H ₂ O ₂ S. Šabata, R. Lehnert, J. Karban, J. Hetflejš, and G. Kuncová	1115
Analýza mikroorganismů metodou kapilární elektroforézy O. Ryparová, J. Petr, M. Kowalska, J. Znaleziona, R. Knob, V. Maier, I. Frébort a J. Ševčík	1121	Analysis of Microorganisms by Capillary Electrophoresis O. Ryparová, J. Petr, M. Kowalska, J. Znaleziona, R. Knob, V. Maier, I. Frébort, and J. Ševčík	1121
Strukturální chemie borových klastrů v Řeži u Prahy. Dokončený příběh jedné reakce D. Hnyk a J. Holub	1127	Structural Chemistry of Boron Clusters at Řež near Prague. The Finalized Story of a Reaction D. Hnyk and J. Holub	1127
Frakcionace přírodních organických látek a hliníku při optimalizaci úpravy vody destabilizací a agregací nečistot H. Tomášková, L. Pivokonská a M. Pivokonský	1131	Application of Fractionation of Natural Organic Materials and Aluminium in Water Treatment Optimization H. Tomášková, L. Pivokonská, and M. Pivokonský	1131
Stanovení těkavých látek v travních a kukuřičných silážích mikroextrakcí na pevné fázi a plynovou chromatografií s hmotnostně-spektrometrickou detekcí Š. Chmelová, J. Tříška, K. Růžičková a P. Kalač	1138	Determination of Volatile Compounds in Grass and Maize Silages using SPME and GC-MS Š. Chmelová, J. Tříška, K. Růžičková, and P. Kalač	1138
Vývoj metody izolace karotenoidních barviv z kvasinek rodu <i>Rhodotorula</i> T. Krulikovská, P. Patáková a M. Lukčo	1145	Method of Isolation of Carotenoid Dyes from <i>Rhodotorula</i> Yeasts T. Krulikovská, P. Patáková, and M. Lukčo	1145
RECENZE	1150	BOOK REVIEWS	1150
POLYSACHARIDY 2008 - DODATKY	1153	POLYSACCHARIDES 2008 - SUPPLEMENT	1153

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 102 (2008), čís./no. 12 • 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. Zámotný • 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. Míšek, 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 28.11.2008.

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÁ

vydává

CHEMICKÉ LISTY

CHLSAC 102, 1 – 464 (2008)

Vedoucí redaktor

Editor

B. KRATOCHVÍL

Redakční kruh

Editorial Board

J. BAREK, Z. BĚLOHLAV, P. DRAŠAR, J. HETFLEJŠ, P. HOLÝ, J. HORÁK, P. CHUCHVALEC,
J. PODEŠVA, P. RAUCH, J. VOLKE

Zahraniční a oblastní redaktori

Foreign and Regional Editors

F. ŠVEC (USA), V. VĚTVIČKA (USA), L. OPLETAL (HRADEC KRÁLOVÉ), P. TARKOWSKI (OLOMOUC),
Z. KOLSKÁ (ÚSTÍ NAD LABEM)

Redakční rada

Advisory Board

E. BORSIG, M. ČERNÁ, L. ČERVENÝ, E. DIBUSZOVÁ, J. HANIKA, Z. HAVLAS, I. KADLECOVÁ, J. KÁŠ, J. KOUBEK,
T. MÍŠEK, J. PACÁK, V. PAČES, O. PALETA, V. RŮŽIČKA, I. STIBOR, V. ŠIMÁNEK, R. ZAHRADNÍK

Výkonná redaktorka

Editorial Assistant

R. ŘÁPKOVÁ

Ročník 102 (2008)

Volume 102 (2008)

Listy chemické, ročník 132 – Časopis pro průmysl chemický, ročník 118

Str. 1 – 464

ISSN 0009-2770

Úvodníky

Editorials

Farmaceutická chemie a rodinné stříbro (<i>A. Jegorov</i>)	1
Blýská se na lepší časy ve vývoji procesů? (<i>J. Pašek</i>)	101
Cena Firmy Merck (<i>J. Barek</i>)	165
Informace o nebezpečnosti chemických výrobků jako základní nástroj reklamy (<i>J. Horák</i>)	225
Cena mléka – a co bude dál? (<i>J. Kopáček</i>)	313
Metodika hodnocení výsledků výzkumu a vývoje v roce 2007 (<i>J. Barek</i>)	409
Vzpomínka na da Vinciho české chemie (<i>P. Slaviček</i>)	465
Na počátku 21. století (<i>P. Drašar</i>)	781
Prof. Rudolf Zahradník osmdesátníkem (<i>J. Ulrichová, B. Kratochvíl</i>)	861
Rudolf Zahradník: kvantová chemie, česká věda, občanská angažovanost (<i>V. Pačes</i>)	861
Happy birthday, Rudolf! (<i>J. Paldus</i>)	862
K 80. narozeninám prof. Ing. Rudolfa Zahradníka, Dr.Sc (<i>A. Tkáč</i>)	864
Angela Merkel und Joachim Sauer (<i>A. Merkel, J. Sauer</i>)	864
Festina lente (<i>J. Hanika</i>)	955
Zamyšlení nad sjezdy českých a slovenských chemiků – nostalgie, přítomnost a očekávání (<i>V. Šimánek</i>)	1088

Zahrada

Garden

<i>P. Jungwirth</i> : Voda, samá voda	227
<i>A. Jenkins</i> : Reactivity in Conventional Radical Polymerisation	232
<i>P. Slaviček, M. Ončák, V. Poterya a M. Fárnik</i> : Syntéza v létajících nano-reaktorech: Hydridy vzácných plynů	467
<i>V. Vidová, K. Lemr a V. Havlíček</i> : Současné trendy hmotnostní spektrometrie	957
<i>P. Kotrba, O. Uhlík, K. Ječná, M. Macková a T. Macek</i> : Metagenom – bohatý zdroj nových biomolekul	960
<i>M. Srnec, M. Ončák a R. Zahradník</i> : Rozenova reakce. Mechanismus oxidace organických molekul kyselinou fluornou	1089

Referáty

Review Articles

<i>M. Hájková, B. Kratochvíl a S. Rádl</i> : Atorvastatin – nejprodávanější lék na světě	3
<i>P. Kravčuková, M. Mareková a A. Ostró</i> : Potenciálně onkomarkery proteomických, metabolomických a metabolonomických metod	15
<i>M. Hrubý, J. Kučka, H. Macková, O. Lebeda a K. Ulbrich</i> : Termoresponzivní polymery – od laboratorní kuriozity k perspektivním materiálům pro lékařské aplikace	21
<i>M. Wildová a M. Rumlová</i> : Metody studia vzájemných interakcí proteinů	28
<i>K. Krejčová a M. Rabišková</i> : Nano- a mikrotubuly pro léčiva	35
<i>M. Zaoral</i> : DDAVP – 40 let prvního superaktivního vazopresinu. Objev a současný praktický význam	40
<i>M. Vošahlíková, K. Demnerová a J. Pazlarová</i> : Je náhrada ETBE za MTBE výhrou?	102
<i>M. Šulák a D. Šmogrovičová</i> : Bioetanol: Súčasně trendy vo výskume a v praxi	108
<i>Z. Řeháková, J. Karličková a L. Jahodář</i> : Slunečnice roční (<i>Helianthus annuus</i> L.) – obsahové látky a biologická aktivita	116
<i>E. Chmielewská</i> : Vývoj novej generácie environmentálnych adsorbentov a biokompozitov na báze prírodných nanomateriálov	124
<i>M. Hartman a O. Trnka</i> : Těžké kovy v čistírenském kalu a jejich chování při spalování	131

<i>S. Dubinin a V. Ducháček</i> : Termoplastické vulkanizáty	166
<i>V. Polohová a M. Šnejdárková</i> : Elektronový transfer v ampérometrických biosenzorech	173
<i>J. Novák, G. Basařová, J. Fiala a P. Dostálek</i> : Průtoková cytometrie ve výzkumu kvasinek <i>Saccharomyces cerevisiae</i> a její aplikace v praxi	183
<i>R. Kotlín a J. E. Dyr</i> : Fibrinogen	238
<i>J. Heinrich, I. Švarcová a K. Valentová</i> : Plody <i>Lonicera caerulea</i> : perspektivní funkční potravina a zdroj biologicky aktivních látek	245
<i>O. J. Mika a I. Mašek</i> : Nebezpečí chemického terorismu a jeho následky	255
<i>M. Skokanová a K. Dercová</i> : Humínové kyseliny. Pôvod a štruktúra	262
<i>R. Kotlín a Jan E. Dyr</i> : Tvorba fibrinu a jeho degradace	314
<i>Z. Nováková a P. Šmígaň</i> : Cyklus Na ⁺ iónov u bakterií a <i>Methanoardchaea</i>	319
<i>P. Hulín, P. Dostálek a I. Hochel</i> : Metody stanovení lepkových bílkovin v potravinách	327
<i>M. Skokanová a K. Dercová</i> : Humínové kyseliny. Interakcie humínových kyselín s kontaminantami	338
<i>P. Soudek, Š. Petrová, D. Benešová, J. Kotyza a T. Vaněk</i> : Fytoremediace a možnosti zvýšení jejich účinnosti	346
<i>J. Piterková, M. Petřivalský a L. Luhová</i> : Signální dráhy oxidu dusnatého v rostlinách	410
<i>M. Ferus, J. Cihelka a S. Civiš</i> : Formaldehyd v životním prostředí – Stanovení formaldehydu metodou laserové a fotoakustické detekce	417
<i>I. Slaninová, J. Slanina a E. Táborská</i> : Fluorescenční vlastnosti kvartérních benzo[c]fenanthridinových alkaloidů a jejich využití jako supravitálních DNA sond	427
<i>B. Zdravkov, J. J. Čermák, J. Janků, V. Kučerová a M. Šefara</i> : Kategorizace pórů v porézních maticích	434
<i>O. Uhlík, K. Ječná, M. Macková, M. B. Leigh, K. Demnerová a T. Macek</i> : Využití značení stabilními isotopy pro detekci mikroorganismů aktivních při degradaci xenobiotik	474
<i>S. Srkalová, K. Kalíková a E. Tesařová</i> : Výskyt a význam enantiomerů v potravinách	480
<i>L. Obalová a K. Pacultová</i> : Problematika emisí N ₂ O ve výrobě HNO ₃	487
<i>M. Kubal, V. Janda, P. Beneš a J. Hendrych</i> : Metoda <i>in situ</i> chemické oxidace a její použití při nápravě starých ekologických zátěží	493
<i>J. Wichterlová, V. Roubíček a P. Pánek</i> : Zachycování emisí CO ₂ z průmyslových zdrojů	500
<i>I. Hagarová a J. Kubová</i> : Špeciácia antimónu vo vodách s využitím spojenia separačných technik s metodami atómovej spektrometrie	782
<i>P. Štěpnička</i> : Historie objevu ferrocenu	791
<i>V. Kryštof</i> : Onkogenní kinasa Bcr-Abl a její rezistence k používaným inhibitorům	795
<i>J. Hanusek</i> : Příspěvek ke studiu vzniku a transformace některých pěti a šestičlenných heterocyklických sloučenin obsahujících dusík a síru	801
<i>P. Čárský a M. Urban</i> : <i>Ab initio</i> výpočty v chemii po 28 letech	865
<i>J. Michl</i> : Katalýza radikálové polymerace jednoduchých alkenů lithiovými kationty	873
<i>M. Lemeshko a B. Friedrich</i> : Kvantový Zenonův jev aneb Co nesejde z očí, nezestárne	880
<i>P. Hobza</i> : Nekovalentní interakce s přímou participací vodíku: vodíková vazba, nepravá vodíková vazba a dvouvodíková vazba	884
<i>B. Kratochvíl, M. Hušák, J. Brynda a J. Sedláček</i> : Co nabízí současná RTG strukturní analýza?	889
<i>B. Štíbr</i> : O tautomerii. Příběh objevu absolutní tautomerie, ojedinělého jevu v chemii	902
<i>R. Hobzová, J. Peter a P. Sysel</i> : Hypervětvené polymery	906
<i>J. Chudoba a G. Šebor</i> : Možnosti využití hmotnostní spektrometrie při analýze ropných vzorků	969
<i>M. Dvořák a M. Matejovičová</i> : Principy a využití kometové analýzy při detekci poškození DNA	977
<i>J. Šmidrkal, V. Filip, Z. Bělohav, P. Zámotný a V. Hönig</i> : Současný stav a perspektivy využití rostlinných olejů	984
<i>I. Dudková a B. Dvořák</i> : Chemisorpce oxidu uhelnatého na povrchu palladia	1092
<i>G. Barančíková</i> : Aplikácia nukleárnej magnetickej rezonancie pri štúdiu pôdnej organickej hmoty	1100

Nomenklatura a terminologie

Nomenclature and Terminology

Doporučení IUPAC. Metrological Traceability of Measurement Results in Chemistry (<i>J. Kahovec</i>)	59
---	----

Laboratorní přístroje a postupy**Laboratory Equipment and Methods**

<i>V. Adam, O. Blašík, S. Křížková, P. Lubal, J. Kukačka, R. Průša a R. Kizek</i> : Využití brdičkovy reakce pro stanovení metalothioneinu u pacientů se zhoubnými nádory	51
<i>P. Dřímál a J. Hoffmann</i> : Automatizovaný systém kontinuálního sledování aerobního biologického rozkladu látek ve vodním i půdním prostředí	139
<i>L. Gremeň, P. Moravčíková a P. Fodran</i> : GC-MS analýzy přírodních banánových aróm	148
<i>P. Buryan, J. Vejvoda, P. Chalupa, M. Maryška, J. Krátký a L. Veverka</i> : Nová metoda charakterizace vápenců používaných v kotlích s fluidní vrstvou pro odsíření spalin	188
<i>J. Strnádel, M. Kverka, H. Reisnerová, J. Hlučilová, D. Usvald, D. Plánská, P. Váňa, F. Jílek, L. Vannucci a V. Horák</i> : Proteinové čipy pri štúdiu exprese cytokínov na nádorovom modele – optimalizácia prípravy vzoriek	269
<i>S. Jirsáková, R. Pikner a V. Vyskočil</i> : Vliv dlouhodobého užívání pervitinu na metabolismus vápníku a fosforu v kostech	353
<i>J. Mihalčová a H. Al Hakim</i> : Tribotechnická diagnostika v prevádzke použitých olejov I. Metódy hodnotenia častíc opotrebovania v olejoch	358
<i>L. Darebník, P. Straka, D. Maxa a G. Šebor</i> : Vliv složení rop na jejich chování při dlouhodobém uskladnění	439
<i>V. Bednařík a M. Vondruška</i> : Konduktometrické stanovení složení vodního skla	444
<i>J. Jandová, H. Vu, T. Bělková a P. Dvořák</i> : Využití cinvaliditových odpadů pro získávání sloučenin lithia a rubidia ...	447
<i>S. Ružičková a M. Matherny</i> : Výber spektrochemického prídavku pri štúdiu vyparovacieho procesu v rámci optimalizácie novej tandemovej spektrochemickej techniky	453
<i>V. Vojteková, J. Nováková, H. Šoltýsová a D. Mackových</i> : Rýchla kontrola transportu prvkových kontaminantov v životnom prostredí	506
<i>P. Kuráň a P. Janoš</i> : Stanovení vysoce těkavých chlorovaných uhlovodíků ve skládkových vodách metodou plynové chromatografie s plamenově-ionizačním detektorem s využitím mikroextrakce do xylenu	515
<i>M. Holacký and P. Praus</i> : Příspěvek ke stanovení celkového dusíku v odpadních vodách metodou oxidační mineralizace peroxodisíranem	521
<i>D. Stejskal, M. Karpíšek, M. Švesták a H. Reutová</i> : Stanovení koncentrace produktu genu Reg-Ia v séru novou metodou ELISA	811
<i>J. Stano, B. Dietrich, K. Mičičeta, V. Blanáriková a M. Koreňová</i> : Štúdium extracelulárnej a imobilizovanej sacharázy náprstníka	815
<i>D. Mikulíková, V. Horváthová a A. Žofajová</i> : Obsah a zloženie škrobu v zrne pšenice, raže a tritikale	822
<i>O. Jirsa, M. Hrušková a I. Švec</i> : Hodnocení vlastností pšeničského těsta analýzou NIR spekter mouky	829
<i>L. Procházka, M. Kropáček, M. Mirzajevová, J. Zimová, M. Försterová, H. Švecová a F. Melichar</i> : Studium syntézy 3'-deoxy-3'-[¹⁸ F]fluorothymidinu – perspektivního radiofarmaka pro pozitronovou emisní tomografii ..	992
<i>R. Pikner, D. Suchý, J. Zítková, H. Brabcová, M. Beranová a S. Kormunda</i> : Automatizované stanovení protilátek proti cyklickému citrulinovenému peptidu na analyzátoru AxSYM	997
<i>R. Vácha, J. Čechmáňková, M. Havelková a V. Horváthová</i> : Přestup polycyklických aromatických uhlovodíků z půdy do vybraných rostlin	1003
<i>S. Šabata, R. Lehnert, J. Karban, J. Hetflejš a G. Kuncová</i> : Dekontaminace podzemní vody obsahující <i>tert</i> -butyl methyl ether a aromatické uhlovodíky fotolýzou peroxidu vodíku	1115
<i>O. Ryparová, J. Petr, M. Kowalska, J. Znaležiona, R. Knob, V. Maier, I. Frébort a J. Ševčík</i> : Analýza mikroorganismů metodou kapilární elektroforézy	1121
<i>D. Hnyk a J. Holub</i> : Strukturní chemie borových klastrů v řeži u prahy. dokončený příběh jedné reakce	1127
<i>H. Tomášková, L. Pivokonská a M. Pivokonský</i> : Frakcionace přírodních organických látek a hliníku při optimalizaci úpravy vody destabilizací a agregací nečistot	1131
<i>Š. Chmelová, J. Tríska, K. Růžičková a P. Kalač</i> : Stanovení těkavých látek v travních a kukuřičných silážích mikroextrakcí na pevné fázi a plynovou chromatografií s hmotnostně-spektrometrickou detekcí	1138
<i>T. Krulikovská, P. Patáková a M. Lukčo</i> : Vývoj metody izolace karotenoidních barviv z kvasinek rodu <i>Rhodotorula</i>	1145

Cena Merck**Merck Prize**

<i>A. Hamplová, P. Coufal, Z. Bosáková, F. Opekar a V. Kubíček</i> : HPLC separace polykarboxylátových derivátů cyklenu s využitím bezkontaktní vodivostní detekce	194
--	-----

<i>J. Hraniček, V. Červený a P. Rychlovský: Miniaturizace elektrolytických průtokových cel pro elektrochemické generování těkavých sloučenin v metodě AAS</i>	200
<i>M. Jiříček, R. Koplík a O. Mestek: Vliv simulovaného trávení na speciaci prvků v žitných vločkách</i>	205
<i>J. Rak, M. Tkadlecová, P. Cígler a V. Král: Studium komplexace metallakarbonů s cyklodextriny pomocí NMR spektroskopie</i>	209
<i>M. Gregušová, B. Dočekal a H. Dočekalová: Charakterizace sorpčních gelů pro použití v technice difuzního gradientu v tenkém filmu</i>	213

Becario

Becario

<i>J. Krist, F. Géla, F. Fronček a M. Kubala: Luminiscence v běžném životě i v laboratoři</i>	1012
<i>D. Šimsa a J. Skopal: Chemická luminiscence luminolu a jeho syntéza ze snadno dostupných chemikálií</i>	1017

Recenze

Book Reviews

<i>J. Daussant, F. X. Desvaux: Introduction to Immunochemical Techniques for Medical Diagnosis, Food Quality Control and Environmental Testing (J. Káš)</i>	60
<i>Laatsch Hartmut: Antibase 2007: The Natural Product Identifier (P. Drašar)</i>	60
<i>Ohkawa Hideo, Miyagawa Hisashi, Lee Philip W. (ed.): Pesticide Chemistry</i>	61
<i>Hans-Jürgen, Quadbeck-Seeger: World of the Elements – Elements of the World (P. Drašar)</i>	61
<i>John McMurry: Organická chemie (M. Ferles)</i>	61
<i>Michael C. Pirrung: The Synthetic Organic Chemist's Companion (P. Drašar)</i>	62
<i>Georges H. Wagnière: On Chirality and the Universal Asymmetry: Reflections on Image and Mirror Image (P. Drašar)</i>	156
<i>H. W. Roesky: Spectacular Chemical Experiments (P. Drašar)</i>	156
<i>J. Throck Watson, O. David Sparkman: Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications, and Strategies for Data Interpretation (P. Drašar)</i>	156
<i>E. J. Corey, B. Czako, L. Kürti: Molecules and Medicine (P. Drašar)</i>	157
<i>Klaus T. Wanner, Georg Ch. Höfner: Hmotnostní spektrometrie v medicíně (P. Kačer)</i>	157
<i>Mukund S. Chorghade (ed.): Drug Discovery and Development, Vol. 2: Drug Development (P. Kačer)</i>	218
<i>Dennis A. Smith, Han van de Waterbeemd, Don K. Walker: Pharmacokinetics and Metabolism in Drug Design (P. Kačer)</i>	218
<i>F. Hampl, S. Rádl, J. Paleček: Farmakochemie (J. Šmidrkal)</i>	279
<i>J. Pacák: Jak porozumět organické chemii (P. Drašar)</i>	279
<i>Sidney F.A. Kettle: Symmetry and Structure Readable Group Theory for Chemists (B. Kratochvíl)</i>	280
<i>Hans-Jürgen, Quadbeck-Seeger: World of elements. Elements of the world (P. Chuchvalec)</i>	281
<i>Ralf Riedel, I-Wei Chen (ed.): Ceramics Science and Technology (A. Helebrant)</i>	364
<i>James N. Spencer, George M. Bodner, Lyman H. Rickard: CHEMISTRY Structure and Dynamics (P. Chuchvalec)</i> ..	458
<i>G. Carrea a S. Riva (ed.): Organic Synthesis with Enzymes in Non-Aqueous Media (J. Hetflejš)</i>	458
<i>Daniel Graupe: Principles of Artificial Neural Networks (P. Zámotný)</i>	459
<i>Baldrige K., Abendroth T.: Mixing with MerryGold: A Fairy Tale (P. Drašar)</i>	459
<i>Hesse Manfred, Meier Herbert, Zeeh Bernd: Spectroscopic Methods in Organic Chemistry (P. Drašar)</i>	460
<i>Anne-Charlotte Eliasson: Starch in Food: Structure, Function and Application (D. Mikulíková)</i>	460
<i>Field Leslie D., Sternhell Sev, Kalman John R.: Organic Structures from Spectra (P. Drašar)</i>	461
<i>Shayne Cox Gad (ed.): Pharmaceutical Manufacturing Handbook: Regulations and Quality (P. Zámotný)</i>	916
<i>Shayne Cox Gad (ed.): Pharmaceutical Manufacturing Handbook: Production and Processes (Z. Bělohlov)</i>	916
<i>J. Velíšek a K. Cejpek: Biosynthesis of food components (P. Rauch)</i>	917
<i>F. Liška: Konstituce, konformace, konfigurace v názvech organických sloučenin (T. Trnka)</i>	917
<i>F. Liška: Konstituce, konformace, konfigurace v názvech organických sloučenin (V. Milata)</i>	918
<i>Rudolf Zahradník: Laboratorní deník: zač jsme bojovali (P. Klusoň)</i>	1150
<i>Rudolf Zahradník: Laboratorní deník: zač jsme bojovali (A. Tkáč)</i>	1150

Anita Kildebaek Nielsen a Soňa Štrbáňová (ed.): Počátky chemických společností v Evropě v knize Creating Networks in Chemistry (The Founding and Early History of Chemical Societies in Europe) (<i>J. Jindra</i>)	1151
Koizumi S., Nebel C. E., and Nesladek M. (ed.): Physics and Applications of CVD Diamond (<i>J. Barek</i>).....	1151

Chemický průmysl

Chemical Industry

<i>T. Herink, S. Raška, F. Nečesaný a P. Kubal</i> : Aplikační možnosti sazí Chezacarb® vyráběných v UNIPETROL RPA	274
<i>J. Krupka, K. Štěpánek a T. Herink</i> : Dicyklopentadien a chemické produkty na jeho bázi	1107

Zprávy

News

Laboratoř na čipu (<i>J. Barek</i>)	159
Základy fluorescenční spektroskopie (<i>M. Hof</i>)	363

Výuka chemie

Education in Chemistry

E-Learningový program SLMS CLASS a jeho využití ve výuce chemie na základních a středních školách (<i>J. Veřmiřovský a M. Vrkočová</i>)	152
Mnemotechnika při výuce stereochemického názvosloví (<i>F. Liška</i>)	527
Univerzita Karlova v Praze získala jako první vysoká škola v České republice právo udělovat titul Chemistry Euromaster® (<i>J. Barek</i>)	914
Konference Sigma-Aldrich, VIII. Mezioborové setkání mladých biologů, biochemiků a chemiků pořádané firmou Sigma-Aldrich (Devět skal – Žďárské vrchy, 10. – 13. 6. 2008)	365
60. jubilejní sjezd asociací českých a slovenských chemických společností (Olomouc, 1. – 4. 9. 2008)	581
POLYSACHARIDY 2008 – Konference „Analýza, reakce a biologické účinky polysacharidů a jejich derivátů, inženýrské aspekty produkce na bázi polysacharidů“, (Praha, 13. – 14. 11. 2008)	837
Liblice 2008 (Nymburk, 2008)	1021
Polysacharidy 2008 - dodatky	1153
12 th International Conference on Electroanalysis (Prague, 16 – 19 June 2008)	s1
37. konference Syntéza a analýza léčiv (Brno, 8. 9. – 10. 9. 2008)	s179
Chemistry and Life (Brno, 9. – 9. 2008)	s265
2 nd Central European Symposium on Plasma Chemistry (Brno, 31.8. – 4.9. 2008)	s1310

Bulletin Asociace českých chemických společností

O vysokých školách a vědě. (Svět a provincie) (R. Zahradník)	69
Pan Hell by se divil – historie výroby léčivých přípravků v Opavě (M. Štěřba)	72
Nezájem o vysokoškolské studium na technických a přírodovědných oborech (M. Vondruška)	287
Chemie v zrcadle českého jazyka (J. Jiráť)	547
Poznáme toxicitu chemických sloučenin bez zvířat? (M. Tichý)	553
Polarografie na světové výstavě EXPO 58 v Bruselu (R. Kalvoda)	923
Zpráva o impaktových faktorech časopisů vydávaných v České republice za rok 2007 (R. Kizek a V. Adam)	926
Ze života chemických společností	74, 289, 556, 929
Evropský koutek	78, 294, 937
Odborná setkání	76, 290, 557, 931
Akce v ČR a v zahraničí	82, 298, 563, 965
Chemik na studiích, cestách	82
Zprávy	86, 296, 564, 934
Střípky a klípky o světových chemících	87, 295, 567, 935
Diskuse	297, 562, 933
Aprílový klub	86, 297, 568
Bulletin představuje	299, 569
Noví členové ČSCH	81, 568
Omluva	563
Členská oznámení a služby	293, 937
Osobní zprávy	89, 300, 569, 938
Výročí a jubilea	92, 304, 574, 942

Autorský rejstřík 102 (2008)**Author Index 102 (2008)**

(úv) úvodník, (ref) přehledný referát, (nt) nomenklatura a terminologie, (l) laboratorní přístroje a postupy, (ch.p.) chemický průmysl, (rec) recenze, (d) diskuse, (os.zp.) osobní zprávy, (s) odborná setkání, (v.ch.) výuka chemie, (z) zprávy, (b) bulletin, (cm) cena Merck, (zah) zahrada, (bec) becario (bec)

- Adam V.: (b) 926, (l) 51, (s) 560, 561
Al Hakim H.: (l) 358
Barančíková G.: (ref) 1100
Barek J.: (cm) 193, (rec) 1151, (s) 77, (úv) 165, 409, (v.ch.) 914, (z) 159
Bartková H.: (z) 934
Basařová G.: (ref) 183
Bednařík V.: (l) 444
Bělková T.: (l) 447
Bělohav Z.: (rec) 916, (ref) 984
Beneš P.: (ref) 493
Benešová D.: (ref) 346
Beranová M.: (l) 997
Blanáriková V.: (l) 815
Blašík O.: (l) 51
Bosáková Z.: (cm) 194
Brabcová H.: (l) 997
Brynda J.: (ref) 889
Buryan P.: (l) 188
Cígler P.: (cm) 209, (s) 931
Cihelka J.: (ref) 417
Civiš S.: (ref) 417
Coufal P.: (cm) 194
Čárský P.: (ref) 865
Čechmánková J.: (l) 1003
Čermák J. J.: (ref) 434
Černý J.: (s) 557
Černý S.: (os.zp.) 303
Červený V.: (cm) 200
Červinka C.: (b) 82
Čopíková J.: (s) 292, 1153
Darebník L.: (l) 439
Dědina J.: (b) 566, (s) 291
Demnerová K.: (ref) 102, 474
Dercová K.: (ref) 262, 338
Dietrich B.: (l) 815
Dočekal B.: (cm) 213
Dočekalová H.: (cm) 213
Dostálek P.: (ref) 183, 327
Drahoš J.: (os.zp.) 300
Drašar P.: (rec) 60, 61, 62, 156, 157, 279, 459, 460, 461, (s) 292, (úv) 781
Dřimal P.: (l) 139
Dubinin S.: (ref) 166
Dudková I.: (ref) 1092
Ducháček V.: (b) 289, (ref) 166
Dvořák B.: (ref) 1092
Dvořák M.: (ref) 977
Dvořák P.: (l) 447
Dyr J. E.: (ref) 238,
Dyr Jan E.: (ref) 314
Fárník M.: (zah) 467
Ferles M.: (b) 88, 295, 567, 935, (rec) 61
Ferus M.: (ref) 417
Fiala J.: (ref) 183
Filip V.: (ref) 984
Fodran P.: (l) 148
Försterová M.: (l) 992
Frébort I.: (l) 1121
Friedrich B.: (ref) 880
Fronček F.: (bec) 1012
Frumar M.: (os.zp.) 90
Géla F.: (bec) 1012
Gregušová M.: (cm) 213
Gremeň L.: (l) 148
Hagarová I.: (ref) 782
Hájková M.: (ref) 3
Hamplová A.: (cm) 194
Hanika J.: (úv) 955
Hanusek J.: (ref) 801
Hartman M.: (ref) 131
Havelková M.: (l) 1003
Havlíček V.: (zah) 957
Heinrich J.: (ref) 245
Helebrant A.: (rec) 364
Hendrych J.: (ref) 493
Herink T.: (ch.p.) 274, 1107
Herynk I.: (os.zp.) 940
Hetflejš J.: (l) 1115, (rec) 458
Hlaváč J.: (os.zp.) 572
Hlučilová J.: (l) 269
Hnyk D.: (l) 1127, (os.zp.) 941
Hobza P.: (ref) 884
Hobzová R.: (ref) 906
Hof M.: (z) 363
Hoffmann J.: (l) 139
Hocheľ I.: (ref) 327
Holacký M.: (l) 521
Holčapek M.: (s) 559
Holub J.: (l) 1127
Holzhauser P.: (s) 290, (s) 931
Hönig V.: (ref) 984
Horák J.: (os.zp.) 938, (úv) 225
Horák V.: (l) 269
Horváthová V.: (l) 822, 1003
Hraniček J.: (cm) 200
Hrubý M.: (ref) 21
Hrušková M.: (l) 829
Hulín P.: (ref) 327
Húska D.: (s) 561
Hušák M.: (ref) 889
Chalupa P.: (l) 188
Chmelová Š.: (l) 1138
Chmielewská E.: (ref) 124
Chudoba J.: (ref) 969
Chuchvalec P.: (rec) 281, 458
Jahodář L.: (ref) 116
Janda V.: (ref) 493
Jandová J.: (l) 447
Janků J.: (ref) 434
Janoš P.: (l) 515
Ječná K.: (ref) 474, (zah) 960
Jegorov A.: (úv) 1
Jenkins A.: (zah) 232
Jenšovský L.: (b) 87
Jilek F.: (l) 269
Jindra J.: (rec) 1151
Jirát J.: (b) 547
Jirsa O.: (l) 829
Jirsáková S.: (l) 353
Jungwirth P.: (zah) 227
Juříček M.: (cm) 205
Kačer P.: (rec) 157, 218
Kahovec J.: (nt) 59
Kalač P.: (l) 1138
Kalíková K.: (ref) 480
Kalvoda R.: (b) 923
Karban J.: (l) 1115
Karlíčková J.: (ref) 116
Karpíšek M.: (l) 811
Káš J.: (rec) 60
Kizek R.: (b) 926, (l) 51, (s) 560, 561
Kloubek J.: (os.zp.) 939
Klusoň P.: (rec) 1150
Knob R.: (l) 1121, (s) 77
Komers K.: (os.zp.) 304
Kopáček J.: (úv) 313
Koplík R.: (cm) 205
Koreňová M.: (l) 815
Kormunda S.: (l) 997
Kotlín R.: (ref) 238, 314
Kotrba P.: (zah) 960
Kotýza J.: (ref) 346
Kowalska M.: (l) 1121
Král V.: (cm) 209
Krátký J.: (l) 188
Kratochvíl B.: (b) 296, (d) 562, (rec) 280, (ref) 3, 889, (úv) 861
Kravčuková P.: (ref) 15
Krejčová K.: (ref) 35
Krist J.: (bec) 1012
Kropáček M.: (l) 992
Krulíková T.: (l) 1145
Krupka J.: (ch.p.) 1107
Kryštof V.: (ref) 795

- Kříž J.: (s) 557
 Křížková S.: (l) 51
 Kubal M.: (ref) 493
 Kubal P.: (ch.p.) 274
 Kubala M.: (bec) 1012
 Kubíček V.: (cm) 194
 Kubová J.: (ref) 782
 Kučerová V.: (ref) 434
 Kučka J.: (ref) 21
 Kukačka J.: (l) 51
 Kuncová G.: (l) 1115
 Kuráň P.: (l) 515
 Kverka M.: (l) 269
 Květina J.: (os.zp.) 569
- Lebeda O.: (ref) 21
 Lederer J.: (s) 558
 Lehnert R.: (l) 1115
 Leigh M. B.: (ref) 474
 Leitner J.: (d) 562, (s) 559
 Lemeshko M.: (ref) 880
 Lemr K.: (zah) 957
 Liška F.: (v.ch.) 527
 Lubal P.: (l) 51
 Luhová L.: (ref) 410
 Lukčo M.: (l) 1145
- Macek T.: (ref) 474,
 (zah) 960
 Macková H.: (ref) 21
 Macková M.: (ref) 474,
 (zah) 960
 Mackových D.: (l) 506
 Maier V.: (l) 1121
 Mareková M.: (ref) 15
 Marhan J.: (os.zp.) 940
 Maryška M.: (l) 188
 Mašek I.: (ref) 255
 Mašková E.: (b) 88, 295,
 567, 935
 Matejovičová M.: (ref) 977
 Matherny M.: (l) 453
 Maxa D.: (l) 439
 Melichar F.: (l) 992
 Merkel A.: (úv) 864
 Mestek O.: (cm) 205
 Mičieta K.: (l) 815
 Mihalčová J.: (l) 358
 Michl J.: (ref) 873
 Míka O. J.: (ref) 255
 Mikulíková D.: (l) 822,
 (rec) 460
 Milata V.: (rec) 918
 Mirzajevová M.: (l) 992
 Mittnerová A.: (b) 86
 Moravčíková P.: (l) 148
- Nečesaný F.: (ch.p.) 274
 Nevěčná T.: (b) 931
 Novák J.: (ref) 183
 Novák L.: (b) 565, 566
 Novák M.: (s) 76
 Nováková J.: (l) 506
 Nováková Z.: (ref) 319
- Obalová L.: (ref) 487
 Ončák M.: (zah) 467, 1089
 Opekar F.: (cm) 194
 Ostró A.: (ref) 15
- Pacultová K.: (ref) 487
 Pačes V.: (úv) 861
 Paldus J.: (úv) 862
 Paleta O.: (b) 74
 Pánek P.: (ref) 500
 Pašek J.: (os.zp.) 942,
 (úv) 101
 Patáková P.: (l) 1145
 Pazlarová J.: (ref) 102
 Peter J.: (ref) 906
 Petr J.: (l) 1121, (s) 77
 Petrová Š.: (ref) 346
 Petřivalský M.: (ref) 410
 Pikner R.: (l) 353, 997
 Piterková J.: (ref) 410
 Pitter P.: (d) 933
 Pivokonská L.: (l) 1131
 Pivokonský M.: (l) 1131
 Plánská D.: (l) 269
 Podešva J.: (os.zp.) 938
 Pokorný A. G.: (os.zp.) 91
 Polohová V.: (ref) 173
 Poterya V.: (zah) 467
 Praus P.: (l) 521
 Procházka L.: (l) 992
 Průša R.: (l) 51
- Rabišková M.: (ref) 35
 Rádl S.: (ref) 3
 Rak J.: (cm) 209
 Ranc V.: (s) 77
 Raška S.: (ch.p.) 274
 Rauch P.: (os.zp.) 573,
 (rec) 917
 Reisnerová H.: (l) 269
 Reutová H.: (l) 811
 Roubíček V.: (ref) 500
 Rumlová M.: (ref) 28
 Růžičková K.: (l) 1138
 Ružičková S.: (l) 453
 Rychlovský P.: (cm) 200
 Ryparová O.: (l) 1121
- Řeháková Z.: (ref) 116
- Sauer J.: (úv) 864
 Sedláček J.: (ref) 889
 Sedlák I.: (b) 297
 Skokanová M.: (ref) 262,
 338
 Skopal J.: (bec) 1017
 Slanina J.: (ref) 427
 Slaninová I.: (ref) 427
 Slavíček P.: (úv) 465,
 (zah) 467
 Slovák V.: (b) 556
 Soudek P.: (ref) 346
 Srkalová S.: (ref) 480
 Srnec M.: (zah) 1089
 Stano J.: (l) 815
 Štejskal D.: (l) 811
 Stiborová M.: (os.zp.) 302
 Straka P.: (l) 439
 Strauch B.: (os.zp.) 89
 Strnádel J.: (l) 269
 Suchý D.: (l) 997
 Sysel P.: (ref) 906
- Šabata S.: (l) 1115
 Šebor G.: (l) 439, (ref) 969
 Šefara M.: (ref) 434
 Šesták J.: (b) 75
 Ševcová J.: (s) 557
 Ševčík J.: (l) 1121
 Šimánek V.: (b) 929, 931,
 (úv) 1088
 Šimon P.: (os.zp.) 571
 Šimsa D.: (bec) 1017
 Šmidrkal J.: (rec) 279,
 (ref) 984
 Šmigáň P.: (ref) 319
 Šmugrovičová D.: (ref) 108
 Šnejdárková M.: (ref) 173
 Šoltýsová H.: (l) 506
 Štěpánek K.: (ch.p.) 1107
 Štěpnička P.: (ref) 791
 Štěrba M.: (b) 72
 Štíbr B.: (ref) 902
 Štulík K.: (b) 294
 Šulák M.: (ref) 108
 Šulcová P.: (b) 556,
 (os.zp.) 571
 Švarcová I.: (ref) 245
 Švec I.: (l) 829
 Švecová H.: (l) 992
 Švesták M.: (l) 811
- Táborská E.: (ref) 427
 Taraba B.: (b) 75,
 (os.zp.) 573
- Tesařová E.: (ref) 480
 Tichý M.: (b) 553
 Tkáč A.: (rec) 1150, (úv)
 864
 Tkadlecová M.: (cm) 209
 Tomášková H.: (l) 1131
 Trnka O.: (ref) 131
 Trnka T.: (rec) 917
 Tříška J.: (l) 1138
- Uhlík O.: (ref) 474, (zah)
 960
 Ulbrich K.: (ref) 21
 Ulrichová J.: (b) 289, 929,
 (úv) 861
 Urban M.: (ref) 865
 Usvald D.: (l) 269
- Vácha R.: (l) 1003
 Valentová K.: (ref) 245
 Váňa P.: (l) 269
 Vaněk T.: (ref) 346
 Vannucci L.: (l) 269
 Vejvoda J.: (l) 188
 Ventura K.: (os.zp.) 569,
 (s) 557
 Veřmiřovský J.: (v.ch.) 152
 Veverka L.: (l) 188
 Vidová V.: (zah) 957
 Vítková K.: (s) 77
 Vojtková V.: (l) 506
 Volka K.: (b) 294
 Vondruška M.: (b) 287,
 (l) 444
 Vošahlíková M.: (ref) 102
 Vrkočová M.: (v.ch.) 152
 Vu H.: (l) 447
 Vyskočil V.: (l) 353
- Wágner T.: (os.zp.) 90
 Wichterlová J.: (ref) 500
 Wildová M.: (ref) 28
- Zahradník R.: (b) 69,
 (zah) 1089
 Zámotný P.: (rec) 459,
 916, (ref) 984
 Zaoral M.: (ref) 40
 Zdravkov B.: (ref) 434
 Zimová J.: (l) 992
 Zítková J.: (l) 997
 Znaležiona J.: (l) 1121,
 (s) 77
- Žofajová A.: (l) 822

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÁ

vydává

CHEMICKÉ LISTY

CHLSAC 102, 465 –1157 (2008)

Vedoucí redaktor

Editor

B. KRATOCHVÍL

Redakční kruh

Editorial Board

J. BAREK, Z. BĚLOHLAV, P. DRAŠAR, J. HETFLEJŠ, P. HOLÝ, J. HORÁK, P. CHUCHVALEC,
J. PODEŠVA, P. RAUCH, J. VOLKE

Zahraniční a oblastní redaktori

Foreign and Regional Editors

F. ŠVEC (USA), V. VĚTVIČKA (USA), L. OPLETAL (HRADEC KRÁLOVÉ), P. TARKOWSKI (OLOMOUC),
Z. KOLRSKÁ (ÚSTÍ NAD LABEM)

Redakční rada

Advisory Board

E. BORSIG, M. ČERNÁ, L. ČERVENÝ, E. DIBUSZOVÁ, J. HANIKA, Z. HAVLAS, I. KADLECOVÁ, J. KÁŠ, J. KOUBEK,
T. MÍŠEK, J. PACÁK, V. PAČES, O. PALETA, V. RŮŽIČKA, I. STIBOR, V. ŠIMÁNEK, R. ZAHRADNÍK

Výkonná redaktorka

Editorial Assistant

R. ŘÁPKOVÁ

Ročník 102 (2008)

Volume 102 (2008)

Listy chemické, ročník 132 – Časopis pro průmysl chemický, ročník 118

Str. 465– 1157

ISSN 0009-2770

