

## Granty prizmatem frikulínů

*Malí kluci se na shlédnutí popravky vydali brzy ráno. Zabrali si místo nejbliže u šibenice a bavili se kopáním do kamínků. Díval jsem se na ně zamřížovaným oknem cely a přemýšlel, kde jsem udělal chybu...*

Určitě to muselo být již v té formulaci žádosti. Nebyla tam věta o trvale udržitelném rozvoji a těch předpon nano-, eko-, bio- tam bylo zoufale málo... Vydal jsem se po špatné cestě, teď lituji a vidím, že všechno mělo vypadat úplně jinak. Především jsme měli rozhodněji prosazovat tu výchovu specializovaných bakalářských frikulínů (těch co jsou: free – cool – in) a mělo jich být mnohem více! A ten základní výzkum z toho trčel jak sláma z bot! Všichni již přece vědí, že ten, kdo dělá základní výzkum, neví co dělá... Navíc to personální obsazení! Bylo nás pět, všichni stejné barvy pleti, jenom jedna žena a žádný student! Teď si uvědomuji, že z toho na míle musela číšet rasová segregace, antifeminismus a potlačování kariéry mladých a schopných. A ta drzost, s jakou se odvážil vstoupit do souboje ten, jenž nepochopil, že jediný správný základní výzkum je výzkum aplikovaný!

V tomto motáku chci nyní vysvětlit kolegům, jak na to, aby pro ně mohlo být ještě nějaké příště. Musíte vychovávat frikulíny, na množství nehleďte a hned je u sebe zaměstnávejte. Měli by být co nejužší specializováni – např. IT-specialista (Informační Technologie) bude sledovat typ a počty výskytu klíčových slov v udělených grantech, PR-specialista (Public Relations) projevy státníků a jejich přihlašování se k celosvětovým vývojovým trendům, SP-specialista (Safety Program) bude jednak orientován na bezpečnost chemickou (sledování úspěšných praktik pracoviště (kapřici). Hacker-specialista by měl včas odhalovat oponenty, kterým grantové agentury svěří recenze projektů, ve spojení s SP-specialistou pak odhalit jejich slabá místa tak, aby pak po následné kratší diskusi s člověkem specializovaným na bojové sporty oponenti dychtivě nalézali velké množství kladných bodů. Ano, jedině tak bude příští úspěch zajištěn...

*Trochu mi drkotají zuby, to bude nejspíš tím ranním chladem. Kněz by tu měl být již každou chvíli. Jak to jen ten soudce říkal – „naprostá absence významných ocenění“*

Skutečně, Česku zatím chybí Ig Nobelova cena za chemii (cena vznikla jako protiváha Nobelovy ceny a je

pojmenována po Alfrédově bratrovi Ignácovi)<sup>1</sup>. Namátkou si připomínám některé její laureáty a klaním se síle lidského ducha. Tak třeba cena za chemii pro rok 2005 byla udělena Edwardu Cusslerovi a Brianu Gtettelfingerovi z University of Minnesota<sup>2</sup>. Při svém experimentu napustili pětadvacetimetrový univerzitní bazén limonádou dvakrát sladší než voda a nechali v ní plavat dobrovolníky, aby zjistili efekt rozpuštěného cukru ve vodě na rychlost plavce. Zjistili, že hustší kapalina sice zvyšuje sílu záběru, což bylo ale na druhé straně vyváženo tím, že tělo plavce musí překonávat větší tření. Ig Nobelovu cenu 2006 za obor ornitologie převzal osobně I. R. Schwab za práce zkoumající a vysvětlující proč datly nebolí hlava<sup>3</sup>. Jen o vlasek unikla část ceny naší zemi v roce 2001, zdánlivě udělená v oboru biologie. Ve skutečnosti se jednalo o typický mezioborový problém na hranici biologie a chemie. Cenu získal Buck Weimer<sup>4</sup> z Puebla, Colorado za publikaci „Under-Ease-airtight underwear with a replaceable charcoal filter that removes bad-smelling gases before they escape“. Právě zde si nejsem zcela jist vědeckou poctivostí Bucka Weimera (dle mého názoru měl Buck přiznat spoluautorství i Česku), protože ve vědecké komunitě je všeobecně známo, že jako figurant při experimentech působil a všechny plynové vzorky zajišťoval s nemalým úsilím pražský student J. R., který v době Buckových výzkumů pobýval na University of Pueblo v rámci programu ERASMUS. Z pobytu si dokonce odnesl jisté fyzické postižení (jak soukromě sdělil, tak od pobytu v Coloradu se na fazole a zelí již nemůže ani podívat). Tak takhle ne, Bucku, měl by ses stydět!

*Probuzení se koná do kalného dubnového rána. Člověk má někdy podivné sny. Ale ti frikulíni mi vrtají hlavou...*

## LITERATURA

1. [http://en.wikipedia.org/wiki/Ig\\_Nobel\\_Prize](http://en.wikipedia.org/wiki/Ig_Nobel_Prize), staženo 28. ledna 2007.
2. Gtettelfinger B., Cussler E.L. : AICHE J. 50, 2646 (2004).
3. Schwab I. R.: Br. J. Ophthal. 86, 843 (2002).
4. <http://www.improbable.com/ig-pastwinners.html>, staženo 29. ledna 2007.

Pavel Chuchvalec

## VÍTEJTE V „NANOSVĚTĚ“

**PETR KLUSON<sup>a</sup>, MARTIN DROBEK<sup>a</sup>, HANA BARTKOVÁ<sup>a</sup> a IVO BUDIL<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, <sup>b</sup> Český rozhlas Leonardo, Vinohradská 12, 120 00 Praha 2  
petr.kluson@vscht.cz

Došlo 13.10.05, přepracováno 20.10.06, přijato 15.1.07.

---

Klíčová slova: nanotechnologie, nanočástice

---

### Obsah

1. Několik slov úvodem
2. Vítejte v „nanosvětě“
3. Jak na malé částice?
4. Tam dole je hodně místa
5. Kdo to čte, je ... !
6. Meze „nanofantazie“
7. Vytvořte si nanokádinku
8. Na návštěvě u nanozdroje
9. Uhlíkové nanokuličky a nanotrubice
10. BioNanotech
11. Několik slov závěrem

### 1. Několik slov úvodem

Na počátku roku 2005 jsme pro populárně vědecký pořad Meteor vysílaný Českým rozhlasem 2 – Praha připravovali seriál zabývající se nanotechnologiemi. Jeho název zněl „Vítejte v nanosvětě“. Rozhlasoví posluchači měli možnost tento cyklus vyslechnout v průběhu května a června 2005, některé úryvky se objevily i ve vědeckých přílohách sobotních vydání Lidových novin. Přestože rozhlasový seriál byl zaměřen především na širší posluchačskou veřejnost, domníváme se, že i pro čtenáře Chemických listů by jeho forma mohla být zajímavá. Nanočástice, jejich vytváření a manipulace s nimi, tedy nanotechnologie, bezpochyby představují jeden z nejbouřlivěji se rozvíjejících oborů lidské činnosti. Jeho charakteristickými znaky jsou víceoborovost a překrývání, případně úplné vymizení hranic mezi participujícími vědeckými odvětvími. Biochemik si tu podává ruku s materiálovým inženýrem, fyzik s lékařem, farmaceut s teoretickým matematickem a chemik s astrofyzikem. Ze zřejmých důvodů nebyla

a není našim cílem vysoce odborná stať, ale jistý kvalifikovaný, avšak především populární přehled s důrazem na historii oboru. Protože jsou však Chemické listy uznávaným odborným časopisem vysoké vědecké úrovně, rozhodli jsme se tento text oproti rozhlasové předloze poněkud rozšířit a především doplnit rozsáhlou citační částí. Ta by měla zájemcům poskytnout dostatek počátečních informací pro vlastní bádání.

Zda se nanotechnologie dokáže v budoucnu uplatnit tak široce, jak se nyní očekává, nebo se dostaví vystřízlivění, ponechme stranou. V každém případě je však už teď jisté, že se v průběhu devadesátých let a na počátku nového tisíciletí objevil výrazný vědecký směr, jehož opomíjení by bylo vážnou chybou.

### 2. Vítejte v „nanosvětě“

Začněme otázkou: Je možné „nanosvět“ a s ním související nanotechnologie přesněji vymezit? Odpověď je zdánlivě jednoduchá. Jistěže ano! Vymezení vyplývá již z použitých slov „nanosvět“ a nanotechnologie. V obou případech obsahují předponu nano a ta vyjadřuje  $10^{-9}$ . V případě délkových jednotek představuje 1 nm jednu miliardtinu metru. Tak malý úsek je ovšem jen těžko představitelný. Lidský vlas má průměr 0,1 až 0,2 mm, tedy 100 až 200  $\mu\text{m}$ , hrubší částice prachu 20  $\mu\text{m}$ , buňky červených krvinek jsou velké přibližně 5  $\mu\text{m}$ , tloušťka jednotlivých vláken asbestu nepřesahuje 3  $\mu\text{m}$ , jemné částice sazí nebývají větší než 2  $\mu\text{m}$ , velikost většiny bakterií je asi 1  $\mu\text{m}$ , virů okolo 100 nm, barevná vrstva oleje na kaluži je silná přibližně 50 nm, takzvané kvantové tečky jsou velké 2 až 20 nm, rozměr molekuly DNA se pohybuje v rozmezí 2,5 až 12 nm, průměr molekuly fullerenu C60 činí právě 1 nm, kdybychom molekulu methanu vložili do koule, její průměr by byl asi 0,22 nanometru a atomů vodíku by se do jednoho nanometru vešlo přibližně deset .....

Nanotechnologie jsou tedy postupy pracující s útvary, částicemi, molekulami, molekulárními shluky, atd., o velikostech řádově v nanometrech. To je ovšem nepřesné a do jisté míry zavádějící vymezení<sup>1–13</sup>. Do konce 90. let minulého století se nanotechnologie nedařilo přesněji definovat, neboli, nebylo zcela jasné, co lze za nanotechnologii označit a co nikoliv. V roce 2000 byl v USA vyhlášen prioritní federální program koordinace amerického výzkumu v oblasti nanotechnologií (www.nano.gov). Ten byl nazván National Nanotechnology Initiative – NNI (cit.<sup>14–21</sup>) a v jeho rámci byla i přesněji oblast nanotechnologií vymezena. Podle NNI lze termínem nanotechnologie označit postup splňující tři základní kritéria: První – nanotechnologie je výzkumná činnost nebo technologický vývoj (postup) provozovaný na atomární, molekulární nebo makromolekulární úrovni v rozsahu přibližně 1 až 100 nano-

metrů (zdůrazněme slovo přibližně, protože mezi nanotechnologie spadají za určitých okolností i činnosti manipulující s útvary o velikosti až několika mikrometrů). Druhým kritériem je, že musí být vytvářeny nebo používány při těchto činnostech struktury, zařízení nebo systémy, které mají nové vlastnosti a funkci vyplývající mimo jiné právě z jejich malé velikosti. Kritérium třetí – za nanotechnologický postup je možné označit pouze takovou metodu, která umožňuje řídit částice a manipulovat s nimi na atomární a molekulární úrovni. Tato kritéria musí být splněna současně<sup>1,8,11,22</sup>. Pokud by např. platilo pouze kritérium první, bylo by to nejednoznačné, přestože vymezuje částice podle velikosti, kterými se nanotechnologie bezpochyby zabývají.

Chceme-li v této oblasti úspěšně pracovat, musíme přijmout nová pravidla a zákonitosti odlišné od těch, na které jsme zvyklí z běžné experimentální praxe ve fyzice, chemii nebo biochemii<sup>7,8,22–24</sup>. S tímto vědomím, nebo spíše s touto představou, se pokoušíme navrhnout a vytvářet nové struktury, které se podle těchto pravidel chovají. Výrazem „nové struktury“ nejsou míněny např. odlišnosti chemického složení, to se lišit nemusí, zcela odlišné jsou však jejich vlastnosti, funkce a chování vyplývající z jejich velikosti, případně dokonalé uspořádanosti nebo vysoké orientovanosti. Cílem nanotechnologií musí tedy být vytváření funkčních systémů, které současnými postupy získat nelze<sup>1,9,11,22,25–29</sup>.

Musíme přijmout jako skutečnost, že na „nanoúrovni“ se částice a vytvářené struktury chovají opravdu jinak<sup>22,25,30</sup>. I tak jednoznačné hodnoty jako jsou např. bod tání, viskozita nebo oblast, ve které dochází k maximální absorpci fotonů (světelného toku) se pro nanočástice liší od známých hodnot. Mnohé běžné fyzikální zákony neplatí a naopak, mnoho těch, které se uplatňují, neznáme. Je to dáno mimo jiné tím, že hlavními faktory ovlivňujícími chování nanočástic jsou atomové síly, vlastnosti chemických vazeb a kvantové jevy. U velmi malých částic se začíná projevovat jejich vlnová povaha<sup>1,22,31–44</sup>. Velikostí připravované nanostruktury můžeme řídit vzdálenosti kvantových hladin. To v praxi znamená, že můžeme ovlivňovat řadu významných makroskopicky pozorovatelných a užitečných (využitelných) vlastností.

Abychom mohli z nanočástic vytvářet funkční systémy a celky, musíme být schopni objektivními postupy jejich funkčnost popsat, nastavovat, řídit a regulovat<sup>1,9,25–27,45</sup>. Musíme dokázat s nimi manipulovat. Zní to jednoduše, ale právě toto je tím hlediskem, které rozhoduje definitivně o tom, zdali můžeme v určitém případě hovořit o nanotechnologickém postupu či nikoliv. Částice platiny nebo rhodia o velikosti několika nanometrů náhodně rozptýlené na povrchu vhodného nosiče mají vlastnosti vynikajícího katalyzátoru. Kritérium první, obvykle i druhé je splněno, ovšem právě proto, že není naplněno hledisko třetí, nelze standardní heterogenní katalýzu označit za nanotechnologický postup. Ovšem i v heterogenní katalýze se uplatňují jednoznačně nanotechnologické postupy<sup>např. 46–63</sup>.

### 3. Jak na malé částice?

V předešlé kapitole jsme se pokusili vymezit oblast lidské činnosti, kterou můžeme podle jistých kritérií označit za nanotechnologie. Jak tedy již víme, nanotechnologie se zabývají částicemi přibližně v rozsahu 1 až 100 nm. S takto malými útvary je nutné manipulovat, za jistých okolností řídit jejich tvar, velikost a uspořádání a cílenými zásahy ovlivňovat, nastavovat a regulovat jejich funkčnost. Vlastnosti struktur složených z jednotlivých nanočástic jsou odlišné od běžných struktur, které však z hlediska chemického složení mohou být zcela identické. Tyto nové vlastnosti vyplývají z jejich malé velikosti, případně vysoké uspořádanosti nebo prostorové orientovanosti<sup>7,13,22,24,27,28,64–73</sup>.

Otázka uvozující tuto kapitolu zní: Jak na malé částice? Odpověď je opět zdánlivě jednoduchá – především s velkými penězi<sup>65–67</sup>, protože bohužel neplatí „je to malé, je to levné“. Naštěstí však nanotechnologie patří k prioritním oblastem výzkumu a vývoje a vynaložené prostředky jsou enormní. V roce 2001, tedy pouhý rok po vyhlášení programu NNI, dosáhly subvence vlády USA do výzkumu nanotechnologií 497 mil amerických dolarů (\$). Pro rok 2004 schválil kongres USA už 961 mil \$ a na léta 2005 až 2008 přislíbili členové kongresu sumu 3,7 mld \$. Evropská unie není v žádném případě pozadu. V roce 2004 byla na tuto oblast vyčleněna částka 1,15 mld eur. A to nehovoříme o soukromém sektoru. Tyto investice byly oproti státním podporám na celém světě poněkud opožděny, ale právě rok 2004 byl ve znamení významného přílivu prostředků právě od soukromých firem. Odhaduje se, že státní prostředky na nanotechnologie vynaložené v roce 2004 dosáhly celosvětové úrovně 4,8 miliardy \$, soukromý sektor dodal dalších 2,5 mld \$.

Jak tuto nebyvalou štědrost vysvětlit? Nanotechnologie zasahují a především budou zřejmě zasahovat prakticky do všech oblastí lidské činnosti<sup>6,20,65–73</sup>. Nanomateriály se budou vyskytovat v hračkách, v kuchyni, na vesmírných stanicích, v lidském těle, v léčivech, v analytických přístrojích, významná část energie se bude získávat nanotechnologickými postupy. Nanomateriály nalezneme (nalézáme) v počítačích, v telefonech, v automobilech a bohužel i ve výzbroji armád. Tak, jak do našich životů vstoupily v 50. letech minulého století plasty, v prvních dvou desetiletích tohoto století to budou nanomateriály. Jenom s tím rozdílem, že jejich uplatnění bude zřejmě komplexnější<sup>20,24,73,74</sup>.

Patentovou analýzou provedenou pro období 2003 až 2004 (U. S. Patent and Trademark Office – USPTO 75,76) bylo nalezeno celkem 8930 záznamů z oblasti nanotechnologií (nárůst ~ 50 % oproti roku 2001). Zajímavé je i rozložení patentů: USA – 5228, Japonsko – 926, Německo – 684, Kanada – 244, Francie – 183, Jižní Korea – 84, Holandsko – 81, atd. Z pohledu firem a organizací byly v roce 2004 na prvních místech: IBM – 198, Micron Technologies – 129, Advanced Micro Devices – 128, Intel – 90 a University of California – 89.

I v podmínkách České republiky je patrný intenzivní vědecký zájem o nanotechnologie a řada pracovišť dlouhodobě prezentuje výsledky na vysoké odborné úrovni<sup>např. 64,75–131</sup>. V rámci základních forem podpory výzkumu v ČR (veřejné informační zdroje MŠMT, MPO, GA ČR, GA AV ČR) bylo v roce 2005 zahájeno několik významných nanotechnologických projektů: 1M4531477201 – Výzkumné centrum pro nanopovrchové inženýrství – Advanced Technology Group s.r.o. Praha, 1M6196959201 – Centrum výzkumu práškových nanomateriálů – Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého Olomouc, LC510 – Centrum nanotechnologií a materiálů pro nanoelektroniku – Fyzikální ústav AV ČR. V roce 2004 podpořilo MŠMT výzkumný záměr MSM2631691901 – Kovové materiály se strukturou v submikronové a nanometrové oblasti připravené metodami intenzivní plastické deformace – Comtes FHT Plzeň. V roce 2005 pak záměry MSM6198959218 – Komplexní sloučeniny a oxidy přechodových kovů s využitím v bioaplikacích a nanotechnologiích – UP Olomouc, MSM6198910016 – Syntéza, struktura a vlastnosti nanomateriálů založených na bázi interkalovaných fylosilikátů – VŠB-TU Ostrava, MSM6046137302 – Příprava a výzkum funkčních materiálů a materiálových technologií s využitím mikroskopických a nanoskopických metod – VŠCHT Praha, MSM0021630503 – Nové trendy v mikroelektronických systémech a nanotechnologiích – MIKROSYN VUT Brno, MSM0021630508 – Anorganické nanomateriály a nanostruktury: vytváření, analýza, vlastnosti – VUT Brno. Na tyto projekty a záměry jsou věnovány na české poměry relativně vysoké finanční prostředky. V rámci programů MPO bylo v letech 2003–2005 přijato celkem čtrnáct projektů z oboru nanotechnologií. Grantová agentura České republiky i Grantová agentura Akademie věd ČR podporují řadu menších projektů zaměřených na nanotechnologie (46 projektů v období 2003 až 2005). Není bez zajímavosti, že na počátku roku 2006 Akademie věd České republiky vyhlásila v souladu se zákonem č. 130/2002 Sb. veřejnou soutěž ve výzkumu a vývoji o projektu programu „Nanotechnologie pro společnost“ s termínem zahájení řešení 1.7. 2006 a posléze i druhé kolo s termínem zahájení řešení projektů 1.1. 2007 (<http://www.cas.cz/ostatni.php?m=4-08&ID=228>).

Jestliže manipulujeme cíleně s hmotou na atomové a molekulární úrovni, dochází k významným změnám optických, magnetických, elektrických a jiných vlastností této hmoty<sup>33–44</sup>. Díky tomu se objevují nové vlastnosti, jejichž technické využití je nezměrné<sup>9,27,28,132–134</sup>. Bude zřejmě možné připravit kompozity o tvrdosti, s jakou jsme se doposud nesetkali, objeví se paměťové obvody s kapacitou a rychlostí převyšující parametry současných médií o několik řádů<sup>32,68–70,134–137</sup>. Pravděpodobně budeme používat solární panely s účinností významně vyšší, než jaké dosahují jaderné elektrárny při přeměně jaderného paliva. Tyto fotovoltaické články budou propojeny s vysokokapacitními zařízeními pro uchovávání a přenos energie<sup>138–146</sup>. Nanotechnologicky připravené distributory léčiv a tzv. nanopasti na viry se uplatní ve farmakologii<sup>147–149</sup>. Lékař-

ská diagnostika velmi pokročí díky zařízením na bázi kvantových teček a upravených magnetických nanočástic<sup>131</sup>. Významnými aplikacemi budou speciální lasery sestavené z kvantových teček<sup>1,31,44,150</sup> nebo miniaturních (polo)vodičů, tzv. nanovodičů (nanowires). Oprava chromosomových poruch bude bezpochyby využívat nanotechnologické postupy, objevují se nanotechnologicky připravované tkáňové náhrady na bázi nanovláken<sup>1,134,151,152</sup> (pozn.: nanovláknina jsou v současnosti připravována z mnoha různých materiálů např. z uhlíku, polymerů, anorganických sloučenin a jejich potenciální využití je nesmírně široké<sup>153–163</sup>), velmi se rozvíjí oblast nanosenzorů pro detekci kontaminantů, výbušnin, pro ochranu osob i majetku<sup>20,60,150,164,165</sup>, atd. Tento byt' velmi neúplný výčet vysvětluje enormní zájem, kterého se v současném světě nanotechnologiím dostává.

Zaměříme se nyní na to, jak se práce v této oblasti liší od toho, na co jsme v laboratořích zvyklí. Odlišnosti tu jsou samozřejmě zásadní, a to jak v rovině experimentální, tak teoretické<sup>1,7,9,12,13,30,27,134,166–168</sup>. V té experimentální je zřejmé, že nelze uchopit jednotlivé atomy do pinzety nebo je nabrat pipetou a skládat z nich nějaká zařízení nebo struktury, které jsme si vymysleli. Při běžném experimentu musíme vzorek vzít do laboratoře, kde s ním dále pracujeme. V nanotechnologiích musíme vzít laboratoř a tu přenést do vzorku. Zní to jako „science fiction“, ale jak se pokusíme vysvětlit, je to dnes již běžná praxe. Ta druhá rovina, teoretická, je neméně vzrušující. Většina matematických modelů popisuje idealizované systémy, které se od reality dosti liší. Nanotechnologicky však dokážeme připravit modelový systém, který je na jedné straně ideální, tedy odpovídá oné idealizované modelové struktuře a na druhé straně skutečně objektivně existuje. Je možné tedy praktickými testy současně zkoumat jeho vlastnosti a zároveň tyto vlastnosti s vysokou přesností předpovědět.

#### 4. Tam dole je hodně místa

Zatím jsme nehovořili o počátcích a o krátké historii cílených manipulací s malými částicemi. Tyto počátky jsou spjaty se jménem nositele Nobelovy ceny za fyziku z roku 1965, Richarda Feynmana<sup>169–172</sup>. Ten na každoročním setkání Americké fyzikální společnosti v prosinci roku 1959 na půdě Kalifornského institutu pro technologii (CALTECH) proslavil přednáškou, jejíž téma o několik desetiletí předběhlo svou dobu. Nastínil v ní vizi technik umožňujících cílené manipulace s velmi malými částicemi. Název jeho přednášky<sup>169,172</sup> v originále zněl „There is Plenty of Room at the Bottom“, což můžeme volně přeložit snad jako „Tam dole je hodně místa“. Tato Feynmanova přednáška byla bezpochyby pozoruhodná. Psal se rok 1959 a Feynman hovoří o tom, co se začalo uskutečňovat o třicet, čtyřicet let později. Netřeba zdůrazňovat, že ho řada jeho současníků považovala za fantasu<sup>169</sup>. Podívejme se na názvy některých kapitol a odstavců: „Úžasné biologické systémy“; „Výkonnější elektronové mikroskopy“; „Informace v malém měřítku“; „Sto malých ručiček“;

„Zmenšování odpařování“; „Jak a čím mazat nanostroje“; „Přeskupování atomů“. Feynman předpověděl, že v budoucnu bude možné cíleně manipulovat s atomy a sestavovat systémy a zařízení neobyčejných vlastností a funkcí. Byl si totiž vědom, že na stejné úrovni a podle jistých algoritmů pracuje živá příroda. Feynman se jednoznačně vyjádřil, že člověk by se měl pokusit napodobit přírodu při vytváření velmi malých funkčních systémů<sup>169,172</sup>. V přírodě jde o postup opravdu běžný. Každá buňka je příkladem nanotechnologie. Získává nezávisle energii v mitochondriích, ale také produkuje od základu molekuly s jasnou funkcí, např. neurotransmitery, enzymy nebo hormony a to podle algoritmu zakódovaného v DNA. „Jestliže to tedy zvládne příroda, proč ne my“, prohlásil Richard Feynman onoho prosincového dne na sklonku roku 1959. Jenom podcenil dobu, po kterou ještě bude trvat, než se alespoň některé jeho vize stanou skutečností. On sám to odhadoval na deset let. Skutečný rozvoj nanotechnologií však nastal až po jeho smrti v roce 1988 (pozn.: napodobování přírody při skládání funkčních celků se nazývá biomimetický přístup<sup>169–187</sup>).

Dalším otcem zakladatelem, tedy vědcem, který významně přispěl<sup>171,188–192</sup> k rozvoji tohoto vědního oboru byl fyzik Eric Drexler. V knize<sup>191</sup> *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology* (1. vydání v roce 1986) podrobně popsal svou představu o nanostrojích a nanobotech (nanorobotech), které se dokáží samy replikovat a jsou použitelné pro prakticky jakoukoliv činnost<sup>171–192</sup>. Od stavby makroskopických celků až po údržbu lidského těla tak říkájící zevnitř. Jeho náměty nejsou zcela scestné, např. různé nanomotorů pro pohyb velmi malých systémů už byly navrženy a sestrojeny<sup>189–212</sup>. Využívají se např. tzv. molekulární a makromolekulární pružiny, případně uhlíkové nanotrubičky s vysokým torzním momentem nebo vícevrstevné nanostruktury, které jsou schopny na základě měnících se vnějších podmínek (např. elektrického nebo magnetického pole) vykonávat „klouzavý“ pohyb. Řadu polymerů je možné účinkem světla určité vlnové délky prodloužit a světlem o jiné vlnové délce je opět vrátit do původního stavu. Připojením zátěže v okamžiku, kdy se molekula zkracuje a odpojením v okamžiku, kdy se prodlužuje, mechanismus koná práci. Nanomotorůky všech typů<sup>193,194</sup> podávají samozřejmě extrémně nízké výkony, přesto v měřících „nanosvětla“ jde o skutečné pohonné jednotky.

Eric Drexler ve svých pracích uvažuje o stavbě nanostrojů na atomové úrovni<sup>171,212</sup>. K tomu jsou však zapotřebí zvláštní manipulační techniky. V současné době jich je k dispozici několik a mnohé z nich souvisejí s objevem skenovacího mikroskopu<sup>213–228</sup> využívajícího tzv. tunelový efekt (STM) z roku 1981. V roce 1986 za něj dvojice vědců Gerd Binnig a Heinrich Rohrer obdržela Nobelovu cenu. Touto technikou se budeme zabývat podrobněji ve zvláštní kapitole.

Mezi významné milníky nanotechnologií patří objev fullerenu<sup>229,230</sup>. S důkazem existence této přírodní uspořádané formy čistého uhlíku přišli v roce 1985 Robert Curl, Harold Kroto a Richard Smalley. I jim bude věnován sa-

mostatný díl. Hovoříme-li o uhlíku, neměli bychom opominout uhlíkové nanotrubičky. Ty jsou s nanotechnologiemi spjaty velice úzce. Jejich dvě základní verze spatřily světlo světa v letech 1991 a 1993. Jejich objevitelem<sup>231,232</sup> byl Japonec Sumio Iijima. Počátek 90. let byl rovněž ve znamení rozvoje využití procesů tzv. samoorganizace<sup>12,233–236</sup> (self-assembly). Z těch se vzápětí stal další základní konstrukční nástroj nanotechnologií při vytváření organizovaných struktur. I jim se budeme věnovat. Od poloviny 90. let minulého století objev stíhal objev<sup>23,26,136,237–247</sup>. Byly navrženy první funkční molekulární diody, bylo demonstrováno vedení elektrického proudu jedinou molekulou, byly vytvořeny různé typy nanovodičů a nanopolovodičů včetně struktur na biologické bázi, podařilo se sestavit první skutečné nanomechanismy, objevily se supravodiče z fullerenu, své praktické uplatnění našly miniaturní polovodičové systémy – tzv. kvantové tečky (vhodné např. pro speciální lasery<sup>150,248</sup>), objevil se miniaturní světelný zdroj v podobě nanotrubičky, byly připraveny první polymerní nanotrubičky, stranou nezůstal ani rozvoj v oblasti počítačové techniky<sup>31,68–70,238,247,248</sup>.

## 5. Kdo to čte, je ... !

Název této kapitoly evokuje školní léta a onen klasický žert s papírkem kolujícím třídou s tímto nápisem. Představme si tuto situaci: sedíme u monitoru počítače připojeného k elektronovému mikroskopu. Ke vzorku uvnitř se „přibližujeme“ blíž a blíž, daří se pomalu rozpoznávat strukturu jeho povrchu. Dostáváme se do oblasti rozlišení stovek nanometrů. V tom se před námi objeví jakýsi útvar, který přitáhne naši pozornost. Mikroskop je dobře vyladěný, žádné vibrace. Sestoupíme ještě níže. Pohybujeme se v oblasti rozlišení desítek, posléze snad jednotek nanometrů. A pak to přijde: před námi na obrazovce vystoupí nápis. Jako námět sci-fi povídky, proč ne ..... Ovšem od roku 1990 to utopie není<sup>249–254</sup>. Právě v tomto roce se totiž podařilo vědci Johnu Fosterovi při experimentování se zařízením typu STM (pozn.: přesněji typu SPM – Scanning Probe Microscopy, jde o modifikaci STM) „napsat“ na povrch niklového plátku logo společnosti IBM a to 35 izolovanými atomy xenonu. Od té doby spatřila světlo světa řada podobných nápisů.

Věnujme se této technice<sup>213–228,249–254</sup> podrobněji. Zmínili jsme se už, že zkratka STM znamená skenovací mikroskop využívající tzv. tunelový efekt a že STM (Scanning Tunneling Microscopy) byl objeven v roce 1981 Gerdem Binnigem a Heinrichem Rohrerem. Prostřednictvím STM lze nejen trojrozměrně spatřit atomovou strukturu látek a mapovat polohu jednotlivých atomů<sup>213–228</sup>, ale i cíleně je umísťovat na určitá místa, tedy manipulovat s nimi<sup>249–255</sup>. V zásadě se používají dva základní systémy<sup>213–228,256–266</sup>. První se označuje zkratkou STM, ten druhý AFM<sup>247,267–282</sup>. Každý mikroskop tohoto typu se skládá z mechanické a elektrické části. Vzhledem k tomu, že zařízení slouží k pozorování a k manipulacím

s částicemi na atomové úrovni, musí být zajištěna jeho mimořádná stabilita a izolovanost od vnějšího okolí. Musí být dosaženo dokonalého tlumení vnějších vibrací i absolutní teplotní stability. Nepatrná nestabilita vede k významnému zhoršení kvality měření<sup>213–228</sup>. Povrch vzorku se zkoumá tenkým hrotem-sondou tvořenou pyramidálně uspořádanými atomy Si nebo W. Mezi sondou a povrchem vzorku se vloží nízké napětí. Hrot mikroskopu se při STM povrchu nedotýká, pouze ho v nejmenší možné vzdálenosti kopíruje<sup>213–228,256–266</sup>. To umožňuje přechod elektronů přes tuto mezeru, což generuje tzv. tunelovací proud. Jeho velikost závisí přímo na šířce mezery<sup>213–228,255</sup>. Jestliže se sonda k povrchu přiblíží, hodnota této veličiny vzroste a naopak. Při samotném měření se sonda pohybuje podél povrchu, přitom se neustále nastavuje výška hrotu nad povrchem tak, aby hodnota tunelovacího proudu byla konstantní. To je základem získání obrazu trojrozměrného povrchového uspořádání<sup>213–228,249–254,266</sup> (pozn.: povrch musí být vodivý).

Zkratka AFM znamená Atomic Force Microscopy<sup>267–281</sup>. Název vystihuje tu skutečnost, že se přímo sledují síly, kterými na sebe, v podstatě mechanicky, působí atomy hrotu a atomy částic studovaného povrchu. V tomto případě se totiž hrot pohybuje po povrchu, nikoliv nad ním. Proto nemusí být studovaný vzorek vodičem jako u STM. AFM mikroskopie umožňuje výborné rozlišení na atomární úrovni, poskytuje opět trojrozměrný obraz v reálném čase a je schopna přímo registrovat zvlnění určité fyzikální vlastnosti povrchu, např. plochy konstantní hustoty náboje<sup>256–266</sup>. Připomíná to pohyb jehly nad dnes už starobylou gramofonovou deskou. Pokud hrot mikroskopu posouváme přímo po povrchu vzorku, je to jako kdybychom přehrávali klasickou gramofonovou desku přenoskem. Jestliže se hrot pohybuje v nepatrné vzdálenosti nad vzorkem a nedotýká se ho, tak to můžeme přirovnat k přehrávání zvukového CD, které čteme zaměřeným laserovým paprskem. Při technikách AFM a STM používáme místo přenosky nebo laserového paprsku sondu a místo gramofonové desky nebo CD studovaný povrch<sup>247,267–282</sup>. Zařízení typu STM (SPM) a AFM se používají, jak již bylo uvedeno, i k cílené manipulaci s atomy<sup>249–254</sup>. Dr. J. Foster si v laboratořích společnosti IBM při údržbě zařízení typu STM povšiml (rok 1990), že když za určitých podmínek aplikuje na hrot poněkud vyšší napětí, je schopen vytrhnout z povrchu atom. Je tedy v podstatě schopen částice pomocí hrotu uchopit<sup>249–266</sup>. Pak je lze přenést na jiné místo a tam odložit, nebo přesněji, odkládat podle vlastního uvážení a vytvářet z nich nové struktury. Druhou možností je, opět hrotem, do nanočástic na povrchu narážet a takto jimi po povrchu cíleně posouvat.

Velmi významné je využití AFM v tzv. nanobiotechnologiích. Neméně významná je možnost vytvářet metodou STM logické obvody – tzv. nanočipy. Pracovní oblast mikroskopu, tedy část, ve které je umístěn vzorek, je zpravidla uspořádána tak, abychom mohli měřit ve velmi vysokém vakuu. To je společný rys řady mikroskopických technik. Důvodem je omezení rušivých vlivů pocházejí-

cích od jiných struktur, v případě STM od atomů, které nejsou součástí studovaného vzorku. Pokud do pracovního prostoru zavedeme velmi malé množství další čisté látky, můžeme v blízkosti hrotu vyvolat chemickou reakci. Její projevy lze pak nejenom pozorovat *in situ*, tedy v přímém přenosu, ale zároveň je možné tuto reakci využít k cílené úpravě vzorku na atomové úrovni<sup>247,256–266,283</sup>. Pokud provedeme např. řízenou oxidaci povrchu určitého typu vzorku, bezprostředně pod hrotem vznikne nanostruktura, kterou lze použít pro výrobu nanočipů. Zjednodušeně jde o určitou obdobu techniky používané při výrobě integrovaných obvodů, ovšem i v tomto případě je nutné doplnit předponu nano, tedy nanolitografie. Postupů použitelných pro nanolitografii je řada. Vždy však slouží pro vytváření složitých „nanoarchitektonických staveb“ a k jejich vzájemné integraci<sup>12,233,234,247,255,283–286</sup>. Zajímavostí byly hroty z uhlíkových nanotrubic, obvykle připojené k primárnímu hrotu z křemíku. Nanotrubičky mají jednotnou strukturu, která je velmi přesně definována, což je zásadní pro správnou analýzu získaného obrazu. Tyto hroty jsou levnější a do jisté míry i mechanicky odolnější. Mají však jiná omezení a nevýhody. Skutečným objevem jsou zařízení s několika stovkami hrotů. Toto uspořádání jednoznačně směřuje k tomu, aby množství vytvářených povrchových struktur bylo dostatečné k jejich praktickému využití.

## 6. Meze „nanofantazie“

V této krátké kapitole se budeme zabývat základními požadavky kladenými na reálný nanotechnologický postup. V obecné rovině totiž právě tyto požadavky z praktických důvodů omezují nekonečný rozlet „nanofantazie“. Musí to být především technicky schůdná metoda<sup>1,2,6,12,64,68,69,168,211,284–311</sup>, i když samozřejmě manipulující s nanočásticemi a schopná vytvářet z nich uspořádané funkční celky. Dalším požadavkem je nutnost dosahovat tvorby obrovského množství těchto individuálně funkčních celků paralelně. Je to vcelku logické, uvědomíme-li si jejich nepatrnou velikost a tím i velmi omezený individuální výkon. Zatímco k osvětlení jedné reklamy u dálnice je třeba čtyř 500 W žárovek, k vytvoření a k osvětlení stejného obrazu složenými nanodiodami nebo světlocitlivými nanopigmenty bychom jich museli nashromáždit několik miliard<sup>289,290–302</sup>. Praktické přínosy druhého řešení spočívají v tom, že nanodiody mohou vydávat světlo různé barvy – nápis i obraz mohou být tedy vytvořeny přímo jimi a dále vystačí s energií, kterou nashromáždí v průběhu dne z denního světla (případně ji doplňují za tmy ze světla projíždějících automobilů).

V obecné rovině platí, že k dosažení mimořádných vlastností celku musíme od samého počátku pracovat s molekulární přesností, tedy začít se stavbou od nanočástic. Anglicky se tento přístup označuje termínem „bottom up“ („odspodu nahoru“) a znamená, že stavba funkčního celku začíná u nejmenších částic<sup>1,2,22,247,283,285,287,312–321</sup>.

Z těch se skládají součástky, které tvoří další složky komplikovanějších systémů. Je to jakési konvergentní skládání – konvergentní ve smyslu konečné funkce. Každé další větší uspořádání je obsluhováno a sestavováno opět větším mechanismem. Pokud by se velikost funkčního uspořádání částic při každé takové iteraci zdvojnásobila, od součástky o velikosti 1 nm se k součástce o velikosti 1 m dostaneme pouhými 30 kroky. Je to základní princip molekulárního neboli nanotechnologického strojírenství. Doba, kdy rám kola nebo raketa na badminton budou částečně utvářeny z kompozitních materiálů sestavených tímto postupem není zřejmě daleko. To jsou samozřejmě populární, ale nevýznamné aplikace. Představme si, jaká bude jejich úloha při výzkumu vesmíru nebo při vývoji implantátů a tkáňových náhrad. Bohužel nepochybuje o tom, že i při vymýšlení nových zbraní.

Druhou možností<sup>1,12,234,283,322–324</sup> je postupovat opačně, tedy „odshora dolů“ („top down“). Metodika je založena na „zjednodušování“ a to až do okamžiku, kdy získáme formu vyhovující velikostí i funkcí našim záměrům. Výhodou je, že začínáme se strukturami, se kterými se dobře manipuluje (první forma je vyrobena člověkem). Každý další krok vytváří produkt o něco menší. Po několika generacích vzniká struktura, která je už pro naše běžné nástroje příliš malá a je nositelkou unikátních nových funkcí. Do jisté míry<sup>např. 247</sup> sem patří i „MicroElectroMechanical systems“ (MEMs) používané při stavbě funkčních malých systémů. V budoucnu se budou zřejmě uplatňovat především postupy typu „odspodu vzhůru“ („bottom up“), v současnosti však převládají přístupy „top down“. V následující kapitole si oba přístupy vyjasníme na jednoduchých příkladech.

## 7. Vytvořte si nanokádinku!

Řekli jsme si, že experimentovat s nanočásticemi v běžném slova smyslu v laboratoři není možné (laborať musíme do vzorku přenést). Nyní bychom se to pokusili na praktickém příkladu vysvětlit.

Pro jisté speciální účely potřebujeme vytvořit z nanočástic lamelární membránu<sup>310,325–337</sup> (nebo lamelární polovodič) s přesně definovanou vzdáleností mezi jednotlivými lamelami. Tato vysoce uniformní orientovaná struktura může např. sloužit k selektivní separaci (filtraci) na molekulární úrovni, případně může být ještě nositelkou katalytických vlastností (bifunkční molekulární membrána). Primárním problémem však je, kam tuto membránu napnout? Co bude jejím nosičem? Kdyby nebyla tato struktura tak nepatrná, použili bychom dva jemné plíšky s vyvrtanými otvory. Velikost děr a jejich rozmístění by byly takové, aby otevřená plocha byla co největší. Mezi plíšky bychom pak upevnili filtrační membránu.

Při nanotechnologickém přístupu „top down“ budeme postupovat podobně, avšak s jinými nástroji a můžeme zůstat prozatím v běžné laboratoři<sup>12,302,303</sup>. Základní strukturou (nástrojem) pro první krok dolů po pomyslném žebříku této koncepce jsou jednotné kuličky vhodné polymer-

ní látky (např. polystyrenu). Laboratorně dostupné jsou polymerní kulové částice do průměru ~ 0,4 μm. Vytvářený rám pro nanomembránu by mohl být z kovového oxidu, např. z oxidu titaničitého. Postupů vhodných pro jeho přípravu je celá řada<sup>304–311</sup>. V tomto případě zvolme jako prekurzor kapalný alkoxid kovu (molekula s atomem Ti vázaným ke čtyřem alkoholovým zbytkům). Kovový alkoxid, přidá-li se k němu za určitých podmínek voda, vytvoří za odštěpení odpovídajícího alkoholu anorganický prekurzor oxidu titaničitého (anorganický polymer). Reakce se provádí řízeně v prostředí se vzorovými jednotnými útvary (kuličkami). Anorganický prekurzor kuličky polymerního vzoru obalí a vytvoří tak základ uspořádané struktury vhodné jako nosič nanomembrány. V dalších krocích jsou vzorové kuličky polymeru již nadbytečné. Na rozdíl od oxidu titaničitého nejsou tepelně stabilní, a proto se odstraňují termickým rozkladem. Výsledkem je jednotná mikromembrána. Velikost jejich otvorů byla přesně vymezena vzorovou polymerní strukturou. Může se použít přímo pro separaci větších částic nebo jako nosič nanomembrány. Do otvoru o průměru 1 mm se nám nepodaří nanomembránu napnout, ovšem do otvoru o velikosti 400 nm to už možné je.

Nyní změňme směr a vydáme se nahoru, nikoliv však zpět! Příprava nanomembrány bude totiž příkladem přístupu opačného – „bottom up“. Řekli jsme si, že s velmi malými částicemi není možné pracovat běžnými postupy, a že musíme přenést laborať do vzorku. Jinými slovy to znamená, že musíme nejprve vytvořit kádinku, zkumavku nebo reaktor na úrovni nanočástic a v takovémto „nanozařízení“ provést reakci, která vede k jejich tvorbě<sup>1,2,233,247,288,338–341</sup>. K těmto cílům je možné použít molekuly, které mají za určitých okolností schopnost samouspořádání (anglicky „self-organisation“ nebo „self-assembly“). Takových molekul a systémů je velké množství a velmi se liší<sup>2,168,243,340–344</sup>. Kromě toho i v přírodě existují již vysoce uspořádané hotové struktury, které je možné využít, počínaje DNA, přes proteinové obaly virů, rostlinné buňky až po schránky okem neviditelného planktonu (pozn.: značný praktický význam mají i velmi tenké monomolekulární vrstvy vytvořené samouspořádáními molekulami, SAMs – Self-Assembly Monolayers). Chemické reakce pak vedeme uvnitř těchto pravidelných struktur. Navíc, jestliže vzorové uspořádání (nanokádinka) má tvar např. koule, jsme schopni reakcemi vedenými uvnitř těchto nanokádinek získat obrovské množství naprosto shodných nanokoulí. V principu je však toto uspořádání funkčně shodné se standardním uspořádáním makroskopické laboratoře<sup>1,338,229,344</sup>. V nanokádince může probíhat jakákoliv reakce. Rozdíl je v tom, že v běžné laboratoři máme k dispozici jednu kádinku a v ní pracujeme s obrovským množstvím molekul. V tomto případě použijeme obrovské množství nanokádinek a v každé z nich pracujeme s omezeným počtem reagujících molekul<sup>1,2,288,339,344</sup>.

Zaměříme se nyní na tzv. micelární vzory<sup>1,2,288,341,345,346</sup>. Povrchově aktivní látky mají schopnost vytvářet za přesně definovaných podmínek velké množství

přesně definovaných shluků. Tyto shluky se nazývají micely. Například neionogenní typy povrchově aktivních látek (nemají povahu iontové sloučeniny) vytvářejí s malým množstvím vody a převažujícím množstvím nepolární organické látky shluk – tzv. reverzní micelu. Tento shluk se skládá z mnoha individuálních molekul v závislosti na vnějších podmínkách. Micela má za jistých podmínek přibližně kulový tvar s jádrem uprostřed. Tento micelární střed může sloužit jako kádinka pro chemickou reakci.

Pro jednoduchost využijme reakci totožnou s příkladem použitým při „cestě dolů“ (koncepte „top-down“, transformace kovového alkoxydu). V diskutovaném micelárním uspořádání jsou molekuly vody dostupné jen v jeho jádře, kde jsou asociovány s terminálními hydroxylovými skupinami hydrofilních řetězců<sup>1,288,345,346</sup>. Přidáme-li kapalnou alkoxydu, jeho hydrolyza a kondenzační reakce meziproduktů (za vzniku polymerního anorganického prekurzoru) proběhnou právě jenom v oblasti vymezené strukturou micelárního vzoru. Výsledek je jednoznačný – nanočástice polymerního prekurzoru oxidu titaničitého, jejichž velikost a tvar jsou přesně vymezeny velikostí a tvarem micelárního jádra. A protože těchto shluků je k dispozici obrovské množství a všechny jsou za přísně konstantních podmínek identické, získáváme obrovské množství identických nanočástic s předpověditelným uspořádáním.

Vraťme se však k lamelární<sup>1,327–310</sup> nanomembráně. V rámci jednoho typu povrchově aktivní látky můžeme získat odlišně uspořádané nanočástice. Pokud významněji zvýšíme množství molekul vody a omezíme množství nepolární organické fáze, získáme micelární shluk jiného uspořádání<sup>310,337,346</sup>. Molekuly vody se asociují s dlouhými hydrofilními řetězci molekul neionogenního surfaktantu a vytvoří se tzv. lamelární micely. Ty vymezují oblast pro hydrolyzu a kondenzační reakce kapalného alkoxydu zcela odlišně („nanokádinky“ mají jiný tvar, jsou však opět všechny stejné). Výsledkem jsou v tomto případě dokonale uspořádané lamely s tzv. štěrbinovou geometrií.

Je třeba zdůraznit, že na rozdíl od polystyrenových kuliček sloužících jako vzorové útvary při prvním kroku směrem dolů, není termický rozklad již nepotřebných micelárních vzorů vhodný. Zničení tak velkého množství organické hmoty termickým rozkladem vede zpravidla ke zhroucení vytvářené velejemné nanostruktury. Proto se používají delikátnější nedestruktivní techniky. Nejrozšířenějším postupem je extrakce nadkritickým oxidem uhličitým. Oxid uhličitý v nadkritickém stavu je tekutinou s difuzním koeficientem plynu, avšak s hustotou kapaliny. Tento stupeň bývá doplňován extrakcí podkritickou vodou nebo alkoholem.

## 8. Na návštěvě u nanozdroje

Z názvu této kapitoly vyplývá, že se vypravíme ke zdroji elektrické energie. Popíšeme si jedno z mnoha

možných uspořádání využívající funkční nanočástice pro konverzi sluneční energie na energii elektrickou. Suma sluneční energie dostupná na povrchu Země činí neskutečných  $3 \cdot 10^{24}$  J rok<sup>-1</sup>. Tato hodnota představuje 10 000 násobek současné spotřeby energie všech lidí na planetě. Přitom jde o čistou energii, jejíž primární produkce nic nestojí. K uspokojení světové spotřeby by tedy stačilo pokrýt pouhou desetinu procenta zemského povrchu solárními panely s účinností ~ 10 %.

Solární články nové generace musí vykazovat vysokou účinnost i při nízké intenzitě světla a zároveň musí být schopny využívat energeticky méně bohatou část slunečního spektra (viditelná oblast). Důležitá je i návaznost dalších nanotechnologických celků pro efektivní uchování produkované energie. Zkoumaných nových typů fotovoltaických článků je řada<sup>101,347–352</sup> a jejich konstrukce se zásadně liší. Některé používají nanotechnologicky připravené částice vodivých polymerů, jiné polymery kombinují s uhlíkovými nanotubicemi, objevují se články konvertující sluneční energii na základě biochemických reakcí. O těch však hovořit nebudeme.

V předcházející kapitole jsme se zabývali podstatou procesu samouspořádání při konstrukci nanotechnologických funkčních struktur<sup>1,233,343</sup>. Hovořili jsme o vytváření nanoskopického oxidu titaničitého s vysokým povrchem a značným stupněm vnitřního uspořádání v prostředí reverzních micel. Právě tento materiál by mohl být v budoucnu základem praktické technologie pro konverzi sluneční energie na energii elektrickou.

V ideálním případě je oxid titaničitý dielektrikem – tedy nevodičem, ovšem v důsledku výskytu tzv. bodových poruch v jeho krystalové mřížce se chová jako polovodič. Obecnou vlastností TiO<sub>2</sub> je schopnost fotoexcitace<sup>353–358</sup>. Pokud na jeho povrch dopadne záření o dostatečné energii, vytrhne elektrony z jejich valenční oblasti a ty přeskóčí do oblasti vodivosti. Vytržené elektrony za sebou zanechávají kladně nabitě elektronové vakance (díry), které mají značně vysoký oxidační potenciál. Energie dopadajícího záření musí být poměrně vysoká. Odpovídá jí energie fotonů s vlnovou délkou přibližně 365 nm, tedy v UV oblasti. Při absorpci fotonů s nižší energií by vyražené elektrony neměly dostatek energie, aby dokázaly překonat tzv. zakázaný pás<sup>211,353–359</sup>.

Schopnost fotoexcitace (vytvoření páru excitovaný elektron – kladně nabitá vakance) je obecnou vlastností oxidu titaničitého, výhodami nanostrukturované formy jsou především podstatně větší povrch a jednotné povrchové uspořádání<sup>353–356</sup>. Praktickým důsledkem je vznik mnohonásobně většího počtu párů excitovaný elektron – elektronová vakance a navíc lze tuto schopnost do jisté míry řídit a nastavovat<sup>211,340,359,360</sup>. Zdánlivě jde tedy o ideální systém pro sestavení solárního článku. Problémem je ovšem vysoká rychlost rekombinace elektronů (excitované elektrony se snaží vrátit zpět do valenční oblasti) a dále ta skutečnost, že článek je závislý na přítomnosti UV záření.

Zajímavým řešením<sup>361–366</sup> může být nanesení mono-



molekulární vrstvy jiné fotoaktivní látky se schopností intenzivně absorbovat fotony i v oblasti viditelného spektra na povrch nanokrystalického  $\text{TiO}_2$ . Tento primární absorber fotonů se pak stává injektorem elektronů do vodivostní oblasti polovodiče – oxidu titaničitého. Přímým důsledkem je citlivost upraveného solárního článku i na světlo bez významnějšího podílu UV záření. Další výhodou je, že elektronové vakance jsou generovány ve valenční oblasti fotosenzitivní organické látky, zatímco excitované elektrony se usazují ve vodivostní oblasti  $\text{TiO}_2$ . Díry a elektrony se tedy nalézají ve zcela odlišných strukturách. Přímým důsledkem této skutečnosti je významně zpomalený rekombinační mechanismus. Monomolekulární vrstva fotosenzitivní látky je ve styku s vhodným elektrolytem a ten je v kontaktu s pracovní elektrodou. Zmíněná rekombinace je natolik pomalá, že elektroneutrální stav monovrstvy fotosenzitivní látky se ustaví díky pracovní elektrodě rychleji, nežli probíhá proces samotné rekombinace (vakance jsou zaslepeny, excitovaný elektron se nemá kam vrátit). Díky tomu je fotoexcitovaný stav poměrně stabilní a účinnost článku relativně vysoká<sup>363–366</sup>. Takové články bude možné navíc umístit na oblečení, na dopravní značení, atd. Nanotechnologicky totiž lze připravit fotoaktivní  $\text{TiO}_2$  bez použití zvýšené teploty<sup>367–371</sup>. Tím nejsou jako nosiče pro fotočlánky diskvalifikovány termicky nestabilní, levné, lehké a tvarově upravitelné polymerní látky.

Získanou elektrickou energii můžeme použít přímo k elektrolytickému rozkladu vody pro výrobu vodíku. Vodík je nečistší palivo produkující při spalování pouze vodu, avšak jeho bezpečné uložení bylo doposud považováno za problematické. V blízké budoucnosti bude tento problém řešen selektivními adsorpčními systémy<sup>138,139,146,372–375</sup> z fullerenů, uhlíkových nanotrubic nebo dalších nanostruktur, mezi kterými dominují orientované anorganické neuhlíkaté nanotrubic<sup>46,377</sup> na bázi nitridů boru a lithia, kovových sulfidů ( $\text{WS}_2$ - $\text{MoS}_2$ ,  $\text{NbS}_2$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MgS}$ )<sup>138,139,372,378</sup>, kovových oxidů a dále komplexní hydridy<sup>379,380</sup>.

Neměli bychom opominout výzkumný a technický hit posledních let se vztahem k alternativnímu získávání energie – palivové články<sup>381–387</sup>. Palivový článek je stejně jako solární článek elektrochemický zdroj proudu. V něm se však energie získává elektrochemickou oxidací paliva. Palivový článek se od běžných akumulátorů a primárních článků liší tím, že dodává elektrickou energii tak dlouho, dokud je dodáváno palivo. Palivové články se zpravidla rozlišují podle druhu paliva. Nejlepší elektrochemickou aktivitu vykazuje právě vodík. Ten se používá jako palivo pro články s polymerními membránami. Je zřejmé, že tyto palivové články je možné použít jako jednotku navazující na produkci vodíku z elektrolýzy v přímé vazbě na solární článek.

Shrneme-li tyto stupně na jednoduchém příkladu, získáme jistou představu o možném energetickém hospodářství budoucnosti: Např. u čerpacích stanic se budou vyměňovat kontejnerky s vodíkem uskladněným v nanotrubicích. Tento vodík bude sloužit jako palivo pro membránové palivové články umístěné v automobilu. Jeho primárním zdrojem bude elektrolytický rozklad vody ener-

gií ze solárního článku. Auta bude pohánět elektromotor, odpadat bude voda a teplo. Dalším příkladem mohou být energeticky soběstačné budovy. Na jejich střeších by mohly být všechny tyto stupně technicky sjednoceny.

## 9. Uhlíkové nanokuličky a nanotrubic

Na naší cestě nanosvětlem jsme bezpochyby přeskočili řadu významných malých struktur. U fullerenů<sup>388,389</sup> si to však nemůžeme dovolit! Jejich objev byl důvodem pro přepsání kapitol o uhlíku v učebnicích chemie. Po desetiletí se jako přírodní formy čistého uhlíku uváděly krystalický diamant, anisotropický grafit a amorfní uhlík. V roce 1985 k nim zásluhou Roberta Curly, Richarda Smalleyho a Harolda Krota<sup>390,391</sup> přibyla forma čtvrtá – fullerén (Nobelova cena<sup>392</sup> – „Nobel Lecture“ za chemii v roce 1996). Popsat jedinečnou strukturu fullerenů není složité<sup>232,393</sup>. Například fullerén C<sub>60</sub> se skládá z 60 vzájemně propojených atomů uhlíku a z 60 atomů vodíku. Každý atom uhlíku je spojen se třemi jinými atomy uhlíku. Celá struktura je uspořádána do formy shodné s klasickým fotbalovým míčem<sup>394</sup>. Rodina fullerenů má však mnohem více členů, což je dáno geometrickými pravidly<sup>395</sup>.

Začneme u vzdáleného příbuzného fullerenů – grafitu. Ten je tvořen pravidelnými spojenými šestiúhelníky. Aby se toto dvojrozměrné uspořádání přeměnilo na trojrozměrné uzavřené těleso, musí se mezi šestičlennými cykly objevit i kruhy pětičlenné. Podle Eulerovy věty musí být těchto pětiúhelníků právě 12, aby vytvořily uzavřené těleso, avšak počet šestiúhelníků může být libovolný. Právě z této skutečnosti vyplývá, proč fullerén C<sub>60</sub> má tolik sourozenců<sup>396,397,398</sup>. Ovšem tento základní fullerén má mimořádné postavení<sup>399</sup> – je nejhojněji zastoupený. Jeho celkový počet uhlíků umožňuje, že žádný z pětičlenných cyklů navzájem nesousedí. Z toho vyplývá jeho souměrnost a poměrně vysoká stabilita<sup>400</sup>.

Za zmínku stojí i původ jejich rodového jména – FULLERENY. Byly pojmenovány podle amerického architekta a myslitele Richarda Buckminstera Fullera, autora geodetické kupole<sup>401,402</sup>. Jeho nejznámější stavby jsou samonosné polokoule složené z pravidelných geometrických tvarů.

Fullerény se v omezeném množství vyskytují v přírodě v sazích, v uhelných a jiných geologických vrstvách, atd. Pravidelně je jejich přítomnost spektrálně potvrzována a vyvracena v poměrně značném množství v mezihvězdném prostoru v blízkosti obřích červených hvězd<sup>403–407</sup>. Z přírodních zdrojů se však významněji získávat nedají. První syntetické postupy využívaly laserové odpařování grafitu do proudu helia s následným ochlazením prudkou expanzí. Ve vzniklých klastrech<sup>408</sup> se vyskytoval určitý podíl fullerenů C<sub>60</sub> a C<sub>70</sub>. Dnes se využívá metoda řízeného spalování organických látek<sup>409–414</sup> v obloukovém výboji (Mitsubishi), případně jejich příprava v silném výboji mezi uhlíkovými elektrodami v atmosféře helia<sup>415–418</sup>. Samozřejmě je možné si některé

z nich běžně objednat u dodavatelů chemických specialit. Například za 250 mg fullerenu C70 s čistotou 96 % bychom zaplatili asi 500 euro. Zlatý prášek o čistotě 99,9 % od stejného dodavatele je třikrát levnější.

Navzdory vysoké ceně se fullereny začínají využívat v praxi<sup>46,373,377,407,419–423</sup>. Mají výhodné vlastnosti pro výrobu superpevných materiálů nízké hmotnosti, z větších fullerenů se dají vytvářet trubice pro bezpečné uchování a transport vodíku. Je možné z nich připravit umělé diamanty vysoké kvality. Používají se při výrobě ochranných skel filtrujících škodlivé záření nebo v optoelektronice<sup>81,424,425</sup>. Na jejich povrch lze vázat různé atomy. Ve spojení s určitými prvky (např. Cs) se chovají jako vynikající supravodiče<sup>407</sup> (do teplot asi 40 K). Fluorované fullereny jsou unikátními mazadly. Některé organické deriváty fullerenů vykazují magnetické vlastnosti (nekovové magnety). Zapomenout bychom neměli na semikrystalické fullereny – velmi tvrdé materiály vhodné např. na brusné hlavice. Fullereny našly uplatnění v lékařství jako speciální nosiče dopravující léky na předem určené místo v organismu. Do prostoru uvnitř molekuly větších fullerenů je totiž možné umístit molekulu jiné látky nebo prvky, které jsou biologicky aktivní, případně lze do dutiny ukládat radioaktivní atomy (fullerenové klece).

Na tomto místě bychom neměli opominout uhlíkové nanotrubic<sup>426</sup>. Jsou to struktury tvořené ze stočených grafitových rovin, nebo jsou to uzavřené a protáhlé fullereny. Všechny se vyznačují tzv. cylindrickou geometrií<sup>231,342,427</sup>. Mohou být dokonce i vícevrstevné. Vznikají za přibližně podobných podmínek jako běžné fullereny<sup>428–430</sup>. Poprvé byly popsány na začátku 90. let minulého století v Japonsku<sup>231</sup>. Nanotrubic jsou velmi užitečné opět při konstrukci superpevných kompozitů, brusných materiálů, pro výrobu speciálních diamantů<sup>431–434</sup>, atd. Nedávno se objevily speciální solární články sestavené z vodivých polymerů, nanotrubic a molekul ferrocenů. Další možností je vyplnit vnitřek trubičky kovem, případně polovodičem a vyrobit tak drátek nepatrných rozměrů<sup>435–437</sup>. Byly popsány sendvičové nanočipy tvořené vrstvou dlouhých nanotrubic<sup>438</sup> mezi destičkami křemíku. Nanotrubic jsou testovány jako bezpečná média pro uskladnění vodíku. Slibné jsou jejich vlastnosti využitelné pro molekulární transistory a molekulární paměti<sup>439–441</sup>.

Významné struktury<sup>342,442–444</sup> obdobné geometrie jsou bezuhlíkaté nanotrubic. Jsou nejčastěji vytvářeny ze sulfidů, selenidů, halogenidů, oxidů tranzitních kovů a z kovových nitridů, v poslední době i z vodivých polymerů<sup>141–145</sup>. Tyto vysoce orientované struktury nacházejí uplatnění především v mikroelektronice (emitory elektronů pro ploché obrazovky, elektrochemické senzory atd.), při bezpečném uchování<sup>138,139,379,443–446</sup> malých molekul (vodík, methan), v poslední době i v biochemii a lékařských oborech (membrány pro separaci biomolekul, diagnostika, selektivní přenašeče účinných látek, atp.).

## 10. BioNanotech

Biochemie, lékařství, lékařská diagnostika, farmakologie, farmakochemie, mikrobiologie a biotechnologie představují obory, ve kterých se nanotechnologie začínají v posledních letech uplatňovat velmi významně. Vzhledem k rozsahu tohoto textu a k rozsahu diskutované problematiky je však možné uvést jen omezený počet příkladů.

Snad nejpropracovanější bionanotechnologickou aplikací současnosti je použití různých nanostruktur k cílené přepravě (distribuci) léčiv, případně diagnostických látek nebo peptidických fragmentů v organismu<sup>147–149,447–454</sup>. K tomu přistupují možnosti další povrchové (i jiné) modifikace nanostruktur tak, aby se např. vázala výhradně na buňky cílového orgánu, dokázala selektivně propustovat buněčnou membránou, byla netečná k nepoškozeným buňkám, nebo uvolňovala léčivo podle přesně stanoveného časového harmonogramu<sup>455,456</sup>. Vzhledem k mnoha možnostem povrchových modifikací nanoskopického útvaru nesoucího léčivo, je možné navíc distribuční fázi léčiva jasně oddělit od spuštění jeho léčebného účinku. To znamená, že aktivaci léčebného účinku provedeme „na dálku“ (např. magneticky), čímž působení léčiva<sup>131,454,457</sup> posuneme až do okamžiku, kdy dorazí k cílovému orgánu.

Struktur využívaných pro tyto účely je řada a patří mezi ně především větší fullereny, uhlíkové a jiné nanotrubic, organizované struktury vytvářené samospořádáním a magnetické nanočástice. Výhodou<sup>458–464</sup> procesů samospořádání je možnost volby templátu (vzoru, formy) pro vytvoření nanostruktur přesně podle potřeby tkáně (velmi často se využívají fragmenty peptidů, nukleové kyseliny, buněčné útvary, apod.). Tím je možné např. vytvářet formy<sup>459,460</sup>, které dokáží selektivně propustovat tkáňovými membránami nebo bariérami, selektivně se váží na určité buňky, případně je možné díky přesně vymezené geometrii a přesně definovanému složení určité oblasti organismu chránit před vstupem těchto struktur. Kromě klasických léčiv<sup>447,448,453,454</sup> mohou být do dutin těchto struktur uzavírány diagnostické látky nebo radioaktivní prvky využívané např. při radioterapii a takto pak směrovány k poškozeným buňkám (fullerenové klece). Velice se rozvíjí oblast nanotechnologické detekce bakteriálních markerů a proteinových markerů souvisejících s výskytem nádorového onemocnění. Opominout bychom neměli magnetické nanočástice upravované pro použití v diagnostické metodě MRI jako vysoce specifické kontrastní látky (cit.<sup>131,454,457</sup>). Biodistribuční parametry těchto útvarů jsou opět nastavitelné jejich nanostrukturou. Základní nevýhodou většiny těchto nanostruktur je jejich nerozpustnost v polárních médiích, tedy i v tělních a tkáňových tekutinách. Toto zásadní omezení je nutné alespoň částečně odstranit, a proto se k jejich povrchu váží další látky, zpravidla polymerní povahy<sup>465–467</sup>. Jde o určité typy polymerů označovaných jako dendrimery. Některé z nich jsou ve vodě rozpustné a tuto svou schopnost přenášejí i na nanostrukturu.

Jako příklad můžeme použít v poslední době populární výzkum zaměřený na fotodynamická léčiva<sup>468–471</sup> doprovázená nanoaktivátory léčebného účinku. Fotodynamické látky jsou pro organismus zpravidla neškodné (je jich řada, nejznámější patří do skupiny ftalocyaninů), avšak po aktivaci světlem o charakteristické vlnové délce uvolní jistým způsobem energii. Ta dokáže zničit nemocnou tkáň, aniž by došlo k poškození zdravého okolí. Je to dáno jednak tím, že samotné léčivo je netoxické a v podstatě inertní, ale také právě tím, že jeho umístění v organismu je přesně určeno na poškozenou tkáň a podání léku je od spuštění léčebného procesu odděleno. Pokud není fotodynamické léčivo používáno povrchově, jsou do organismu následně vpraveny nanoútvary nesoucí „aktivační energii“. Teprve jejich spojením s léčivem již umístěným v nemocné tkáni nastupuje léčebná fáze. Další alternativou je aktivace magnetická<sup>131,454,457</sup>. V tomto případě jsou nanoaktivátory léčebného účinku mající charakter magnetické nanočástice připojené přímo k molekule podávaného léku a jeho aktivace se provádí vnějším magnetickým polem. Často zmínovaným léčebným postupem<sup>472–479</sup> je imobilizace enzymů a hormonů uvnitř vhodných nanostruktur nebo na nich a jejich transfer do příslušných oblastí organismu. Řízeným uvolňováním účinné látky je možné především zmírnit pacientovo nepohodlí vyplývající jinak z nutnosti časté (pravidelné) aplikace přípravku. Typickým příkladem je dlouhodobé uvolňování inzulínu z vhodné nanostruktury v patřičných dávkách, navíc přesně reagující na určitou hladinu cukru v krvi. Základními výhodami použití všech takovýchto léčebných postupů jsou řízené uvolňování aktivní látky, vysoká tkáňová a léčebná selektivita a tím i šetrnost k organismu<sup>468–470</sup>. Aplikovaný farmaceutický výzkum v této oblasti v posledních několika letech velice pokročil a širšímu zavedení takto upravených léčiv brání v mnoha případech spíše důvody ekonomické než odborné.

Doposud jsme se podrobněji nezmínili o významné nanostruktuře, tzv. kvantových tečkách. Kvantové tečky jsou shluky atomů o velikosti v rozmezí přibližně 2 až 15 nm. Protože jsou tyto shluky velmi malé, uplatňují se v nich kvantové jevy<sup>1,22,31–44,454</sup>. Elektrony obsažených atomů se nemohou volně pohybovat a tento jejich pohyb je vázán pouze na kvantovou tečku. Kvantové tečky se proto chovají odlišně než velké struktury stejného složení a jejich fyzikální vlastnosti odpovídají spíše vlastnostem jednotlivých atomů. Kvantové tečky dokáží mimo jiné změnit barvu světla<sup>480</sup>. Toho se dá opět využít v lékařské diagnostice. Jsou vytvářeny vrstevnaté struktury s jádrem tvořeným kvantovou polovodičovou tečkou (ta obsahuje zpravidla omezený počet atomů Se a Cd). Toto jádro má schopnost při fotostimulaci uvolňovat světlo určité barvy. Jádro je obklopeno tenkou anorganickou vrstvou sloužící k jeho ochraně. Další vrstva je tvořena organickými molekulami navrženými tak, aby se celý nanootvar dokázal selektivně přichytit na určitou makromolekulu (bílkovinu, DNA). Tyto útvary jsou natolik malé, že bílkovina nebo DNA i s připojenou kvantovou tečkou si zachovávají svou přirozenou funkci a účastní se běžných biochemických pochodů

v buňce<sup>481–483</sup>. Po osvětlení tkání je na základě emitovaného světla z polovodičového jádra možné přesně detegovat pohyb a okamžitý stav biomolekul. Kvantové tečky se mohou použít i jako již diskutované aktivátory selektivních léčiv nasměřovaných na určitý orgán.

Další významnou oblastí, ve které se bionanotechnologie uplatňují, je vytváření tkáňových náhrad a implantátů<sup>1,134,151,152,447,448,453,464,484</sup>. Používají se především vysoce orientované uhlíkové a jiné nanotrubičky, kompozitní a hybridní materiály z nanotrubičky a polymerů (např. polyurethan) a biokonjugáty<sup>449,450,463,485–487</sup>, u kterých byla např. prokázána značná schopnost napomáhat přirozené opravě závažně poškozených kostí. Tato schopnost spolu s dobrou snášenlivostí organismem z nich činí ideální materiály pro tyto účely. Nanoskopická vlákna<sup>153–163,484</sup> a z nich vytvářené netkané „tkaniny“ jsou významnou formou pro krytí rozsáhlých popálenin a jiných závažných poškození kožního krytu. Jejich přesně definovaná a nastavitelná struktura, porozita, afinita k vodě a dalším látkám jsou vlastnostmi umožňujícími dlouhodobě suplovat přirozené funkce kůže a stimulovat opět její přirozený proces hojení. Kloubní a jiné implantáty vytvářené např. z titanu nebo keramických materiálů jsou povrchově upravovány nanostrukturovanými částicemi hydroxyapatitu, který představuje pro tělo „přátelskou“ přechodovou formu mezi implantátem a vlastní tkání. Podobných příkladů, při kterých se používají náhrady nebo úpravy odpovídající přirozené biologické formě, je řada<sup>453,461–464</sup>.

Některé nanostruktury se používají přímo jako selektivní léčiva. Jejich působení vychází z přesně známých geometrických vlastností<sup>453,464</sup>. Tato oblast je ovšem teprve v začátku aplikovaného výzkumu, i když léčebné účinky např. fullerenu byly popsány už před více než deseti lety. Fullereny dokáží vstoupit do virového enzymu reverzní transkriptasy a blokovat životní cyklus viru HIV. Na rozdíl od současných léků sloužících k blokování tohoto enzymu chemickou cestou působí léčivo na bázi fullerenu v podstatě mechanicky (geometricky). Tím se snižuje vytvoření rezistence viru proti případné terapii.

Z jiné oblasti jsou bionanocipy<sup>13,454,483,488–491</sup> ze syntetické molekuly DNA tvořené omezeným počtem komplementárních dusíkatých bází. Bylo prokázáno, že takovýto syntetický fragment se chová jako polovodič. Při zvýšení napětí vloženého na konce fragmentu nad určitou prahovou hodnotu prochází molekulou proud. Jeho využití je jednoznačné – při detekci mutací a informací obsažených v genech. Tyto čipy dokáží monitorovat<sup>13,488</sup> mnoho důležitých oblastí genů a to nejen lidských. Poprvé byly použity při studiu mutací virů způsobujících AIDS. Stejně tak se pokusně začínají používat pro sledování mutačních mechanismů chřipkových virů.

Nesmírně populární<sup>187,454,464,492–497</sup> jsou biochemické senzory, např. tzv. elektronické nosy. Fungují na základě řady různých principů a využívají různých forem nanočástic<sup>481,482,496</sup>. Dále bychom neměli opominout využití AFM mikroskopie v biochemii a lékařském výzkumu<sup>498–504</sup>. Touto technikou je možné např. odhadnout velikost sil,

jakými jsou vázány molekulární ligandy k buněčným receptorům. Případně je možné získat přímo trojrozměrné zobrazení vazebných molekulárních poměrů na buněčné úrovni. Zajímavá je i aplikace, při které se AFM používá pro určení počtu antigenů vázaných na nanoskopické magnetické jádro.

I z tohoto neúplného přehledu je patrné, že úloha nanotechnologií při „údržbě“ lidského těla bude mimořádná. Současný vývoj je natolik strmý a množství přinášovaných poznatků tak obrovské, že odklon od tohoto trendu již nelze očekávat.

## 11. Několik slov závěrem

Vážení čtenáři, pokud jste v četbě dospěli až do tohoto bodu a ještě jste při tom občas nahlíželi do přehledu literatury, děkujeme Vám za trpělivost a omlouváme se za jistou povrchnost našeho textu. Rozsah nanotechnologické problematiky je enormní a informací z této oblasti přibývá exponenciálně. Už tak se nám při sepisování tohoto příspěvku vtírala neodbytná myšlenka: Platí stále ona památná Feynmanova věta z roku 1959?

„Tam dole je hodně místa.“

*Tento text vznikl v rámci projektů: NanoPhotoCat podporovaný Grantovou agenturou ČR – grant 104/04/0963, SolarCat podporovaný Ministerstvem průmyslu a obchodu ČR – grant CR/FT-TA/023, NanoPin podporovaný Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR – grant 1M4531433201, HNPM podporovaný Grantovou agenturou Akademie věd ČR – grant KAN400720701. Hana Bartková a Martin Drobek dále děkují Grantové agentuře ČR za částečnou finanční podporu jejich doktorského studia – doktorský projekt 203/03/H140.*

## LITERATURA

Kompletní seznam citací je uveden na webové adrese [http://chemicke-listy.vscht.cz/docs/full/2007\\_4\\_262-272.pdf](http://chemicke-listy.vscht.cz/docs/full/2007_4_262-272.pdf).

**P. Klusoň<sup>a</sup>, M. Drobek<sup>a</sup>, H. Bártková<sup>a</sup>, and I. Budil<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague;* <sup>b</sup> *Czech Radio, Prague*):  
**Welcome in the Nanoworld**

### Purpose of Review

The review brings an overall survey of fundamental and applied nanotechnology research with special focus on the history of the field.

### Findings

The fathers-founders of nanotechnologies are introduced, among those particularly Richard Feynman, Eric Drexler, Robert Curl, Harold Kroto, Richard Smalley, John Foster, Sumio Iijima, Gerd Binnig and Heinrich Rohrer. Basic strategies of nanotechnology are presented including the top-down and bottom-up methodological approaches, utilisation of self-assembling processes, techniques based on AFM and SPM microscopy and others. Structures such as carbon and non-carbon nanotubes, fullerenes, quantum nanodots, organised uniform nanostructures and their potential practical applications are discussed.

### Conclusions

Nanotechnologies can be utilized in materials science, catalysis, electrochemistry, biochemistry, medicine, organic, analytical and physical chemistry, and energy conversion. The topic is treated in a complex manner to clearly demonstrate the expected general impact and importance of nanotechnologies in the near future. The review contains more than 500 references.

## FOSFATIDYLINOZITOL TRANSFEROVÉ PROTEÍNY: VIAC AKO LEN PRENOS LIPIDOV

ROMAN HOLIČ a PETER GRIACĎ

Ústav biochémie a genetiky živočíchov, Slovenská akadémia vied, Moyzesova 61, 900 28 Ivanka pri Dunaji, Slovenská republika  
Roman.Holic@savba.sk

Došlo 13.2.06, prijaté 31.5.06.

Kľúčové slová: *Saccharomyces cerevisiae*, transport lipidov, transportné proteíny

### Obsah

1. Úvod
2. Fosfatidylinozitol/fosfatidylcholín transferový proteín Sec14p v kvasinke *Saccharomyces cerevisiae*
  - 2.1. Kryštalická štruktúra Sec14p
  - 2.2. Sec14 mutant neschopný prenosu fosfatidylinozitolu
3. Fosfatidylinozitol/fosfatidylcholín transferové proteíny v iných kvasinkách
4. Funkčné a sekvenčné homológy kvasinkového PI/PC transferového proteínu Sec14 u cicavcov
5. Záver

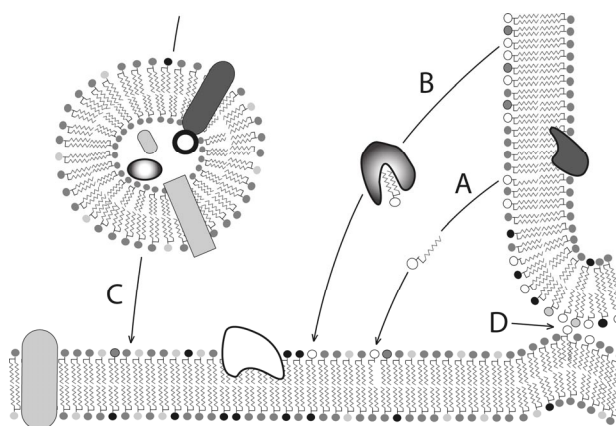
### 1. Úvod

Membrány eukaryotických buniek oddeľujú bunku od okolia a vytvárajú kompartmenty, esenciálne pre základné bunkové procesy. Špecifické lipidové zloženie biomembrán je výsledkom viacerých zložitých a vysoko regulovaných procesov. Medzi ne patrí syntéza, transport, prestavba a degradácia jednotlivých lipidov. Na lipidy sa už dlhšiu dobu nepozera len ako na pasívne štruktúrne komponenty biologických membrán. Mnohé lipidy majú dôležitú úlohu vo vnútrobunkovej signalizácii, ako napríklad fosforylované formy fosfatidylinozitolu a z neho derivované molekuly. Podobne cholesterol je nielen dôležitou štruktúrnou zložkou membrán, ale aj prekursorom pre steroidné hormóny a objavenie sa fosfatidylserínu vo vonkajšej vrstve plazmatickej membrány je jedným zo signálov pri programovanej bunkovej smrti. Navyše lipidové zloženie membrán je dôležité pre špecifickú interakciu proteínov s membránami a pre vytváranie zakrivenia membrán.

Hlavným miestom syntézy lipidov v eukaryotickej bunke je endoplazmatické retikulum, vnútorná membrána mitochondrií a Golgiho aparát. Pri tejto lokalizovanej bio-

syntéze musia byť jednotlivé lipidy dopravené do všetkých membrán v bunke. Uvažuje sa o štyroch spôsoboch, akými sa lipidy môžu dostávať z miesta syntézy do svojich cieľových membrán: spontánnou difúziou lipidových monomérov; prostredníctvom membránových vezikúl; pomocou lipid prenášajúcich proteínov a prostredníctvom miest dočasného kontaktu medzi donorovou a akceptorovou membránou (obr. 1). Spontánna difúzia lipidových monomérov je efektívna iba v prípade, ak je príslušný lipid relatívne dobre rozpustný vo vode (ako napríklad lyzofosfolipidy). Diacylglycerolfosfolipidy sú v podstate vo vode nerozpustné molekuly a tak iný mechanizmus, ako je spontánna difúzia monomérov, musí existovať pre túto skupinu lipidov. Na základe súčasných poznatkov sa predpokladá, že do určitej miery všetky tri zostávajúce mechanizmy transportu sa podieľajú na distribúcii fosfolipidov do membrán eukaryotickej bunky.

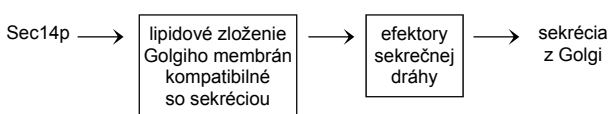
Fosfolipid transferové proteíny boli definované na základe svojej spoločnej vlastnosti, a to schopnosti prenášať fosfolipidy medzi membránami v *in vitro* systéme. Tento prehľad sa zaoberá úlohou jednej skupiny takýchto proteínov, fosfatidylinozitol transferových proteínov v regulácii homeostázy fosfolipidov. Ukazuje sa, že fosfatidylinozitol transferové proteíny hrajú dôležitú úlohu pri koordinácii lipidového metabolizmu a vezikulárneho transportu. Na ich dôležitosť poukazujú štúdie vykonané na myšiach a muškách, kde sa ukázalo, že ak tieto proteíny chýbajú alebo sú defektné, dochádza u experimentálnych organizmov k závažným neurodegeneratívnym a metabolickým poruchám.



Obr. 1. Štyri hlavné spôsoby medzimembránového transportu lipidov; A – spontánna difúzia lipidových monomérov; B – pomocou lipid prenášajúcich proteínov; C – prostredníctvom membránových vezikúl; D – prostredníctvom miest dočasného kontaktu medzi donorovou a akceptorovou membránou

## 2. Fosfatidylinozitol/fosfatidylcholín transferový proteín Sec14p v kvasinke *Saccharomyces cerevisiae*

Najlepšie preskúmaným fosfatidylinozitol transferovým proteínom je Sec14p v jednobunkovom eukaryotickom mikroorganizme, kvasinke *Saccharomyces cerevisiae*. Začiatkom 80. rokov minulého storočia bol tento proteín izolovaný na základe jeho schopnosti prenášať fosfatidylinozitol (PI) a fosfatidylcholín (PC) vo výmennej reakcii medzi dvomi membránami v *in vitro* systéme<sup>1</sup>. Neskôr bolo ukázané<sup>2,3</sup>, že proteín je esenciálny pre životaschopnosť kvasinkovej bunky a jeho chýbanie spôsobuje zastavenie sekrečného procesu na úrovni Golgiho aparátu.

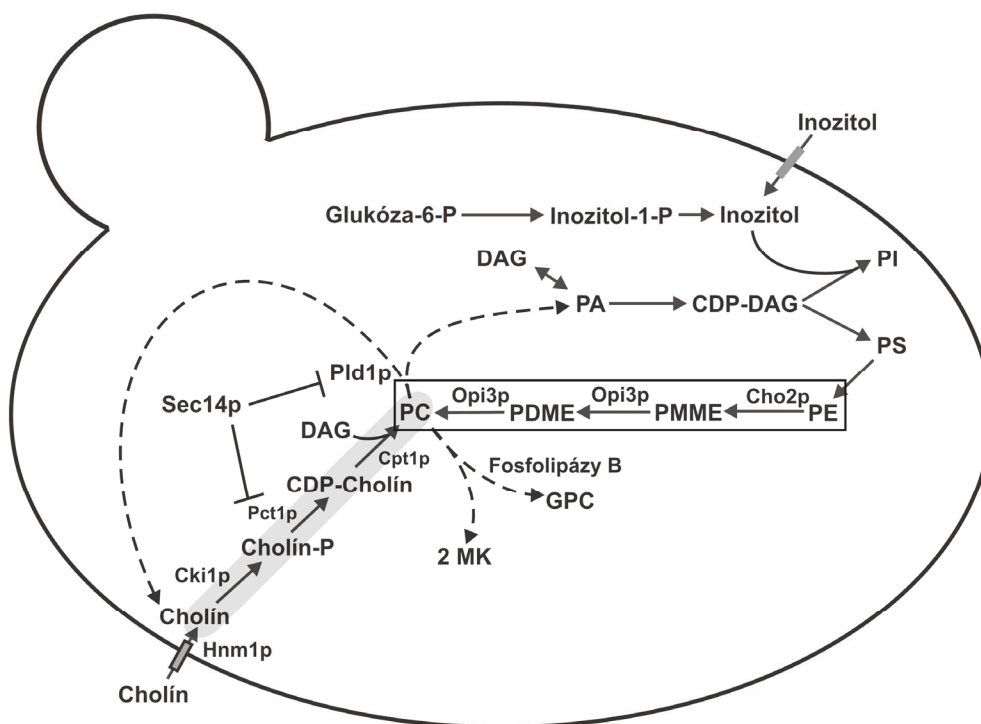


Obr. 2. Kvasinkový fosfatidylinozitol/fosfatidylcholín transferový proteín Sec14p sa podieľa na regulácii lipidového zloženia membrán Golgiho aparátu

Bol nájdený gén, kódujúci tento lipid transferový proteín. Zistilo sa, že gén, kódujúci PI transferový proteín je totožný s génom *SEC14*, ktorý našiel Novick a spol.<sup>4</sup> vo svojej práci, keď hľadal mutácie, ktoré ovplyvňujú sekrečnú dráhu. Pre bunku sú väčšinou mutácie v sekrečnej dráhe letálne, preto sa na štúdium často používajú teplotne senzitivné mutanty. Bunky s teplotne senzitivnou mutáciou *sec14<sup>ts</sup>* sú viabilné za permissívnej teploty, defekt sa prejaví pri zvýšení teploty na 37 °C, kedy tieto bunky prestávajú rásť v dôsledku zablokovania sekrečnej dráhy na úrovni Golgiho aparátu.

Schopnosť Sec14p prenášať PI výmenou za PC medzi membránami *in vitro* naznačovala jeho bunkovú funkciu. Súčasné poznatky ale nasvedčujú tomu, že Sec14p nie je pasívnym prenášačom fosfolipidov, ale že skôr je komplexným regulátorom fosfolipidových metabolických dráh. Reguláciou biosyntézy a degradácie fosfolipidov Sec14p zabezpečuje také zloženie membrán Golgiho aparátu, ktoré je kompatibilné so vznikom sekrečných vezikúl (obr. 2).

Pri syntéze fosfolipidov slúži ako východzia molekula kyselina fosfatidová (PA) a jej defosforylovaná forma, diacylglycerol (DAG) (obr. 3). PC, najviac zastúpený fosfolipid v membránach eukaryotických buniek, sa v kva-



Obr. 3. Metabolizmus fosfolipidov u kvasinky *Saccharomyces cerevisiae*; Kennedyho dráha syntézy PC je v šedom ovále; metylačná dráha syntézy PC je v rámečku. Použité skratky: CDP-DAG – cytidindifosfátdiacylglycerol; CDP-Cholín – cytidindifosfátcholí; DAG – diacylglycerol; Glukóza-6-P – glukóza-6-fosfát; GPC – glycerolfosfocholín; Inozitol-1-P – inozitol-1-fosfát; Cholín-P – cholínfosfát; MK – masná kyselina; PA – kyselina fosfatidová; PC – fosfatidylcholín; PDME – fosfatidyl dimetyletanolamín; PE – fosfatidyletanolamín; PI – fosfatidylinozitol; PMME – fosfatidylmonometyletanolamín; PS – fosfatidylserín; Hnm1p – transportér cholínu z vonkajšieho prostredia do vnútra bunky, Enzýmy Kennedyho dráhy syntézy PC: Cki1p – cholínkináza; Pct1p – cholínfosfát:CTP-cytidyltransferáza; Ctp1p – *sn*-1,2-DAG-cholínfosfotransferáza; Enzýmy metylačnej dráhy syntézy PC: Cho2p a Opi3p – fosfolipid-*N*-metyltransferázy; Degradatívne enzýmy: Pld1p – fosfolipáza D1, Fosfolipázy B

sinkách syntetizuje dvomi metabolickými dráhami. V jednej dráhe sa PC syntetizuje postupnou metyláciou fosfatidyletanolamínu (PE), v druhej dráhe (Kennedyho alebo CDP-cholínovej dráhe) sa na syntézu PC využíva voľný cholín. Degradácia fosfatidylcholínu je zabezpečená rôznymi druhmi fosfolipáz, a to hlavne fosfolipázami typu B a D. Aktivitou fosfolipáz B sa tvoria voľné masné kyseliny a glycerolfosfocholín, zatiaľ čo enzymatickou aktivitou fosfolipázy D vzniká kyselina fosfatidová a voľný cholín. Je zaujímavé, že v kvasinkách neboli identifikované fosfolipázy A, ktoré hydrolyzujú acylesterovú väzbu PC na pozícií *sn-1* alebo *sn-2* za vzniku voľných masných kyselín a lyzofosfolipidu. Je možné, že úlohu fosfolipáz A u kvasiniek plní niektorá z fosfolipáz B. Fosfolipázy B vykazujú obe aktivity, acylester hydrolázovú, aj lyzofosfolipázovú. U fosfolipáz B lyzofosfolipázová aktivita prevažuje nad acylester hydrolázovou a tak sa nehromadí lyzofosfolipid, čo je typické pre fosfolipázy typu A.

Dôležité informácie o funkcii Sec14 proteínu *in vivo* sa získali analýzou podmienok, ktoré umožňujú bunke prežiť aj keď jej chýba inak esenciálny Sec14 proteín. Zistilo sa, že zablokovanie Kennedyho dráhy syntézy PC (obr. 3) obnoví bunecný rast, delenie a funkčnosť sekrečnej dráhy aj bez Sec14p. Vysvetlenie, prečo zablokovaním Kennedyho dráhy prestáva byť delencia génu *SEC14* letálna, podali Skinner a spol.<sup>5</sup> Títo autori zistili, že Sec14p negatívne reguluje aktivitu enzýmu CTP:fosfocholín-cytidylyl transferázy (Pct1p; EC 2.7.7.15), ktorý je rýchlosť určujúcim enzýmom Kennedyho dráhy. V dôsledku nefunkčnosti Sec14p sa v bunke zvýši syntéza PC Kennedyho dráhou, čoho následkom je výrazne zmenené lipidové zloženie membrán Golgiho aparátu a odčerpávanie dostupného diacylglycerolu (DAG). Prerušenie Kennedyho dráhy tento defekt do značnej miery napráva. Dôležitým zistením bolo, že na to, aby mutácie v Kennedyho dráhe dokázali obnoviť rast a sekreciu kvasinkového kmeňa s defektným Sec14 proteínom, je potrebná prítomnosť funkčnej fosfolipázy D1 (cit.<sup>6</sup>). Aktivita fosfolipázy D je v prípade nefunkčnosti Sec14p výrazne zvýšená<sup>6</sup>. Táto zvýšená aktivita fosfolipázy D1 potom prispieva k obnoveniu lipidových pomerov v membránach Golgiho aparátu degradáciou nadbytočného PC. Ďalšia súvislosť Sec14p s metabolizmom lipidov bola nedávno odhalená zistením, že Sec14p je aktivátorom intracelulárnej fosfolipázy B (cit.<sup>7</sup>).

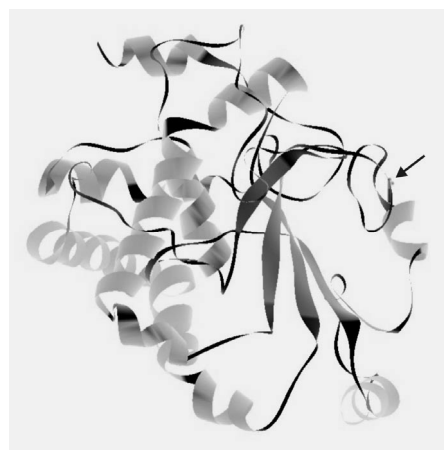
Ďalšie podmienky, ktoré umožňujú kvasinkovým bunkám rásť bez prítomnosti Sec14p, tiež súvisia s lipidovým metabolizmom. Sú to napr. nefunkčnosť PI 4-fosfatázy alebo chýbanie jedného člena rodiny oxysterol viažúcich proteínov, Kes1 proteínu. Je zaujímavé, že aj v týchto prípadoch sa vyžaduje prítomnosť funkčnej fosfolipázy D1 (cit.<sup>8</sup>).

Analýzou vyššie uvedených podmienok, za ktorých bunka toleruje stratu Sec14p, sa zistilo, že Sec14 proteín sa cestou regulácie biosyntetických a degradačných dráh fosfolipidov podieľa na zabezpečení takého lipidového zloženia membrán Golgiho aparátu, ktoré umožňuje tvorbu sekrečných vezikúl. V prípade, ak je proteín Sec14 ne-

funkčný, alebo úplne chýba, vyššie opísané alternatívne mechanizmy sú schopné za určitých podmienok zabezpečiť so sekrečným procesom kompatibilné zloženie membrán Golgiho aparátu. Výsledkom týchto alternatívnych mechanizmov, ktoré odrážajú funkciu samotného proteínu Sec14, sú: pokles v syntéze PC, nárast degradácie PC doprevádzaný nárastom produkcie PA a DAG a zvýšenie množstva PI a PI 4-fosfátu.

## 2.1. Kryštalická štruktúra Sec14p

Sec14 je proteín zložený z 304 aminokyselín a jeho sekundárna štruktúra je tvorená z dvanástich  $\alpha$ -helixov, šiestich  $\beta$ -skladaných listov a ôsmich  $3_{10}$ -helixov (obr. 4). Proteín bol kryštalizovaný s naviazanými dvoma molekulami  $\beta$ -oktylglykozidu (detergent použitý v kryštalizačnom roztoku)<sup>9</sup>. Keďže cyklická časť  $\beta$ -oktylglykozidu sa podobá inozitolovej funkčnej skupine fosfatidylinozitolu, predpokladá sa, že vzniknutý komplex napodobňuje Sec14p s naviazaným PI. C-Koniec proteínu vytvára hydrofóbny vačok, ktorý chráni hydrofóbne časti fosfolipidu (zvyšky masných kyselín) pred hydrofilným prostredím. Dno tohto hydrofóbneho vačku je tvorené  $\beta$ -skladanými listami a steny najmä  $3_{10}$ -helixami. Súčasťou štruktúry, ktorá pomáha stabilizovať tento hydrofóbny vačok, je aj aminokyselina glycín na pozícií 266, ktorej nahradenie za kyselinu asparagovú spôsobuje termosenzitívnu mutáciu *sec14<sup>ts</sup>*. Mutácia v tejto aminokyseline spôsobuje pri zvýšenej teplote destabilizáciu hydrofóbnej C-koncovkej domény, čím sa Sec14 proteín znefunkční. Pre normálnu funkciu domény je esenciálna interakcia medzi zvyškom kyseliny glutámovej (E207) a lyzínu (K239). Zámena ktorejkoľvek z týchto dvoch aminokyselín za alanín spôsobí dramatické zníženie efektívnosti prenosu PI medzi membránami *in vitro*. Súčasná substitúcia K66 a K239 za alanín prenos PI prakticky znemožňuje<sup>10</sup>.



**Obr. 4. Kryštalická štruktúra Sec14p;** šípka označuje aminokyselinu glycín na pozícií 266, ktorej nahradenie za kys. asparagovú spôsobuje termosenzitívnu mutáciu *sec14<sup>ts</sup>*

*N*-Koniec proteínu je tvorený  $\alpha$  helixami  $A_1$ - $A_4$ , ktoré sú navzájom antiparalelne usporiadané, pričom helixy  $A_2$ ,  $A_3$  a  $A_4$  tvoria útvar pripomínajúci trojnožku s hydrofóbnym vnútrom. Súčasťou tohto priestorového útvaru je aj väčšina z *N*-koncových aminokyselinových zvyškov, ktoré sú zodpovedné a zároveň postačujúce pre asociáciu proteínu Sec14 s membránami Golgiho aparátu.

## 2.2. Sec14 mutant neschopný prenosu fosfatidylinozitolu

Na základe analýzy štruktúry Sec14p bol pripravený mutantný Sec14p<sup>K66,239A</sup>, ktorý nedokáže prenášať v *in vitro* podmienkach PI (cit.<sup>10</sup>). Proteín Sec14<sup>K66,239A</sup> si zachoval nezmenenú schopnosť prenášať PC. Vvedenie tohto v prenose PI defektného proteínu Sec14 do kvasinkových buniek bez natívneho proteínu Sec14 obnovilo predtým defektný rast, sekréciu a reguláciu Kennedyho dráhy biosyntézy PC. Toto pozorovanie svedčí o tom, že PI transferová aktivita nie je pre vegetatívne rastúcu kvasinku *S. cerevisiae* esenciálna.

Otvorenou otázkou ostáva, či PC transferová aktivita Sec14p je esenciálnou vlastnosťou Sec14p. Predbežné výsledky z nášho laboratória ukazujú, že aj mutant defektný v *in vitro* prenose PC dokáže nahradiť chýbajúci Sec14p v jeho základnej funkcii umožniť sekréciu proteínov z Golgiho aparátu.

Zistenia, že ani PI, ani PC transferová aktivita nie sú potrebné pre esenciálne funkcie Sec14p sú do značnej miery prekvapujúce. Naznačujú, že prenos fosfolipidov nie je hlavnou úlohou tohto proteínu *in vivo*. Väzba jednotlivých fosfolipidov bude mať skôr úlohu regulovať aktivitu proteínu Sec14.

## 3. Fosfatidylinozitol/fosfatidylcholín transferové proteíny v iných kvasinkách

Proteín Sec14 bol objavený aj v iných kvasinkách. Doteraz sa jeho funkcia skúmala v kvasinke *Schizosaccharomyces pombe*<sup>11</sup>, v dimorfickej kvasinke *Yarrowia lipolytica*<sup>12</sup> a v patogénnej dimorfickej kvasinke *Candida albicans*<sup>13</sup>. Obe spomínané dimorfické kvasinky dokážu rásť v dvoch odlišných morfológických formách, kvasinkovej a hyfálnej. Zistilo sa, že u pacientov trpiacich na mykózové ochorenia spôsobené *C. albicans*, táto kvasinka preferenčne rastie v hyfálnej forme<sup>14</sup>. Hyfálna forma kvasinke umožňuje prerastať dovnútra tkaniva a tak lepšie využívať živiny. Bolo pozorované, že Sec14p hrá významnú úlohu v patogenicitě *C. albicans* reguláciou prechodu z kvasinkovej na hyfálnu formu rastu. To umožňuje uvažovať o Sec14p *C. albicans* ako o možnom mieste terapeutického zásahu liečiv, ktoré by znižovali patogenicitu tohto mikroorganizmu. Sec14p u všetkých troch spomínaných kvasiniek vykazuje PI/PC transferovú aktivitu *in vitro*.

## 4. Funkčné a sekvenčné homológy kvasinkového PI/PC transferového proteínu Sec14 u cicavcov

V cicavčích bunkách sa nachádzajú dve skupiny proteínov so vzťahom ku kvasinkovému PI/PC transferovému proteínu Sec14. Jednu skupinu tvoria klasické fosfatidylinozitol-fosfatidylcholín transferové proteíny (PITP), ktoré v *in vitro* podmienkach špecificky prenášajú PI a PC medzi membránami. Niektoré z týchto proteínov dokážu čiastočne funkčne nahradiť kvasinkový Sec14p (cit.<sup>15</sup>). Zaujímavé je, že napriek funkčnej zastupiteľnosti tieto proteíny nevykazujú podobnosť so Sec14p na úrovni primárnej štruktúry. Druhú skupinu k Sec14p podobných cicavčích proteínov tvoria sekvenčné homológy, ktoré majú výraznú podobnosť primárnej štruktúry so Sec14p. Väčšina týchto proteínov dokáže okrem lipidov viazať a prenášať aj ďalšie, hlavne lipofilné molekuly.

Cicavce exprimujú tri známe cytozolické PITP (PITP $\alpha$ , PITP $\beta$  a RdgB $\beta$ ), ktoré sa však odlišujú od kvasinkových a rastlinných PITP primárnou štruktúrou. Po vyriešení kryštalickej štruktúry PITP $\alpha$  sa ukázalo, že proteín PITP $\alpha$  obsahuje dutinu, v ktorej sa viaže fosfolipid, avšak iným spôsobom ako v Sec14p. Cicavčí PITP $\alpha$  viaže fosfolipid v takej orientácii, kde fosfolipidová hlavička je ponorená vnútri v dutine a konce zvyškov mastných kyselín fosfolipidu smerujú von k okolitému prostrediu<sup>16</sup>.

PITP $\alpha$  a PITP $\beta$  majú svoju primárnu štruktúru navzájom na 77 % identickú a na 94 % podobnú. Sekvenčná identita RdgB $\beta$  k spomínaným PITP je okolo 40 %. PITP $\alpha$  má molekulovú hmotnosť 32,5 kDa a v bunke sa lokalizuje prevažne do jadra a cytoplazmy<sup>17</sup>. Druhá izoforma, PITP $\beta$  má podobnú molekulovú hmotnosť ako PITP $\alpha$ , avšak v porovnaní s PITP $\alpha$  je schopná prenášať okrem PI a PC aj sfingomyelín (SM) (cit.<sup>16-18</sup>). PITP $\beta$  sa na rozdiel od PITP $\alpha$  lokalizuje okrem cytoplazmy aj do Golgiho aparátu.

Štúdie na kvasinkách *S. cerevisiae* ukázali, že kvasinkový PITP, Sec14p, je dôležitý pre reguláciu syntézy a degradácie PC (cit.<sup>5,19</sup>). Tieto zistenia podnietili preskúmanie úlohy cicavčích PITP v modulácii metabolizmu PC. V bunkách potkana sa po znížení hladiny PITP $\alpha$  pomocou antisense RNA (o 25 %) pozorovala zmena hladín niektorých metabolitov cholínu. Znížila sa hladina fosfatidylcholínu a niektorých jeho derivátov (SM, lyzo-PC, glycerol-fosfocholín), zatiaľ čo hladina cholínfosfátu a CDP-cholínu sa zvýšila o 30–40 %. Toto pozorovanie sa vysvetľuje inhibíciou rýchlosti určujúceho enzýmu Kennedyho dráhy biosyntézy PC, CTP:fosfocholín-cytidylyl transferázy (Pct1p; EC 2.7.7.15). Spomalenie tvorby PC *de novo* syntézou<sup>20</sup> pri znížení hladiny PITP $\alpha$  je opakom situácie v kvasinke *S. cerevisiae*, kde Sec14p je inhibítorom syntézy PC (cit.<sup>21</sup>). Najnovšie experimenty s myšami, ktoré mali prerušený gén pre PITP $\alpha$  ukázali, že tieto myši majú závažné neurodegeneratívne choroby a poškodenú miechu.



PITP $\alpha$  je u myši potrebný aj pre normálnu absorpciu v tukoch rozpustných vitamínov a tiež pre normálnu homeostázu lipidov v pečeni. Navyše myši s prerušeným génom pre PITP $\alpha$  boli hypoglykemické a zomierali veľmi mladé<sup>22</sup>.

Pri nadprodukcii druhého fosfolipid transferového proteínu, PITP $\beta$  (viac ako 10 krát) v NIH3T3 bunkách výrazne prevládala syntéza sfingomyelinu nad jeho degradáciou. Predpokladá sa preto, že PITP $\beta$  by mohol regulovať aktivitu sfingomyelinázy alebo transport sfingomyelinu z Golgiho aparátu do plazmatickej membrány<sup>23</sup>. PITP $\beta$  sa pravdepodobne aktívne zúčastňuje transportu vezikúl z *trans*-Golgi do plazmatickej membrány. V kontraste s týmito pokusmi v experimentoch, v ktorých sa použili iné bunky (COS-7), nadprodukcía PITP $\beta$  nemala žiadny efekt na syntézu sfingomyelinu<sup>24</sup>. Toto pozorovanie sa vysvetľuje tým, že expresia a funkcia PITP $\beta$  je tkanivovo špecifická.

Pri hľadaní mechanizmov, akými PITP fungujú, sa používali najmä rekonštitučné prístupy s použitím permeabilizovaných buniek. V týchto pokusoch bolo ukázané, že PITP sú potrebné pre aktiváciu fosfolipázy C, ktorá hydrolyzou PI(4,5)P<sub>2</sub> vytvára dôležité signálne molekuly, IP<sub>3</sub> a diacylglycerol<sup>25</sup>. Tak isto cestou rekonštitúcie permeabilizovaných buniek bola zistená úloha PITP $\alpha$  v regulovanej exocytóze. PITP $\alpha$  a PI 4-kináza boli identifikované ako komponenty cytozolu zodpovedné za sprostredkovanie odpovede sekretorických buniek po stimulácii vápnikom<sup>26</sup>.

Na základe týchto poznatkov môžeme povedať, že cicavčie PITP majú v bunke veľmi významnú úlohu najmä vo vezikulárnom transporte (tvorba sekrečných vezikúl z *trans*-Golgiho aparátu, fúzia sekrečných vezikúl s plazmatickou membránou) a v signálnych dráhach spojených s činnosťou fosfolipázy C. Zdá sa, že všetky tieto deje sú spojené s metabolizmom fosfatidylozitolu a jeho fosforylovanými derivátmi. Bola vyslovená hypotéza, podľa ktorej by lipid naviazaný na PITP (PI alebo PC) mohol priamo regulovať bunkové procesy, podobne ako GTP a GDP molekuly naviazané na malých proteínových GTPázach<sup>27</sup>.

Okrem klasických PITP (funkčné homológy *S. cerevisiae* Sec14p), v cicavčích bunkách existujú proteíny s výraznou podobnosťou primárnej štruktúry ku kvasinkovému Sec14p. Podobne ako Sec14p obsahujú doménu, ktorá im umožňuje viazať a prenášať lipidy a iné lipofilné látky. Na základe funkčných vlastností proteínov tejto skupiny bola táto doména nazvaná CRAL/TRIO (cellular retinaldehyde-binding/triple function domain<sup>9</sup>). Do tejto skupiny patriace proteíny dokážu viazať a prenášať lipofilné vitamíny A a E, ďalej PI, PC, fosfatidylglycerol a skvalén.

## 5. Záver

Fosfatidylozitol transferové proteíny boli ako skupina definované svojou spoločnou vlastnosťou, schopnosťou

prenášať *in vitro* fosfatidylozitol a fosfatidylcholin cez vodné prostredie medzi dvomi membránami. Je to pozoruhodná skupina proteínov, ktorá sa zúčastňuje mnohých základných bunkových procesov. Ukazuje sa, že prenos lipidov v bunke nebude ich hlavnou úlohou, tou bude skôr regulácia syntézy a degradácie lipidov, pričom vznikajú dôležité signálne molekuly. Reguláciou lipidového zloženia membrán a tvorbou signálnych molekúl sa PITP podieľajú na bunkovej signalizácii, regulácii exocytózy a prestavby aktívneho cytoskeletu. Berúc do úvahy, akých dôležitých procesov sa PITP zúčastňujú, prekvapivo málo vieme o molekulárnych mechanizmoch, pomocou ktorých PITP uskutočňujú svoju úlohu. Nerozumieme napr. molekulárnemu mechanizmu, akým PITP vyberajú lipid z membrány. Podobne sa nevie, aká je úloha väzby jednotlivých lipidov na aktivitu PITP a akým ďalším spôsobom je aktivita PITP proteínov regulovaná. Veríme, že štrukturálne štúdie, dostupnosť mutantov selektívne defektných vo väzbe jednotlivých ligandov a metodologické pokroky umožnia v krátkej dobe odpovedať na tieto otázky a tak prispieť k pochopeniu neurodegeneratívnych a metabolických porúch spojených so zmenenou funkčnosťou PITP.

Táto práca vznikla za podpory grantov VEGA 2/4130/24 a APVT 51-024904.

## Použité skratky

CDP	cytidindifosfát
CRAL/TRIO	cellular retinaldehyde-binding/triple function domain
CTP	cytidintrifosfát
DAG	diacylglycerol
GDP	guanozindifosfát
GTP	guanozintrifosfát
PA	kyselina fosfatidová
PC	fosfatidylcholin
PE	fosfatidyletanolamin
PI	fosfatidylozitol
PITP	fosfatidylozitol-fosfatidylcholin transferový proteín
PI(4,5)P <sub>2</sub>	fosfatidylozitol-4,5-bisfosfát
SM	sfingomyelín
VLDL	lipoproteíny s veľmi nízkou hustotou

## LITERATÚRA

1. Daum G., Paltauf F.: *Biochim. Biophys. Acta* 794, 385 (1984).
2. Bankaitis V. A., Malehorn D. E., Emr S. D., Greene R.: *J. Cell Biol.* 108, 1271 (1989).
3. Bankaitis V. A., Aitken J. R., Cleves A. E., Dowhan W.: *Nature* 347, 561 (1990).
4. Novick P., Field C., Schekman R.: *Cell* 21, 205 (1980).
5. Skinner H. B., McGee T. P., McMaster C. R., Fry

- M. R., Bell R. M., Bankaitis V. A.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 92, 112 (1995).
6. Sreenivas A., Patton-Vogt J. L., Bruno V., Griac P., Henry S. A.: J. Biol. Chem. 273, 16635 (1998).
  7. Murray J. P., McMaster C. R.: J. Biol. Chem. 280, 8544 (2005).
  8. Xie Z., Fang M., Rivas M. P., Faulkner A. J., Sternweis P. C., Engebrecht J. A., Bankaitis V. A.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 95, 12346 (1998).
  9. Sha B., Phillips S. E., Bankaitis V. A., Luo M.: Nature 391, 506 (1998).
  10. Phillips S. E., Sha B., Topalof L., Xie Z., Alb J. G., Klenchin V. A., Swigart P., Cockcroft S., Martin T. F., Luo M., Bankaitis V. A.: Mol. Cell 4, 187 (1999).
  11. Nakase Y., Nakamura T., Hirata A., Routt S. M., Skinner H. B., Bankaitis V. A., Shimoda C.: Mol. Biol. Cell 12, 901 (2001).
  12. Lopez M. C., Nicaud J. M., Skinner H. B., Vergnolle C., Kader J. C., Bankaitis V. A., Gaillardin C.: J. Cell Biol. 125, 113 (1994).
  13. Riggle P. J., Slobodkin I. V., Brown D. H. Jr., Hanson M. P., Volkert T. L., Kumamoto C. A.: Microbiology 143, 3527 (1997).
  14. Felk A., Kretschmar M., Albrecht A., Schaller M., Beinhauer S., Nichterlein T., Sanglard D., Korting H. C., Schafer W., Hube B.: Infect Immun. 70, 3689 (2002).
  15. Kearns B. G., Alb J. G. Jr., Bankaitis V.: Trends Cell Biol. 8, 276 (1998).
  16. Routt S. M., Bankaitis V. A.: Biochem. Cell Biol. 82, 254 (2004).
  17. van der Rest M. E., Kamminga A. H., Nakano A., Anraku Y., Poolman B., Konings W. N.: Microbiol. Rev. 59, 304 (1995).
  18. de Vries K. J., Heinrichs A. A., Cunningham E., Brunink F., Westerman J., Somerharju P. J., Cockcroft S., Wirtz K. W., Snoek G. T.: Biochem. J. 310, 643 (1995).
  19. Patton-Vogt J. L., Griac P., Sreenivas A., Bruno V., Dowd S., Swede M. J., Henry S. A.: J. Biol. Chem. 272, 20873 (1997).
  20. Monaco M. E., Alexander R. J., Snoek G. T., Moldover N. H., Wirtz K. W., Walden P. D.: Biochem. J. 335, 175 (1998).
  21. McGee T. P., Skinner H. B., Bankaitis V. A.: J. Bacteriol. 176, 6861 (1994).
  22. Alb J. G. Jr., Cortese J. D., Phillips S. E., Albin R. L., Nagy T. R., Hamilton B. A., Bankaitis V. A.: J. Biol. Chem. 278, 33501 (2003).
  23. Van Tiel C. M., Luberto C., Snoek G. T., Hannun Y. A., Wirtz K. W.: Biochem. J. 346, 537 (2000).
  24. Segui B., Allen-Baume V., Cockcroft S.: Biochem. J. 366, 23 (2002).
  25. Thomas G. M., Cunningham E., Fensome A., Ball A., Totty N. F., Truong O., Hsuan J. J., Cockcroft S.: Cell 74, 919 (1993).
  26. Hay J. C., Martin T. F.: Nature 366, 572 (1993).
  27. Litvak V., Dahan N., Ramachandran S., Sabanay H., Lev S.: Nat. Cell Biol. 7, 225 (2005).

**R. Holič and P. Griáč** (*Institute of Animal Biochemistry and Genetics, Slovak Academy of Sciences, Ivanka pri Dunaji, Slovak Republic*): **Phosphatidylinositol Transfer Proteins: Lipid Transfer and Beyond**

Phosphatidylinositol/phosphatidylcholine transfer proteins are characterized by their common feature, the ability to transfer phospholipids between membrane bilayers *in vitro*. In the cell, they fulfil specific roles at the interface between lipid metabolism and important cell functions that go beyond the *in vitro* observed phospholipid transfer activities. Experimental evidence indicates that the proteins are involved in complex regulations of lipid metabolism, which form an appropriate environment for essential transport processes. The focus of this review is the yeast PI/PC transfer protein Sec14p and its functional and sequence homologues in higher eukaryotes.

# MĚŘENÍ PROTEOMICKÝCH DAT HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIÍ A JEJICH BIOINFORMATICKÁ INTERPRETACE

PAVEL ŘEHULKA, HELENA ŘEHULKOVÁ  
a JOSEF CHMELÍK

Ústav analytické chemie Akademie věd ČR, Veveří 97,  
602 02 Brno  
rehulka@iach.cz, rehulkova@iach.cz, chmelik@iach.cz

Došlo 30.9.05, přepracováno 25.9.06, přijato 26.10.06.

Klíčová slova: hmotnostní spektrometrie, bioinformatika,  
identifikace bílkovin

## Obsah

1. Úvod
2. Identifikace bílkovin hmotnostní spektrometrií
  - 2.1. Peptidové mapování
  - 2.2. Sekvenování peptidů hmotnostní spektrometrií
3. Bioinformatika
  - 3.1. Databázové vyhledávací programy
  - 3.2. Skórovací algoritmy pro identifikaci bílkovin peptidovým mapováním

## 1. Úvod

Úspěch při identifikaci bílkovin závisí na kvalitě dat získaných hmotnostní spektrometrií a jejich interpretaci s použitím bioinformatiky. S vývojem jemných ionizačních technik<sup>1–5</sup> se rozvíjely také metody identifikace bílkovin. Směs bílkovin se rozdělí vhodnou separační technikou. Separované bílkoviny se enzymaticky štěpí na směsi peptidů, které se dále analyzují hmotnostní spektrometrií. Nejcitlivější a rychlou metodou je peptidové mapování (peptide mass fingerprinting – PMF)<sup>6–10</sup>, ve kterém jsou přesně změřené molekulové hmotnosti peptidů porovnány s teoreticky vypočítanými hmotnostmi peptidů z bílkoviny přítomné v databázi, přičemž toto srovnání je provedeno pro každou bílkovinu v databázi zvlášť. Bílkovina z databáze vykazující největší shodu při použití vhodného skórovacího algoritmu identifikuje analyzovanou bílkovinu. Jinou možností identifikace bílkovin je odvodit krátký sekvenční úsek některého z peptidů přítomných v peptidové směsi na základě jeho fragmentace a použitím jiného vhodného vyhledávacího programu identifikovat bílkovinu v databázi. *De novo* sekvenování celých peptidů se pak používá, pokud selžou předchozí identifikační postupy.

## 2. Identifikace bílkovin hmotnostní spektrometrií

### 2.1. Peptidové mapování

Počátky peptidového mapování spadají do roku 1989, kdy tento přístup poprvé prezentovali Henzel a spol.<sup>11</sup>. Původní Laemmliho myšlenka ukázala, že produkty štěpení bílkoviny jsou charakteristické pro analyzovanou bílkovinu a že peptidové mapování lze provádět gelovou elektroforézou<sup>12</sup>. Henzel a spol.<sup>6</sup> dále rozvedli tuto myšlenku a bílkovinné lyzáty analyzovali hmotnostní spektrometrií. Bílkoviny separované gelovou elektroforézou byly převedeny z gelu na membránu a po jejich redukci a alkylaci byly štěpeny trypsinem nebo bromkyanem. Vzniklé peptidy byly hmotnostně-spektrometricky analyzovány sektorovým hmotnostním analyzátozem s ionizační technikou „fast atom bombardment“ (FAB). Citlivost této metody však byla malá, což zabránilo jejímu využití jako běžného nástroje pro identifikaci bílkovin.

Poté, co se začaly vyrábět první komerční přístroje typu MALDI-TOF MS, nahradila citlivější technika MALDI-TOF MS techniky dříve používané v PMF (cit.<sup>6</sup>), která byla současně vyvinuta i v jiných skupinách<sup>7–10</sup>. Technická zlepšení TOF hmotnostní analýzy (použití zpožděné extrakce<sup>13</sup> a reflektoru<sup>14</sup>) byla příčinou dalšího zvýšení citlivosti a přesnosti analýzy, což mělo za následek rozšíření techniky PMF jako hlavního nástroje pro identifikaci bílkovin na konci minulého století<sup>15</sup>.

Dřívější metody PMF prováděly štěpení bílkovin na membráně, na kterou byly přeneseny po jejich separaci gelovou elektroforézou. Později bylo ukázáno, že bílkoviny obarvené stříbrem mohou být štěpeny přímo v gelu bez nutnosti jejich přenosu na membránu a následně pak identifikovány hmotnostní spektrometrií<sup>16</sup>. Současná typická strategie identifikace bílkovin spočívá v separaci bílkovin 2D gelovou elektroforézou, redukcí v gelu, alkylaci a štěpení separované bílkoviny, hmotnostně-spektrometrické analýze vzniklých peptidů a bioinformatickém zpracování získaných dat<sup>17</sup>.

Další výhodou PMF vedle citlivosti a rychlosti této metody je skutečnost, že pro vlastní analýzu se spotřebuje pouze malá část vzorku (přibližně 5–10 %). To poskytuje možnost využití dalších typů analýzy téhož vzorku (sekvenování peptidů metodou MS/MS, studium posttranslačních modifikací aj.).

## 2.2. Sekvenování peptidů hmotnostní spektrometrií

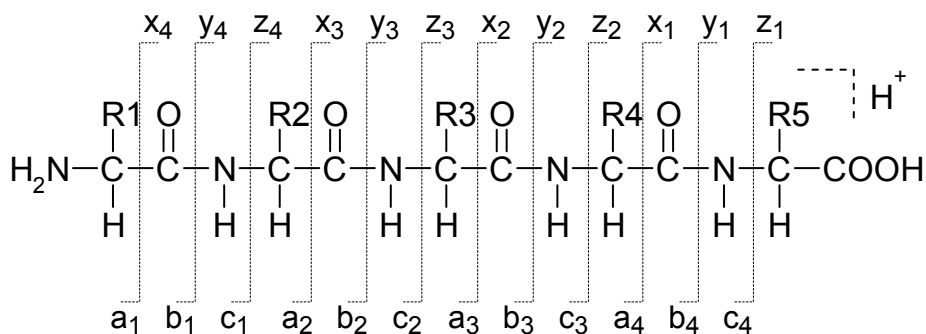
Již v 60. letech minulého století byly rozpoznány možnosti hmotnostní spektrometrie co se týče citlivosti a informačního obsahu ve výsledných datech<sup>18</sup>. První pokusy sekvenování peptidů hmotnostní spektrometrií s elektronovou ionizací (EI) byly provedeny již v roce 1965 (cit.<sup>19,20</sup>). Tento způsob využíval informace ze štěpení malých derivatizovaných peptidů v iontovém zdroji. Zavedení ionizační techniky FAB v roce 1981 (cit.<sup>21,22</sup>) zlepšilo efektivitu ionizace peptidů s vyšší molekulovou hmotností a tato technika pak byla spojena s MS/MS (cit.<sup>23–25</sup>). Největší vliv na rozvoj sekvenování peptidů prostřednictvím MS/MS měla komercializace ionizačních technik ESI a MALDI. Ty jsou používány v kombinaci s mnoha konfiguracemi hmotnostních analyzátorů pro MS/MS (trojitý kvadrupól<sup>26</sup>, iontová past<sup>27</sup>, kvadrupól/průletový analyzátor (time-of-flight, TOF)<sup>28</sup>, TOF/TOF<sup>29</sup> atd.). Tyto techniky jsou velmi citlivé a mnohé z nich mohou být automatizovány pro analýzu velkého počtu vzorků.

Zjištění sekvence peptidů může být provedeno nepřímo metodou PMF. Po úspěšné identifikaci bílkoviny jsou experimentální molekulové hmotnosti peptidů přiřazeny k sekvencím peptidů a tím je určena primární struktura analyzovaných peptidů. V dalším textu se pod pojmem „sekvenování peptidů hmotnostní spektrometrií“ rozumí získání informace o primární struktuře peptidu užitím informace získané z fragmentačního hmotnostního spektra.

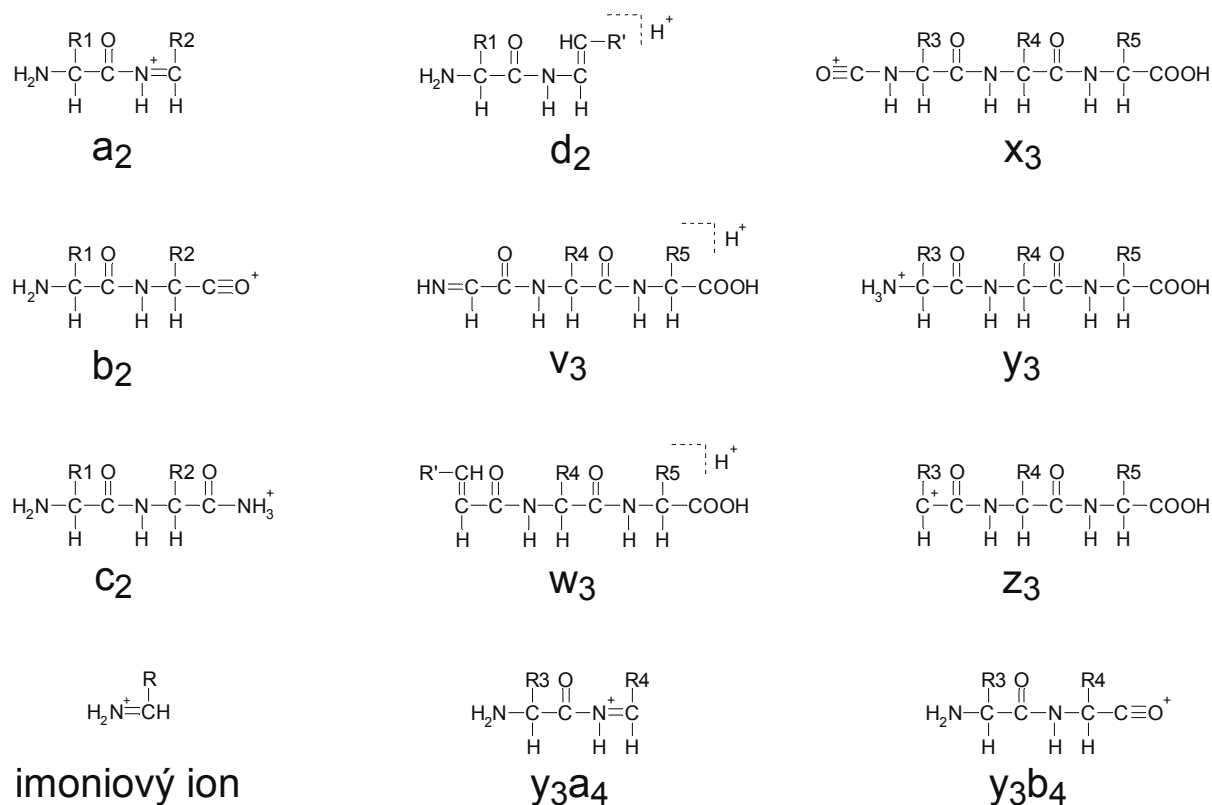
Hlavní myšlenkou sekvenování peptidů hmotnostní spektrometrií je užití fragmentačního spektra pro získání alespoň částečné informace o primární struktuře peptidu. Ta dále s použitím bioinformatických nástrojů slouží k identifikaci bílkoviny. Důležitou skutečností je poměrně dobře definované fragmentační chování peptidů v MS/MS experimentu, kdy nejčastější typy fragmentace probíhají na peptidovém řetězci. Obzvláště při experimentech s nízkoeenergetickou kolizně indukovanou disociací (CID – collision-induced dissociation) jsou nejčastějšími typy fragmentových iontů tzv. *a*-, *b*- a *y*-ionty (viz obr. 1 a obr. 2), spojené někdy se ztrátou malé neutrální molekuly (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O).

Existuje více způsobů, jak využít informaci získanou z MS/MS analýzy peptidů pro identifikaci bílkovin. Přímý způsob je interpretace fragmentačního spektra ručně a použití získané sekvenční informace k prohledávání databáze bílkovin buď jednoduchým vyhledávacím programem (např. MS-Pattern<sup>30</sup>) nebo programem založeným na vyhledávání podobných sekvencí v databázi bílkovin používajícím vhodné algoritmy (např. FASTA algoritmus<sup>31</sup> na adrese<sup>32</sup> nebo BLAST algoritmus<sup>33</sup> na adrese<sup>34</sup>). Interpretace fragmentačních spekter není jednoduchá, ale použití těchto nástrojů je výhodné zejména v situaci, kdy sekvence analyzované bílkoviny není přítomna v databázi, ale sekvence podobné bílkoviny (např. z jiného organismu) v databázi je. Tím může být analyzovaná bílkovina identifikována na základě vysoké podobnosti s bílkovinou přítomnou v databázi.

Jiný způsob identifikace bílkovin s použitím dat z fragmentačního spektra zavedli Mann a Wilm<sup>35</sup>, kteří využili skutečnosti, že většina fragmentačních spekter obsahuje krátkou a snadno stanovitelnou sekvenci fragmentových iontů identifikující krátkou sekvenci primární struktury analyzovaného peptidu. Tato částečná sekvence rozděluje peptid na tři části, kde druhou částí je částečná interpretovaná sekvence peptidu a první a třetí část jsou zbývající peptidové fragmenty. Konstrukce *m*<sub>1</sub>TAG*m*<sub>3</sub> se nazývá peptidový sekvenční úsek (peptide sequence tag), kde *m*<sub>1</sub> (resp. *m*<sub>3</sub>) je molekulová hmotnost prvního (resp. posledního) fragmentového iontu, na kterém začíná (resp. končí) interpretovaná krátká sekvence označená písmeny „TAG“. Peptidový sekvenční úsek spolu s molekulovou hmotností rodičovského iontu poskytuje specifickou informaci o analyzovaném peptidu. Bílkovinná databáze je pak prohledávána s použitím této specifické informace. Každý peptid odpovídající specifické enzymu a molekulové hmotnosti analyzovaného peptidu ve specifikované toleranci je testován na přítomnost identifikovaného úseku v sekvenci peptidu na pozici dané údaji *m*<sub>1</sub> a *m*<sub>3</sub> (přičemž je obvykle testována možnost jak pro sérii *b*-iontů, tak *y*-iontů). Pro jednoznačnou identifikaci bílkoviny obvykle stačí, když je interpretovaný sekvenční úsek delší než dvě aminokyseliny.



Obr. 1. Struktura lineárního protonovaného peptidu a nomenklatura jeho fragmentových iontů



Obr. 2. Struktura fragmentových iontů lineárního protonovaného peptidu

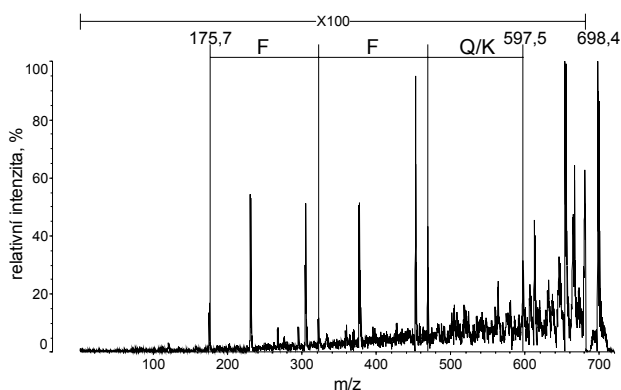
Příklad fragmentačního spektra s krátkou interpretovanou sekvencí analyzovaného peptidu je ukázán na obr. 3. Peptidový sekvencí úsek získaný vyhodnocením tohoto spektra byl zadán do vyhledávacího databázového programu PeptideSearch<sup>36</sup>. Výsledkem byla jednoznačná identifikace  $\beta$ -amylasy z ječmene.

Jedním z proteomických nástrojů v souboru programů Protein Prospector<sup>37</sup> je program nazývaný MS-Tag (cit.<sup>38</sup>), který byl původně vyvinut Clauserem a Bakerem<sup>39</sup> pro interpretaci PSD spekter, jež obvykle neobsahují dostatečné množství informace pro kompletní *de novo* sekvenaci peptidu, ale stále je v nich dost specifické informace pro identifikaci bílkoviny databázovým vyhledáváním. Program vybírá z databáze peptidy vzniklé teoretickým štěpením zvoleným enzymem a současně odpovídající teoretickou molekulovou hmotností ve zvoleném rozsahu experimentální hodnotě molekulové hmotnosti peptidu. Peptid, který toto splňuje, je teoreticky fragmentován a experimentálně získané hmotnosti fragmentových iontů jsou porovnány s takto vytvořeným seznamem teoretických hodnot. Výsledkem databázového hledání je seznam bílkovin, jež prošly všemi omezujícími kritérii (včetně počtu odpovídajících identifikovaných fragmentových iontů). Tento seznam je seřazen podle nejmenšího počtu neidenti-

fikovaných fragmentových iontů a za identifikovanou bílkovinu je považována bílkovina umístěná na prvním místě. Je-li kvalita fragmentačního spektra dostatečná, bílkovina je přítomna v databázi a vyhledávací parametry jsou správně nastaveny, pak je bílkovina identifikována jednoznačně. Aplikací programu MS-Tag na data získaná z fragmentačního spektra na obr. 3 byla opět identifikována  $\beta$ -amylasa.

Současná verze programu MS-Tag může interpretovat nejen data z PSD experimentu, ale i výsledky získané jinými fragmentačními technikami. MS-Tag lze též použít v případě, kdy spektrum obsahuje dostatečné množství informace pro interpretaci *de novo*; je však třeba, aby homologický peptid byl přítomen v databázi.

Sofistikovaný program SEQUEST využívá pro databázové vyhledávání vzájemné korelace mezi experimentálním a teoretickým fragmentačním spektrem vytvořeným ze sekvence peptidu přítomného v databázi<sup>40,41</sup>. Tento program nejprve zjednoduší experimentální fragmentační spektrum, aby nedocházelo k nesprávným identifikacím bílkovin. Maximální počet piků v experimentálním fragmentačním spektru je 200 a tento seznam je v prvním vyhledávacím kole porovnáván s teoretickými seznamy fragmentových iontů peptidů v databázi, které navíc mají odpovídající enzymovou specifitu a molekulovou hmot-



Obr. 3. PSD fragmentační spektrum tryptsinového peptidu bílkoviny extrahované vodou z obilí ječmene (*Hordeum vulgare L.*) a separované za použití 1D gelové elektroforézy; v horní části obrázku je znázorněn interpretovaný sekvenční úsek analyzovaného peptidu

nost. Peptidy jsou ohodnoceny zjednodušeným skórovacím algoritmem, který závisí na součtu intenzit iontů, souvislosti iontů v identifikované sekvenci a podílu identifikovaných fragmentových iontů. Pro každou z 500 sekvencí peptidů s nejvyšším skóre po prvním kole vyhledávání je vytvořeno teoretické fragmentační spektrum (odvozené podle speciálních pravidel), které je pak vzájemně korelováno s upraveným experimentálním fragmentačním spektrem rychlou Fourierovou transformací. Výsledné skóre pak popisuje, jak je experimentální spektrum podobné spektru odvozenému teoreticky pro určitou peptidovou sekvenci.

Program SEQUEST byl původně navržen pro analýzu fragmentačních spekter nízkoenergetických CID experimentů<sup>40,42,43</sup>. Program byl dále upraven též pro analýzu spekter z analýzy PSD (cit.<sup>44</sup>), vysokoenergetických CID analýz<sup>45</sup> a pro identifikaci modifikovaných peptidů<sup>42,44,46</sup>. Nevýhodou je, že skórovací algoritmus neposkytuje žádnou absolutní míru spolehlivosti výsledku identifikace, což nakonec vyžaduje přítomnost pracovníka posuzujícího relevantnost výsledků. Řešením této situace může být např. aplikace skórovací rutiny (SEQUEST-NORM) normalizující XCorr hodnoty pro jejich nezávislost na délce sekvence peptidu a velikosti použité databáze<sup>47</sup> nebo použití neuronových sítí spolu s vhodným statistickým modelem<sup>48</sup>.

### 3. Bioinformatika

Obrovská množství experimentálních dat vyžadují sofistikované metody pro jejich interpretaci. Současný rychlý rozvoj v oblasti informatiky umožňuje provádět analýzy, které by ještě před několika lety nebyly možné.

Pro identifikaci bílkovin jsou nejdůležitějším zdrojem

databáze DNA a bílkovinných sekvencí, které jsou využívány různými vyhledávacími programy. Existují tři druhy databází: primární nukleotidové sekvenční databáze, komplexní databáze sekvencí bílkovin a administrované databáze sekvencí bílkovin. Příkladem nukleotidové sekvenční databáze je GenBank<sup>49</sup>. Tato databáze je z větší části výsledkem přímého vložení nukleotidových sekvencí jednotlivými experimentátory. Další sekvence v databázi jsou získány z vědecké literatury. Přímé vkládání sekvencí do databáze způsobuje rychlý růst její velikosti, ale cenou za to je poměrně vysoká četnost chyb. Primárně zodpovědnými osobami za editaci a opravu sekvenčních dat jsou sami experimentátoři vkládající odpovídající data do databáze. TrEMBL (cit.<sup>50</sup>) je příklad komplexní databáze bílkovin sestavené překladem nukleotidové sekvenční databáze. Databáze TrEMBL je částečně odlišná od jiných databází téhož typu, neboť slouží jako dočasný archiv před vložením dané položky do bílkovinné databáze SwissProt<sup>50</sup>. SwissProt je dobrým příkladem administrované databáze sekvencí bílkovin. Jednotlivé položky pro databázi SwissProt jsou vyhodnocovány skupinou vědců předtím, než jsou do této databáze vloženy. To má sice za následek nízký celkový počet sekvencí v databázi, ale výhodou zůstává nízká chybovost a nadbytečnost dat a vysoký stupeň anotace jednotlivých položek.

#### 3.1. Databázové vyhledávací programy

Databázové vyhledávací programy jsou různé programy, které akceptují na vstupu experimentální data (event. zpracovaná) a při průchodu vybranou databází specificky porovnávají tato vstupní data s každou položkou v databázi. Položky, které splňují určitá kritéria, jsou vypsány na výstup jako výsledek programu.

Existují tři hlavní kategorie databázových vyhledávacích programů pro identifikaci bílkovin. Jsou to programy využívající jakožto vstup pro databázové vyhledávání:

- molekulové hmotnosti peptidů,
- hmotnosti fragmentových iontů z fragmentačního spektra,
- interpretované sekvence aminokyselin.

Tabulka I ukazuje přehled některých webových adres s různými volně dostupnými programy pro identifikaci bílkovin.

#### 3.2. Skórovací algoritmy pro identifikaci bílkovin peptidovým mapováním

Nedílnou součástí databázových vyhledávacích programů je skórovací schéma, které funguje jako kritérium pro správné seřazení databázových výsledků podle míry spolehlivosti identifikace bílkoviny. Obzvláště důležité je použití vhodného skórovacího algoritmu v programu identifikujícím bílkoviny PMF. Nejjednodušším kritériem při identifikaci bílkovin pomocí PMF je počet identifikovaných peptidů z experimentálních hodnot ve srovnávané primární struktuře bílkoviny v databázi (čím vyšší počet

Tabulka I  
Databázové vyhledávací programy dostupné na internetu

Název programu	Typ programu	Internetová adresa
<b>Protein Prospector</b> ( <a href="http://prospector.ucsf.edu">http://prospector.ucsf.edu</a> )		
MS-Fit	PMF	<a href="http://prospector.ucsf.edu/ucsfhtml4.0/msfit.htm">http://prospector.ucsf.edu/ucsfhtml4.0/msfit.htm</a>
MS-Tag	MS/MS	<a href="http://prospector.ucsf.edu/ucsfhtml4.0/mstagfd.htm">http://prospector.ucsf.edu/ucsfhtml4.0/mstagfd.htm</a>
MS-Seq	TAG	<a href="http://prospector.ucsf.edu/ucsfhtml4.0/msseq.htm">http://prospector.ucsf.edu/ucsfhtml4.0/msseq.htm</a>
MS-Pattern	TAG	<a href="http://prospector.ucsf.edu/ucsfhtml4.0/mspattern.htm">http://prospector.ucsf.edu/ucsfhtml4.0/mspattern.htm</a>
<b>Mascot</b> ( <a href="http://www.matrixscience.com">http://www.matrixscience.com</a> )		
PMF	PMF	<a href="http://www.matrixscience.com/cgi/search_form.pl?FORMVER=2&amp;SEARCH=PMF">http://www.matrixscience.com/cgi/search_form.pl?FORMVER=2&amp;SEARCH=PMF</a>
MS/MS Ion Search	MS/MS	<a href="http://www.matrixscience.com/cgi/search_form.pl?FORMVER=2&amp;SEARCH=MIS">http://www.matrixscience.com/cgi/search_form.pl?FORMVER=2&amp;SEARCH=MIS</a>
Sequence Query	TAG	<a href="http://www.matrixscience.com/cgi/search_form.pl?FORMVER=2&amp;SEARCH=SQ">http://www.matrixscience.com/cgi/search_form.pl?FORMVER=2&amp;SEARCH=SQ</a>
<b>PeptideSearch</b> ( <a href="http://www.narrador.embl-heidelberg.de/GroupPages/PageLink/peptidesearchpage.html">http://www.narrador.embl-heidelberg.de/GroupPages/PageLink/peptidesearchpage.html</a> )		
Peptide Search	PMF	<a href="http://www.narrador.embl-heidelberg.de/GroupPages/PageLink/peptidesearch/Services/PeptideSearch/FR_PeptideSearchFormG4.html">http://www.narrador.embl-heidelberg.de/GroupPages/PageLink/peptidesearch/Services/PeptideSearch/FR_PeptideSearchFormG4.html</a>
Peptide Pattern	TAG	<a href="http://www.narrador.embl-heidelberg.de/GroupPages/PageLink/peptidesearch/Services/PeptideSearch/FR_PeptidePatternFormG4.html">http://www.narrador.embl-heidelberg.de/GroupPages/PageLink/peptidesearch/Services/PeptideSearch/FR_PeptidePatternFormG4.html</a>
Sequence Only	TAG	<a href="http://www.narrador.embl-heidelberg.de/GroupPages/PageLink/peptidesearch/Services/PeptideSearch/FR_SequenceOnlyFormG4.html">http://www.narrador.embl-heidelberg.de/GroupPages/PageLink/peptidesearch/Services/PeptideSearch/FR_SequenceOnlyFormG4.html</a>
<b>PROWL</b> ( <a href="http://prowl.rockefeller.edu">http://prowl.rockefeller.edu</a> )		
ProFound	PMF	<a href="http://prowl.rockefeller.edu/profound_bin/WebProFound.exe">http://prowl.rockefeller.edu/profound_bin/WebProFound.exe</a>
PepFrag	MS/MS	<a href="http://prowl.rockefeller.edu/prowl/pepfragch.html">http://prowl.rockefeller.edu/prowl/pepfragch.html</a>
<b>ExPASy</b> ( <a href="http://www.expasy.org/tools">http://www.expasy.org/tools</a> )		
Aldente	PMF	<a href="http://www.expasy.org/tools/aldente">http://www.expasy.org/tools/aldente</a>
Popitam	MS/MS	<a href="http://www.expasy.org/tools/popitam">http://www.expasy.org/tools/popitam</a>
TagIdent	TAG	<a href="http://www.expasy.org/tools/tagident.html">http://www.expasy.org/tools/tagident.html</a>
MultiIdent	TAG PMF	<a href="http://www.expasy.org/tools/multiident">http://www.expasy.org/tools/multiident</a>
<b>Některé další programy</b>		
Phenyx	MS/MS	<a href="http://phenyx.vital-it.ch/pwi">http://phenyx.vital-it.ch/pwi</a>
OMSSA	MS/MS	<a href="http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/omssa">http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/omssa</a>
GFS	PMF MS/MS	<a href="http://gfs.unc.edu">http://gfs.unc.edu</a>
PepMAPPER	PMF	<a href="http://wolf.bms.umist.ac.uk/mapper">http://wolf.bms.umist.ac.uk/mapper</a>
FASTA	TAG	<a href="http://fasta.bioch.virginia.edu">http://fasta.bioch.virginia.edu</a>
BLAST	TAG	<a href="http://www.ncbi.nlm.nih.gov/blast">http://www.ncbi.nlm.nih.gov/blast</a>

PMF – program využívající molekulové hmotnosti peptidů, MS/MS – program využívající hmotnosti fragmentových iontů z fragmentačního spektra, TAG – program využívající interpretované sekvence aminokyselin

nalezených peptidů, tím spolehlivější je identifikace bílkoviny)<sup>6,7,9,10</sup>. Tento typ skórovacího algoritmu je však v mnoha případech nedostačující. Pro spolehlivou identifikaci bílkoviny je v tomto případě nutné, aby se v hmotnostním spektru vyskytovaly signály mnoha peptidů

z dané bílkoviny, což v případě nízkomolekulárních bílkovin často není ani teoreticky možné. Často pak dochází k situacím, kdy výsledek databázového vyhledávání obsahuje pouze spoustu náhodných identifikací bílkovin poskytujících velké množství teoretických peptidů, což pak

značně ztěžuje proces identifikace.

Dobrý skórovací algoritmus, který bere do úvahy přirozené vlastnosti bílkovin, byl poprvé použit v programu MOWSE (cit.<sup>8</sup>). Základem skórovací funkce je matice ( $f_{i,j}$ ) přiřazená zvlášť pro určitý enzym a zvolenou databázi. Řádky této matice představují 10 kDa intervaly pro molekulové hmotnosti intaktních bílkovin a sloupce pak 100 Da intervaly pro molekulové hmotnosti peptidů vzniklých štěpením bílkovin v databázi zvoleným enzymem. Hlavním důvodem pro seskupení molekulových hmotností peptidů tímto způsobem je různá četnost těchto hmotností pro jejich různé hodnoty (nízkomolekulární peptidy jsou čtenější než vysokomolekulární), která je také navíc závislá na molekulové hmotnosti bílkoviny. Frekvenční hodnota prvku matice ( $F_{i,j}$ ) je spočítána jako podíl počtu peptidů v odpovídajícím prvku matice ( $N_{i,j}$ ) a součtu všech peptidů pro celý 10 kDa interval molekulové hmotnosti bílkoviny (suma všech hodnot v řádku matice,  $\sum_j N_{i,j}$ ):

$$(F_{i,j}) = \frac{N_{i,j}}{\sum_j N_{i,j}}$$

Tyto frekvenční hodnoty prvků matice jsou pak pro každý 10 kDa interval (řádek matice) normalizovány vzhledem k největší frekvenční hodnotě prvků matice  $F_{i,\max} = \max_j F_{i,j}$  a výsledek pro každý prvek matice je  $f_{i,j} = F_{i,j} / F_{i,\max}$ , což je reálné číslo mezi 0 a 1. Vlastní databázové vyhledávání probíhá následovně: každá položka v databázi (tj. molekulové hmotnosti peptidů teoreticky naštipané sekvence bílkoviny) je porovnávána s naměřenými daty. Experimentální hmotnosti peptidů neodpovídající žádné teoretické hodnotě jsou ignorovány. Pro každou experimentální molekulovou hmotnost odpovídající některé z teoretických molekulových hmotností peptidů porovnávané bílkoviny je přiřazena normalizovaná frekvenční hodnota odpovídajícího prvku v matici ( $f_{i,j}$ ) a tyto hodnoty jsou navzájem vynásobeny, což poskytuje součin  $P_n$ . Konečná hodnota výsledného skóre je získána jako převrácená hodnota součinu  $P_n$  s následnou normalizací tohoto výsledku na bílkovinu o molekulové hmotnosti 50 kDa za účelem redukce náhodné akumulace skóre při porovnávání se sekvencemi vysokomolekulárních bílkovin ( $M$  označuje molekulovou hmotnost v kDa aktuálně porovnávané bílkoviny v databázi):

$$\text{skóre} = \frac{50}{P_n \times M}$$

Hlavní předností tohoto skórovacího algoritmu je, že dává peptidům s vyšší molekulovou hmotností větší skórovací váhu a kompenzuje nenáhodné distribuce molekulových hmotností peptidů v bílkovinách o různé molekulové hmotnosti.

Skórovací schéma MOWSE pro PMF metodu je poměrně rozšířené. Program MS-Fit (cit.<sup>51</sup>) v Protein Prospectoru<sup>37</sup> používá toto schéma v částečně pozměněné formě<sup>52</sup>. Skórovací matice je vypočtena poté, kdy jsou již na databázi aplikována kritéria pro druh organismu a roz-

sah možné molekulové hmotnosti identifikované bílkoviny. Matice má 11 intervalů pro molekulovou hmotnost bílkoviny (10 intervalů po 10 kDa až do molekulové hmotnosti 100 kDa, 11. interval je určen pro všechny molekulové hmotnosti bílkovin nad 100 kDa) a 30 intervalů pro molekulové hmotnosti peptidů (pro 100 Da intervaly až do 3000 Da; peptidy s vyšší molekulovou hmotností se nezapočítávají). Peptidy bez vynechaného štěpného místa ve struktuře přispívají faktorem 1, zatímco peptidy mající nějaká vynechaná štěpná místa přispívají faktorem nazývaným „pfactor“, který zadává uživatel. Nalezené peptidy se pak dělí do dvou skupin: skórující peptidy (např. nemodifikované peptidy) a neskórující peptidy (např. peptid s oxidovaným methioninem a tentýž peptid bez oxidovaného methioninu nebyl nalezen). Výsledné skóre se pak již počítá stejným způsobem jako v případě algoritmu MOWSE.

Jiným široce používaným programem PMF je Mascot Peptide Mass Fingerprinting<sup>53</sup> v souboru programů nazývaném Mascot<sup>54</sup>. Cílem skórovacího algoritmu v Mascot PMF je poskytnout jednoduché pravidlo, které umožní rozhodnout, zda je výsledek identifikace relevantní či nikoliv. Dále by měl poskytnout hodnotu skóre, jež by se dala srovnat s výsledky aplikace jiných databázových vyhledávacích nástrojů a která by též sloužila k optimalizaci parametrů databázového vyhledávání. Program PMF Mascot používá pravděpodobnostní skórovací systém MOWSE. Algoritmus je založen na výpočtu pravděpodobnosti  $P$ , že pozorovaná shoda mezi experimentálními hodnotami a teoretickými hodnotami posuzované bílkoviny v databázi je náhodná událost<sup>55</sup>. Jako významné se považují hity s pravděpodobností  $P$  nižší než 0,05. Z praktických důvodů (např. pro lepší shodu mít vyšší skóre) je celkové skóre udáváno jako  $-10 \log_{10} P$ . Detailnější popis skórovacího algoritmu nebyl publikován.

Dalším z řady PMF identifikačních programů je ProFound (cit.<sup>56</sup>) na adrese programového komplexu PROWL (cit.<sup>57</sup>). Skórovací algoritmus ProFoundu používá výpočet bayesovské pravděpodobnosti, že porovnávaná bílkovina z databáze je analyzovanou bílkovinou v experimentu<sup>58</sup>. Tato pravděpodobnost je počítána za následujících předpokladů: 1) analyzovaná bílkovina je přítomná v databázi; 2) všechny detegované ionty ve spektru pocházejí z enzymatického štěpení analyzované bílkoviny; 3) náhodná shoda experimentální a teoretické molekulové hmotnosti peptidu se neuvažuje, všechny shody jsou považovány jako shody s teoreticky předpovězenými peptidy. Pravděpodobnost hypotézy, že „bílkovina  $k$  je analyzovanou bílkovinou“ za podmínky daných experimentálních dat  $D$  a okolních informací  $I$  (volby databázového vyhledávání), je dána následující rovnicí<sup>58</sup>:

$$P(k | DI) \propto P(k | I) \frac{(N-r)!}{N!} \prod_{i=1}^r \left\{ \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{m_{\max} - m_{\min}}{\sigma_i} \times \sum_{j=1}^{g_i} \exp \left[ -\frac{(m_i - m_{j0})^2}{2\sigma_i^2} \right] \right\} F_{\text{vzorec}}$$

s normalizační podmínkou

$$\sum_{k \in \text{databáze}} P(k | DI) = 1$$



kde  $P(k|I)$  je pravděpodobnost hypotézy  $k$  za dané okolní informace  $I$ ;  $N$  je teoretický počet peptidů generovaných z bílkoviny  $k$  enzymem použitým v experimentu;  $r$  je počet nalezených peptidů;  $m_{\max}-m_{\min}$  je rozsah naměřených molekulových hmotností peptidů;  $m_i$  je naměřená molekulová hmotnost  $i$ -té shody s násobností  $g_i$  (počet teoretických peptidů odpovídajících  $m_i$ );  $m_{ij0}$  je vypočtená molekulová hmotnost  $j$ -tého peptidu v  $i$ -té shodě;  $\sigma_i$  je standardní odchylka měření molekulové hmotnosti o hodnotě  $m_i$ ; a  $F_{vzorec}$  empirický člen zvyšující pravděpodobnost v případě, že byly pozorovány překrývající se nebo po sobě jdoucí peptidy. Na základě pravděpodobnostní hodnoty pro každou bílkovinu v databázi ProFound spočítá tzv. skóre  $Z$ , které určuje, jak významně se identifikovaná bílkovina liší od identifikace prostřednictvím náhodných shod molekulových hmotností v databázi<sup>59</sup>.

*Tato práce byla podpořena prostředky výzkumného centra MSMT 1M06030 „Funkční genomika a proteomika rostlin“.*

#### LITERATURA

- Whitehouse C. M., Dreyer R. N., Yamashita M., Fenn J. B.: *Anal. Chem.* **57**, 675 (1985).
- Karas M., Hillenkamp F.: *Anal. Chem.* **60**, 2299 (1988).
- Fenn J. B., Mann M., Meng C. K., Wong S. F., Whitehouse C. M.: *Science* **246**, 64 (1989).
- Karas M., Bachmann D., Bahr U., Hillenkamp F.: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **78**, 53 (1987).
- Tanaka K., Waki H., Ido Y., Akita S., Yoshida Y., Yoshida T.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2**, 151 (1988).
- Henzel W. J., Billeci T. M., Stults J. T., Wong S. C., Grimley C., Watanabe C.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **90**, 5011 (1993).
- Mann M., Hojrup P., Roepstorff P.: *Biol. Mass Spectrom.* **22**, 338 (1993).
- Pappin D. J. C., Hojrup P., Bleasby A. J.: *Curr. Biol.* **3**, 327 (1993).
- James P., Quadroni M., Carafoli E., Gonnet G.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **195**, 58 (1993).
- Yates J. R., Speicher S., Griffin P. R., Hunkapiller T.: *Anal. Biochem.* **214**, 397 (1993).
- Henzel W. J., Stults J. T., Watanabe C.: *Proceedings of the Third Symposium of the Protein Society*. Seattle 1989.
- Cleveland D. W., Fischer S. G., Kirschner M. W., Laemmli U. K.: *J. Biol. Chem.* **252**, 1102 (1977).
- Vestal M. L., Juhasz P., Martin S. A.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **9**, 1044 (1995).
- Mamyrin B. A.: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **131**, 1 (1994).
- Henzel W. J., Watanabe C., Stults J. T.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **14**, 931 (2003).
- Shevchenko A., Wilm M., Vorm O., Mann M.: *Anal. Chem.* **68**, 850 (1996).
- Jensen O. N., Wilm M., Shevchenko A., Mann M., v knize: *Methods in Molecular Biology: 2-D Proteome Analysis Protocols* (Link A. J., ed.), kap. 52. Humana Press, Totowa 1999.
- Bieman K.: *Ann. Rev. Biochem.* **32**, 755 (1963).
- Barber M., Jolles P., Vilkas E., Lederer E.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **18**, 469 (1965).
- Barber M., Wolstenholme W. A., Guinand M., Michel G., Das B. C., Lederer E.: *Tetrahedron Lett.* **6**, 1331 (1965).
- Barber M., Bordoli R. S., Sedgwick R. D., Tyler A. N.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **7**, 325 (1981).
- Morris H. R., Panico M., Barber M., Bordoli R. S., Sedgwick R. D., Tyler A.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **101**, 623 (1981).
- Desiderio D. M., Katakuse I.: *Anal. Biochem.* **129**, 425 (1983).
- Tomer K. B., Crow F. W., Gross M. L., Kopple K. D.: *Anal. Chem.* **56**, 880 (1984).
- Hunt D. F., Yates J. R., Shabanowitz J., Winston S., Hauer C. R.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **83**, 6233 (1986).
- Haller I., Mirza U. A., Chait B. T.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **7**, 677 (1996).
- Jonscher K. R., Yates J. R.: *Anal. Biochem.* **244**, 1 (1997).
- Shevchenko A., Loboda A., Shevchenko A., Ens W., Standing K. G.: *Anal. Chem.* **72**, 2132 (2000).
- Medzihradsky K. F., Campbell J. M., Baldwin M. A., Falick A. M., Juhasz P., Vestal M. L., Burlingame A. L.: *Anal. Chem.* **72**, 552 (2000).
- <http://prospector.ucsf.edu/ucsfhtml4.0/mspattern.htm>, staženo 16. září 2006.
- Pearson W. R., Lipman D. J.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **85**, 2444 (1988).
- <http://fasta.bioch.virginia.edu>, staženo 16. září 2006.
- Altschul S. F., Gish W., Miller W., Myers E. W., Lipman D. J.: *J. Mol. Biol.* **215**, 403 (1990).
- <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/blast>, staženo 16. září 2006.
- Mann M., Wilm M.: *Anal. Chem.* **66**, 4390 (1994).
- [http://www.narrador.embl-heidelberg.de/GroupPages/PageLink/peptidesearch/Services/PeptideSearch/FR\\_PeptidePatternFormG4.html](http://www.narrador.embl-heidelberg.de/GroupPages/PageLink/peptidesearch/Services/PeptideSearch/FR_PeptidePatternFormG4.html), staženo 16. září 2006.
- <http://prospector.ucsf.edu>, staženo 16. září 2006.
- <http://prospector.ucsf.edu/ucsfhtml4.0/mstagfd.htm>, staženo 16. září 2006.
- Clauser K. R., Baker P., Burlingame A. L.: *Anal. Chem.* **71**, 2871 (1999).
- Eng J. K., McCormack A. L., Yates J. R.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **5**, 976 (1994).
- <http://fields.scripps.edu/sequest>, staženo 16. září 2006.
- Yates J. R., Eng J. K., McCormack A. L., Schieltz D.: *Anal. Chem.* **67**, 1426 (1995).
- Yates J. R., Eng J. K., McCormack A. L.: *Anal. Chem.* **67**, 3202 (1995).
- Griffin P. R., MacCoss M. J., Eng J. K., Blevins R.

- A., Aaronson J. S., Yates J. R.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 9, 1546 (1995).
45. Yates J. R., Eng J. K., Clauser K. R., Burlingame A. L.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 7, 1089 (1996).
46. Yates J. R., Morgan S. F., Gatlin C. L., Griffin P. R., Eng J. K.: *Anal. Chem.* 70, 3557 (1998).
47. MacCoss M. J., Wu C. C., Yates J. R.: *Anal. Chem.* 74, 5593 (2002).
48. Razumovskaya J., Olman V., Xu D., Uberbacher E. C., VerBerkmoes N. C., Hettich R. L., Xu Y.: *Proteomics* 4, 961 (2004).
49. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/Genbank/index.html>, staženo 16. září 2006.
50. <http://www.expasy.org/sprot/>, staženo 16. září 2006.
51. <http://prospector.ucsf.edu/ucsfhtml4.0/msfit.htm>, staženo 16. září 2006.
52. <http://prospector.ucsf.edu/ucsfhtml4.0/instruct/fitman.htm#scoring>, staženo 16. září 2006.
53. [http://www.matrixscience.com/cgi/search\\_form.pl?FORMVER=2&SEARCH=PMF](http://www.matrixscience.com/cgi/search_form.pl?FORMVER=2&SEARCH=PMF), staženo 16. září 2006.
54. [http://www.matrixscience.com/search\\_form\\_select.html](http://www.matrixscience.com/search_form_select.html), staženo 16. září 2006.
55. Perkins D. N., Pappin D. J. C., Creasy D. M., Cottrell J. S.: *Electrophoresis* 20, 3551 (1999).
56. [http://prowl.rockefeller.edu/profound\\_bin/WebProFound.exe](http://prowl.rockefeller.edu/profound_bin/WebProFound.exe), staženo 16. září 2006.
57. <http://prowl.rockefeller.edu>, staženo 16. září 2006.
58. Zhang W. Z., Chait B. T.: *Anal. Chem.* 72, 2482 (2000).
59. <http://129.85.19.192/profound/zscore.pdf>, staženo 16. září 2006.

**P. Řehulka, H. Řehulková, and J. Chmelík**  
(*Institute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno*): **Acquisition of Proteomic Data Using Mass Spectrometry and Their Bioinformatics Interpretation**

#### **Purpose of Review**

The review provides a brief overview of techniques used for interpretation of mass spectrometric data acquired in proteomic experiments.

#### **Findings**

Processing of the data by bioinformatics is an important part of protein identification in proteomics. Analyzed samples can be measured using different mass spectrometric techniques and the obtained data require different methods of processing. Genomic databases rapidly grow and a suitable way of manipulation with data becomes a crucial step for their correct interpretation.

#### **Conclusions**

Basic methods of interpretation of mass spectrometric data are summarized and some examples show how the corresponding programs work.

---

---

## VÝZVA

k podávání žádostí o podporu  
česko-americké vědeckotechnické spolupráce

Bližší informace a formuláře na [www.amvis.cz](http://www.amvis.cz)

**Uzavírka přijímání návrhů je 31. května 2007.**

*Kontakt:*

AMVIS, o.p.s.  
Senovážné nám. 24  
116 47 Praha 1

e-mail: [amvis@amvis.cz](mailto:amvis@amvis.cz)  
tel.: 234 621 222 nebo 441  
fax: 234 621 552

## CHMEĽOVÉ PREPARÁTY A FAKTORY OVPLYVŇUJÚCE PRIEBEH CHMEĽOVARU

MARIANA CVENGROŠOVÁ<sup>a</sup> a DANIELA ŠMOGROVIČOVÁ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Pivovar Šariš a.s., Pivovarská 9, 082 21 Veľký Šariš,  
<sup>b</sup> Katedra biochemickej technológie, Fakulta chemickej  
a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37  
Bratislava, Slovenská republika  
daniela.smogrovicova@stuba.sk

Došlo 22.5.06, prepracované 4.1.07, prijaté 11.1.07.

Kľúčové slová: chmeľovar, chmeľové preparáty, mladina, pH, polyfenoly

### Obsah

1. Úvod
2. Chmeľovar a chmeľové preparáty
3. Zloženie chmeľových preparátov
4. Dávkovanie chmeľových preparátov
5. Vplyv dĺžky a teploty chmeľovaru
6. Vplyv pH
7. Záver

### 1. Úvod

Chmeľovar, var sladiny s chmeľovými preparátmi, je jedným z dôležitých krokov procesu prípravy mladiny. Chmeľové preparáty, ich dávkovanie a vlastnosti ovplyvňujú charakter a kvalitu mladiny i hotového piva. Mladine dávajú horkú chuť, charakteristickú arómu a podporujú vylučovanie bielkovín. Jednotlivé chmeľové preparáty sa líšia obsahom horkých kyselín, chmeľových polyfenolov a silíc. Ich využiteľnosť je značne ovplyvnená podmienkami chmeľovaru. Dôležitá je izomerizácia horkých kyselín, pretože produkty vzniknuté izomerizáciou sú rozpustné aj v studenej mladine. Rozsah izomerizácie je závislý od mnohých parametrov, ako sú pH, dĺžka a teplota varu.

Článok prináša prehľad jednotlivých chmeľových prípravkov využívaných v pivovarníctve. Rozoberá zloženie a využitie chmeľových extraktov, granulátov a upravovaných preparátov získaných izomerizáciou alebo redukciami. Diskutuje ich dávkovanie a načasovanie dávok, porovnáva jednotlivé faktory chmeľovaru z pohľadu izomerizácie chmeľových preparátov.

### 2. Chmeľovar a chmeľové preparáty

Cieľom chmeľovaru je predovšetkým prevod horkých látok chmeľu do roztoku, ktorý nastáva povarením sladiny s chmeľom. Vplyvom fyzikálno-chemických zmien dochádza k stabilizácii koncentrácie a zloženia mladiny. K najdôležitejším procesom patrí inhibícia enzýmových aktivít teplom, a s tým súvisiace determinácie sacharidového zloženia a oxidoredukčnej kapacity mladiny; sterilizácia mladiny teplom s inhibíciou reziduálnej mikroflóry z vody, sladu, chmeľu a surogátu; koagulácia a flokulácia vysokomolekulárnych dusíkatých látok mladiny teplom a interakciami s ostatnými zložkami; reakcia dusíkatých a sacharidických zložiek mladiny za tvorby reduktónov a farebných látok; ďalej oxidačné reakcie, s ktorými súvisia zmeny zložiek extraktu, predovšetkým polyfenolov a následne farby a koloidej stability piva. Odparí sa prebytočná voda a mladina sa zakoncentruje na požadovanú hodnotu, oddestiluje sa časť chmeľových silíc a oxidačných produktov<sup>1</sup>. Samotným procesom chmeľovaru a prídavkom chmeľových preparátov sa zabezpečuje koloidná stabilita, biologická stabilita, chuťová stabilita, trvanlivosť peny, pričom chmeľ ovplyvňuje horkosť, vôňu, farbu a „gushing“ (samovoľné prepeňovanie piva)<sup>2</sup>.

V súčasnosti sa používajú chmeľové granuláty, extrakt a izomerizované chmeľové preparáty. Použitie redukovaných izomerizovaných extraktov sa stalo v poslednej dekáde veľmi populárne tiež z hľadiska lepšej penivosti a svetelnej stability. Klasická analýza horkosti pív chmeľných týmito extraktmi (stanovenie BU – jednotiek horkosti, skratka z Bitterness Units) je nevhodná, prepočítavací faktor na pocitovanú horkosť je 1,0–1,1 pre tetrahydro-izo- $\alpha$ -kyseliny (THIA) a 0,7 pre rho-izo- $\alpha$ -kyseliny (RHIA). Kvalita horkosti senzorickej pocítovanej klesá so zvyšujúcim sa obsahom THIA aj RHIA. Izomerizované chmeľové pelety znižujú až o tretinu spotrebu horkých kyselín, pričom je možno ovplyvňovať chmeľovú arómu piva bez ekonomických strát. Rovnaký postup je možný pri aplikácii chmeľových extraktov<sup>3</sup>. Predizomerizované chmeľové preparáty je možné pridať počas chmeľovaru alebo po hlavnom kvasení. Preparáty prídávané po hlavnom kvasení by nemali obsahovať  $\beta$ -kyseliny, nešpecifické živice a silice<sup>4</sup>. Izomerizované chmeľové pelety sa používajú ako náhrada za pelety typu 90 (zo 100 kg chmeľu sa odstránením balastných látok získa 90 kg peliet). Extrakcia izo- $\alpha$ -kyselín pri chmeľovare prebieha veľmi rýchlo (10 min) a z tohto dôvodu je možno ich pridať v priebehu procesu neskôr, aby sa využili silice. Izomerizované pelety ako pelety typu 90 vykazujú rad výhod pri priaznivej cenovej relácii<sup>5</sup>.

Výskyt sekundárneho „gushingu“ (samovoľného prepeňovania piva) je zaznamenaný predovšetkým pri pivách

vyrobených z izomerizovaných chmeľových extraktov<sup>6</sup>. Použitie izomerizovaných produktov uľahčuje manipuláciu, pretože stačia nižšie dávky, zlepšuje stupeň využitia a znižuje náklady. Ak sa tieto prípravky použili na výrobu pív vyžadujúcich vyššie chmelenie, prejavila sa v nich negatívna zvieravá (adstringentná) a trpká chuť<sup>7</sup>.

Pri kombinácii naturálneho chmeľu s dvojzložkovým chmeľovým extraktom sa dosiahla úspora asi 13 % a pri kombinácii granulovaného chmeľu s dvojzložkovým chmeľovým extraktom sa dosiahla 8% úspora horkých látok<sup>8</sup>. Výťažky špecifických horkých látok sú mierne vyššie, ak sa použije etanolový živcový extrakt, zatiaľ čo trieslovín vo forme polyfenolov a antokyanogénov je viac v pivách vyrobených s peletami typu 45 (zo 100 kg chmeľu sa odstránením balastných látok získa 45 kg peliet). Neukázali sa žiadne rozdiely v pomere horkých látok, polyfenolov a aromatických látok. Nebol zistený vplyv na trvanlivosť peny, pomer aromatických látok a chuť piva<sup>9</sup>. Intenzita horkosti a schopnosť stabilizovať penu sú závislé od veľkosti hydrofóbneho charakteru chmeľových zlúčenín. Izokohumulóny vykazujú nižšiu horkosť ako iné, viac hydrofóbne chmeľové zlúčeniny. Rovnako zjavné sú aj rozdiely horkosti medzi *cis*- a *trans*-izomérm, z ktorých prvé sú viac horké. *Trans*-izoméry sa pri kvasení hromadia v pene, čím je možné vysvetliť pozorované obohatenie hotového piva *cis*-izomérm<sup>10</sup>. Počas skladovania piva klesá obsah *trans*-izoméru izohumulónu, zatiaľ čo obsah *cis*-izoméru ostáva prakticky nezmenený. Pomer izomérov *trans/cis* je ukazovateľom starnutia piva a intenzity starej chuti<sup>11</sup>. Penivosť pozitívne ovplyvňujú aj izomerizačné a hydrogenačné produkty horkých chmeľových kyselín. Pri oboch týchto skupinách látok hrajú pozitívnu úlohu ich hydrofóbne vlastnosti a vnútorná štruktúra molekúl. Poukázané sú však negatívne účinky lipidov, etanolu, vyšších alkoholov, esterov a bázičiek aminokyselín<sup>12</sup>.

### 3. Zloženie chmeľových preparátov

K pivovarsky cenným zložkám chmeľu patria živice, polyfenoly a silice. Najúčinnjšou zložkou živíc sú  $\alpha$ -horké kyseliny, skladajúce sa prevažne z humulónu, kohumulónu a adhumulónu. Menšinovými zložkami  $\alpha$ -horkých kyselín sú adprehumulón a prehumulón. Ich izomerizované deriváty značne zlepšujú stabilitu peny piva a zlepšujú tak znaky piva<sup>13</sup>.

Na začiatku chmeľovaru dochádza k prudkému nárastu horkosti vplyvom neizomerizovaných  $\alpha$ -horkých kyselín, nárast obsahu  $\alpha$ -horkých kyselín je rovnomerný a reakcia na dávkovanie chmeľu je pomalšia<sup>14,15</sup>. Použitie vysokého tlaku pri mladinovom varení ovplyvňuje rozpustnosť horkých látok a izomerizáciu  $\alpha$ -horkých kyselín v mladine. Ošetrenie vysokým tlakom vedie k zníženiu zákalového potenciálu<sup>16</sup>.

Chmeľové živice sa čiastočne zúčastňujú aj tvorby lomu, ich význam spočíva predovšetkým v tvorbe zložiek

dodávajúcich mladine typickú horkú chuť. Vzniknuté produkty sú izozlúčeniny. Stupeň izomerizácie  $\alpha$ -horkých kyselín za vzniku izo- $\alpha$ -horkých kyselín je ovplyvňovaný podmienkami chmeľovaru, ako je pH mladiny, doba chmeľovaru, teplota a intenzita varu, koncentrácia  $\alpha$ -horkých kyselín a niektorých ďalších zložiek extraktu mladiny. Zvýšením teploty pri chmeľovare za tlaku je možné reakčnú dobu skrátiť a využitie horkých kyselín zvýšiť, avšak za súčasného ovplyvnenia ďalších chemických reakcií chmeľovaru, čo môže mať vplyv na zloženie mladiny<sup>1</sup>.

Nešpecifické spektroskopické stanovenie jednotiek horkosti (metóda EBC) plne neodráža skutočný sensorický vnem horkosti piva. Lepšie výsledky je možné dosiahnuť, ak je horkosť piva vyjadrená ako koncentrácia prítomných izo- $\alpha$ -horkých kyselín. Analýzu izo- $\alpha$ -horkých kyselín z piva je možné robiť metódou kvapalinovej chromatografie s UV detekciou pri vlnovej dĺžke 270 nm. Pri použití extrakčného postupu na pevnú fázu (polymérny sorbent STRATA X) sa hodnoty izo- $\alpha$ -horkých kyselín menej odchyľujú od reálneho priemeru, je potrebná nižšia časová náročnosť a získané výsledky majú menší rozptyl oproti extrakčnému postupu kvapalina-kvapalina<sup>17</sup>.

Polyfenoly sú antioxidanty a antikarcinogény, chmeľové horké látky sú významné pre horkosť, arómu piva a tvorbu peny a prispievajú k brzdeniu rastu patogénnych mikroorganizmov v pive<sup>18</sup>. Chmeľové polyfenoly prechádzajú do vodných roztokov, aj do mladiny ľahko, a to ako pri nižších teplotách (40 °C), tak aj za varu<sup>19</sup>. Polyfenoly priaznivo ovplyvňujú oxidoredukčnú kapacitu a obsah karbonylových látok sumárne stanovovaných ako číslo kyseliny tiobarbitúrovej (TBA). Zníženie obsahu polyfenolov pridaním sorbentu na báze PVPP do horúcej sladiny má nepriaznivý dopad na chuťovú stabilitu. Naopak bol dokázaný nepriaznivý vplyv polyfenolov na koloidnú stabilitu piva<sup>20</sup>.

Počas celého technologického procesu je potrebné kontrolovať ako obsah polyfenolov, tak aj bielkovín, pretože ich interakciami (zrážaním) dochádza k tvorbe zvýšeného zákalu a zhoršeniu sensorických vlastností. Aktívnymi prekurzormi zákalu sú kondenzované alebo oxidované polyfenoly a bielkovinový materiál<sup>21</sup>. Aromatické chmele majú oveľa vyššie hodnoty nízkomolekulárných polyfenolov než horké chmele. Obsah polyfenolov v chmeli závisí od chmeľovej odrody a od oblasti, v ktorej bol chmeľ pestovaný<sup>22</sup>.

Stúpajúcemu obsahu tanoidov v pive je napr. prisudzované zvyšovanie chuťovej stability, ktoré sa vysvetľuje ich antioxidantnými účinkami, chrániacimi ostatné zložky extraktu pred oxidáciou. Katechín výrazne urýchľuje štiepenie aminokyselín, pričom vznikajú aldehydy, ktoré vedú k oxidácii polyfenolov vzniknutých z *o*-chinónov na organolepticky nežiaduce aldehydy v Streckerovej degradácii aminokyselín. Podľa súčasných poznatkov znižovaním koncentrácie polyfenolov v pive sa nepoškodzuje stabilita chuti<sup>23</sup>.

#### 4. Dávkovanie chmeľových preparátov

Načasovanie dávok chmeľových preparátov v priebehu chmeľovaru je dôležité hlavne kvôli senzorickej stránke, aj z pohľadu izomerizácie. Ak má chladená mladina obsahovať málo prchavých aromatických látok chmeľu, je účelné dávkovať chmeľ na začiatku, prípadne použiť chmeľový extrakt. Ak sa požaduje naopak vysoký obsah chmeľovej silice, je vhodné dávkovať chmeľ čo najneskôr, alebo použiť neextrahovaný chmeľový produkt<sup>24</sup>. Pridanie chmeľových peliet na začiatku chmeľovaru vedie k rýchlejšiemu rozpusteniu a izomerizácii  $\alpha$ -horkých kyselín, pri použití etanolového extraktu je rozpúšťanie a izomerizácia  $\alpha$ -horkých kyselín zo začiatku pomalšia, po určitej dobe rýchlejšia, než v prípade peliet. K lepšej izomerizácii kohumulónu dochádza iba pri aplikácii čisto živcového extraktu do prvej dávky<sup>14,15</sup>.

Na piva s vyššou horkosťou a s požadovanou výraznou chmeľovou arómou sa odporúčajú dve dávky – prvá väčšia, po zavarení a druhá menšia, 30 min pred koncom, alebo tri dávky – prvá (50 %) po zavarení, druhá (35 %) 60 min pred koncom a posledná (15 %) 15 min pred koncom chmeľovaru. Platí zásada, že najprv sa dávajú vysokoobsažné chmele a jemné aromatické chmele až ku koncu<sup>1</sup>. Po zaplnení dna panvy prvými podielmi sladiny (predku) nasleduje chmelenie pomocou peliet typu 45 na 30–50 % podielu celkovej dávky chmeľu. Pivá s chmeleným predkom vykazujú lepšiu penivosť, nižší obsah chmeľových aromatických látok a lepšie senzorické vlastnosti<sup>25</sup>.

Koncentrácia dusičnanov chmeľu a varnej vody má vplyv na koncentráciu dusičnanov v pive. Chmeľové produkty, s výnimkou extraktov získaných oxidom uhličitým, majú relatívne vysoký obsah dusičnanov<sup>26</sup>. Chmelenie podporuje aj vylučovanie mastných kyselín, ktoré sa z mladiny odstráni spolu s kalmi<sup>27</sup>.

#### 5. Vplyv dĺžky a teploty chmeľovaru

V konvenčných varných systémoch je priemerná dĺžka varu okolo 90 min, čo za normálneho tlaku postačuje na izomerizáciu  $\alpha$ -horkých kyselín chmeľových extraktov. Na izomerizáciu  $\alpha$ -horkých kyselín granulovaných chmeľov stačí aj kratší čas, avšak pre lisovaný hlávkový chmeľ je naopak potrebná dlhšia doba varu. Pri tzv. nízkotlakovom chmeľovare stačí pre dostatočný priebeh izomeračných reakcií iba 15 až 20 min, pri vyššom tlaku zaručujúcom teploty 140 °C stačia len 2 až 3 minúty. Základnou požiadavkou je dosiahnutie optimálneho odparu, spravidla 10 % za hodinu a viac<sup>1</sup>. Klasický chmeľovar trvá asi 75 až 90 min pri atmosférickom tlaku. Aby boli dosiahnuté technologické výsledky, je potrebný 8% celkový odpar, avšak už pri 4% odpare a 50% úspore energie, je možné týmto spôsobom (systém Merlin) vyrobiť mladinu výbornej kvality. Zabezpečuje šetrný chmeľovar a zmenou teploty prihrievania je možné regulovať aj podiel dusíkatých frakcií

mladiny<sup>28</sup>. S predlžujúcim sa časom chmeľovaru prechádza do roztoku viac horkých látok a vzrastá tvorba penotvorne pozitívnych glykoproteínov, avšak vylučuje sa aj viac koagulovateľných bielkovín a stúpa koncentrácia voľných mastných kyselín<sup>29</sup>. V súčasnosti sa v praxi odporúča napúšťať varné nádoby odspodu, obmedziť intenzitu varu (a tým aj pohyb rmutov) na mieru potrebnú k optimálnemu vylúčeniu kalov a docieleniu primeranej hodnoty odparu, zbytočne však nepredlžovať chmeľovar (najviac 90 min)<sup>30</sup>.

Skrátením chmeľovaru o 7 min, znížením odparu z 5 % na 4,5 % a predchladením mladiny na 89 °C došlo k zníženiu koeficientu TBA z 9 na hodnotu 2,3 a zvýšeniu farby iba o 0,4 j. EBC oproti 0,9 v porovnávacích várkach. Ďalej sa znížil obsah DMS o 30–45 %. Neprejavil sa vplyv skráteného procesu na izomerizáciu horkých látok, intenzitu kvasenia, ani filtrovateľnosť a bolo potvrdené aj zlepšenie senzorickej stability<sup>31</sup>. Skrátená doba varu zo 65 na 40 min a polovičná celková doba odparovania ušetrili asi 40 % energie počas jedného varenia. Skrátením doby varu aj odparovania dochádza v studenej mladine k zvýšeniu obsahu koagulovateľného dusíka. Výťažok horkých látok sa znižuje nepatrne<sup>32</sup>. Vysoký obsah koagulovateľného dusíka v mladine znamená nedokonalý lom mladiny, ktorý môže byť mimo iného spôsobený nedostatočným varom. Odporúčaná hodnota je 18–22 mg l<sup>-1</sup> (cit.<sup>33</sup>). Zaradenie vákuového výparníka za mladinový kotol spôsobí 2% odparenie mladiny vo výparníku, ochladenie mladiny asi o 10 °C, zníženie obsahu voľného dimetylsulfoxidu pod 10 ppb. Jeho zavedením je možné skrátenie chmeľovaru a dosiahnuté šetrnejšie zaobchádzanie s bielkovinovými zlúčeninami, čím dochádza k zlepšeniu stability peny podľa NIBEM o 10 sekúnd<sup>34</sup>. Príliš intenzívny var mladiny (je nutné sledovať teplotu varu, dobu varu a teplotu varného média) má nepriaznivý vplyv na stabilitu peny piva<sup>35</sup>.

V súčasnosti sa okrem varenia za atmosférického tlaku používa aj varenie za nízkeho tlaku (NDK), varenie mladiny pri vysokej teplote (HTW), mechanická alebo termická kompresia brýdových pár (BV)<sup>36,37</sup>. Pri štúdiu rôznych spôsobov varenia mladiny za použitia barometrického vonkajšieho zariadenia bol pozorovaný vplyv teploty varu (100, 107 a 110 °C) a odparu (od 3 do 15 %) na zloženie mladiny. Zistilo sa, že aldehydy 2-metylbutanal a 3-metylbutanal za varu prchajú, avšak so stúpajúcou intenzitou varu sa opäť tvoria. Produkty Maillardovej reakcie sa chovajú podobne, napr. 2-furfural a 2-hydroxymetylfurfural. Iba hexanol sa varom vypudí a znovu nevzniká. Obsah dusíkatých heterocyklických zlúčenín je závislý na termickom zaťažení a na odpare. Chuť piva z várok pri vyšších teplotách a väčšom odpare (11 %) bola lepšia. Tu sa objavila paralelnosť s obsahom esterov kyseliny octovej (hexyl-, heptyl-, oktyl-) v pive. Zníženie oxidácie v priebehu rmutovania a prípravy mladiny znižuje aj prítomnosť furfuralu, 5-hydroxymetylfurfuralu (indikátory starnutia)<sup>38,39</sup>.

Pri kombinácii nízkotlakového varenia (so štyrmi fázami tlaku a odparu) a vákuového odparu po vírveji kadi sa dosahuje v mladinovom kotli odpar 4 %, aby bola do-

siahnutá minimálne rovnaká kvalita mladiny aj piva ako pri štandardnej technológii s odparom 6,5 až 7 %. Ďalšie zníženie odparu vody v mladinovom kotli vedie k nedostatku tepla pre predohrev mladiny a je preto energeticky nezaujímavé pre využitie v pivovare. Postup tak môže byť prispôbený rôznej kvalite surovín, a to voľbou tlakovej fázy a odparu v mladinovom kotli a množstvom odparu vody vo vákuovom odparníku<sup>40</sup>. Pri nízkotlakovom varení je zhruba za 50–70 min mladina pripravená k vyrážaniu<sup>41</sup>. Dynamické nízkotlakové varenie ako systematicky optimalizovaný postup varenia má mnohé parametre, ktoré ovplyvňujú kvalitu mladiny a energetické náklady – ohrev, počet tlakových fáz, úroveň teploty, atmosférické varenie, predchladenie mladiny. Vzhľadom na vysokú flexibilitu môže byť tento postup prispôbený kvalite suroviny alebo energetickým požiadavkám pivovaru<sup>42</sup>.

Doba a teplota varu, teplota povrchu výmenníka tepla zahrievajúceho mladinu a vírenie (turbulencia) varnej kade ovplyvňujú priebeh denaturácie proteínov. Znížením obsahu koagulovateľného dusíka dochádza k predĺženiu trvanlivosti piva. Obsah koagulovateľného dusíka v mladine určenej na kvasenie nesmie byť vyšší ako 20 mg l<sup>-1</sup> (prepočítané na 10% mladinu)<sup>43</sup>.

## 6. Vplyv pH

Hodnota pH mladiny ovplyvňuje čírosť, penivosť, izomerizáciu, koloidnú stabilitu, mikrobiologickú stabilitu a má vplyv aj na priebeh kvasenia. Za vhodné pH mladín pre pomnožovanie kvasiniek a efektívne využitie aminokyselín sa považuje rozmedzie 5,2–5,5. Príliš vysoká hodnota pH môže meniť flokuláciu niektorých kmeňov kvasiniek a akumuláciu vicinálnych diketónov<sup>44</sup>. Úprava pH na nižšie hodnoty sa pozitívne prejaví pri kvasení. Kyselina mliečna je pre okysľovanie najvhodnejšou kyselinou<sup>45</sup>. Biologickému okysľeniu termofilnými kmeňmi mliečnych baktérií, používanému v zahraničí pri výrobe piva, sa všeobecne pripisuje priaznivé pôsobenie na zlepšenie chuťových vlastností piva aj na jeho fyzikálno-chemickú a biologickú stabilitu<sup>46</sup>.

Nižšie pH pri chmeľovare v oblasti blízkej izoelektrickému bodu bielkovín 5,0–5,2 znamená účinnejšiu koaguláciu bielkovín a tvorbu bohatšieho „lomu“ mladiny. Tým dochádza k lepšej separácii kalov a dokonalejšej čírosti pripravenej mladiny. Naopak negatívny vplyv to môže mať na penivosť piva a nižšie pH počas chmeľovaru môže negatívne ovplyvniť využitie horkých kyselín, spôsobiť slabšiu izomerizáciu. Hotové pivo má pri nižšom pH lepšiu koloidnú aj mikrobiologickú stabilitu. Optimálne pH mladiny znamená predpoklad pre rýchlejšie naštartovanie kvasenia. Ak sa okysľuje hotová mladina, je to možné vyriešiť takisto dávkovaním vápenatých solí po skončení chmeľovaru, napr. do vírivej kade<sup>33</sup>.

Zabránenie prístupu kyslíka počas výroby mladiny, zníženie hodnôt pH mladiny k hranici 5,1 biologickým okyslením rmutov je prínosné pre enzýmové reakcie

a zníženie oxidačných reakcií na varni, ale znižuje tvorbu prirodzeného antioxidantu pri kvasení, ktorým je oxid siričitý. Mohlo by urýchľovať aj reakcie voľných radikálov, a tým podporovať tvorbu starej chuti v stočenom pive<sup>47</sup>.

## 7. Záver

Dnešná doba nám poskytuje možnosť využitia širokej škály chmeľových preparátov – chmeľové granuláty, chmeľový extrakt, upravované chmeľové preparáty redukciami alebo izomerizáciou. Jednotlivé preparáty sa líšia zložením, mierou využiteľnosti, ale aj chuťovými vlastnosťami. Práve preto je dôležité ich správne dávkovanie v závislosti na množstve a čase. Ich prídavok ovplyvňuje kvalitu pripravenej mladiny a následne aj hotového produktu – piva. Nemenej dôležité sú aj ostatné faktory chmeľovaru (teplota a dĺžka chmeľovaru, pH), ktoré ovplyvňujú využitie chmeľových preparátov a vlastnosti mladiny.

## LITERATÚRA

1. Čepička J., Basařová G.: *Kvasný prům.* 39, 66 (1993).
2. Šauer Z.: *Kvasný prům.* 37, 351 (1991).
3. Weiss A., Schönberger CH., Mitter W., Biendl M., Back W., Krottenthaler M.: *J. Inst. Brew.* 108, 236 (2002).
4. Biendl M.: *Brauwelt Int.* 21, 20 (2003).
5. Westwood K.: *Brew. Guardian* 123, 31 (1994).
6. Čepička J., Šrogl J., Škach J.: *Kvasný prům.* 39, 98 (1993).
7. Cvangroschová M., Šepeřová G., Šmugrovičová D.: *Monatsschr. Brauwiss.* 56, 206 (2003).
8. Cuřin J.: *Kvasný prům.* 32, 225 (1986).
9. Mitter W., Kessler H., Biendl M.: *Brauindustrie* 85, 138 (2000).
10. Hughes P.: *J. Inst. Brew.* 106, 271 (2000).
11. Araki S., Takashio M., Shinotsuka K.: *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 60, 26 (2002).
12. Čepička J.: *Kvasný prům.* 45, č.10, Pivovarské a sladařské dny – příloha, str. 4 (1999).
13. Smith R. J., Davidson D., Wilson R. J. J.: *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 56, 52 (1998).
14. Mitter W.: *Brauindustrie* 84, 560 (1999).
15. Wilson J. H. R., Roberts T., Smith R. J., Biendl M.: *Tech. Q.- Master Brew. Assoc. Am.* 38, 11 (2000).
16. Fisher S.: *Monatsschr. Brauwiss.* 51, 120 (1998).
17. Jurková M., Kellner V., Čulík J., Horák T., Čejka P.: *Kvasný prům.* 49, 258 (2003).
18. Biendl A., Biendl M.: *Brauwelt* 18, 310 (2000).
19. Šrogl J., Kosař K., Mikyška A., Boušová P.: *Kvasný prům.* 43, č.10, Pivovarské a sladařské dny – příloha, str. 12 (1997).
20. Mikyška A., Hrabák M., Hašková D., Šrogl J.: *Kvasný prům.* 46, č.11, 30. pivovarsko-sladařský seminár – příloha, str. 5 (2000).

21. O'Rourke T.: *Brewer Int.* 2, 23 (2002).
22. Forster A., Beck B., Schmidt R., Jansen C., Mellenthin A.: *Monatsschr. Brauwiss.* 55, 98 (2002).
23. Basařová G., Škach J., Kubánek V., Verulovič B.: *Kvasný prům.* 29, 61 (1983).
24. Narziss L., Miedaner H., Gresser A.: *Monatsschr. Brauwiss.* 38, 448 (1985).
25. Preis F., Mitter W.: *Brauwelt* 133, 2137 (1993).
26. Borchert C., Jorge-Nothaft K., Krüger E.: *Monatsschr. Brauwiss.* 41, 426 (1988).
27. Narziss L., Mück E.: *Monatsschr. Brauwiss.* 39, 216 (1986).
28. Weinzierl M., Stippler K., Wasmuht K., Miedaner H., Englmann J.: *Brauwelt* 139, 185 (1999).
29. Ťopka P., Voborský J.: *Kvasný prům.* 33, 99 (1987).
30. Basařová G., Janoušek J.: *Kvasný prům.* 46, 314 (2000).
31. Krottenthaler M., Back W.: *Brew. Distill. Int.*, 14 (2001).
32. Jacob F., Krieger R., Wahl R.: *Brauwelt* 141, 166 (2001).
33. Šemík P., Sekora M., Gubiš J.: *Kvasný prům.* 48, 192 (2002).
34. Krottenthaler M., Lehmann J., Mieth R.: *Brauwelt* 143, 956 (2003).
35. Narziss L., Reicheneder E., Voigt J.: *Brauwelt* 134, 360 (1994).
36. Schu G., Stolz F.: *Brauwelt* 133, 1380 (1993).
37. Schwarz K.: *Lebensmittelindustrie* 32, 124 (1985).
38. Takashio M., Shinotsuka K.: *Tech.Q.- Master Brew. Assoc. Am.* 38, 41 (2000).
39. Shimizu CH., Nakamura Y., Miyai K., Araki S., Takashio M., Shinotsuka K.: *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 59, 51 (2001).
40. Dieren B., Pieters W., Brekelmans M.: *Brauwelt* 143, 1566 (2003).
41. Dodt P.: *Kvasný prům.* 46, 5 (2000).
42. Bühler T., Michel R., Baumagärtner Y.: *Brauwelt* 143, 1173 (2003).
43. Chlynovskij M. D.: *Pivo Napitki*, 18 (1999).
44. Vernerová J., Čejka P.: *Kvasný prům.* 33, 33 (1987).
45. Veldichová Z., Debourg A., Van Dervelde L., Rychtera, M.: *Kvasný prům.* 45, č. 10, Pivovarské a sladařské dny, str. 10 (1999).
46. Back W.: *Monatsschr. Brauwiss.* 41, 152 (1988).
47. Narziss L., Back W., Miedaner H., Lusting S.: *Monatsschr. Brauwiss.* 52, 192 (1999).

**M. Cvengroschová<sup>a</sup> and D. Šmogrovičová<sup>b</sup>**  
<sup>a</sup>*Brewery Šariš, a.s., Veľký Šariš,* <sup>b</sup>*Department of Biochemical Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava):*  
**Hop Preparations and Factors Affecting Wort Boiling**

Hop preparations, their dosing and properties affect the quality of wort and the resulting beer. They impart to wort a bitter taste, hop-like aroma and enhanced protein coagulation. Isomerization products of some hop preparation components are soluble in cold wort. The extent of the isomerization depends on pH, length and temperature of wort boiling. This article provides an overview of the hop preparations used in brewing – hop extracts, granules, modified preparations obtained by isomerization or reduction. It discusses also their composition, dosing, timing and other factors affecting the wort boiling process.

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

pořádají

**konferenci „Polysacharidy III“**

Datum a místo konání: 16.11.2007, 8,30 až 16,00 h na Novotného lávce 5, Praha 1

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

Uzávěrka přihlášek je 15. září 2007 a uzávěrka zaslání abstraktů příspěvků (přednášek a posterů) je 30. června 2007. Abstrakta budou publikována v Chemických listech č. 9/2007. Předpokládá se zájem účastníků a společností bez odborného příspěvku.

Úvodní přednáška: RNDr. Desana Lišková PhD., Chemický ústav SAV Bratislava  
Vplyv galaktoglukomananových oligosacharidov (GGMOs) na vývoj rastlín a účasť v obranných reakciách

Vložené:

Člen ČSCH nebo SCHS 700 Kč, ostatní 800 Kč. Po 15. září 2007 činí vložné 1000 Kč.

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

Je možné zajistit ubytování na kolejích na Jižním městě.

Organizační výbor:

RNDr. Helena Pokorná – Česká společnost chemická

Ing. Alena Vlková – Česká společnost chemická

Ing. Radmila Řápková – Chemické listy

Ing. Anežka Veselá – VŠCHT Praha

Vědecký výbor

Doc. Ing. Jana Čopíková, CSc. – Ústav chemie a technologie sacharidů VŠCHT Praha

Ing. Evžen Šárka, CSc. – Ústav chemie a technologie sacharidů VŠCHT Praha

RNDr. Vladimír Erban, CSc. – Výzkumný ústav potravinářský Praha

Prof. Milan Marounek, DrSc. – Ústav živočišné fyziologie a genetiky AV ČR

Ing. Miroslav Novák, CSc. – Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

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

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



## CHEMICKÝ PRŮMYSL

### VZTAH VEŘEJNOSTI A CHEMICKÝCH VÝROBNÍCH PODNIKŮ A JEHO VLIV NA PODNIKATELSKÉ PROSTŘEDÍ V CHEMII\*

JOSEF HORÁK

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
josef.horak@vscht.cz

Došlo 5.2.07, přijato 1.3.07.

Klíčová slova: emise do ovzduší, emise do vody, bezpečnost chemických výroby

#### Obsah

1. Úvod
2. Použité zdroje informací
3. Vztah veřejnosti jako celku a chemického průmyslu jako celku
  - 3.1. Vliv veřejnosti na legislativu v oboru chemického průmyslu
  - 3.2. Vliv aktivit chemického průmyslu na názory veřejnosti
  - 3.3. Specifika České republiky
  - 3.4. Charakteristika vlivu legislativy na činnost podniků chemického průmyslu
4. Vztah podniků a veřejnosti v okolí podniku
5. Konfliktní oblasti vztahu podniků a obyvatel v okolí
  - 5.1. Pachové látky
  - 5.2. Doprava
  - 5.3. Hluk
  - 5.4. Odpadní vody
  - 5.5. Kouř
  - 5.6. Bezpečnostní hořáky (tzv. fakle)
  - 5.7. Obavy občanů z havárií a úniku oblaku nebezpečných látek
  - 5.8. Obavy z chronických úniků zdraví nebezpečných látek
  - 5.9. Staré ekologické zátěže
  - 5.10. Inovace produktů
6. Aktivity podniků zaměřené na širší veřejnost

- 6.1. Sponzorská činnost
- 6.2. Dny otevřených dveří a podpora studentů
7. Aktivistické organizace a skupiny
8. Problém terorismu a informační otevřenosti podniku
9. Vliv požadavků na ochranu prostředí na podmínky podnikání
  - 9.1. Požadavky legislativy nejsou plněny
  - 9.2. Přídavné lokální požadavky na ochranu prostředí jsou příliš vysoké

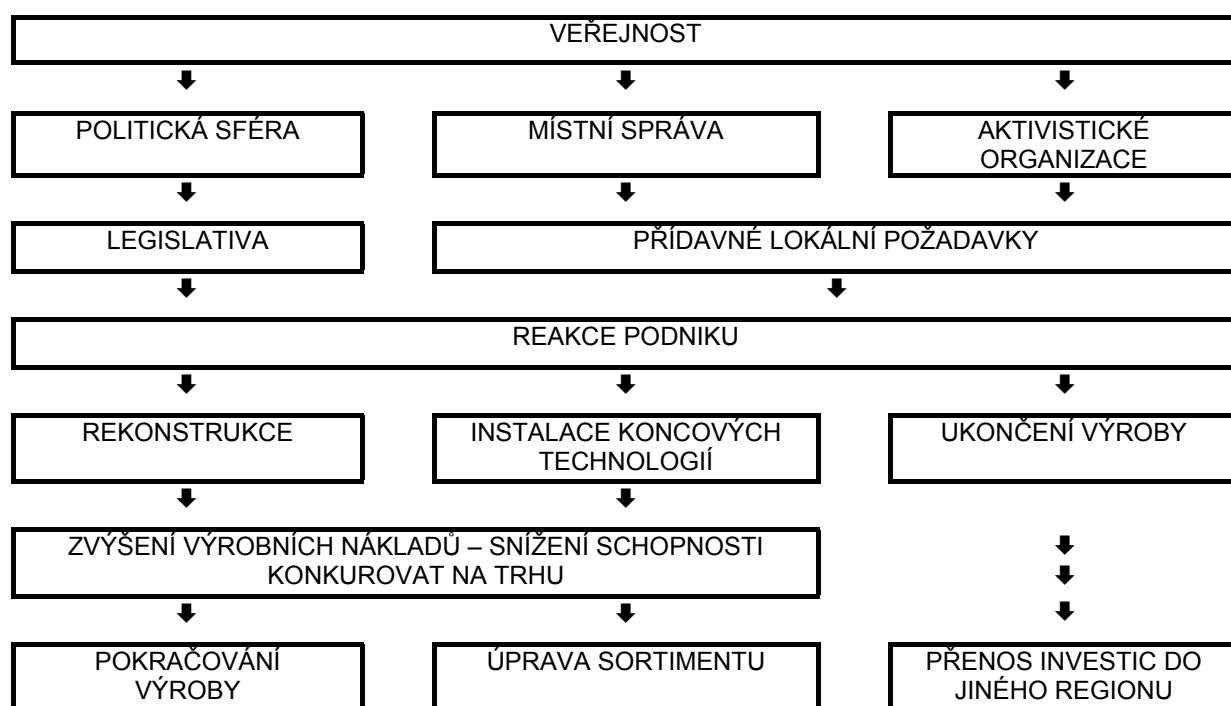
#### 1. Úvod

Vztah veřejnosti k chemickému průmyslu je rozporný. Většina obyvatel nakupuje a používá chemické výrobky bez zábrán, často ve větším množství, než je nutné. Současně jsou však podniky chemického průmyslu pokládány za zdroj rizika pro okolí a životní prostředí a za rušivý element krajiny a zástavby. Výsledkem je snaha klást na podniky chemického průmyslu omezující požadavky. Vztah veřejnosti k chemickému průmyslu, a z něho plynoucí požadavky na ochranu životního prostředí a na vliv výroby na okolí podniku, představují významný faktor ovlivňující podnikatelské prostředí v chemii. Cílem této práce je analyzovat mechanismy, jimiž se vytváří vztah mezi veřejností a chemickým průmyslem a upozornit na aktivity chemických podniků směřující k vytvoření příznivého vztahu veřejnosti k podniku. V rozboru jsou odlišeny dvě oblasti (obr. 1): vztah globální, tj. vztah veřejnosti jako celku a chemického průmyslu jako celku a vztah lokální, tj. vztah veřejnosti v okolí podniku a tímto podnikem.

#### 2. Použité zdroje informací

Informace o chemickém průmyslu v Evropě použité v této práci byly získány z dokumentů BREF (cit.<sup>1</sup>) o nejlepších dostupných technikách (BAT – Best Available Techniques). Tyto dokumenty jsou vydávány orgány Evropské unie a jsou přístupné na internetu<sup>1</sup>. Informace o chemických podnicích České republiky byly získány účastí na jednáních souvisejících s přípravou legislativy a na jednáních souvisejících s vydáním tzv. integrovaných povolení v souvislosti se zákonem označovaným zpravidla zkratkou IPPC. Zdrojem informací byly i práce přednesené na konferencích o bezpečnosti chemických výroby<sup>2,3</sup>. Informace o negativních názorech na vliv chemických podniků

\* Poznámka: Příklady uváděné v textu nepředstavují v žádném případě úplný přehled aktivit podniků chemického průmyslu, je nutné je brát jako ilustrační příklady.



Obr. 1. Schéma působení veřejnosti na podmínky činnosti podniků chemického průmyslu

na okolí byly získány především z televizního vysílání a z tisku.

Konkrétní údaje o aktivitách chemických podniků byly převzaty z podnikových časopisů chemických podniků:

Spolana noviny	noviny zaměstnanců Spolana, a.s. člena skupiny Unipetrol,
Rozvoj	noviny zaměstnanců BorsodChem-MCHZ s.r.o. Ostrava,
Kaučuk noviny	noviny zaměstnanců Kaučuk a.s., skupina Unipetrol, Kralupy nad Vltavou,
My& SPOL	noviny Spolchemie a.s., Ústí nad Labem,
Valašský chemik	noviny Deza, Valašské Meziříčí.

Tyto časopisy jsou na základě dohody redakce časopisu Chemické listy se Svazem chemického průmyslu zasílány do reakce, kde jsou z nich vybírány informace zajímavé pro čtenáře časopisu Chemické listy. Uvedené časopisy jsou jedním z informačních prostředků, jímž působí chemické podniky na veřejnost v okolí podniku. V časopisech jsou uváděny informace o hospodářských výsledcích podniku, o organizačních změnách, zprávy o bezpečnostních auditech a nehodách a zprávy o jednáních s místními správními orgány. V časopisech jsou samozřejmě i informace ze společenského života zaměstnanců a sportu, někd i z zajímavosti z historie chemie.

### 3. Vztah veřejnosti jako celku a chemického průmyslu jako celku

#### 3.1. Vliv veřejnosti na legislativu v oboru chemického průmyslu

Tento vliv se projevuje především prostřednictvím politické a administrativní sféry, v níž je formulována a schvalována legislativa. Vliv veřejnosti na vývoj legislativy je však neprůhledný. Je pravděpodobné, že volení reprezentanti uvažují při schvalování zákonů i o tom, jaké jsou názory a přání potenciálních voličů, jejich rozhodování však naráží na odbornou složitost řešených problémů chemického průmyslu. Pro volené reprezentanty je obtížné získat kvalifikované informace o řešeném problému. Současně není také možné si dělat iluze o tom, že vývoj legislativy související s výrobou a použitím chemických výrobků je ovlivněn jen čistou snahou ochránit životní prostředí. Je velmi pravděpodobné, že se do vývoje legislativy promítají i snahy vlivných seskupení chemických výrobců dosáhnout schválení legislativy, která by neoslabila jejich postavení na trhu. Je také pravděpodobné, že do vývoje legislativy se promítají i snahy evropské administrativy získat prostředky k financování agentur a institucí, jejichž činnost s legislativou souvisí, např. institucí, které hodnotí a testují chemické látky.

### 3.2. Vliv aktivit chemického průmyslu na názory veřejnosti

Možnosti organizací chemického průmyslu jsou málo průhledné. Nejsilnější zbraní chemického průmyslu je vysoká kvalita a vysoká užitná hodnota produktů, a nezbytnost jejich používání v ekonomickém systému i v běžném životě. Důsledkem je již uvedená skutečnost, že se bojkot chemických výrobků neprojevuje na běžném spotřebním trhu. Většina obyvatel chemické výrobky potřebuje a používá. Propagační účinek této skutečnosti z hlediska chemického průmyslu je však poměrně malý, protože většina obyvatel si neuvědomuje, že výroba těchto užitných produktů je podmíněna činností základních podniků chemického průmyslu vyrábějících základní meziprodukty chemického průmyslu, např. kyselinu sírovou, chlor, louh, olefiny, plasty a dalších látky. A po pravdě řečeno, většina obyvatel to ani vědět nechce, zajímá je pouze, a hodnotí pouze finální použití výrobku.

Je tedy možné konstatovat, že jak možnosti jednotlivých chemických podniků České republiky, tak možnosti veřejnosti České republiky ovlivnit vývoj legislativy v Evropské unii jsou omezeny. Legislativa České republiky v oboru chemického průmyslu se vyvíjí pod tlakem vývoje legislativy v Evropské unii jako celku. Cílem vývoje legislativy České republiky je dosáhnout shody legislativy České republiky s legislativou Evropské unie. Tento cíl je účelný a celkem se daří jej plnit. Je však třeba si uvědomit, že vývoj legislativy v Evropské unii je řízen především stavem v ekonomicky nejsilnějších státech. Chemický průmysl České republiky může do vývoje legislativy zasahovat jen účastí Svazu chemického průmyslu na jednání mezinárodních organizací. Podniky chemického průmyslu mohou vývoj ovlivnit vysíláním zástupců do pracovních skupin Evropské unie, např. do pracovních skupin, které zpracovávají dokumenty BREF o nejlepších dostupných technikách, kde mohou uplatnit svůj odborný názor a ovlivnit jednání. Celkově je však možné očekávat, že specifický vliv České republiky na vývoj legislativy bude malý, v souladu s podílem výrobní kapacity chemického průmyslu České republiky na celkové výrobní kapacitě chemického průmyslu EU.

### 3.3. Specifika České republiky

Na některých jednáních spojených s přípravou legislativních podkladů jsem se setkal se snahou některých českých specialistů nebo skupin specialistů prosazovat pro Českou republiku specifická, náročnější kritéria ochrany životního prostředí, náročnější než jsou kritéria uplatňována pro Evropskou unii. Odchytky byly zdůvodňovány tím, že v některých oblastech Česká republika již dosáhla vyšší úrovně ochrany životního prostředí než Evropská unie jako celek, a tím, že tato vyšší úroveň by se měla odrážet i v legislativních dokumentech. Tyto specifické odchylky legislativy České republiky od legislativy Evropské unie pokládám za neracionální, protože každá odchylka může být zdrojem komplikací. Podnikům nic nebrání v tom, aby

dobrovolně zvyšovaly náročnost ochrany životního prostředí oproti povinným hodnotám plynoucím z legislativy, a mnohé podniky dobrovolně zpřísnění parametrů emisí přijímají. Projednávání žádostí o schválení tzv. integrovaného povolení umožňuje toto zvýšení zakotvit v zápisu podmínek ukládaných podnikem.

### 3.4. Charakteristika vlivu legislativy na činnost podniků chemického průmyslu

Všeobecně je možné konstatovat, že tlak na zpřísnění legislativy v Evropské unii je velmi tvrdý. Občané České republiky si patrně neuvědomují, pod jak tvrdým legislativním tlakem pracuje chemický průmysl. **Zákon o chemických látkách a chemických přípravcích** vymezuje podmínky, za jakých může být chemická látka uvedena na trh. Ukládá povinnost každý výrobek testovat organizacemi, které mají k testování oprávnění a registrovat jej. V současné době se připravuje zpřísnění podmínek uvádění chemických látek na trh zaváděním systému REACH (Retesting and Authorisation of Chemicals), v němž budou i látky již tradičně uváděné na trh postupně znovu hodnoceny z hlediska bezpečnosti jejich použití. Náklady na tento systém budou hradit výrobci. **Zákon o hodnocení vlivu výroby na životní prostředí** ukládá zpracovat Zprávu o vlivu výroby na životní prostředí (běžně označovanou zkratkou EIA – Environmental Impact Assessment), zahrnující i vliv výstavby jednotky na životní prostředí. Dokument musí být zpracován již při udělování stavebního povolení. **Zákon prevence vážných průmyslových havárií** (běžně označovaný zkráceně názvem SEVESO II) ukládá vyhodnotit rizika havárií a dosah možných havárií. Výrobní podniky jsou klasifikovány podle velikosti rizika havárie a jsou povinny sestavit Bezpečnostní zprávu nebo Bezpečnostní program a Vnitřní nebo Vnější havarijní plán. Zákon ukládá projednat výsledky hodnocení s místními orgány státní správy a s výsledky vhodnou formou seznámit i širší veřejnost. Součástí jednání je i povinnost instruovat obyvatele v okolí, jak si mají počínat v případě vzniku havárie. **Zákon o integrované prevenci a omezování znečištění** (běžně označovaný zkratkou IPPC – Integrated Prevention and Pollution Control) ukládá výrobcům chemických látek žádat o tzv. integrované povolení. V žádosti musí být komplexně hodnocena výroba z hlediska vzniku a zneškodňování všech odpadních proudů, tedy proudů plyných, kapalných i tuhých, jsou hodnoceny emise hluku, vibrací a zařízení. Hodnotí se i bezpečnost výroby. Výsledkem jednání je soubor závazných hodnot emisí do všech složek životního prostředí a další podmínky.

### 4. Vztahy podniků a veřejnosti v okolí podniku

Tento vztah je mnohem bezprostřednější než vztah společnosti jako celku k chemickému průmyslu jako celku. Poskytuje tedy veřejnosti, např. orgánům místní správy, možnost přímo jednat s vedením podniku a uplatňovat

požadavky na ochranu životního prostředí v okolí podniku, vedení podniku mají zase možnost ovlivňovat názory obyvatel na činnost podniku. Z jednání mohou vyplynout přídatné požadavky kladené na činnost podniku, tedy požadavky na ochranu životního prostředí nad rámec legislativy. Tyto přídatné požadavky mohou ovlivnit podmínky činnosti podniku i jeho schopnost konkurovat na trhu.

Ze zpráv uváděných v podnikových časopisech je zřejmé, že vedení podniků udržují se zastupiteli místní správy měst a vesnic v okolí pravidelné pracovní styky. Jednání jsou někdy jen informační, jindy jsou zaměřena na vyjasnění vzájemných stanovisek, kdy zastupitelé místní správy mohou sdělit vedení podniku svoje názory na vliv podniku na jeho okolí. Uvádím příklad. Vedení podniků Kaučuk a Česká rafinérská se sešla se zastupiteli města Veltrusů<sup>8</sup>, aby je informovala o „Rámcovém plánu snižování hluku“ v okolí areálu. Hosté se v diskusi ptali na efektivnost již zavedených opatření, na výsledky měření, na vliv povětrnostních podmínek na šíření hluku. Po jednání byla pro hosty připravena krátká exkurze. Generální ředitel Spolany<sup>9</sup> se již tradičně před prázdninami sešel se starosty partnerských měst a obcí. Kromě pravidelných aktualit z podniku informoval starosty personální ředitel o projektu spolupráce se školami, o programu stipendií pro žáky na chemických středních školách, jehož cílem je vyškolit náhradu za zaměstnance odcházející do důchodu. Hosté byli informováni i o programu sanačních prací starých ekologických zátěží. Vedení podniku Spolana<sup>10,11</sup> uzavírá dohody o spolupráci s okolními městy. Jejich součástí jsou i finanční dary. Obce si sami určují, na co prostředky použít, někde prostředky použijí na vybudování nebo rekonstrukce bezdrátového rozhlasu, který je součástí součástí havarijního informačního systému.

## 5. Konfliktní oblasti vztahu podniků a obyvatel v okolí

Historie zástavby kolem chemických závodů je větší podobná. Závod je vybudován mimo město, ale město jej postupně během vývoje obklopí. Podniky mají kolem svých areálů tzv. ochranná pásma, v kterých není povoleno stavět obytné domy a s nimi spojené objekty. Protože však toto pásmo představuje někdy lukrativní stavební pozemky, je vyvíjen tlak na zmenšování ochranného pásma. Když je podnik obklopen výstavbou, může se objevit požadavek, aby byl zrušen či „přestěhován“ mimo město, protože působí v zástavbě jako rizikový a obtěžující objekt. Požadavek přemístění podniku je většinou nerealistický. Přemístění podniku je dražší než výstavba podniku nového, protože zahrnuje asanaci staveb a pozemků znečištěných chemickými látkami. Jediným řešením je dosažení stavu, kdy občanská výstavba i chemický závod existují vedle sebe. Existence chemického závodu vedle občanské výstavby je ovšem zdrojem problémů, jejichž závažnost nesouvisí vždy s ohrožením zdraví obyvatel a životního prostředí v okolí závodu, protože problémy jsou často chápány a hodnoceny intuitivně.

### 5.1. Pachové látky

Každý, kdo pracoval s chemickými látkami, ví, že existují látky, které mají takový pachový potenciál, že je velmi obtížné úniku pachu zabránit. Zábava úniku pachů není jednoduchá, protože úniky pachových látek mohou mít trojí původ: odpadní plynné proudy, úniky látek netěsnostmi a úniky při manipulaci (např. při plnění cisteren) a havarijní úniky při mimořádných operacích, např. při odstávkách či opravách. Podniky věnují zábraně úniků pachových látek velkou pozornost.

Úniky pachů s odpadními proudy je nutné řešit již úpravou vlastní výrobní technologie. Tak např. v závodu firmy Hexion (Sokolov), kde jsou meziprodukty látky s velkým pachovým potenciálem, kyselina akrylová a její estery, kyselina octová a akrolein, jsou všechny odpadní proudy obsahující tyto látky vedeny do dvou jednotek termické oxidace odpadních proudů, kde jsou odděleně spalovány plynné a kapalné proudy, spaliny ze spalování kapalných proudů jsou pak zkrápleny roztokem louhu. V závodu Spolana (Neratovice) ve výrobě polyvinylchloridu jsou všechny odpadní proudy obsahující organické sloučeniny chloru vedeny do jednotky termické oxidace, kde jsou spáleny, ze spalin je izolován chlorovodík a zbylý plyn je vypouštěn do ovzduší přes adsorpční kolonu naplněnou aktivním uhlím, v níž jsou všechny stopové látky zachyceny. Vedení podniku Spolana<sup>13</sup> se věnuje úniku pachových látek systematicky. K snížení emisí trichlorethylenu z výroby kaprolaktamu se podniku podařilo získat podporu ve výši 45 % nákladů ze Státního fondu životního prostředí a z evropského fondu pro regionální rozvoj. Celkové náklady jsou asi 4,4 mil Kč. Realizací jsou omezeny emise těkavých látek do ovzduší, současně jsou dosahovány úspory recyklováním zachyceného trichlorethylenu a úspory snížením poplatků za emise. V závodu Kaučuk Kralupy<sup>12</sup> byla postavena nová velká jednotka na oxidaci odpadních plynů, a to přesto, že dvě podobné jednotky již v závodu pracují. Nová jednotka zajišťuje likvidaci odpadních látek z výroby kopolymeru ABS. Jedna starší jednotka zajišťuje likvidaci odpadních plynů z výroby polystyrenových plastů, kde je koncentrace spalitelných látek v odplynech vysoká. Třetí jednotka je využita ke spalování odpadních plynů z výroby houževnatého a krystalového polystyrenu, kde je třeba zajistit, aby při spalování chudých koncových plynů koncentrace spalitelných látek nepřestoupila mez výbušnosti. Spolchemie<sup>15-17</sup> provozuje v areálu firmy Balak v Kralupech nad Vltavou výrobu pryskyřic. Podmínky práce této výrobní jednotky byly složité, protože místní správní orgány chtěly kvůli úniku pachů dosáhnout uzavření jednotky. Problém byl řešen instalací koncové technologie – katalytické oxidace odpadních plynů, za kterou je zařazena ještě adsorpce na aktivním uhlí. Zkušeností s funkcí koncové technologie jsou dobré. Problém pachů byl vyřešen.

K snížení úniku pachových látek netěsnostmi je nutné zajistit těsnost zařízení. Jedním ze zdrojů úniků těkavých pachových látek ze zařízení v podniku Spolana byly pojistné ventily<sup>14</sup>, které propouštěly malá množství látek, i když

byly zavřeny. K zamezení úniků byly do ventilů ve výrobě dichlorethanu, vinylchloridu a polyvinylchloridu namontovány těsnicí průtržné membrány, které úniku látek brání. Dále bylo 66 jednoduchých ucpávek čerpadel ve výrobě polyvinylchloridu a vinylchloridu nahrazeno dvojitými mechanickými ucpávkami s barierovou kapalinou. Náklady na tyto akce byly 16 mil Kč. Pro snížení úniků pachových látek při manipulaci s látkami je důležitá kázeň a zodpovědnost zaměstnanců, např. v plnících cisteren. Tyto činnosti jsou v podnicích hodnoceny, ne vždy se však daří zajistit plně uspokojivý stav, protože pachové látky mohou unikat např. z prázdných sudů či z volně odložených plnicích hadic, které obsluha správně neošetřila. Na snížení těchto úniků jsou zaměřena školení zaměstnanců a kontrola jejich práce.

S omezením emisí pachových látek souvisí zábrana úniků látek při odstávce a demontáži. V závodu Spolchemie<sup>18</sup> dochází někdy k únikům pachových látek, chloru či oxidu sirového při odstávkách zařízení. Při plánované opravě kompresoru chloru došlo např. k úniku zbytkového chloru z odstavené aparatury. Prováděná měření prokázala, že koncentrace chloru v ovzduší byly natolik nízké, že nemohly ohrozit zdraví zaměstnanců ani obyvatel, byly zachytitelné čichem jako pach. Pro zamezení jakýchkoliv úniků chloru připravuje Spolchemie v rámci programu systematického zvyšování bezpečnosti realizaci investiční akce, která bude řešit havarijní odsávání objektu na zpracování chloru, které zajistí, že nemůže dojít k úniku chloru. Náklady budou okolo 50 mil Kč.

### 5.2. Doprava

Charakteristickým rysem zatížení okolí dopravou surovin a produktů je skutečnost, že se zatížení okolí dopravou může projevat do velké vzdálenosti od podniku. Někdy je zdrojem obav skutečnost, že je nutné dopravovat nebezpečné látky, látky hořlavé nebo toxické. Zkušenosti však naznačují, že havárií v dopravě chemických látek je poměrně málo a většinou k nim nedochází v blízkosti závodu. Dále je nutné i konstatovat, že zatížení dopravou je pocítováno jako závažné proto, že se týká jinak málo zatížených komunikací. Protože stechiometrie je základem chemie, dopravovaná množství není možné omezit, protože souvisí s výrobní kapacitou. Zatížení oblastí občanské výstavby dopravou je možné omezit volbou nebo výstavbou dopravních tras.

### 5.3. Hluk

Chemické závody produkují zpravidla monotónní, nevýrazný a nepříliš intenzivní hluk způsobený během motorů, čerpadel, míchadel a jiných zařízení. Úroveň hluku je většinou mnohem nižší než na rušných ulicích Prahy a jiných měst. Obyvatelé měst však již berou hluk jako nutný jev, s nímž není možné nic dělat. V okolí některých chemických závodů lokalizovaných v klidné krajině mohou obyvatelé pocítovat zejména v noci monotónní hluk jako rušivý prvek. Vedení podniků jsou si této skutečnosti

vědome, jsou prováděna měření hluku a k omezení hluku jsou přijímána opatření, např. těžší stroje jsou umístěny na samostatných základech, jsou instalovány protihlukové stěny. Příkladem je areál v Kralupech nad Vltavou. Areál podniků v Kralupech nad Vltavou<sup>19</sup> představuje složitý komplex – Kaučuk, Česká rafinérská, Linde, Technoplyn, K-protos, Unipetrol a řada opravárenských firem. Komplex produkuje směs průmyslových a dopravních hluků. Rozlišit vliv jednotlivých producentů hluku prakticky není možné, protože se uplatní i složky nepocházející z areálu, silniční, železniční, ale i letecká doprava. Ve snaze přispět k snížení hlukové zátěže v okolí průmyslových podniků schválilo vedení společnosti Kaučuk a.s. program dobrovolné aktivity „Rámcový plán snižování hlukové zátěže v Kaučuk a.s.“. Jedná se o soubor dlouhodobých opatření, jejichž jednotlivé kroky jsou postupně upřesňovány. Prvním krokem bylo snížení hluku ventilátoru a odfuků systému pneumatiké regulace jednotky na termickou oxidaci odpadních plynů (jednotka Integral), které tvořily charakteristickou tepavou zvukovou kulisu. Podařilo se dosáhnout snížení hluku o 10 až 20 decibelů. Podobné programy mají i jiné firmy v areálu. Česká rafinérská např. realizovala rozsáhlé odhlučnění výroby Isomerace, společnost Linde provozu chladicích věží.

### 5.4. Odpadní vody

Chemický průmysl a příbuzná odvětví, např. výroba celulosy, byl v minulosti symbolem znečišťování vodních toků. Stav se podstatně zlepšil, ubylo i havarijních případů<sup>20</sup>, jakým byl únik kyanidů do Labe. Tyto případy poškozují dobré jméno chemického průmyslu a zvyšují obavy veřejnosti z nebezpečnosti podniků chemického průmyslu. Ekologickou havárii způsobila, podle České inspekce životního prostředí, závada čidla v podniku Lučební závody Draslovka Kolín.

Nyní je situace v znečišťování odpadních vod podstatně lepší než v minulosti, díky systematické péči, kterou chemické podniky věnují čištění vod. Např. v podniku Hexion Sokolov jsou odpadní vody z čistírny vypouštěny přes tzv. dochlazovací rybníky, v nichž jsou pěstovány ryby. Příkladem zlepšování stavu vod je i pokles obsahu sloučenin rtuti v řece Bílině pod podnikem Spolchemie<sup>21</sup>. Spolchemie vybudovala v první polovině devadesátých let tři čistírny odpadních vod. Výstupy byly původně vedeny do řeky Bíliny, od konce roku 2002 pak Spolchemie odvádí tyto vody samostatnou kanalizací do čistírny komunálních vod v Nestěmicích, kde jsou dočištěny. Vyčištěné vody ze Spolchemie jsou trvale monitorovány. V nedávné době byla dána do provozu ještě dokonalejší demerkurizace odpadních vod. Že se zlepšuje čistota severočeských řek, konstatuje i Marian Páleník, ředitel sdružení Přátel přírody<sup>22</sup>. Konstatuje, že k výraznému zlepšení došlo zejména v první polovině 90. let, kdy největší znečišťovatelé, papírny Štětí, Secheza a Spolchemie čistí odpadní vody důkladněji. Důkazem zvyšování čistoty je např. výskyt veleruba malířského, vzácného mlže, který je na znečištění velmi citlivý, a výskyt slávky a raka v řece Labe.

Snižovat emise rtuti do vody a vzduchu se daří i ve Spolane<sup>23,24</sup>. Spolana Neratovice je od roku 1996 řádným členem organizace EuroChlor, se všemi právy a povinnostmi. Proto se Spolana přihlásila v roce 2003 k dobrovolnému závazku sdružení organizace EuroChlor snížit emise rtuti do vod a ovzduší pod 1 gram na tunu vyrobeného chloru, a to do roku 2007. Při řešení využívá Spolana svých zkušeností z minulosti. Ve srovnání s emisemi rtuti v tzv. starých zemích Evropské unie, 5000 kg rtuti za rok, jsou emise ze Spolany 194 kg zanedbatelné, ale i tato hodnota musí klesnout. Na úkolu pracuje tým zkušených odborníků závodu. Monitorování úniků rtuti dokazuje, že je snižování emisí rtuti úspěšné.

### 5.5. Kouř

Zdrojem kouře mohou být zejména teplárny podniků nebo jiná topeniště. V současné době je většina tepláren chemických podniků odsířena a vybavena elektrostatickými odlučovacími prachovými částicemi a tkaninovými filtry na zachycování prachových částic. Je tedy možné konstatovat, že podnikové teplárny nejsou již významným zdrojem úniku popílku nebo sazí.

### 5.6. Bezpečnostní hořáky (tzv. fakle)

Bezpečnostní hořáky jsou vlastně jednotkami termické oxidace odpadních plynů proudů, v nichž jsou organické látky přítomné v odpadních plynech oxidovány na oxid uhličitý a vodu. Plamen v hořáku je udržován dávkováním zemního plynu. Přesto, že se jedná o účinné zařízení k ochraně ovzduší před úniky nežádoucích látek, je pro některé občany hořák iritujícím zařízením. Někteří občané poukazují na to, že spalování je plýtvání energií. Tak tomu není jen v České republice, ale i v jiných státech. Proto byly vyvinuty typy hořáků, jejichž plamen je zakryt a není vidět. Instalace hořáků je však nutná a účelná.

### 5.7. Obavy občanů z havárií a úniku oblaku nebezpečných látek

Sdělovací prostředky se v současné době zaměřují na informace o haváriích a katastrofách, a v akčních filmech jsou předváděny výbuchy nádrží a skladišť hořlavých látek. Je proto přirozené, že občané mají obavy z havárií spojených s výbuchem, velkým požárem, případně únikem toxického plynu. Tyto obavy však nejsou opodstatněné, protože vedení podniků věnují zajištění bezpečnosti systematickou péči, a to nejen kvůli veřejnosti v okolí podniku, ale také proto, že každá nehoda či havárie je spojena s velkou finanční ztrátou pro majitele podniku. Uvádím příklady péče o bezpečnost, seznam aktivit nemůže být samozřejmě úplný.

Podnik Spolchemie<sup>25</sup> je obklopen městem, proto je bezpečnosti provozu věnována soustavná pozornost. Jedním z objektů, který bude pro dosažení vyšší bezpečnosti rekonstruován, je sklad propylenu. Rada města Ústí nad Labem rozhodla na svém zasedání, že netrvá na zakopání

zásobníků na propylen v areálu závodu Spolchemie. Doporučila, aby bylo skladování propylenu řešeno podzemními zásobníky ve stávající lokalitě Ovčí vrch. Radní se tak přiklonili k nejbezpečnější a nejrychlejší variantě řešení. Nové zásobníky zabírají přibližně stejnou plochu jako staré, tj. asi 15x30 m. Jsou vsazeny do betonového lože se speciálně upravenými základy a opěrnou zdí. Propylen je odváděn samospádem, nemusí být tedy instalována čerpadla, elektromotor a elektrické rozvody, což zvyšuje bezpečnost provozu.

Na území podniku Spolchemie<sup>26</sup> jsou vytvářeny ochranné zóny, v nichž budou platit zvýšená bezpečnostní opatření, každý, kdo do zóny vstupuje, musí se ohlásit zodpovědnému pracovníkovi. Pro jednotlivé zóny platí specifická pravidla podle charakteru rizika v nich.

V podniku Spolchemie<sup>27</sup> jsou soustavně hodnoceny havarijní úniky látek. K sledování úniků byl instalován monitorovací systém. Péči o bezpečnost provozu dokumentuje i skutečnost, že již v roce 2004 byl systém řízení podniku (QEMS) doplňován o prvky bezpečnosti dle normy ISO 18000 OHSAS, podnik má již zavedeny normy ISO 9000 a 14000.

V podniku Kaučuk Kralupy<sup>28</sup> byl proveden týmem specialistů vedených rizikovým manažerem londýnské společnosti Willis audit hodnotící úroveň prevence rizik. Bylo konstatováno, že v porovnání s úrovní v průmyslových státech na tom podnik není špatně, protože dlouhodobě pracuje na posilování prevence. Ve výrobně butadienu<sup>29</sup> byla realizována opatření k posílení bezpečnosti provozování výrobního i skladovacího zařízení zkapalněných plynů. Zařízení bylo rozebráno a kontrolováno. Ve skladovací části bylo např. vyměněno 60 armatur za nové, vyměněno více než 400 m potrubních rozvodů na nebezpečných uhlovodíkových trasách. Zajištěna je i bezpečnost produktovodu. Ethylbenzen je dopravován do podniku Kaučuk Kralupy<sup>30</sup> produktovodem o délce 80 km, který prochází Českým středohořím a je veden zčásti pod zemí, zčásti po povrchu. K zajištění bezpečnosti dopravy byl instalován rozsáhlý monitorovací systém indikace úniků, jehož údaje jsou přenášeny radiovými signály do Litvínova. Jedna z translačních stanic je na Milešově. Systém má obchodní název Pipe-Man.

Na zajištění bezpečnosti se zaměřuje i vedení podniku Spolana, který zasáhl v roce 2002 povodně. Po povodních<sup>31</sup> roku 2002 se vedení podniku soustředilo na systematické zvyšování úrovně zajištění bezpečnosti. Toto úsilí bylo korunováno úspěchem a podnik získal osvědčení „Bezpečný podnik“. Podnik Spolana Neratovice<sup>32</sup> zasáhla povodeň velmi tvrdě, škoda se pohybovala kolem 1,5 miliardy Kč, na půl roku byl zastaven provoz i obchod. Podnik se však katastrofou vyrovnal a dosáhl velkého pokroku v oblasti zvýšení bezpečnosti provozů. Experti v oboru krizového managementu v pojišťovnictví, kteří nyní Spolanu navštívili, označili současnou úroveň zabezpečení za zcela srovnatelnou se západoevropskými chemičkami. Největší akcí po povodních byla rekonstrukce skladu chloru s instalací moderních technických prvků, které by zabránily poškození nádrží s chlorem a potrubního propojení

v případě další pohromy. Řešení je přejímáno i některými zahraničními výrobci. Zkušenosti z povodní byly využity i k zabezpečení skladů mazutu a jiných látek. Součástí péče o bezpečnost okolí je i havarijní informační systém bezdrátového rozhlasu v průmyslovém areálu, který je schopen se napojit na obdobné systémy v okolních městech a obcích (Neratovice, Obříství, Libiš, Kly) a okamžitě informovat obyvatele o případném nebezpečí.

#### 5.8. Obavy z chronických úniků zdraví nebezpečných látek

Moderní analytické metody umožňují stanovovat velmi nízké koncentrace znečišťujících látek, např. chlorovaných dibenzofuranů a chlorovaných dibenzodioxinů (tzv. dioxinů) nebo polychlorovaných bifenyly (označovaných PCB). Tyto látky mohou být nalezeny např. v říčních sedimentech či v mléku či masu domácích zvířat. Za původce jejich přítomnosti je, někdy bez důkazu, označován některý chemický závod. To vytváří v obyvatelích pocit, že chemické podniky jsou zdrojem nebezpečných látek, které „zamořují“ okolí podniku, což nemusí být pravda. Příkladem jsou právě chlorované bifenyly. Těchto látek byly vyrobeny tisíce tun a byly používány nejen jako chladicí kapaliny v transformátorech, v nichž stále ještě jsou uzavřeny jako funkční kapaliny, a z nichž mohou stále ještě unikat při neodborné opravě či likvidaci elektrických zařízení, ale i jako složky nátěrových hmot používaných např. v zemědělství. Při nálezů těchto látek v sedimentech či v masu domácích zvířat není možné předpokládat, že pocházejí z některého chemického podniku. Mohou pocházet z elektrotechnických zařízení. Sloučeniny rtuti byly po dlouhá léta používány jako mořidlo na osivo obilí, stopy sloučenin rtuti mohou pocházet z těchto mořidel. Do benzínu bylo po dlouhá léta, ještě do doby relativně nedávné, přidáváno tetraethylolovo. Nález olova v sedimentech řek není možné tedy jednoznačně přisoudit chemickým podnikům.

#### 5.9. Staré ekologické zátěže

Tímto názvem jsou označovány jednak skládky chemických odpadů z chemických výroby, jednak budovy zrušených výrobních jednotek a pozemky v areálech chemických závodů znečištěné chemickými látkami. Existence starých ekologických zátěží je důsledkem zásadního rozdílu pojetí ochrany životního prostředí v chemickém průmyslu v minulosti a nyní. V minulosti bylo běžné, že byly odpadní isomery, odpadní frakce, šarže nevyhovující kvality a jiné odpady vypouštěny do tzv. lagun, kde byly ukládány. Podobné laguny byly již v rámci likvidace starých ekologických zátěží zlikvidovány např. v Záluží a v některých jiných podnicích. Diskuse okolo likvidací starých ekologických zátěží ovšem posiluje ve veřejnosti dojem, že areály chemických výrobních podniků jsou zdrojem rizika úniku toxických látek. Likvidace starých ekologických zátěží je mimořádně nákladná a, pokud má být bezpečná, i složitá a vyžaduje vypracování speciálních

postupů. Stará skládka, laguna či znečištěný pozemek mohou být totiž relativně neškodné pro okolí, protože se z nich již škodlivé látky neuvolňují. Při manipulaci se znečištěnými materiály, např. při asanaci, při jejich dopravě a těžbě nevhodným způsobem by se mohly škodlivé látky uvolnit a unikat do okolí. Je proto nutné volit propracovaný postup likvidace.

Jedním z podniků, kde probíhají v současné době intenzivně asanační práce, je Spolana Neratovice. Sanace starých ekologických zátěží ve Spolaně Neratovice<sup>33</sup> jsou prováděny formou veřejných zakázek, na které je vyčleněno Fondem národního majetku přes 6 mld Kč, na sanace přispívá i Spolana. První akcí byla sanace skládky toxického odpadu na pravém břehu Labe. Velkou rozpracovanou akcí je likvidace objektů znečištěných dioxiny a jinými chlorovanými látkami v bývalé výrobě pesticidů. Intenzivně se připravuje sanace objektu bývalé elektrolyzy, kde je řešení komplikováno zjištěním, že objekt je znečištěn i dioxiny, ovšem dioxiny jiného typu, než jsou dioxiny z výroby pesticidů. V přípravné fázi projektu<sup>34</sup> byly s projektem detailně seznámeni obyvatelé Neratovic a zástupci ekologických iniciativ Greenpeace a Arnika, kteří se zúčastnili projednávání vlivu sanace na životní prostředí (projednávání studie EIA – Environmental Impact Assessment). Ve Spolaně Neratovice<sup>35</sup> byl vybudován velký uzavřený areál výšky téměř 30 m, v němž budou bez převozu kontaminované materiály zbaveny stop dioxinů pocházejících ze zrušených výrobních prostředků na ochranu rostlin. Postup řešení byl projednán se starosty 15 měst a obcí v okolí. Vedení podniku a zástupci firmy s nimi projednali důsledky výstavby objektu na dopravu v okolí. Výstavba objektu byla totiž spojena s růstem intenzity dopravy běžných i nadměrných nákladů. Starostům byla předložena detailní informace o harmonogramu výstavby objektu a sanace až do roku 2008 a informace o zajištění bezpečnosti postupu sanace. K sledování emisí do ovzduší využije firma provádějící sanaci (společnost Sita) čtyř existujících kontrolních stanic Spolany v Neratovicích, v Libiši, v Tišicích a Tuhani. Při sanaci bude kontrolován pravidelně i zdravotní stav zaměstnanců. Sanace probíhají nebo jsou připravovány i v jiných podnicích.

#### 5.10. Inovace produktů

Součástí péče o životní prostředí je i inovace produktů zaměřená na výrobu produktů bezpečnějších. V podniku Česká rafinérská<sup>36</sup> byl realizován projekt „Čistá paliva“, jehož cílem je splnit přísnější kritéria na obsah síry v motorových palivech. V současné době je požadován obsah síry v motorovém benzínu pod 50 mg na kilogram, od roku 2009 bude požadován obsah síry pod 10 mg na kilogram. Česká rafinérská investovala do ochrany životního prostředí v obou svých rafinériích 71 mil Kč.

Spolana Neratovice<sup>37</sup> upravuje sortiment polyvinylchloridu. Nejsou již vyráběny druhy obsahující olovnaté stabilizátory, ty jsou nahrazovány stabilizátory na bázi vápníku a zinku. Podnik tím reaguje na požadavek kladený na výrobu elektrických spotřebičů používat výhradně plas-

ty bez olovnatých stabilizátorů. Současné jsou používány i nové typy antioxidantů, dosud používaný butylhydroxytoluen je nahrazen typem doporučeným Evropskou komisí. To umožní používat ve Spolaně vyráběný PVC i pro použití v potravinářském průmyslu a ve zdravotnictví. Současné tato náhrada zjednoduší zpracování odpadních vod z výroby.

## 6. Aktivity podniků zaměřené na širší veřejnost

### 6.1. Sponzorská činnost

Jak již bylo uvedeno, prakticky všechny velké chemické podniky přispívají nějakou formou do rozpočtů měst a obcí v okolí. Příkladem dalších aktivit je spolupráce Spolchemie při organizaci konferencí o Bezpečnosti chemických procesů a při organizaci 58. Sjezdu asociace chemických společností. Jiným příkladem aktivit je podpora kulturních akcí. Skupina Unipetrol<sup>38</sup> podepsala smlouvu o spolupráci s Národním divadlem, skupiny PKN Orlen a Unipetrol jsou partnery filmového festivalu v Karlových Varech, Unipetrol sponzoruje<sup>39</sup> televizní pořad „České hlavy“.

### 6.2. Dny otevřených dveří a podpora studentů

Dny otevřených dveří jsou často spojeny s programem atraktivním pro děti. Pořádají je všechny podniky vydávající noviny: Spolana<sup>40,41</sup>, BorsodChem MCHZ<sup>42,43</sup>, Kaučuk spolu s Českou rafinářskou<sup>44-46</sup>, Spolchemie<sup>48</sup>. Podniky také podporují školy a studenty. Např. Spolana<sup>9</sup> sleduje podporou studentů zajištění zálohy školených zaměstnanců. Podnik Deza<sup>48</sup> zřídil nadační fond, jehož cílem je poskytovat podporu pro studium především na českých vysokých školách nadaným a sociálně potřebným studentům.

## 7. Aktivistické organizace a skupiny

Aktivistické organizace a skupiny zaměřené na zvyšování požadavků na ochranu životního prostředí je možné rozdělit do dvou kategorií:

- organizace trvale zaměřené na aktivity směřující k zvýšení úrovně ochrany prostředí, příkladem je organizace Greenpeace, či organizace Arnika,
- organizace nebo skupiny sestavené pro zajištění jednoho požadavku, např. dosáhnout zrušení daného chemického závodu.

Podle mých zkušeností probíhá jednání se zástupci těchto organizací někdy v ovzduší nedůvěry. Zástupci těchto organizací zpochybňují podklady předložené pro jednání, žádají doplnění, navržené řešení se jim zdá málo náročné.

Aktivistické organizace také někdy přicházejí s katastrofickou vizí havárií. Tak např. na Konferenci

o bezpečnosti chemických výroby v Ústí nad Labem v roce 2005 zástupce aktivistické organizace přednesl názor, že analýza rizika provedená v podniku Spolchemie v souvislosti se skladováním kapalného propenu není spolehlivá a objektivní, že nebyl zahrnut scénář havárie, jehož základem bylo vytvoření výbušného oblaku, při jehož výbuchu by zahynulo několik desítek tisíc obyvatel města Ústí nad Labem. Na podporu katastrofických scénářů dokazujících, že podniky chemického průmyslu jsou extrémním zdrojem rizika pro okolí, jsou někdy uváděny případy havárií v Bophalu a v Mexiko City. Při citování těchto havárií nejsou však uváděny okolnosti těchto havárií. Protože právě okolnosti havárií byly rozhodující pro účinek havárie, chci je tu stručně zopakovat.

Při havárii v Bophalu bylo otráveno 3000 obyvatel a asi 30 000 bylo chemicky zraněno. Příčinou havárie bylo přehřátí zásobníku methylisokyanátu exothermní chemickou reakcí. Při prošetřování okolností nehody byly zjištěno, že výroba byla v extrémně zanedbaném stavu. V zásobníku methylisokyanátu byla voda a chloroform, látky, které tam neměly být a jejichž přítomnost vyvolala průběh exothermní chemické reakce. Zásobník nebyl chlazen, chlazení bylo odstaveno, měření teploty v zásobníku nefungovalo, obsluha zjistila havárii až když zásobník praskl. Ve skrápěné koloně na zneškodňování odplynů ze zásobníku nebyl skrápěcí roztok louhu, polní hořák na zneškodňování odplynů byl demontován. Obsluha nebyla správně vycvičena a místo signálu „jedovatý plyn“ vyhlásila signál požár. Podnik nezajistil instruování obyvatel o tom, jak se chovat v případě havárie a po vyhlášení poplachu se k závodu seběhl obrovský dav lidí.

Při havárii v Mexiko City došlo k požáru skladů zkapalněných uhlovodíkových plynů, kdy se uplatnil tzv. domino efekt. Ležaté zásobníky propanu a butanu se postupně přehřívaly a praskaly. Počet obětí byl vysoký proto, že si v bezprostřední blízkosti skladu přistěhovalci z venkova postavili provizorní obydlí.

Podmínky v těchto dvou uvedených případech nejsou vůbec srovnatelné se stavem výroben chemického průmyslu České republiky.

## 8. Problém terorismu a informační otevřenosti podniku

V současné době přispívá k věrohodnosti katastrofických prognóz chemických havárií i představa tzv. „chemického terorismu“, kdy by byla havárie záměrně vyvolána školenými teristy. Tato představa není nová. V minulosti byli škodící osoby označovány názvem „diversanti“. Jejich cílem bylo poškodit socialistické hospodářství a vyvolat zmatek. V souvislosti s „diversity“ se objevily např. katastrofické představy mžikového odpaření zásob kapalného chloru ze všech zásobníků a vytvoření obřího toxického oblaku, který by působil na okolí. Tyto katastrofické scénáře jsou nerealistické, protože jsou založeny na předpokladech, které není možné splnit. Procesy odpaření toxické nebo hořlavé látky se nedají vyvolat bez



dodávky energií a nemohou probíhat libovolně rychle, protože vyžadují dodávku energie. Zajistit „havárii vysokého účinku“ je proto složitým technickým úkolem, jehož příprava jen těžko zůstane nezpůsobována. Navíc, informace o haváriích v chemickém průmyslu v minulosti vedou k závěru, že havárie v chemickém průmyslu jsou zpravidla spojeny s obrovskou finanční škodou pro výrobce, ale jen s malým počtem zabití lidí. Většina zabitých jsou zpravidla zaměstnanci podniku. Vliv havárie na okolí podniku je zpravidla minimální. Představa vyvolání havárie, která by měla katastrofický účinek na obyvatele v okolí podniku je tedy nerealistická.

Přes uvedené závěry, úvahy o možnosti chemického terorismu navozují konfliktní situaci. Rysem dobré praxe v informování veřejnosti je tzv. „informační otevřenost“, kdy podnik informuje veřejnost o zdrojích rizik, o látkách, s kterými se pracuje, o skladovaných množstvích a o riziku, které je spojeno s výrobou látek a jejich skladováním. Ochrana před terorismem však vede k závěru, že není účelné zveřejňovat všechny tyto údaje a veřejně probírat všechny varianty možného rizika, protože mohou poskytovat návod, jak vyvolat havárii s účinkem na okolí podniku.

## 9. Vliv požadavků na ochranu prostředí na podmínky podnikání

Podnikatelské prostředí v České republice je ovlivněno především základní legislativou regulující činnost chemického průmyslu. Požadavky legislativy musí všechny podniky plnit.

Ze vztahu podniku a veřejnosti v okolí mohou ovšem plynout i další přídavné požadavky na činnost podniku. I tyto přídavné požadavky mohou významně ovlivnit podnikatelské prostředí, např. schopnost konkurovat na trhu. Vztah veřejnosti a chemického podniku je tedy významnou složkou podnikatelského prostředí. Vztah je křehkou rovnováhou a může se pohybovat mezi dvěma extrémy:

### 9.1. Požadavky legislativy nejsou plněny

V tomto případě se výrobce snaží využít snižování úrovně ochrany životního prostředí k zvyšování schopnosti konkurovat na trhu a ke zvyšování zisku. Tuto extrémní možnost je možné označit jako „prodej životního prostředí“. Podle mých zkušeností, i podle publikovaných údajů, se využití této strategie není třeba obávat u renomovaných chemických výrobních podniků v České republice, tj. u velkých chemických výroben. Bezpečnostní úroveň těchto podniků je srovnatelná s úrovní chemického průmyslu v západní Evropě.

Ovšem, podle zpráv uváděných v televizi a denním tisku o „černých skladech“ nebezpečných chemických látek, o nevysvětlených ztrátách sudů s kontaminovanými odpady, které některé firmy převzaly k zneškodnění, je však možné očekávat, že tato strategie by mohla být využívána některými firmami, jejichž založení je motivováno

právě snahou dosahovat zisk. V tomto případě se nejedná o renomované chemické podniky s tradicí. Podle mého názoru je v této oblasti i prostor pro uplatnění aktivistických skupin, které mohou pomoci při vyhledávání neřešených problémů a při upozorňování na podnikatele, kteří chtějí zvyšovat zisk tím, že nedbají plně na ochranu životního prostředí.

### 9.2. Přídavné lokální požadavky na ochranu prostředí jsou příliš vysoké

Jsou-li na činnost podniku kladeny požadavky tak vysoké, že je není možné vůbec splnit, nebo že je jejich splnění spojeno s vysokými náklady, není výrobce schopen konkurovat na trhu a výrobu musí zastavit. Tento vývoj se již týká v Evropě např. výrob, při nichž odpadají velká množství inertních solí (výroba sody). Výroby ve vnitrozemí jsou postupně zavírány a produkce se soustřeďuje na břehy moří. V Evropě je někde hrozba příliš vysokých lokálních požadavků na ochranu životního prostředí stále aktuální. Při jejich formulaci ovšem někteří občané zapominají na skutečnost, že každý region potřebuje zdroj pracovních příležitostí a zdroj finančních prostředků.

Rovnováha mezi veřejností a chemickým průmyslem je křehká, její ustavení v rozumné poloze vyžaduje přijímání kompromisů jak ze strany chemického průmyslu, tak ze strany veřejnosti. Regiony si musí ujasnit, čím se budou jejich obyvatelé živit. Podle mého názoru je vztah většiny velkých chemických závodů a veřejnosti reprezentované orgány místní správy vyrovnaný a realistický.

V Evropě, jako celku, je vytváření rovnováhy složité a stále hrozí, že po textilním a elektronickém průmyslu se bude i těžké chemické průmyslu přenášet do Asie, případně do jiných oblastí světa, kde veřejnost je k chemickému průmyslu tolerantnější než v Evropě, a kde je pracovní síla lacinější.

## LITERATURA

1. Internet: <http://www.ippc.cz/obsah/viewtopic.php?t=39> (nejjednodušší přístup: zadat heslo „dokumenty BREF“).
2. *Sborník konference Bezpečnost v chemickém průmyslu (pořadatel Česká společnost průmyslové chemie), Ústí nad Labem, září 2003.*
3. *Sborník konference Bezpečnost v chemickém průmyslu (pořadatel Česká společnost průmyslové chemie), Ústí nad Labem, září 2005.*
4. *Zákon o chemických látkách a chemických přípravcích, zákon č. 356/2003 Sb. změny zákon č. 186/2004 Sb., zákon č. 125/2005 Sb., zákon č. 345/2005 Sb., zákon č. 222/2006 Sb.*
5. *Zákon o posuzování vlivu na životní prostředí, zákon č. 100/2001, změny zákon č. 93/2004 Sb.*
6. *Zákon o prevenci závažných havárií způsobených vybranými chemickými látkami nebo chemickými pří-*

- pravky, zákon č. 59/2006, zákon 258/2000 Sb.*
7. *Zákon o integrované prevenci a o omezení znečištění, o integrovaném registru znečišťování, zákon č. 76/2002 Sb., doplněk zákon č. 437/2004 Sb.*
  8. Kaučuk noviny 40 (10), říjen 2005.
  9. Spolana noviny 3 (7), červenec 2005.
  10. Spolana noviny 3 (4), duben 2005.
  11. Spolana noviny 4 (3), březen 2006.
  12. Kaučuk noviny 40 (6), červen 2005.
  13. Spolana noviny 3 (9), září 2005.
  14. Spolana noviny 3 (9), září 2005.
  15. My & spol. 58 (10), říjen 2005.
  16. My & spol. 58 (8), srpen 2005.
  17. My & spol. 58 (9), září 2005.
  18. My & spol. 58 (3), březen 2005.
  19. Kaučuk noviny 40 (8), srpen 2005.
  20. My & spol. 59 (2), únor 2006.
  21. My & spol. 58 (10), říjen 2005.
  22. My & spol. 58 (8), srpen 2005.
  23. Spolana noviny 3 (7), červenec 2005.
  24. Spolana noviny 3 (8), srpen 2005.
  25. My & spol. 58 (8) srpen 2005.
  26. My & spol. 58 (2), únor 2005.
  27. My & spol. 59 (2), únor 2006.
  28. Kaučuk noviny 40 (8), srpen 2005.
  29. Kaučuk noviny 40 (10), říjen 2005.
  30. Kaučuk noviny 40 (5), květen 2005.
  31. Spolana noviny 3 (8), srpen 2005.
  32. Spolana noviny 4 (5), květen 2006.
  33. Spolana noviny 3 (5), květen 2005.
  34. Spolana noviny 3 (1), leden 2005.
  35. Spolana noviny 4 (3), březen 2005.
  36. Kaučuk noviny 38 (5), listopad 2003.
  37. Spolana noviny 3 (8), srpen 2005.
  38. Spolana noviny 4 (5), květen 2006.
  39. Kaučuk noviny 40 (6), červen 2005.
  40. Spolana noviny 3 (5), květen 2005.
  41. Spolana noviny 4 (5), květen 2006.
  42. Rozvoj 44 (8), srpen 2005.
  43. Rozvoj 44 (9), září 2005.
  44. Kaučuk noviny 40 (6), červen 2005.
  45. Kaučuk noviny 40 (5), květen 2005.
  46. Kaučuk noviny 40 (5), květen 2005.
  47. My & spol. 58 (5), květen 2005.
  48. Valašský chemik 35 (10), květen 2002.

**J. Horák** (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **The Relation of the Public and Chemical Companies and Its Influence on Entrepreneurial Milieu in Chemistry**

Economic consequences of restrictions resulting from legislative requirements imposed on the product and its production safety as well as of the restrictions resulting from the requirements of the public from the plant neighbourhood for its operation. The possibilities of affecting the restrictions by the producers are discussed. Specific examples of activities of chemical producers in the Czech Republic aimed at forming relations without conflicts of the company and people in the neighbourhood. Examples are described of measures taken in plants to restrict emissions of evil-smelling chemicals into atmosphere and water, measures to restrict noise emission and examples of dealing with old environmental burdens. Examples of cooperation of company management with local public administration are also given.

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### ŠPECIÁCIA CHRÓMU A ANORGANICKÝCH FORIEM ARZÉNU VO VODÁCH S VYUŽITÍM EXTRAKCIE TUHOU FÁZOU A ATÓMOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRIE

MÁRIA ŽEMBERYOVÁ<sup>a</sup>, OĽGA CHROMÁ<sup>a</sup>,  
ADRIANA SHEARMAN<sup>b</sup> a INGRID  
HAGAROVÁ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra analytickej chémie, Mlynská dolina, CH-2, 842 15 Bratislava, <sup>b</sup> Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábřežie arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava, Slovenská republika  
zemberyova@fns.uniba.sk

Došlo 1.3.06, prijaté 31.8.06.

Kľúčové slová: špeciácia, chróm, arzén, SPE, voda, atómová absorpčná spektrometria

#### Úvod

Stupeň toxicity niektorých prvkov závisí od chemických foriem, v ktorých sa prvok nachádza. Ku prvkom, u ktorých toxicita súvisí s jeho oxidačným stupňom, patrí aj chróm a arzén. V trojmocnej forme je chróm biogénny prvok, zatiaľ čo chróm šesťmocný je toxický<sup>1</sup>. Rozlíšenie jednotlivých foriem arzénu je tiež veľmi dôležité, pretože anorganické špecie arzénu sú toxickéjšie než organické formy, a toxicita trojmocného arzénu je vyššia než u formy päťmocnej<sup>2,3</sup>.

Trendom v oblasti techník zaoberajúcich sa prekoncentráciou a špeciáciou chrómu a arzénu pred ich stanovením technikami AAS, je extrakcia tuhú fázou (SPE – solid phase extraction) a príprava nových sorbentov pre použitie na túto extrakciu.

Materiál, z ktorého je tuhý sorbent vyrobený, môže byť anorganický (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), alebo organický (polystyrén-divinylbenzén, aktívne uhlie, C18, celulóza, mikrokryštalický naftalén, rôzne polyméry ako napr. polyakrylátové, polyuretánové, polyetylénové, polyamidové, polystyrénové)<sup>4–6</sup>.

Iónovymenné a chelatačné náplne sú dve najdôležitejšie skupiny materiálov používaných na extrakciu tuhú

fázou. Chelatačné tuhé fázy sú zaujímavé svojou vysokou selektivitou. Príslušné chelatačné činidlá môžu byť chemicky naviazané, alebo inak imobilizované na nosných maticiacich, poskytujúc tak komplexačnú alebo chelatačnú maticiu<sup>7</sup>.

Väčšina prác sa zaoberá Cr(VI), ktorý sa vyskytuje vo forme aniónu, nakoľko Cr(III) je značne inertný. Jednoduchú, citlivú a finančne nenáročnú metódu špeciácie Cr s využitím polyuretánovej peny opisali Anthemidis a spol.<sup>8</sup>. Často sa používajú aniónovymenné alebo kationovymenné sorbenty. Cr(VI) sa vo forme aniónu zachytáva na anexe. Medzi najčastejšie používané sorbenty patria DEAE-Sephadex A-25 (cit.<sup>9</sup>), Bio-Rad 1-X4 (cit.<sup>10</sup>), Amberlite La-2 (cit.<sup>11</sup>), Chelex 100 a Lewatit TP 207 (cit.<sup>12</sup>).

Rôznorodosť materiálov umožňuje zakoncentrovanie ako Cr(III), tak aj Cr(VI)<sup>13,14</sup>.

Amónium pyrolidín ditiokarbamát (APDC) je známe chelatačné činidlo, ktoré bolo využité na extrakciu a separáciu Cr(III) a Cr(VI) (cit.<sup>15,16</sup>). Prekoncentráciu a špeciáciu oboch foriem Cr uvádzajú vo svojej práci Adriá-Cerezo a spol.<sup>17</sup>, ktorí použili kolónky Lichrolut.

Prekoncentráciu a špeciáciu anorganických a organických foriem arzénu na tuhých sorbentoch rôznych druhov uskutočnili Chunhai Yu a spol.<sup>6</sup>. Úspešne sa v praxi využili cenovo nenáročne extrakcie tuhú fázou na reverzne fázevej náplni C18 a na silnom aniónovymennom sorbente QMA (cit.<sup>18</sup>). Aniónovymenné materiály separujú As(V) a As(III) z roztoku tak, že As(V) sa sorbuje a As(III) prechádza cez kolónku bez retencie. Prehľadný článok venovaný špeciácii As v rôznych maticiacich opísal Burguera<sup>19</sup>.

Cieľom predkladanej práce je špeciácia chrómu a anorganických foriem arzénu použitím kolónky Lichrolut obsahujúcej silný anex SAX (trimetylaminopropylchlorid) 500 mg, ktorý umožňuje špeciáciu Cr(III) a Cr(VI), a skoncentrovanie Cr(VI), a tiež špeciáciu anorganických foriem arzénu As(III) a As(V) vo vzorkách vôd.

Na stanovenie arzénu metódou AAS bola použitá technika generovania hydridov (HGAAS) a na stanovenie chrómu technika plameňovej atomizácie AAS.

#### Experimentálna časť

##### Použitie prístroje a zariadenia

Na stanovenie chrómu bol použitý atómový absorpčný spektrometer Solaar 939 (Ati Unicam) s plameňovou atomizáciou s deutériovým korektorom pozadia. Ako zdroj žiarenia bola použitá výbojka s dutou katódou, napájací prúd výbojky 12 mA, vlnová dĺžka 357,8 nm, šírka štrby 0,2 nm, plameň zmes acetylén – vzduch.

Na stanovenie arzénu bol použitý ten istý atómový

absorpčný spektrometer v spojení s generátorom hydridov VP s kontinuálnym prívodom vzorky. Ako zdroj žiarenia bola použitá výbojka s dutou katódou, napájací prúd výbojky 12 mA, vlnová dĺžka 193,7 nm, šírka štrbiny 0,5 nm, rýchlosť nasávania vzorky  $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ , prietok argónu  $150 \text{ ml min}^{-1}$ , čas stabilizácie signálu 40 s. Nosným roztokom bola 10% HCl a pre tvorbu hydridu bol použitý 1%  $\text{NaBH}_4$  v 1% NaOH.

Ďalej boli použité analytické váhy Sartorius 1702 (SRN), pH meter Radelkis (Budapešť, Maďarsko), zariadenie používané na extrakciu tuhú fázou (Merck, SRN) a kolónky Lichrolut SAX obsahujúce 500 mg trimetylaminochloridu (Merck, SRN).

#### Chemikálie, roztoky a vzorky

Všetky použité chemikálie boli čistoty p.a. Koncentrovaná kyselina chlorovodíková, koncentrovaná kyselina dusičná, tetrahydroboritan sodný, dichroman draselný, dusičnan chromitý, kyselina arzeničná s koncentráciou As  $1000 \text{ mg l}^{-1}$  (Merck, SRN); hydroxid sodný, jodid draselný, kyselina askorbová, chlorid vápenatý, chlorid sodný, chlorid draselný, chlorid amónny, síran horečnatý, hydrogénfosforečnan amónny, TRIS (trishydroxymetylaminometán)  $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  (Lachema Brno, ČR); metylalkohol (Slavus, SR); oxid arzenitý (UCB, Belgicko); deionizovaná voda (Water Pro PS, Labconco, USA).

Na prípravu modelovej riečnej vody bolo navážených  $0,2942 \text{ g CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ;  $0,2160 \text{ g NaCl}$ ;  $0,0862 \text{ g MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ ;  $0,0097 \text{ g KCl}$  a  $0,0073 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Zložky boli rozpustené v deionizovanej vode a po rozpustení bol objem doplnený na 1000 ml deionizovanou vodou.

Kalibračné roztoky Cr(VI) ( $1\text{--}4 \text{ mg l}^{-1}$ ) boli pripravené riedením zásobného roztoku  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  s koncentráciou Cr(VI)  $1000 \text{ mg l}^{-1}$  v 1%  $\text{HNO}_3$ . Roztoky Cr(III) boli pripravené zo zásobného roztoku  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  s koncentráciou Cr(III)  $1000 \text{ mg l}^{-1}$  v 1%  $\text{HNO}_3$ . Ako elučné roztoky boli použité:  $\text{HNO}_3$  s rôznymi koncentraciami (1; 2; 3; 4 a  $5 \text{ mol l}^{-1}$ ) a roztok  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$  NaCl. Roztok TRIS-HCl s pH 7 obsahoval ekvimolárny podiel zložiek s koncentraciami  $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ . Bol použitý roztok octanového tlmivého roztoku s pH 4,75.

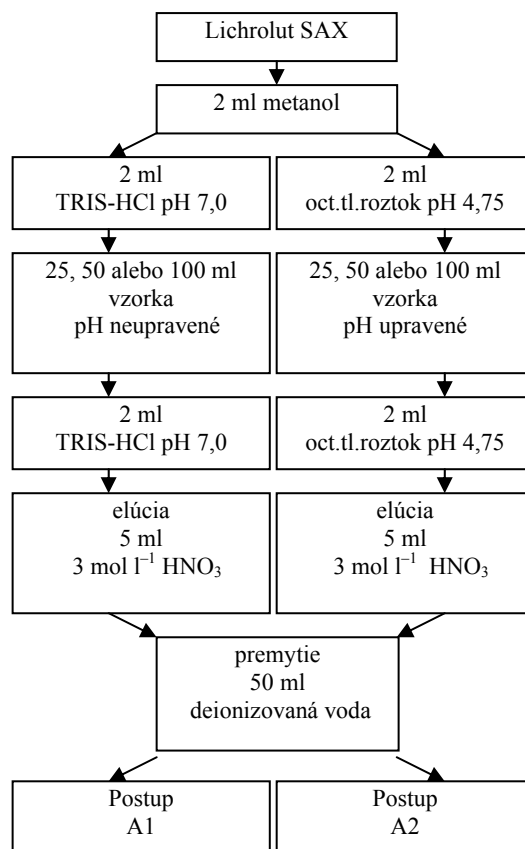
Kalibračné roztoky As(V) ( $1\text{--}20 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ ) boli pripravené riedením zásobného roztoku As(V) s koncentráciou  $1000 \text{ mg l}^{-1}$  v deionizovanej vode. Zásobný roztok As(III) s koncentráciou  $1000 \text{ mg l}^{-1}$  bol pripravený z  $\text{As}_2\text{O}_3$  rozpustením  $0,1320 \text{ g As}_2\text{O}_3$  v  $2 \text{ ml } 1 \text{ mol l}^{-1}$  NaOH. Po rozpustení bolo pridaných  $5 \text{ ml } 0,5 \text{ mol l}^{-1}$  HCl a objem bol doplnený do  $100 \text{ ml}$  deionizovanou vodou. Na získanie elučných kriviek boli použité modelové roztoky As(V) s koncentraciou  $8 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$  a roztoky  $\text{HNO}_3$  s koncentraciami  $1\text{--}7 \text{ mol l}^{-1}$ .

Na prípravu kalibračnej krivky pre stanovenie As bolo odpipetovaných  $25 \text{ ml}$  zo štandardných kalibračných roztokov, ku ktorým bolo pridaných  $5 \text{ ml}$  koncentrovanej HCl a  $4 \text{ ml}$  z roztoku obsahujúceho 20 % KI a 10 % kyseliny askorbovej. Uvedené roztoky sa premiešali a nechali stáť pri laboratórnej teplote minimálne  $45 \text{ min}$ . Rovnaký

postup sa zopakoval aj so vzorkami a slepými pokusmi, avšak v týchto prípadoch bolo odpipetovaných  $10 \text{ ml}$  a pridaných  $2 \text{ ml}$  koncentrovanej HCl a  $1,6 \text{ ml}$  z roztoku obsahujúceho 20 % KI a 10 % kyseliny askorbovej.

Na overenie spoľahlivosti merania boli analyzované štandardné referenčné materiály vôd s certifikovanými obsahmi celkového arzenu a celkového chrómu, a to Slovenský referenčný materiál 12-3-10 „Stopové prvky vo vode“, kde je certifikovaný obsah As  $21 \pm 5 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$  (Výskumný ústav závlahového hospodárstva v spolupráci so Slovenským metrologickým ústavom, Bratislava, SR) a Kanadský referenčný materiál TMDA-54.3, kde je certifikovaný obsah Cr  $0,456 \pm 0,0391 \text{ mg l}^{-1}$  (National Water Research Institute, Kanada).

Analyzované boli vzorky povrchovej vody z rieky Hron (odobraná v obci Kamenica) a z rieky Dunaj (odobraná v Bratislave). Vzorky boli odobrané a dodané Výskumným ústavom vodného hospodárstva (Bratislava, SR).



Obr. 1. Schématické znázornenie postupov použitých na špeciáciu a prekoncentráciu Cr(VI) z vodných vzoriek s využitím extrakcie tuhú fázou na kolónkach Lichrolut SAX

### Špeciácia a prekoncentrácia chrómu a arzénu s využitím extrakcie tuhou fázou (SPE)

Schématické znázornenie konkrétnych postupov použitých na špeciáciu Cr(III) a Cr(VI) a prekoncentráciu Cr(VI) z vodných vzoriek s využitím extrakcie tuhou fázou na kolónkach Lichrolut SAX je uvedené na obr. 1 a schématické znázornenie konkrétnych postupov použitých na špeciáciu As(III) a As(V) a prekoncentráciu As(V) z vodných vzoriek s využitím extrakcie tuhou fázou na kolónkach Lichrolut SAX je uvedené na obr. 2.

### Výsledky a diskusia

Aj napriek tomu, že citlivosť techník atómovej absorpčnej spektrometrie (HGAAS, ETAAS) je pre mnohé analyty značne vysoká, v prípade analýzy vodných vzoriek je zaradenie kroku spojeného s nakoncentrovaním mnohých analytov častokrát nutné. V prípade použitia FAAS, ktorá sa vyznačuje značne nižšou citlivosťou v porovnaní

s už spomenutými technikami AAS, je zaradenie tohoto kroku nevyhnutné v prípade stanovenia takmer všetkých prvkov nachádzajúcich sa na stopových a ultrastopových úrovniach. Práve extrakcia tuhou fázou (SPE) patrí v posledných rokoch k technikám používaným nielen na nakoncentrovanie analytu, odstránenie mnohých nežiadúcich doprevádzajúcich zložiek matrice, ale aj na špeciáciu rôznych foriem sledovaných analytov. V uvedenej práci bola technika SPE použitá na špeciáciu chrómu a nakoncentrovanie Cr(VI) pred jeho stanovením technikou FAAS, a na špeciáciu arzénu a nakoncentrovanie As(V) pred jeho stanovením technikou HGAAS. Boli použité kolónky Lichrolut SAX, ktoré obsahovali silný anex (trimetylaminopropylchlorid).

### Špeciácia, prekoncentrácia a stanovenie chrómu vo vodách

Chrómu sa vo vzorkách životného prostredia vyskytuje predovšetkým v dvoch oxidačných stupňoch, a to Cr(III) a Cr(VI). Zatiaľ čo Cr(III) je esenciálny, Cr(VI) je toxický, karcinogénny a mutagénny vďaka svojim silným oxidačným vlastnostiam. Z uvedeného vyplýva, že vypracovanie takých postupov, ktoré umožnia jednoducho, rýchlo a spoľahlivo stanoviť chróm v jeho rôznych oxidačných stupňoch, je veľmi dôležité. Väčšina postupov SPE využíva relatívne inertné správanie Cr(III) a vysokú reaktivitu Cr(VI). Aj pri použití kolónky obsahujúcej Lichrolut SAX dochádza k zachyteniu Cr(VI), ktorý sa vo väčšine prípadov v roztoku nachádza vo forme chrómanového aniónu a k pretečeniu Cr(III), ktorý sa v roztoku nachádza ako kation.

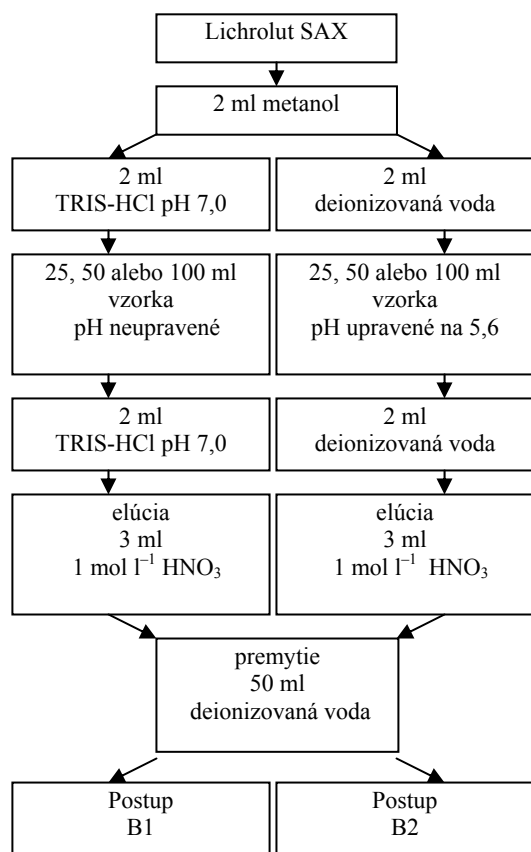
V prípade kolónky Lichrolut SAX odporúčaným činidlom pre kondicionovanie je metanol, ktorý bol použitý aj v tejto práci. Nasledovalo premytie kolónky v postupe A1 tlmivým roztokom TRIS-HCl s pH 7,0 a v postupe A2 octanovým tlmivým roztokom s pH 4,75. Na takto pripravenú kolónku bolo možné aplikovať vzorku.

V uvedenej práci boli objemy vzorky 25, 50 alebo 100 ml. Väčšie objemy odskúšané neboli.

Optimálna prietoková rýchlosť vzorky bola  $2 \text{ ml min}^{-1}$ .

Pri špeciácii a prekoncentracii chrómu pH vzoriek bolo upravované v postupe A2, kde sa ku vzorke alebo k modelovému roztoku pridalo 2,5 ml octanového tlmivého roztoku v prípade 25 ml vzorky, 5 ml v prípade 50 ml vzorky alebo 10 ml v prípade 100 ml vzorky. Vzorky v postupe A1 neboli upravované. Kolónka však bola premytá tlmivým roztokom TRIS-HCl pred aplikovaním vzorky ako aj po aplikovaní vzorky. Obidva uvedené postupy umožnili kvantitatívne zachytiť Cr(VI).

Na elúciu Cr(VI) boli v našom prípade odskúšané tieto elučné činidlá:  $\text{HNO}_3$  s koncentraciami 1; 2; 3; 4 a  $5 \text{ mol l}^{-1}$  a  $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$ . Kvantitatívna elúcia pri použití  $\text{HNO}_3$  bola dosiahnutá od koncentrácie  $3 \text{ mol l}^{-1}$ . Kyselina dusičná s uvedenou koncentraciou bola použitá v ďalších experimentoch. Následne bolo možné z elučnej krivky zistiť, že na kvantitatívnu elúciu je potrebných minimálne 5 ml uvedenej kyseliny (čo pri 25 ml vzorky zabezpečilo



Obr. 2. Schématické znázornenie postupov použiteľných na špeciáciu a prekoncentráciu As(V) z vodných vzoriek s využitím extrakcie tuhou fázou na kolónkach Lichrolut SAX

prekoncentračný faktor 5, pri 50 ml vzorky prekoncentračný faktor 10 a pri 100 ml vzorky prekoncentračný faktor 20). Výťažnosti pri použití 3 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> sa pohybovali v rozmedzí 94–103 %. Použitím elučného činidla 0,5 mol l<sup>-1</sup> NaCl sa výťažnosti pohybovali v rozmedzí 95 až 105 %, avšak citlivosť stanovenia bola značne nižšia.

Aj napriek tomu, že obidva postupy (postup A1 s tlmivým roztokom TRIS-HCl a postup A2 s octanovým tlmivým roztokom) poskytovali kvantitatívne výsledky (výťažnosti Cr(VI) sa pohybovali v rozmedzí 93–107 % pre postup A1 a 94–103 % pre postup A2, ako je to uvedené v tabuľke I) a možno ich považovať za vhodné na špeciáciu a prekoncentráciu Cr(VI), bol pri ďalších experimentoch prednostne použitý postup A2 s octanovým tlmivým

roztokom. V tomto prípade možno hovoriť o postupe, v ktorom je zabezpečená vyššia odolnosť systému na zmeny pH, a to z toho dôvodu, že octanový tlmivý roztok sa dávkoval nielen na kolónku, ale sa pridával aj do vzorky, a preto je jeho použitie na špeciáciu, prekoncentráciu a separáciu Cr(VI) z modelových a reálnych vodných roztokov zárukou stability pH prostredia počas celého procesu.

Postup A2 bol využitý na špeciáciu a prekoncentráciu Cr(VI) nielen v modelových roztokoch štandardov s rôznymi koncentraciami Cr(III) a Cr(VI), ale aj v modelovej riečnej vode a v reálnej vzorke povrchovej vody z Dunaja. Vzhľadom na to, že vo vzorke povrchovej vody z Dunaja bol obsah chrómu pod detekčný limit použitej metódy, nasimulovali sme prítomnosť chrómu prídavkami

Tabuľka I

Výťažnosti Cr(VI) získané po prekoncentracii postupmi A1 a A2 v modelových roztokoch štandardov

Koncentrácia Cr(VI) [mg l <sup>-1</sup> ]		Výťažnosť [%]	Koncentrácia Cr(VI) stanovená po postupe A2 <sup>a</sup> [mg l <sup>-1</sup> ]		Výťažnosť [%]
v kalibračnom roztoku	stanovená po postupe A1 <sup>a</sup>				
0,2	0,99	99	1,02	102	
0,2	1,06	106	1,01	101	
0,4	2,00	100	1,97	99	
0,4	2,05	103	1,87	94	
0,6	2,87	96	2,82	94	
0,6	3,21	107	2,82	94	
0,8	3,69	93	4,13	103	
0,8	3,69	93	4,06	102	

<sup>a</sup> Prekoncentračný faktor pre Cr(VI) je v tomto prípade rovný 5

Tabuľka II

Stanovenie Cr(VI) vo vzorke povrchovej vody z Dunaja, v modelovej riečnej vode (MRV) a v modelových roztokoch štandardov (MRŠ) za prítomnosti Cr(III) pri použití postupu A2

Vzorka	Pridaný [mg l <sup>-1</sup> ]		Stanovený [mg l <sup>-1</sup> ]		Výťažnosť [%]
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	
Dunaj	0,50	0,05 <sup>a</sup>	0,469	0,487 <sup>c</sup>	97
Dunaj	0,50	0,05 <sup>a</sup>	0,476	0,519 <sup>c</sup>	104
Dunaj	0,50	0,01 <sup>b</sup>	0,454	0,097 <sup>c</sup>	97
Dunaj	0,50	0,01 <sup>b</sup>	0,523	0,098 <sup>c</sup>	98
MRV	0,50	0,05 <sup>a</sup>	0,480	0,495 <sup>c</sup>	99
MRV	0,50	0,05 <sup>a</sup>	0,513	0,496 <sup>c</sup>	99
MRV	0,50	0,01 <sup>b</sup>	0,488	0,096 <sup>c</sup>	96
MRV	0,50	0,01 <sup>b</sup>	0,475	0,094 <sup>c</sup>	94
MRŠ	1,50	0,60	1,57	2,98 <sup>d</sup>	99
MRŠ	1,50	0,60	1,61	3,01 <sup>d</sup>	100

<sup>a</sup> Medzná limitná hodnota pre celkový obsah chrómu v pitnej vode; <sup>b</sup> medzná limitná hodnota pre Cr(VI) v povrchovej vode; <sup>c</sup> prekoncentračný faktor pre Cr(VI) je v tomto prípade rovný 10; <sup>d</sup> prekoncentračný faktor pre Cr(VI) je v tomto prípade rovný 5

Tabuľka III  
Výtťažnosti As(V) získané po prekoncentracii postupmi B1 a B2 v modelových roztokoch štandardov

Koncentrácia As(V) [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]		Výtťažnosť [%]	Koncentrácia As(V) stanovená po postupe B2 <sup>a</sup> [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]		Výtťažnosť [%]
v kalibračnom roztoku	stanovená po postupe B1 <sup>a</sup>				
0,2	1,87	94	2,08	102	
0,2	2,11	105	2,08	101	
2,0	20,0	100	19,6	98	
2,0	18,1	91	19,1	96	

<sup>a</sup> Prekoncentračný faktor pre As(V) je v tomto prípade rovný 10

Cr(III) a Cr(VI) do tejto reálnej vzorky a to tak, aby obsah celkového alebo šesťmocného chrómu zodpovedal medzným limitným hodnotám pre pitnú a povrchovú vodu<sup>20,21</sup>. Rovnaké koncentrácie Cr(III) a Cr(VI) boli pridané aj k modelovej riečnej vode. Výsledky sú uvedené v tabuľke II.

Detekčný limit (3SD) pre postup A1 bol  $0,016 \text{ mg l}^{-1}$  a presnosť (RSD) pri tomto postupe sa pohybovala medzi 3–8 %. Detekčný limit (3SD) pre postup A2 bol  $0,044 \text{ mg l}^{-1}$  a presnosť (RSD) pri tomto postupe sa pohybovala medzi 2–6 %. Správnosť stanovenia celkového Cr technikou FAAS za podmienok uvedených v úvode experimentálnej časti bola overená analýzou Kanadského referenčného materiálu TMDA-54.3, pričom certifikovaná hodnota pre Cr  $\pm$  SD je  $0,456 \pm 0,039 \text{ mg l}^{-1}$  a stanovená hodnota  $\pm$  SD bola  $0,453 \pm 0,048 \text{ mg l}^{-1}$  ( $n = 6$ ).

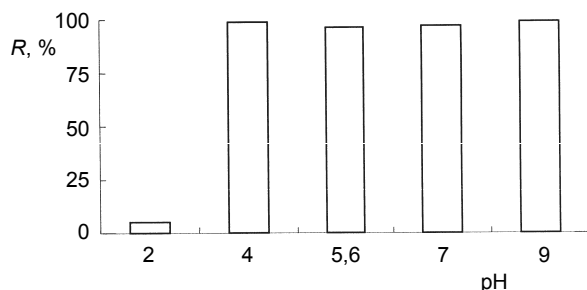
#### Špeciácia, prekoncentrácia a stanovenie anorganického arzénu

Toxicita, biopristupnosť, ale aj fyziologické správanie arzénu závisí od chemických foriem a oxidačného stavu, v ktorom sa arzén nachádza. Anorganický As(III) je toxiknejší ako As(V) a metylované formy arzénu sú menej toxické ako anorganické soli. Z uvedeného vyplýva, že pre zhodnotenie rizika, ktoré môže arzén a jeho zlúčeniny predstavovať v prípadoch kontaminácie životného prostre-

dia arzénom, je stanovenie celkového arzénu nepostačujúce. Otázka špeciácie v takýchto prípadoch je vysoko aktuálna a viac-menej nevyhnutná. Pre jednoduché rozlíšenie medzi anorganickými formami arzénu možno aj tu využiť extrakciu tuhou fázou. Keďže  $pK_{a1}$  hodnota kyseliny arzenitej je 9,2, bude sa táto kyselina vo väčšine prípadov nachádzať vo svojej nedisociovej forme a bude bez zadržania prechádzať aniónovo-výmennou kolónkou. Na rozdiel od kyseliny arzeničnej, ktorej  $pK_{a1}$  je 2,3, bude táto kyselina pri pH nad uvedenú hodnotu disociovaná do prvého stupňa, čo umožní jej zadržanie na anexe. Vplyv pH na sorpciu As(V) na kolónkach Lichrolut SAX je uvedený na obr. 3. Ako je z uvedeného obrázku zrejmé, pri pH 2 bola výtťažnosť pre As(V) minimálna. Pri vyšších hodnotách pH sa výtťažnosť pohybovala v rozmedzí 97 až 103 %.

Kroky použité v postupe SPE pre Cr(VI) platia aj v postupe pre As(V). Kondicionácia kolónky bola robená aj v tomto prípade metanolom a následne premytá v postupe B1 tlmivým roztokom TRIS-HCl s pH 7,0 a v postupe B2 deionizovanou vodou. Na takto pripravenú kolónku bolo možné aplikovať vzorku. Objemy vzorky boli 25, 50 alebo 100 ml. Aj pri použití 100 ml vzorky dochádzalo ku kvantitatívnej retencii As(V). Prietoková rýchlosť vzorky bola  $2 \text{ ml min}^{-1}$ . Pred aplikovaním bolo pH vzorky upravené v postupe B2 na hodnotu 5,6 a bez úpravy bola vzorka použitá v postupe B1. Kolónka však bola v postupe B1 premytá tlmivým roztokom TRIS-HCl pred aplikovaním vzorky ako aj po aplikovaní vzorky. Obidva uvedené postupy umožnili kvantitatívne zachytiť As(V). Na elúciu pri špeciácii a prekoncentracii As(V) bola odskúšaná  $\text{HNO}_3$  s koncentraciami 1–7  $\text{mol l}^{-1}$ . Kvantitatívna elúcia bola dosiahnutá už od koncentrácie 1  $\text{mol l}^{-1}$ . Kyselina dusičná s uvedenou koncentraciou bola použitá v ďalších experimentoch.

Následne bolo možné z elučnej krivky zistiť, že na kvantitatívnu elúciu sú potrebné minimálne 3 ml uvedenej kyseliny (čo pri 25 ml vzorky zabezpečilo prekoncentračný faktor 8,3, pri 50 ml vzorky prekoncentračný faktor 16,7 a pri 100 ml vzorky prekoncentračný faktor 33,3). V tomto prípade však pre stanovenie As technikou HGAAS bolo potrebné použiť 10 ml vzorky, čo znamenalo následné zriedenie z dosiahnutých 3 ml na 10 ml, čo v konečnom dôsledku predstavovalo prekoncentračné faktory 2,5 pri



Obr. 3. Vplyv pH na výtťažnosť sorpcie As(V) na kolónkach Lichrolut SAX

Tabuľka IV

Stanovenie As(V) v modelovej riečnej vode (MRV) za prítomnosti As(III) pri použití postupu B1 a B2

Vzorka	Pridaný [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]		Stanovený [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]		Výtťažnosť [%]
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	
MRV <sup>a</sup>	20	20	20,1	19,5	98
MRV <sup>a</sup>	20	20	20,3	19,5	98
MRV <sup>b</sup>	20	20	19,2	19,4	97
MRV <sup>b</sup>	20	20	19,0	19,2	96

<sup>a</sup> Použitý postup B1; <sup>b</sup> použitý postup B2

Tabuľka V

Stanovenie As(V) vo vzorke povrchovej vody z rieky Hron pri použití postupu B1 a B2

Vzorka	Pridaný As(V) [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]	Stanovený As(V) [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]	Výtťažnosť [%]
Hron <sup>a</sup>	–	8,43	–
Hron <sup>a</sup>	–	8,05	–
Hron <sup>a</sup>	2,0	10,3	102
Hron <sup>a</sup>	2,0	10,1	92
Hron <sup>b</sup>	–	8,34	–
Hron <sup>b</sup>	–	7,88	–
Hron <sup>b</sup>	2,0	10,3	109
Hron <sup>b</sup>	2,0	9,99	94

<sup>a</sup> Použitý postup B1; <sup>b</sup> použitý postup B2

25 ml vzorky, 5 pri 50 ml vzorky a 10 pri 100 ml vzorky.

Postupy B1 a B2 boli využité na špeciáciu As(V) v modelových roztokoch štandardov (výsledky sú uvedené v tabuľke III), v modelovej riečnej vode (výsledky sú uvedené v tabuľke IV) a v reálnej vzorke povrchovej vody z Hrona (výsledky sú uvedené v tabuľke V).

Obidva postupy (postup B1 aj postup B2) je možné považovať za vhodné na špeciáciu anorganického arzenu a prekoncentráciu As(V). Obidva postupy poskytovali kvantitatívne výsledky (výťažnosti As(V) sa pohybovali v rozmedzí 91–105 % pre postup B1 a 94–109 % pre postup B2). Vzorka bola v tomto prípade upravovaná (na pH 5,6) len v postupe B2.

Detekčný limit (3SD) pre postup B1 bol  $0,15 \mu\text{g l}^{-1}$  a presnosť (RSD) pri tomto postupe sa pohybovala medzi 4–9 %. Detekčný limit (3SD) pre postup B2 bol  $0,33 \mu\text{g l}^{-1}$  a presnosť (RSD) pri tomto postupe sa pohybovala medzi 2–6 %. Správnosť stanovenia celkového As technikou HGAAS za podmienok uvedených v úvode experimentálnej časti bola overená analýzou Slovenského referenčného

materiálu 12-3-10, pričom certifikovaná hodnota pre As  $\pm$  SD je  $21,0 \pm 5,0 \mu\text{g l}^{-1}$  a stanovená hodnota As  $\pm$  SD bola  $21,3 \pm 1,8 \mu\text{g l}^{-1}$  ( $n = 12$ ).

## Záver

Techniku extrakcie tuhou fázou je možné použiť nielen na nakoncentrovanie analytu, odseparovanie mnohých nežiadúcich doprevádzajúcich zložiek matrice, ale aj na špeciáciu rôznych foriem sledovaných analytov. V uvedenej práci bola technika SPE použitá na špeciáciu Cr(III) a Cr(VI) a nakoncentrovanie Cr(VI) pred jeho stanovením technikou FAAS, a na špeciáciu As(III) a As(V) a nakoncentrovanie As(V) pred jeho stanovením technikou HGAAS. V práci boli použité kolónky Lichrolut SAX, ktoré obsahovali 500 mg trimetylamínopropylchloridu. Pre každý analyt boli v princípe zoptimalizované dva rôzne postupy. Navrhnuté a zoptimalizované postupy poskytovali kvantitatívne výsledky, je možné ich použiť na špeciáciu chrómu a arzenu a nakoncentrovanie Cr(VI) a As(V) v rôznych typoch vodných vzoriek.

*Práca bola vypracovaná v rámci projektu VEGA č. 1/2466/05 a v rámci slovensko-nemeckého projektu DAAD č. 13/2004.*

## LITERATÚRA

- Bencko V., Cikrt M., Lener J.: *Toxické kovy v životnóm a pracovnóm prostredí človeka*. Grada Publishing, Praha 1995.
- Impellitteri Ch. A.: *Water Res.* 38, 5 (2004).
- Ferguson J. F., Gavis J.: *Water Res.* 6, 1259 (1972).
- Klouda P.: *Moderní analytické metody*. Nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava 2003.
- Camel V.: *Spectrochim. Acta, Part B* 58, 7 (2003).
- Yu Ch., Cai Q., Guo Z., Yang Z., Khoo S. B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 58, 7 (2003).
- Pozebon D., Dressler V. L., Neto J. A. G., Curtius A. J.: *Talanta* 45, 1167 (1998).
- Anthemidis A. N., Zachariedis G. A., Stratis J. A.: *Talanta* 58, 831 (2002).



9. Hiraide M., Mznike A.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 335, 924 (1989).
10. Johnson A.: *Anal. Chim. Acta* 238, 273 (1990).
11. Brescianini C., Mazzucoteli A., Valerio F., Scarponi G.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 332, 34 (1988).
12. Baffi F., Cardinale A. M., Bruzzone R.: *Anal. Chim. Acta* 270, 79 (1992).
13. Manzoori J. L., Sorouraddin M. H., Shemirani F.: *Talanta* 42, 1151 (1995).
14. Hu G., Deming L.: *Anal. Chim. Acta* 535, 1 (2005).
15. Baraszkiwicz D., Siepak J.: *Chem. Anal.* 44, 879 (1999).
16. Chwastowska J., Skwara W., Sterlinska E., Pszonicki L.: *Talanta* 66, 5 (2005).
17. Adriá-Cerezo M., Llobat-Estelles M., Maurí-Aucejo A. R.: *Talanta* 51, 531 (2000).
18. Yalçin S., Le X. Ch.: *Talanta* 47, 787 (1998).
19. Burguera M., Burguera J. L.: *Talanta* 44, 1581 (1997).
20. Vyhláška Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky č. 151 *o požiadavkách na pitnú vodu a kontrolu kvality pitnej vody*, (§ 3, odst. 1). Zbierka zákonov 2004, čiastka 70, str.1692.
21. Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 296, *ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd*, (§ 2, odst. 1). Zbierka zákonov 2005, čiastka 127, str. 2928.

**M. Žemberyová<sup>a</sup>, O. Chromá<sup>a</sup>, A. Shearman<sup>b</sup>, and I. Hagarová<sup>a</sup>,** (<sup>a</sup> *Comenius University, Faculty of Natural Sciences, Department of Analytical Chemistry,* <sup>b</sup> *Water Research Institute, Bratislava, Slovak Republic*): **Speciation of Chromium and Inorganic Arsenic in Waters Using Solid Phase Extraction and Atomic Absorption Spectrometry**

Procedures for speciation of chromium and inorganic arsenic in water by AAS and solid phase extraction using Lichrolut cartridges are described. The procedure enables speciation of chromium and arsenic and preconcentration of Cr(VI) and As(V) in model and real water samples.

### VŠCHT Praha přijme odborného pracovníka/ci do akreditované laboratoře pro Ústav chemie a analýzy potravin.

#### Hlavní náplň práce:

provádění rozborů vzorků potravin a plodin  
zajišťování provozu výzkumné a zkušební laboratoře  
vedení laboratorní dokumentace a záznamů  
technické zabezpečení seminářů a konferencí

#### Požadovaný profil vhodného uchazeče:

vysokoškolské vzdělání (praxe výhodou)  
zkušenosti v analytické (chemické) laboratoři  
základní schopnost práce s PC (MS Office)  
časová flexibilita a samostatnost  
znalost angličtiny vítána

#### Nabízíme:

samostatnou práci na špičkovém pracovišti  
příležitost k profesnímu rozvoji  
pracoviště v blízkosti metra  
pružnou pracovní dobu  
příspěvek na stravování, návštěvu kulturních a sportovních zařízení, rekreaci,  
penzijní připojištění

Nástup: dle dohody

Kontakt: jana.hajslova@vscht.cz

# OXIDACE ORGANICKÉHO DUSÍKU VE STECHIOMETRICKÝCH A BILANČNÍCH VÝPOČTECH SPALOVÁNÍ STABILIZOVANÉHO ČISTÍRENSKÉHO KALU

MILOSLAV HARTMAN, OTAKAR TRNKA  
a MICHAEL POHOŘELÝ

Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky,  
Rozvojová 135, 165 02 Praha 6  
hartman@icpf.cas.cz

Došlo 5.1.06, přijato 13.4.06.

Klíčová slova: oxidace organického dusíku, stechiometrické a bilanční vztahy

## Obsah

1. Úvod
2. Vstupní palivo (předsušený, stabilizovaný čistírenský kal) a vzduch jako oxidační médium
3. Oxidace organického (palivového) dusíku
4. Úhrnná chemická rovnice pro spalování vzdušným kyslíkem
5. Výpočtové vztahy pro spalování – příklad výpočtu

## 1. Úvod

Čistírenské kaly jsou nevyhnutelným a velmi obtížným odpadem z mechanicko-biologického čištění komunálních odpadních vod. Dosud neexistuje žádná univerzálně použitelná technologie k likvidaci těchto kalů. Kaly produkované komunálními ČOV obvykle obsahují významná množství těžkých kovů, které komplikují jejich recyklaci, tj. jejich aplikaci do zemědělské či lesnické půdy. Jako slibný postup k likvidaci čistírenských kalů se v posledních letech jeví jejich spalování např. ve fluidní vrstvě. Mezi výhody této operace patří řádové zmenšení objemu původního odpadu, jež je takto zbaven veškerých organických látek a využití energetického obsahu kalu.

Pro čistírenský kal, jako pro palivo, je charakteristické, že obsahuje vysoké podíly vody, prchavé hořlaviny a popela a dále značné množství reaktivního, organicky vázaného dusíku. Zatímco relativně nízké teploty spalování ve fluidní vrstvě (< 950 °C) prakticky eliminují oxidaci vzdušného dusíku, oxidací dusíku organického (palivového) zabránit nelze. Oxidace organického dusíku, tj. tvorba oxidů dusíku (NO<sub>x</sub>) je zvláště významná za podmínek nízkých koncentrací oxidu uhelnatého (CO) ve spa-

lovacím systému<sup>1–3</sup>. Je zjevné, že i tento oxidační proces by měl být brán v úvahu ve spalovacích výpočtech. Podle našich zkušeností takovýto rozšířený přístup v současných monografiích chybí<sup>4,5</sup>.

Výpočtové vztahy prezentované a použité v této práci jsou založeny na prvkovém složení (elementární analýze) paliva (stabilizovaného / vyhnílého a vysušeného čistírenského kalu), na stechiometrii oxidačních reakcí a na látkových (hmotových) bilancích. Platnost vztahů není omezena žádnými zjednodušujícími předpoklady. Vedle výše zmíněné oxidace organicky vázaného dusíku je např. vzata v úvahu také změna molového čísla v úhrnné spalovací reakci. Z praktických důvodů byl jako základ výpočtů podle prezentovaných rovnic vybrán 1 kg kalu obsahující i jistý podíl vlhkosti (H<sub>2</sub>O).

## 2. Vstupní palivo (předsušený, stabilizovaný čistírenský kal) a vzduch jako oxidační médium

V průběhu přibližně dvou let jsme odebírali vzorky stabilizovaných (vyhnílé) kalů produkovaných čtyřmi komunálními čistírnami odpadních vod (Praha, Brno, Plzeň a Liberec). Složení vzorků místně, ani časově příliš nekolísala, a proto lze považovat průměrné výsledky osmi prvkových analýz uvedených v tab. I za dostatečně reprezentativní.

K převodu hmotnostních zlomků jednotlivých prvků  $z_i$  na jejich stechiometrické koeficienty byly použity relativní atomové hmotnosti prvků uváděné Barinem<sup>6</sup>. Stechiometrické koeficienty prezentované také v tab. I udávají počet g-atomů daného prvku v 1 kg paliva. Tato hmotnostní jednotka paliva je potom vyjádřena sumárním empirickým (formálním) vzorcem:

$$(VI) \quad C_{20,2198}H_{35,2501}N_{1,7512}S_{0,2174}Cl_{0,04310}O_{10,5354} \cdot 2,4979 H_2O \cdot A$$

kde  $A$  je množství popela v g na 1 kg paliva (= 474,92).

Vzduch obsahuje celou řadu plynných složek jako jsou dusík, kyslík, vodní pára, argon aj.<sup>7</sup>. Pro spalovací výpočty je však zcela vyhovující pohlížet na vzduch jako na směs pouze kyslíku (20,95 obj./mol.%) a dusíku (79,05 obj.%). Poměr objemových koncentrací dusíku a kyslíku v této suché směsi je potom  $k = 3,7733$  a její relativní molekulové hmotnosti činí  $M_a^d = 28,848 \text{ g mol}^{-1}$ . Tento poměr udává, že s každým molem kyslíku současně vstupuje do spalovacího systému 3,7733 molů dusíku, tj. 3,3033 kg N<sub>2</sub>/kg O<sub>2</sub>. Suchý vzduch o objemu 1 m<sup>3</sup> (n) obsahuje 35,268 molů dusíku (0,98797 kg N<sub>2</sub>) a 9,3468 molů kyslíku (0,29929 kg O<sub>2</sub>) a váží 1,287 kg.

Vzduch obsahuje prakticky vždy jistý podíl vlhkosti (vodní páry), která je s ním vnášena do spalovací jednotky. Molární zlomek vodní páry ve vzduchu je za normálního tlaku dán vztahem:

$$y_{H_2O}^a = \varphi \frac{P_{H_2O}^*}{101,325} \quad (I)$$

Tabulka I

Průměrné prvkové složení předsušeného stabilizovaného čistírenského kalu<sup>a</sup>

Složka	Relativní atomová hmotnost (cit. <sup>6</sup> )	Hmotnostní zlomek $z_i$ [–]	Počet atomů prvku ve vzorci paliva (V1) [g-atom/kg]
Uhlík	12,011	0,24286	c = 20,2198
Vodík	1,00794	0,03553	h = 35,2501
Dusík organický	14,00674	0,02464	n = 1,7592
Síra	32,066	$6,972 \cdot 10^{-3}$	s = 0,2174
Chlor	35,4527	$1,528 \cdot 10^{-3}$	cl = 0,04310
Kyslík	15,9994	0,16856	o = 10,5354
Vlhkost	18,015	0,0450	$w_f = 2,4979$ [mol kg <sup>-1</sup> ]
Popel		0,47492	

<sup>a</sup> Uvedené hodnoty představují průměry analýz osmi vzorků kalů odebíraných ve velkých čistírnách komunálních odpadních vod (Praha, Brno, Plzeň a Liberec). Průměrná hodnota výhřevnosti činí 10,39 MJ kg<sup>-1</sup>

kde  $\varphi$  je relativní vlhkost vzduchu a  $p_{\text{H}_2\text{O}}^*$  je rovnovážný tlak vodní páry v kPa určený rov. (2) (cit.<sup>8</sup>):

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^* = \exp\left(18,1304 - \frac{5041,68}{T}\right) \quad (2)$$

Naše dlouhodobá měření ukazují, že relativní vlhkost vzduchu v Praze se pohybuje od 0,65 (červenec) do 0,93 (listopad), přičemž průměrná celoroční hodnota činí 0,81. Tato vlhkost potom vede k  $y_{\text{H}_2\text{O}}^a$  (20 °C) = 0,020304 a relativní molekulové hmotnosti vlhkého vzduchu  $M_a^w = 28,628$  g mol<sup>-1</sup>.

Praktická je veličina  $w_a$  [mol H<sub>2</sub>O / mol O<sub>2</sub>] definovaná rov. (2a):

$$w_a = (1 + k) \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}^a}{1 - y_{\text{H}_2\text{O}}^a} \quad (2a)$$

vyjadřující počet molů vodní páry vztažený na 1 mol kyslíku ve vzduchu. Hodnota  $y_{\text{H}_2\text{O}}^a = 0,020804$  vede k  $w_a = 0,098926$  mol H<sub>2</sub>O/mol O<sub>2</sub>. Tyto hodnoty odpovídají hmotnostnímu zlomku vlhkosti v běžném, standardním vzduchu 0,012777 kg H<sub>2</sub>O/kg vlhkého vzduchu.

Při atmosferickém spalování ( $p = 101,325$  kPa) je možno předpokládat ideální chování plynné fáze, kdy molární objem plynu  $V_m$  (0 °C) = 22,414 l mol<sup>-1</sup> (cit.<sup>6</sup>) a  $V_m$  (20 °C) = 24,055 l mol<sup>-1</sup>.

Vliv teploty  $T$  [K] a tlaku  $p$  [kPa] na měrnou hmotnost plynu  $\rho_g$  [kg m<sup>-3</sup>] lze vyjádřit ze stavové rovnice ideálního plynu jako:

$$\rho_g = 0,12027 \frac{p M_g}{T} \quad (3)$$

kde  $M_g$  [g mol<sup>-1</sup>] je relativní molekulová hmotnost plynu.

Podobně potom:

$$\rho_g^m = 120,27 \frac{p}{T} \quad (4)$$

kde  $\rho_g^m$  [mol m<sup>-3</sup>] je měrná molární hmotnost plynu. Z rov. (3) plyne, že při 20 °C a 101,325 kPa je měrná hmotnost suchého vzduchu 1,1992 kg m<sup>-3</sup>, měrná molární hmotnost činí 41,570 mol m<sup>-3</sup>.

### 3. Oxidace organického (palivového) dusíku

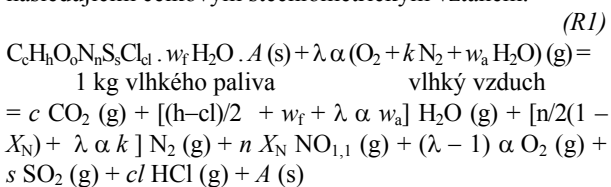
Naše dřívější poznatky získané při spalování organických látek ve fluidním reaktoru<sup>9,10</sup> indikují, že konverze (stupeň přeměny) palivového dusíku  $X_N$  na NO<sub>x</sub> (NO<sub>1,1</sub>) je ovlivňována hlavně koncentrací kyslíku v plynné fázi, obsahem organického dusíku v palivu a teplotou spalování. Výsledná korelace pro teplotu 850 °C má tvar:

$$X_N = 0,418 z_N^{-0,3185} \cdot (y_{\text{O}_2}^w)^{0,614} \quad (5)$$

Symboly  $z_N$  a  $y_{\text{O}_2}^w$  označují hmotnostní zlomek organického dusíku v palivu a objemový zlomek kyslíku ve vlhkých spalinách. Po dosazení  $z_N = 0,02464$  z tab. I a  $y_{\text{O}_2}^w = 0,08$  do rov. (5) dostaneme  $X_N = 0,2884$ . Tato hodnota vypovídá, že více než čtvrtina (28,84 %) organického dusíku přítomného v palivu se zoxiduje na NO<sub>x</sub>. Touto formulí se označuje směs oxidu dusnatého (NO) a oxidu dusičitého (NO<sub>2</sub>), který je toxičtější a dráždivější než NO. Podle našich zkušeností<sup>9,10</sup> je za praktických spalovacích podmínek pouze 9–9,5 % z celkových emisí NO<sub>x</sub> tvořeno oxidem dusičitým. Této směsi (NO + NO<sub>x</sub>) potom odpovídá formule NO<sub>1,1</sub>.

#### 4. Úhrnná chemická rovnice pro spalování vzdušným kyslíkem

Úplné spálení (oxidaci) hmotnostní jednotky vlhkého paliva (kalu) v přebytečném vlhkém vzduchu můžeme popsat následujícím celkovým stechiometrickým vztahem:



Z rovnice (R1) je zřejmé, že zahrnuje dílčí oxidaci palivového dusíku na  $NO_{1,1}$ , obsahy vlhkosti jak v palivu  $w_f$ , tak také ve vzduchu  $w_a$ . Vzdušný dusík a anorganický podíl v palivu  $A$  (popel) prochází spalovacím stupněm beze změny. Relace mezi stechiometrickými koeficienty  $c$ ,  $h$ ,  $o$ ,  $n$ ,  $s$  a  $cl$  v rov. (R1) a složením (prvkovou analýzou) paliva plynou z tab. I. Symbol  $\alpha$  je stechiometrické (teoretické, minimální) množství kyslíku nutné pro úplnou oxidaci (spálení) 1 kg paliva podle reakce (R1) [mol  $O_2$ /kg paliva]. Symbol  $\lambda$  je součinitel přebytku vzduchu [–], vyjadřuje poměr mezi skutečným množstvím vzduchu a stechiometrickým (teoretickým, minimálním) množstvím vzduchu v reakci (R1). Je evidentní, že všechny reálné spalovací procesy musí být provozovány s určitým přebytkem vzduchu, tj.  $\lambda > 1$ . Jinými slovy, spalné plyny opouštějící spalovací jednotku nutně obsahují jistý podíl nespotebovaného (nadbytečného) kyslíku.

#### 5. Výpočtové vztahy pro spalování – příklad výpočtu

Základem spalovacích výpočtů je stechiometrie hořeni souhrnně popsaná reakcí (R1). Primární veličinou je stechiometrické (teoretické, minimální) množství kyslíku  $\alpha$  v molech potřebné k úplnému spálení 1 kg paliva [mol  $kg^{-1}$ ].

Po dosazení jednotlivých hodnot z tab. I dostaneme:

$$\alpha = c + \frac{h-cl}{4} + s - \frac{o}{2} + 0,55 n X_N \quad (6)$$

$$\alpha (X_N = 0,2884) = 24,2503 \text{ mol } O_2/\text{kg paliva.}$$

Změna molového čísla reakce (R1) pro suché spaliny  $\Delta n^d$  [mol  $kg^{-1}$ ] je dána rov. (7):

$$\Delta n^d = n_{out}^d - n_{in}^d = - (h-cl)/4 + n (1/2 - 0,05 X_N) + o/2 + cl \quad (7)$$

$$\Delta n^d = n_{out}^d - n_{in}^d = - (h-cl)/4 + n (1/2 - 0,05 X_N) + o/2 + cl$$

Pro mokré spaliny potom rovnicí (8):

$$\Delta n^w = n_{out}^w - n_{in}^w = (h-cl)/4 + n (1/2 - 0,05 X_N) + o/2 + cl + w_f \quad (8)$$

Symbol  $n_{in}$  [mol  $kg^{-1}$ ] značí součet molů plynných látek vstupujících do reakce (R1) a symbol  $n_{out}$  [mol  $kg^{-1}$ ] ozna-

čuje součet molů plynných látek z reakce (R1) vystupujících.

Příslušná aritmetika vede k hodnotám:

$$\Delta n^d (X_N = 0,2884) = -2,63672 \text{ mol } kg^{-1}$$

$$\Delta n^w (X_N = 0,2884) = 17,46468 \text{ mol } kg^{-1}$$

Kontrolní výpočet podle rov. (1):

$$\Delta n^w = - \Delta n^d + n (1 - 0,1 X_N) + o + 2 cl + w_f \quad (9)$$

potvrzuje správnost relace mezi  $\Delta n^d$  a  $\Delta n^w$ .

Z dosud vypočtených veličin  $\alpha$ ,  $\Delta n^d$  a  $\Delta n^w$  a zvolené koncentrace kyslíku v odcházejících suchých nebo vlhkých spalinách  $y_{O_2}^d$  nebo  $y_{O_2}^w$  můžeme z rov. (10) vypočíst součinitele přebytku vzduchu  $\lambda$  [–]:

$$\lambda = \frac{1 + y_{O_2}^d \frac{\Delta n^d}{\alpha}}{1 - (1+k)y_{O_2}^d} = \frac{1 + y_{O_2}^w \frac{\Delta n^w}{\alpha}}{1 - (1+k+w_a)y_{O_2}^w} \quad (10)$$

Veličiny  $y_{O_2}^d$  a  $y_{O_2}^w$  jsou molární zlomky kyslíku v suchých a vlhkých spalinách, význam ostatních symbolů v rov. (10) je vysvětlen v předcházejícím textu.

Alternativně k rov. (10) lze vyjádřit součinitele přebytku vzduchu  $\lambda$  jako funkci obsahu oxidu uhličitého v suchých spalinách  $y_{CO_2}^d$ :

$$\lambda = \frac{\frac{c}{y_{CO_2}^d} - \Delta n^d}{(1+k)\alpha} \quad (10a)$$

Jestliže zvolíme koncentraci kyslíku ve vlhkých spalinách 8 obj.% ( $y_{O_2}^w = 0,08$ ) a dosadíme-li do rov. (10) parametry vzduchu  $k = 3,7733$  a  $w_a = 0,098926$  dostaneme z rov. (10) pro  $\Delta n^w = 17,46468 \text{ mol } kg^{-1}$  a  $\alpha = 24,2503 \text{ mol } kg^{-1}$

$$\lambda = 1,73316 \quad (11)$$

Z rov. (10) můžeme vyjádřit  $y_{O_2}^d$  jako:

$$y_{O_2}^d = \frac{\lambda - 1}{(1+k)\lambda + \frac{\Delta n^d}{\alpha}} \quad (12)$$

Po dosazení příslušných hodnot dostaneme:

$$y_{O_2}^d = 0,0898022 \quad (13)$$

Množství suchého a vlhkého spalovacího vzduchu  $n_{in}^d$  a  $n_{in}^w$  potřebná ke spálení 1 kg paliva jsou dána rov. (14) a (15):

$$n_{in}^d = \lambda \alpha (1+k) = 200,62 \text{ mol } kg^{-1} \quad (14)$$

$$4,4967 \text{ m}^3(n) \text{ kg}^{-1}$$

$$n_{in}^w = \lambda \alpha (1+k+w_a) = 204,778 \text{ mol } kg^{-1} \quad (15)$$

$$4,5899 \text{ m}^3(n) \text{ kg}^{-1}$$

Odpovídající relativní hmotnostní množství činí 5,7875 kg suchého vzduchu / kg a 5,8624 kg vlhkého vzduchu / kg. Měrná množství suchých a vlhkých spalin udávají rov. (7) a (8)

Tabulka II

Vypočtené molární zlomky složek  $y_i$  v suchých a vlhkých spalínách ze stabilizovaného čistírenského kalu<sup>a</sup>, molární hmotnosti  $M_g$  a hustoty spalín  $\rho_g$

Složka	Molekulová hmotnost [g mol <sup>-1</sup> ]	Suché spaliny ( $y_i^d$ ) <sub>1</sub>	Mokrý spaliny $y_i^w$	Suché spaliny ( $y_i^d$ ) <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub>	44,010	0,10213	0,090981	0,12756
H <sub>2</sub> O (g)	18,015	–	0,10916	–
N <sub>2</sub>	28,013	0,80419	0,71641	0,80760
NO <sub>1,1</sub>	31,606	2,5626·10 <sup>-3</sup>	2,2829·10 <sup>-3</sup>	3,2006·10 <sup>-3</sup>
O <sub>2</sub>	31,999	0,089802	0,0800 <sup>b</sup>	0,0600 <sup>c</sup>
SO <sub>2</sub>	64,065	1,0981·10 <sup>-3</sup>	9,7821·10 <sup>-4</sup>	1,3715·10 <sup>-3</sup>
HCl	36,461	2,1770·10 <sup>-4</sup>	1,9393·10 <sup>-4</sup>	2,7190·10 <sup>-4</sup>
$\Sigma y_i$		1	1	1
$M_g$ , g mol <sup>-1</sup>		30,0554	28,7412	
$\rho_g$ , kg m <sup>-3</sup> (n)		1,34090	1,28226	

<sup>a</sup> Složení kalu je uvedeno v tab. I. Součinitel přebytku vzduchu  $\lambda$  činí 1,7332, zlomková konverze organického dusíku  $X_N$  je rovna 0,2884, <sup>b</sup> zvolená hodnota,  $\lambda_1 = 1,7332$ , <sup>c</sup> zvolená hodnota,  $\lambda_2 = 1,3922$

$$n_{out}^d = n_{in}^d + \Delta n^d = 200,62 - 2,63672 = 197,983 \text{ mol kg}^{-1} \quad (16)$$

$$4,4376 \text{ m}^3(\text{n}) \text{ kg}^{-1}$$

$$n_{out}^w = n_{in}^w + \Delta n^w = 204,778 + 17,46468 = 222,243 \text{ mol kg}^{-1} \quad (17)$$

$$4,9814 \text{ m}^3(\text{n}) \text{ kg}^{-1}$$

Molární zlomky jednotlivých složek spalín  $y_i$  jsou určeny rov. (18):

$$y_i = n_i / n_{out} \quad (18)$$

kde veličina  $n_i$  je počet molů složky „i“ ve spalínách daný reakcí (R1), veličina  $n_{out}$  je dána rov. (16) a (17). Takto vypočtená složení suchých a vlhkých spalín jsou uvedena v tab. II. Koncentrace složek v suchých a mokřích spalných plynech jsou vázány rov. (19):

$$y_i^w = (n_{out}^d / n_{out}^w) y_i^d = (1 - y_{H_2O}) y_i^d = 0,89084 y_i^d \quad (19)$$

Naměřené koncentrace jednotlivých polutantů  $y_1^d$  (CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl) se často přepočítávají pro spaliny s požadovaným (uzančným) obsahem kyslíku ( $y_{O_2}^d$ )<sub>2</sub> pomocí vztahu

$$y_2^d = [1 - (1 + k) (y_{O_2}^d)_2] y_1^d / [1 - (1 + k) (y_{O_2}^d)_1] \quad (20)$$

Pro často volenou koncentraci kyslíku jako standardní ( $y_{O_2}^d$ )<sub>2</sub> = 0,06 dostaneme

$$y_2^d = 1,24898 y_1^d \quad (21)$$

Je zřejmé, že rov. (20) a (21) neplatí pro dusík. Pro přepočet obsahu dusíku v suchých spalínách je vhodná rov. (21a) v kombinaci s rov. (10):

$$\frac{(y_{N_2}^d)_2}{(y_{N_2}^d)_1} = \frac{(n/2 + \lambda_2 \alpha k) [\lambda_1 \alpha (1 + k) + \Delta n^d]}{(n/2 + \lambda_1 \alpha k) [\lambda_2 \alpha (1 + k) + \Delta n^d]} \quad (21a)$$

Koncentrace všech uvažovaných složek suchých spalín přepočtená pro  $y_{O_2}^d = 0,06$  jsou též uvedeny v tab. II.

Jak je známo, koncentrace kyslíku a oxidu uhličitého ve spalných plynech jsou vzájemně závislé. Pro případ suchých spalín lze vztah mezi obsahy těchto plynů vyjádřit rov. (22):

$$(y_{CO_2}^d)^{-1} = \frac{(1 + k)(\alpha + y_{O_2}^d \Delta n^d)}{c[1 - (1 + k)y_{O_2}^d]} + \frac{\Delta n^d}{c} \quad (22)$$

Vyčíslení této rovnice vede k identickým koncentracím oxidu uhličitého jak jsou uvedeny v příslušných sloupcích v tab. II.

## 6. Vztah mezi koncentrací NO<sub>x</sub> (NO<sub>1,1</sub>) v suchých spalínách a konverzí organického (palivového) dusíku na tyto oxidy

Ačkoliv se úloha, jak určit zlomkovou konverzi organického dusíku obsaženého v palivu na NO<sub>x</sub> (NO<sub>1,1</sub>), vyskytuje dosti často, neexistuje dosud v literatuře rigorózní vztah mezi těmito veličinami. V naší práci se pro tento účel osvědčuje rov. (23):

$$X_N = \frac{1}{n} \cdot \frac{(1 + k)\alpha + \Delta n^d}{D} \quad (23)$$

kde

$$D = (1/y_{NO_x}^d + 0,05) [1 - (1 + k)y_{O_2}^d] - (1 + k)(0,55 - 0,05 y_{O_2}^d) \quad (24)$$

Je nutno zdůraznit, že veličiny  $\alpha$  a  $\Delta n^d$  v rov. (23),

a které jsou definovány rov. (6) a (7), odpovídají situaci, kdy  $X_N = 0$ . Tato konstrukce eliminuje nutnost iterativního řešení rov. (23) a (24).

Po vyčíslení dostaneme pro  $\alpha (X_N = 0) = 23,9712 \text{ mol kg}^{-1}$  a  $\Delta n^d (X_N = 0) = -2,61135 \text{ mol kg}^{-1}$ . Dosadíme-li do rov. (23) dále dvojice hodnot z tab. II  $y_{O_2}^d = 0,089802$  a  $y_{NO_{1,1}}^d = 2,5626 \cdot 10^{-3}$ , nebo  $y_{O_2}^d = 0,0600$  a  $y_{NO_{1,1}}^d = 3,2006 \cdot 10^{-3}$  pro konverzi organického dusíku na  $NO_{1,1}$ , obdržíme v obou případech hodnotu

$$X_N = 0,2884 \quad (25)$$

To je hodnota určená z empirické korelace (5) a použitá již na začátku našeho výpočtu.

## 7. Závěr

Prezentované výpočetní vztahy vycházejí z prvkového složení paliva a jsou založeny na stechiometrii oxidačních rovnic. Při odvození rovnic nebyly učiněny žádné zjednodušující předpoklady a platí tedy rigorózně.

## LITERATURA

1. Hartman M., Svoboda K., Veselý V., Trnka O., Chour J.: Chem. Listy 97, 976 (2003).
2. Pohořelý M., Svoboda K., Hartman M.: Powder Technol. 142, 1 (2004).
3. Hartman M., Svoboda K., Pohořelý M., Trnka O.: Ing. Eng. Chem. Res. 44, 3432 (2005).

4. Flagan R. C., Seinfeld J. H.: *Fundamentals of Air Pollution Engineering*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.Y. 1988.
5. Basu P., Frazer S. A.: *Circulating Fluidized Bed Boilers*. Butterworth-Heinemann, Boston 1991.
6. Barin I.: *Thermochemical Data of Pure Substances*, 2. vyd. VCH, Weinheim 1993.
7. Rabinovitz V. A., Chavin Z. J.: Chemická příručka. SNTL, Praha 1985.
8. Hartman M., Veselý V., Svoboda K., Trnka O., Beran Z.: AIChE J. 47, 2332 (2001).
9. Svoboda K., Hartman M.: Fuel 70, 865 (1991).
10. Svoboda K., Hartman M., Čárský M.: Ochrana ovzduší 5(23), 32 (1991).

*Tato studie vznikla při řešení grantového projektu č. A 4072201 podporovaného Grantovou agenturou Akademie věd ČR.*

**M. Hartman, O. Trnka, and M. Pohořelý** (*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Oxidation of Organic Nitrogen in Stoichiometric and Balance Calculations of the Combustion of Stabilized Sewage Sludge**

One of the important features of sewage sludge is its high content of organic nitrogen. This reactive nitrogen undergoes oxidation in the combustion. This essential fact must be taken into account in the stoichiometric and the balance relations governing the process of incineration.

## VYUŽITÍ FTALOCYANINOVÝCH PREPARÁTŮ ŠETRNÝCH K PROSTŘEDÍ K OCHRANĚ OKRUHŮ CHLADICÍCH VOD PŘED RŮSTEM ŘAS A SINIC

JANA ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ<sup>a</sup>,  
EVA BEZDĚKOVÁ<sup>a</sup>, PAVLA LOUČKOVÁ<sup>a</sup>,  
JANA NEKOVÁŘOVÁ<sup>a</sup>, MARIE KARÁSKOVÁ<sup>b</sup>,  
JAN RAKUŠAN<sup>b</sup>, JIŘÍ ČERNÝ<sup>b</sup>  
a RADKA KOŘÍNKOVÁ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav technologie vody a prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, <sup>b</sup> VÚOS, a.s., Rybitví 296, 532 18 Pardubice 20  
jana.ambrozova@vscht.cz, eva.bezdekova@vscht.cz,  
marie.karaskova@vuos.com, jan.rakusan@vuos.com

Došlo 6.2.06, přijato 29.5.06.

Klíčová slova: ftalocyaninové sloučeniny, průmyslové chladicí vody, sinice a řasy

### Úvod

V řadě průmyslových podniků, v jaderných a tepelných elektrárnách je voda využívána jako chladicí voda v cirkulačních chladicích okruzích. Provozovatelé těchto zařízení se často potýkají s růstem mikroorganismů, které rostou v systémech cirkulačních chladicích okruhů, vyskytují se ve formě vláken zelených řas či sinic a způsobují značné problémy v technologických procesech. V místě přístupu světla rostou sinice a řasy, které tvoří modrozelené či zelené slizké visící provazce nebo chomáče, do kterých se zachytávají další mikroorganismy.

Nárůsty vláknitých řas na chladicích věžích je možno značně omezit vhodně volenými preventivními opatřeními, upravujícími jejich základní životní podmínky. Optimální ošetření systémů lze aplikovat na základě biologického monitoringu, který přihlíží nejen k aktuálnímu stavu lokality, ale počítá i s biologickou prognózou vývoje jakosti vody. Zvýšený výskyt mikroorganismů se řeší aplikací biocidních přípravků, algicidů či jiných kondicionálních preparátů. Před vlastní aplikací výše uvedených přípravků by měly být vytipovány jednotlivé technologické celky, které přicházejí do styku s vodou oživenou mikroorganismy<sup>1,2</sup>. Před použitím biocidních přípravků je doporučeno jejich otestování ve vodě odebrané přímo z chladicího systému, neboť nesprávně zvolený přípravek může obsahovat aditiva, která vykazují stimulační účinky na mikroorganismy, podporují jejich růst a pomnožování a tím vyvolávají nutnost aplikace dalších biocidních preparátů<sup>3–5</sup>. Často používané korozní inhibitory na bázi polyfosfátů způsobují eutrofizaci recipientu a znehodnocení vody pro

další uživatele dále po toku<sup>6,7</sup>. Je proto snaha nahradit tyto látky vhodnějšími preparáty. Kontinuální dávkování nízkých koncentrací biocidů často v okruzích vypěstuje rezistentní kultury mikroorganismů (popř. odchylky od normálních tvarů u některých organismů). V případě chladicích okruhů, kde se používají biocidní preparáty, bylo některými mikroskopickými rozbory zjištěno, že zvýšené dávky biocidů mají možný dopad na morfologické a teratologické útvary u řas<sup>8</sup>.

Uvedené skutečnosti byly důvodem k studiu možnosti uplatnění ekologicky šetrné inhibice růstu řas s použitím ftalocyaninových preparátů.

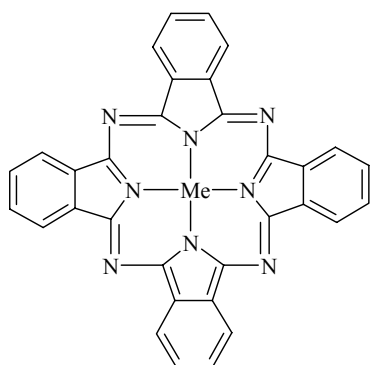
### Cíle řešení

V laboratoři na VŠCHT probíhá od roku 2005 řešení projektu FT-TA/034 „*Ekologicky šetrná inhibice množení patogenních bakterií a řas v cirkulačních chladicích systémech jaderných elektráren a jiných podobných technologických zařízeních*“ zaměřené na zjištění účinků ftalocyaninových preparátů. Nositelem projektu je pracoviště VÚOS, a.s. Rybitví, kde jsou příslušné ftalocyaninové sloučeniny syntetizovány. Cílem řešení tohoto projektu je nalezení takových molekulárních struktur ftalocyaninových sloučenin, které jsou schopny generovat interakcí se světlem singletní kyslík, či další jeho reaktivní formy (RSO) a transportovat ho do cílových míst, tj. do molekulárních systémů řas a bakterií, které jsou jeho účinkem likvidovány. Lze předpokládat, že tyto sloučeniny by mohly být alternativním řešením používání baktericidních a algicidních preparátů, které jsou nyní dávkovány do cirkulačních systémů chladicích vod. Vlastním algicidním a baktericidním činidlem je v tomto případě *in situ* vznikající singletní kyslík, který je neškodný pro vodní biocenózu.

Při vlastním řešení projektu byly ftalocyaninové sloučeniny aplikovány na vzorky čistých bakteriálních, sinicových či řasových kultur ke zjištění inhibičního účinku na exponovaném organismu. Inhibiční účinek těchto látek byl dále testován také na vzorcích chladicích vod např. ze systémů elektráren, případně na vzorcích přidavné vody vstupující do cirkulačních okruhů. Cílem prováděných zkoušek bylo nalézt optimální preparát, který splňuje požadovaná kritéria a je dostatečně účinný, ekologicky přijatelný, inertní vůči konstrukčním materiálům chladicích okruhů apod.<sup>9–13</sup>.

### Historie v používání ftalocyaninových preparátů a jejich vlastnosti

Ftalocyanin je tmavě modrý pigment, který byl poprvé objeven v roce 1907 Braunem a Tcherniacem jako vedlejší produkt při preparaci z ftalimidu a acetanhydridu. První, kdo určil strukturu ftalocyaninu byl v roce 1933 Linstead, který nazval pigment ftalocyaninem a popsal strukturu několika kovových komplexů- ftalocyaninů<sup>14</sup>. Struktura ftalocyaninu je odvozena od molekuly tetraaza-porphyrinu, rozšířeného o čtyři benzenová jádra. Dva vodí-



Obr. 1. Základní struktura ftalocyaninu s kovovým centrálním atomem; substituenty navázány v různých pozicích na benzenových jádrech

kové atomy jsou v centru molekuly nahrazeny v případě kovových ftalocyaninů určitým kovem. Dosud bylo připraveno více jak 70 ftalocyaninů různých kovů. Mezi těmito kovovými ftalocyaniny zaujímá významné postavení ftalocyanin mědi, který je vyráběn ve značných tonážích a je komerčně používán ve formě pigmentů nebo barviv. V poslední době se využití ftalocyaninů přesouvá do dalších aplikačních oblastí, jako je medicína, biologie, chemická katalýza a elektronika. Možnosti aplikace ftalocyaninových derivátů v medicíně a biologii vycházejí zejména z jejich schopnosti generovat při styku s diatomickým kyslíkem a světlem vlnové délky, blízké jejich absorpčnímu maximu, singletový kyslík, a také některé další reaktivní formy kyslíku. Vznik singletního kyslíku a jeho dalších reaktivních forem výše popsaným způsobem je obecně nazýván fotodynamickým procesem<sup>15-17</sup>.

Termínem singletní kyslík je označována molekula kyslíku v excitovaném stavu, v němž jsou všechny elektrony spárovány, takže multiplicita spinu je 1 (singlet). Dalšími reaktivními formami kyslíku ve výše uvedeném smyslu jsou kyslíkové či hydroxylové radikály. Uvedený fotodynamický efekt nachází široké uplatnění zejména ve fotomedicíně při léčení nádorových onemocnění (fotodynamická terapie). Léčba spočívá v aplikaci senzitivátoru, obvykle intravenózní formou, při které dochází k selektivní akumulaci podané látky v nádoru a po ozáření světlem určité vlnové délky, nejlépe blízké absorpčnímu maximu použitého fotosenzitivátoru, vzniká přímo v nádoru singletový kyslík případně jeho další reaktivní formy, které způsobují oxidativní destrukci nádoru, aniž je poškozována okolní tkáň. V současné době jsou v klinické praxi používány fotosenzitivátory první generace. Od devadesátých let jsou však ve světě intenzivně studovány fotosenzitivátory druhé generace, ke kterým patří deriváty ftalocyaninů<sup>18</sup>.

### Fotosenzitivátory 1. generace

Tyto fotosenzibilizátory mají pro aplikační použití některé nevýhody. Je to zejména neznalost detailní chemické struktury (vícesložkové preparáty) a vedlejší účinek aplikace preparátu, způsobující senzibilizaci pokožky pacienta, který musí být chráněn po řadu dní před denním světlem. Příkladem nejrozšířenějšího fotosenzitivátoru 1. generace v klinické praxi je Photofrin® – směs nekovových oligomerních porfyrinů.

### Fotosenzitivátory 2. generace

Od 90. let jsou předmětem vědeckého zájmu fotosenzitivátory 2. generace. Základní charakteristika této skupiny fotosenzitivátorů je definována takto: preparátem je chemicky čistá látka cytotoxická za přítomnosti světla, absorpční maximum je v oblasti 650 až 800 nm a fotochemický proces má vysoký kvantový výtěžek. Do skupiny fotosenzitivátorů 2. generace patří také preparáty na bázi ftalocyaninů. V současné době je ve fázi klinických testů preparát na bázi ftalocyaninu zinku (firma Ciba-Geigy, Švýcarsko), preparát Photosens na bázi směsi do různého stupně sulfonovaných ftalocyaninů hliníku (NIOPIK Moskva), křemičitý naftalocyanin je testován v Sofii v Bulharsku.

### Výzkum v České republice

V České republice, ve Výzkumném ústavu organických syntéz a.s. v Pardubicích, ve spolupráci s Divizí radiofarmak Ústavu jaderného výzkumu v Řeži u Prahy a s Ústavem biofyziky 1. Lékařské fakulty Univerzity Karlovy v Praze, byly ukončeny preklinické testy preparátu na bázi čistého, disulfonovaného hydroxyhlinitého ftalocyaninu. Kromě léčby nádorových onemocnění nalézá fotodynamický efekt uplatnění při léčbě lupénky, k dezinfekci krve pro transfuze, inaktivaci bakterií a virů, k odstraňování atherosklerotických plátů apod.

### Využití fotodynamického efektu v oblasti katalýzy

Vývoj v oblasti fotosenzitivovaných reakcí za použití derivátů ftalocyaninu probíhá též v oblasti chemické katalýzy. Zde se sleduje schopnost singletního kyslíku, či jeho dalších reaktivních forem, vznikajících interakcí ftalocyaninového fotosenzitivátoru, diatomického kyslíku a světla, destruovat oxidačním procesem toxické kontaminanty z vody či proudu plynů. V této souvislosti je rovněž studována možnost kombinace anorganického fotosenzitivátoru, oxidu titaničitého, s vhodnými deriváty ftalocyaninu. Takto kombinovaný fotosenzitivátor nepotřebuje, na rozdíl od čistého oxidu titaničitého, k fotodynamickému procesu ultrafialové světlo a postačí, je-li osvětlován denním světlem.

Vliv světla na různé deriváty ftalocyaninu je studován i ve fyzice a elektronice, s praktickým zaměřením na vývoj tzv. fotovoltaických článků, použitelných jako zdroj elektrického proudu.



*Využití fotodynamického efektu v oblasti biologie*

V popředí zájmu je využití tohoto účinku k fotoinaktivaci bakterií, řas a sinic. Jsou studovány účinky různých fotosenzitizátorů na různé mikroorganismy jako např. *Escherichia coli*, *Candida albicans*, *Streptococcus faecalis*<sup>19–21</sup> a popisovány mechanismy možného působení<sup>22</sup>. Mezi nejdůležitější faktory ovlivňující mechanismus působení fotosenzitizátoru – ftalocyaninu na buňku mikroorganismu patří stavba a propustnost její buněčné stěny. Citlivější k fotoinaktivaci jsou grampozitivní bakterie, gramnegativní bakterie jsou relativně necitlivé. Necitlivost gramnegativních bakterií k fotoinaktivaci je přisuzována přítomnosti vnější membrány, která znatelně snižuje propustnost pro velké nebo hydrofóbní sloučeniny v porovnání s jinými běžnými biologickými membránami. Tato membrána je tvořena fosfolipidovou vrstvou a lipopolysacharidovou vrstvou.

Jedním z příkladů využití fotobiologických vlastností ftalocyaninů je dezinfekce vody pomocí senzitivizátorů. Tato aplikace je např. předmětem světového patentu<sup>23</sup>, ve kterém je uvedeno použití organokřemičitých fotosenzitizátorů (ftalocyaniny a naftalocyaniny křemíku) jako preparátů k dezinfekci vody.

*Cíle výzkumu*

Ve VÚOS a.s. byla v letech 2001–2003 rámci programu KONZORCIA řešena problematika omezení masového rozvoje sinic pomocí singletního kyslíku. Výzkum zahrnoval laboratorní experimenty s vybranými senzitivizátory a modelové a terénní zkoušky, ověřující bezprostřední vliv vybraného fotosenzitizátoru jednak na sinice a jednak na další složky vodních systémů. Na výsledky výzkumných prací bylo navázáno při řešení stávajícího programu „*Ekologicky šetrná inhibice množení patogenních bakterií a řas v cirkulačních chladicích systémech jaderných elektráren a jiných podobných technologických zařízeních*“ v rámci programu TANDEM. V této práci jsou uvedeny výsledky laboratorního testování účinnosti senzitivizátorů na bázi různých ftalocyaninových sloučenin vůči vybraným typům mikroorganismů.

**Experimentální část***Testované sloučeniny*

Testování probíhalo celkem v 5 sériích, k testování bylo použito celkem 11 skupin ftalocyaninových sloučenin, jejich bližší specifikace a zařazení dle chemického složení, je uvedeno v tab. I. V rámci testovaných skupin látek bylo otestováno celkem 40 preparátů.

*Výběr mikroorganismů*

Na základě znalosti problematiky biologického oživení v chladicích systémech byly navrženy testované typy sinic a řas<sup>24,25</sup>. Ze sbírky organismů BÚ AVČR Třeboň byly vybráni zástupci chlorokokálních zelených řas

Tabulka I

Skupiny testovaných ftalocyaninů dle typu chemického složení

Skupina látek	Typ skupiny
I	sulfonované hydroxyhlinité ftalocyaniny anionoidního typu
II	hydroxyhlinité ftalocyaniny substituované heterocyklem kationoidního typu
III	sulfamidické hydroxyhlinité ftalocyaniny
IV	hydroxyhlinité karboxyftalocyaniny anionoidního typu
V	sulfamidické hydroxyhlinité ftalocyaniny kationoidního typu
VI	zinečnaté ftalocyaniny anionoidního typu
VII	sulfonované hydroxyhlinité ftalocyaniny kationoidního typu
VIII	ftalocyaniny zinku substituované heterocyklem kationoidního typu
IX	sulfamidické ftalocyaniny zinku
X	sulfamidické zinečnaté ftalocyaniny kationoidního typu
XI	ostatní kationické ftalocyaniny

a vláknitých zelených řas a sinic (*Scenedesmus quadricauda* kmen Greifswald 15, *Chlorella vulgaris* BEIJ. kmen BEIJERINCK/Camb. 211-11b, *Raphidocelis subcapitata* kmen SKULBERG 1959/1, *Koliella spiculiformis* kmen VISCH. VISCHER 1940/208; *Stigeoclonium* sp. kmen GARDAVSKY 1985/13; *Anabaena* sp. kmen TAKÁČOVÁ 1984/1). V případě bakterií byly vybrány na základě znalostí o propustnosti buněčných stěn typy grampozitivních (G<sup>+</sup>) a gramnegativních (G<sup>-</sup>) bakterií (G<sup>+</sup>: *Enterococcus faecalis* CCM 4224; G<sup>-</sup>: *Escherichia coli* CCM 3954, *Pseudomonas aeruginosa* CCM 3955). Tyto kultury bakterií byly získány ze sbírky CCM Masarykovy Univerzity v Brně v podobě tzv. želatinových disků, z nichž se bakterie před testem oživovaly.

*Metodika testování*

Metodika testování umožňuje použít pouze takové zástupce ftalocyaninových sloučenin, které jsou ve vodě rozpustné. Při přípravě zásobních roztoků testovaných ftalocyaninů byla zvolena hodnota pH roztoku v rozmezí hodnot 10–11, při které jsou příslušné ftalocyaniny převážně na sodné soli ve vodě rozpustné.

*Postup testu na bakteriích*

U bakterií se vycházelo při testování inhibice ze znalosti charakteru růstové křivky v laboratorních podmínkách. Byly použity kultivační metody dle platných ČSN norem pro mikrobiologická stanovení jednotlivých indi-

kačních organismů. Pro vlastní testy byly kultivační metody upraveny tak, aby bylo možné zjišťovat v průběhu testu inhibice růstu bakteriálních kolonií. Metodika spočívala v těchto krocích: 1. sterilizace laboratorních prostor a pomůcek; 2. příprava pracovních roztoků; 3. příprava bakteriální suspenze z CCM disku; 4. inokulace testovaných vzorků; 5. inkubace testovaných vzorků; 6. zjištění počtu bakterií v testovaných koncentracích; 7. zjištění inhibice testované látky<sup>11,13</sup>.

V případě testu na bakteriích *Escherichia coli* byly použity koncentrace ftalocyaninu: 5; 4; 3; 2; 1; 0,5; 0,3 a 0,1 mg l<sup>-1</sup>, doba expozice byla: 2; 5; 7; 9 a 25 h. V případě testu na bakteriích *Enterococcus faecalis* byly použity koncentrace ftalocyaninu: 5; 4; 3; 2; 1; 0,5; 0,3 a 0,1 mg l<sup>-1</sup>, doba expozice byla: 15; 30; 45; 60 a 75 min. V případě testu na bakteriích *Pseudomonas aeruginosa* byly použity koncentrace ftalocyaninu: 5; 4; 3; 2; 1; 0,5; 0,3 a 0,1 mg l<sup>-1</sup>, doba expozice byla: 0,5; 1; 1,5; 2,5; 4 a 5,5 h.

#### Postup testu na řasách či sinicích

Byl použit postup akutního testu toxicity na řasách dle ČSN EN ISO 28692. Princip metody spočívá ve stanovení toxického účinku látky na inhibici růstu a rozmnožování sinic a řas v jednotlivých koncentracích sledované látky ve srovnání s kontrolami v čistém živném roztoku. Metoda byla rozšířena o fluorescenční analýzu vhodnou ke zjištění vitality organismů. Při testu se zaznamenávaly i odchylky od normálního tvaru buněk. Údaje o počtu buněk (popř. cenobii) byly doplňovány i o údaje koncentrace chlorofylu-a.

Test má tyto stupně:

1. sterilizace laboratorních prostor a pomůcek,
2. příprava pracovních roztoků,
3. příprava řasové suspenze z kultury,
4. inokulace testovaných vzorků,
5. inkubace testovaných vzorků,
6. zjištění počtu řas v testovaných koncentracích,
7. zjištění inhibice testované látky,
8. zjištění inhibice koncentrace chlorofylu-a v testované látce<sup>10,12</sup>.

Byly použity koncentrace ftalocyaninu: 10; 8; 5; 4; 3; 2; 1; 0,5; a 0,1 mg l<sup>-1</sup>, doba expozice byla celkově 72 h, odečty řas byly prováděny každých 24 h, stanovení koncentrace chlorofylu-a bylo prováděno v intervalech 0 h a 72 h.

#### Výsledky a diskuse

Ekotoxikologická praxe doporučuje zjišťovat tyto hodnoty:

- IC<sub>50</sub> inhibiční koncentrace, při které je 50 % z nasazených organismů inhibováno,
- TU toxikologická jednotka, udávaná jako poměr čísla 100 a zjištěné hodnoty IC<sub>50</sub>, tato hodnota se používá v případě zařazování látek z hlediska

jejich vyluhovatelnosti),

- LOEC (*lowest observed effect concentration*) – nejnižší koncentrace testovaného vzorku, při které jsou pozorovány účinky,
- NOEC (*no-observed effect concentration*), nejvyšší koncentrace testovaného vzorku nevyvolávající žádné pozorovatelné účinky.

Vedle stanovení hodnot IC<sub>50</sub>, které mají výpovědní hodnotu pro ekotoxikologa, byly vyhodnoceny účinky ftalocyaninů také pomocí inhibice růstu buněk, inhibice objemové biomasy či inhibice koncentrace chlorofylu-a v případě testu na řasách a sinicích. Stanovení koncentrace chlorofylu-a má vysokou vypovídací hodnotu, protože informuje nejen o objemové biomase, ale současně i o životaschopnosti fototrofních organismů (sinic a řas). Pro hodnocení a porovnání účinnosti jednotlivých vzorků ftalocyaninů byly stanoveny orientační kvantitativní parametry, kterými byly klasifikovány jednotlivé testované vzorky.

#### Skupina látek I

Z této skupiny ftalocyaninů bylo otestováno celkem 5 preparátů. Skupina ftalocyaninů vykazovala v testech na bakteriích vysokou účinnost. Na bakterii *Enterococcus faecalis* byl přípravek účinný již v koncentraci 0,1 mg l<sup>-1</sup> a na ostatní bakterie (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) již v koncentraci 1 mg l<sup>-1</sup>. Na 100% inhibici *Escherichia coli* je třeba delší doby působení (v testu byla doba expozice 25,25 h). Během této doby jsou inhibovány ze 100 % i ostatní bakterie, protože na 100% inhibici *Enterococcus faecalis* je třeba 1,25 h expozice a na inhibici *Pseudomonas aeruginosa* je třeba 5,5 hod. Ftalocyaniny mají i vysoké algicidní účinky. Inhibice růstu buněk řas, biomasy řas a koncentrace chlorofylu-a byly na všech testovacích organismech 100%. V případě aplikací těchto přípravků, jako algicidních preparátů, je pro inhibici řas nutné zvolit vyšší dávky, např. 10 mg l<sup>-1</sup>, s ohledem na růst biomasy řas.

#### Skupina látek II

Z této skupiny ftalocyaninů bylo otestováno celkem 5 preparátů. Skupina ftalocyaninů patří mezi vysoce účinné baktericidní i algicidní přípravky. Průběh testu na *Escherichia coli* naznačoval již po 2 h expozice 100% inhibici růstu bakterií u téměř všech nasazených koncentrací. Již po 7 h expozice je ve všech nasazených koncentracích 100% inhibice růstu. V případě testu na *Enterococcus faecalis* se 100%inhibice začínala projevovat po 30 min expozice u koncentrace 4 mg l<sup>-1</sup>. Znatelnější snížení počtu kolonií je po 45 min expozice, kdy 100% inhibice byla naměřena u koncentrací v rozsahu 5–1 mg l<sup>-1</sup>. Až na drobné odchylky (97 a 98 %) byla inhibice v všech testovaných koncentracích po 75 min expozice 100%. V případě vyhodnocení testu na *Scenedesmus quadricauda* na základě růstové rychlosti byla zjištěna téměř 93–81% inhibice

růstu u koncentrace 10–0,5 mg l<sup>-1</sup>. Tyto výsledky byly potvrzeny i v případě stanovení koncentrace chlorofylu-a, kdy 100% inhibice je v koncentracích 10–1 mg l<sup>-1</sup>. Buňky již po 24 h v koncentracích 0,5, 1, 3, 5, 8 a 10 mg l<sup>-1</sup> byly ve velmi špatném fyziologickém stavu. V případě vyhodnocení testu na *Chlorella vulgaris* na základě koncentrace chlorofylu-a byla zjištěna 100% inhibice u koncentrací 10 až 3 mg l<sup>-1</sup>. U některých ftalocyaninů byla zjištěna zhoršená rozpustnost ve vodných roztocích. Tato skutečnost se neprojevila na snížení účinku ftalocyaninu.

### Skupina látek III

Z této skupiny ftalocyaninů bylo otestováno celkem 5 preparátů. V této skupině se vyskytují ftalocyaniny, které mají spíše stimulační účinky a nejsou vhodnými přípravky, které by bylo možné ve vodných roztocích používat k potlačení růstu bakterií a řas. Pro inhibici růstu bakterií *Escherichia coli* je potřeba zvolit vyšší dávky a delší doby expozice, než byly použity v testu. Po 25 h expozice je u koncentrací 5 a 4 mg l<sup>-1</sup> zaznamenána v průměru 75% inhibice růstu. Z průběhu testu lze usuzovat na možnost přežívání bakterií (stresované organismy), které si zachovávají vitalitu a množí se. Doporučením je volit vyšší koncentrace, než je např. 10 mg l<sup>-1</sup>, aby nedocházelo k naředování a možnému stimulačnímu účinku na mikroorganismy. V případě testu na chlorokokální řase *Scenedesmus quadricauda* se projevují stimulační účinky. Inhibice jsou zanedbatelné. Výsledky byly potvrzeny i v případě stanovení koncentrace chlorofylu-a. Stejně výsledky potvrzeny i v případě testu na *Raphidocelis subcapitata*. U testu na *Raphidocelis subcapitata* se projevují stimulační účinky, vyšší inhibice je dosaženo na konci testu u koncentrace 10 mg l<sup>-1</sup> (37 %). FTC spadá mezi méně účinné až neúčinné přípravky.

### Skupina látek IV

Z této skupiny byl otestován ftalocyaninový preparát, který se v testovaných koncentracích zdá být neúčinným baktericidním i algicidním přípravkem. Nižší dávky působí stimulačně na testované typy organismů. Doporučením je volit vyšší koncentrace, než je např. 10 mg l<sup>-1</sup>, aby nedocházelo k naředování a možnému stimulačnímu účinku na mikroorganismy. Dalším doporučením je spíše tento typ přípravku používat na jiné účely, než je ošetřování chladicích systémů.

### Skupina látek V

Z této skupiny ftalocyaninů byly otestovány celkem 3 preparáty. Obecně se zde vyskytují ftalocyaniny, u kterých se zpočátku testování projevují stimulační účinky. Pro inhibici růstu bakterií *Escherichia coli* je potřeba zvolit vyšší dávky a delší doby expozice, než byly použity v testu. Inhibiční účinky se začínají projevovat po 25 h expozice velmi sporadicky, při koncentraci 4 mg l<sup>-1</sup>, kdy

je zaznamenána 56% inhibice růstu. V případě testu na chlorokokální řase *Scenedesmus quadricauda* se projevují stimulační účinky, tyto výsledky byly potvrzeny i v případě stanovení koncentrace chlorofylu-a. V případě testů na řasy *Koliella spiculiformis* a *Raphidocelis subcapitata* byla u koncentrací 10–3 mg l<sup>-1</sup> zjištěna téměř 100% inhibice růstu řas, která byla potvrzena stanovením koncentrace chlorofylu-a.

### Skupina látek VI

Z této skupiny byl otestován ftalocyaninový preparát, který se zdá být neúčinným baktericidním i algicidním přípravkem v testovaných koncentracích. Vyšší i nižší koncentrace působily stimulačně na testované typy organismů. Doporučením je volit vyšší koncentrace, než je např. 10 mg l<sup>-1</sup>, aby nedocházelo k naředování a možnému stimulačnímu účinku na mikroorganismy. Doporučením je spíše tento typ přípravku používat na jiné účely, než je ošetřování chladicích systémů.

### Skupina látek VII

Z této skupiny ftalocyaninů bylo otestováno celkem 5 preparátů. O skupině ftalocyaninů se dá říci, že jsou účinnými baktericidními i algicidními přípravky. Nejúčinněji působily na všechny testované bakterie, zjm. pak na *Pseudomonas aeruginosa*, kdy k 100% inhibici docházelo do 2 h expozice v koncentračním rozpětí 5–0,1 mg l<sup>-1</sup>. V případě testu na *Enterococcus faecalis* byla 100% inhibice zjišťována již po 45 min expozice u koncentrací 1–2 mg l<sup>-1</sup> a po 1 h expozice je ve všech testovaných koncentracích téměř 100% inhibice. Na inhibici *Escherichia coli* je třeba delší doba působení (zde 25 h) než na ostatní bakterie. V případě testu na řase *Scenedesmus quadricauda* byla zjištěna vysoká účinnost v koncentracích 10–0,5 mg l<sup>-1</sup>, kdy bylo dosahováno 100% inhibice růstu řas. Naopak koncentrace 0,1 mg l<sup>-1</sup> vykazovaly nízké inhibiční účinky. V případě testu na *Koliella spiculiformis* je FTC účinný v nižších koncentracích, tj. od 5 mg l<sup>-1</sup> a méně, koncentrace 8 a 10 mg l<sup>-1</sup> mají stimulační účinky. V případě testu na *Chlorella vulgaris* se projevuje inhibice 72 % v koncentraci 5 mg l<sup>-1</sup>, u koncentrace 10 mg l<sup>-1</sup> je inhibice 36 %. U *Raphidocelis subcapitata* je v koncentraci 10 mg l<sup>-1</sup> inhibice 61 %, inhibiční účinky, i když nízké, jsou zaznamenány ve všech testovaných koncentracích.

### Skupina látek VIII

V této skupině testovaných ftalocyaninů (bylo jich otestováno celkem 5) se vyskytují preparáty, které mají vysoký inhibiční účinek, střední inhibiční účinek a stimulační účinek. Jedná se o různou skladbu testovaných preparátů. U těchto ftalocyaninů se při testech nezdá být koncentrace podstatným parametrem ovlivňujícím průběh testu. Tyto ftalocyaniny mají postupnou tendenci inhibice růstu, zjm. bakteriálních buněk. V případě přípravku

s vysokým inhibičním účinkem v testu na bakteriích dochází postupnou expozicí k 100% inhibici růstu bakterií v dalších koncentracích, zde v  $5 \text{ mg l}^{-1}$  a ve  $3 \text{ mg l}^{-1}$ . U koncentrací 0,5; 0,3 a  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$  se inhibice projevuje daleko pomaleji, dokonce po 2 h expozice byla zaznamenána mírná stimulace v porovnání s kontrolním vzorkem. V případě testu na *Enterococcus faecalis* se téměř 100% inhibice projevila již po 30 min expozice u koncentrací 4 a  $1 \text{ mg l}^{-1}$ . Po 45 a 60 min expozice jsou již 100% inhibice růstu zjištěny v rozsahu nasazených koncentrací 5– $1 \text{ mg l}^{-1}$ . Pomalejší nástup inhibice růstu bakterií se projevoval u koncentrace  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$  (kde byla zpočátku naměřena mírná stimulace). V případě testu na řasách *Scenedesmus quadricauda* byla zjištěna téměř 100% inhibice růstu. Koncentrace 0,5 a  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$  vykazovaly nízké inhibiční účinky. V případě vyhodnocení testu u *Koliella spiculiformis* na základě růstové rychlosti byla zjištěna téměř 100–90% inhibice růstu u koncentrací 10– $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ , tyto výsledky potvrzuje i inhibice biomasy. A následně i vyhodnocení koncentrace chlorofylu-a, které bylo ve všech případech 100 % inhibice. V případě testu na *Chlorella vulgaris* byla po 72 h expozice zjištěna u koncentrací v rozsahu 10– $3 \text{ mg l}^{-1}$  100% inhibice koncentrace chlorofylu-a. U koncentrací v rozsahu  $0,1$ – $1 \text{ mg l}^{-1}$  byla inhibice 63–88 %.

V případě přípravku se středním inhibičním účinkem byly v testu na *Escherichia coli* zpočátku testu i ve vyšších koncentracích zaznamenávány spíše stimulační účinky. Znatelné inhibice je zaznamenáno po 9,5 h expozice. Po 25 h expozice je koncentrace ve všech nasazených koncentracích v rozmezí 95–98 %. 100% inhibice nebyla zaznamenána, bude potřeba delší doby expozice. V případě vyhodnocení testu na *Scenedesmus quadricauda*, byla zjištěna téměř maximální inhibice růstu 15 %, a to v koncentraci  $3 \text{ mg l}^{-1}$ . V případě vyhodnocení testu na základě inhibice biomasy byla zaznamenána 21% inhibice v případě koncentrace  $10 \text{ mg l}^{-1}$ , což potvrdilo i stanovení koncentrace chlorofylu-a, která byla v porovnání s kontrolou 18% inhibována v koncentraci  $10 \text{ mg l}^{-1}$ . Účinky ftalocyaninu se dají vysvětlit tím, že se slabě rozpustil, čímž se jednalo prakticky o čirý roztok, u kterého spíše převládaly komponenty živného média a inhibice byla zanedbatelná.

V případě přípravku se stimulačním účinkem byly v testu na *Escherichia coli* zpočátku zaznamenány stimulační účinky, které i ve vyšších koncentracích přetrvávají do 9,5 h expozice i u koncentrace  $5 \text{ mg l}^{-1}$ . Stimulace byla zjišťována i po 25 h expozice u koncentrací 0,3 a  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ . V koncentraci  $5 \text{ mg l}^{-1}$  je zaznamenána nejvyšší inhibice, a to 67 %. V případě testu na *Scenedesmus quadricauda* byla zaznamenána stimulace, zjištěná na základě růstové rychlosti, biomasy a koncentrace chlorofylu-a. Tento fakt lze vysvětlit tím, že se ftalocyanin slabě rozpustil, jednalo se prakticky o čirý roztok, u kterého spíše převládaly komponenty živného média. Ftalocyanin vykazoval nízký baktericidní účinek, bude potřeba zřejmě aplikovat větší dávky. Na testovaných řasách se projevoval spíše stimulačně. Na základě tohoto testu ale nelze vyloučit i fakt, že by byl ftalocyanin používán jiným způsobem.

## Skupina látek IX

Z této skupiny ftalocyaninů byly otestovány celkem 4 preparáty. O celé testované skupině lze říci, že má velmi nízké inhibiční účinky. Testované ftalocyaniny se projevovaly mírnými stimulačními účinky. Ftalocyaniny v případě bakterií *Escherichia coli* naznačují spíše stimulační a velmi nízké inhibiční účinky, které jsou zaznamenávány i po 9,5 h expozice ve všech nasazených koncentracích. Po 25 h expozice byla u koncentrace 5 a  $3 \text{ mg l}^{-1}$  zjištěna stimulace růstu bakterií v porovnání s kontrolou. Inhibic je dosahováno u ostatních nasazených koncentrací, z nich nejvyšší, zde 69 %, byla zjištěna u koncentrací 0,3 a  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ . V testu nebyla zaznamenána 100% inhibice. Zpočátku testu na *Enterococcus faecalis* se projevují stimulační účinky, které v nižších koncentracích přetrvávají i po 45 min expozice. Po 75 min expozice byla v rozsahu nasazených koncentrací zaznamenána 46–96 (výjimečně) % inhibice. Častěji byla zaznamenána 40–60% inhibice. V případě vyhodnocení testu u *Scenedesmus quadricauda* na základě růstové rychlosti, byla zjištěna nejvyšší inhibice 14 % u koncentrace  $8 \text{ mg l}^{-1}$ , což potvrzuje i stanovení inhibice biomasy, která byla 31%. V případě stanovení koncentrace chlorofylu-a byly zjišťovány spíše stimulace.

## Skupina látek X

Z této skupiny ftalocyaninů byly otestovány celkem 2 preparáty. O celé testované skupině lze říci, že má nízké inhibiční účinky. V případě testu na *Escherichia coli* naznačovaly výsledky testů spíše stimulační a velmi nízké inhibiční účinky, které byly zaznamenávány i po 9,5 h expozice v téměř všech nasazených koncentracích. V testech nebyla zaznamenána 100% inhibice. V případě testu na *Enterococcus faecalis* byla po 30 min expozice v rozsahu koncentrací 3– $5 \text{ mg l}^{-1}$  zjištěna 100% inhibice růstu. Po 75 min expozice byla již 100% inhibice růstu v rozsahu koncentrací 5– $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ . U koncentrací 0,3 a  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$  byla inhibice růstu 98 % a 85 %. Na základě těchto výsledků lze říci, že ftalocyaniny jsou vysoce účinné baktericidní přípravky na grampozitivní bakterie, u gramnegativních bakterií se zdají být již méně účinnými. V případě vyhodnocení testu u *Scenedesmus quadricauda* na základě růstové rychlosti, byla zjištěna nejvyšší inhibice 24 % u koncentrace  $8 \text{ mg l}^{-1}$ , což potvrzuje i stanovení inhibice biomasy, která byla 54 %. V případě stanovení koncentrace chlorofylu-a byly zjišťovány spíše stimulace.

## Skupina látek XI

Z této skupiny byly testovány ftalocyaniny (celkem byly otestovány 4 preparáty), u kterých se spíše projevovala zpočátku testu mírná stimulace růstu bakterií. Stejně tomu tak bylo i v případě testů na řasách. Patrné inhibice se začaly projevovat v případě testu na *Escherichia coli* po 5 h expozice. Stejně tak i průběh testu na *Enterococcus faecalis* naznačuje zpočátku spíše mírně stimulační účinn-

ky. Patrná inhibice byla zaznamenána po 60 min expozice (91–99%), po 75 min expozice byla inhibice růstu 100% ve vyšších koncentracích, u nižších koncentracích se projevovaly pomalé inhibiční účinky (dokonce i mírná stimulace). V případě testu na *Scenedesmus quadricauda* byla zjištěna 97% inhibice růstu u koncentrace 10 mg l<sup>-1</sup>. Koncentrace 3; 1; 0,5 a 0,1 prokazovaly velmi nízké procento inhibice, což potvrzují i výsledky inhibice biomasy a koncentrace chlorofylu-a. V případě vyhodnocení testu u *Koliella spiculiformis* na základě růstové rychlosti byla zjištěna téměř 88–96% inhibice růstu u koncentrací 10–3 mg l<sup>-1</sup>, tyto výsledky potvrzuje i inhibice biomasy. V případě vyhodnocení koncentrace chlorofylu-a byla zjištěna 100% inhibice u téměř více než poloviny nasazených koncentrací. V případě testu na *Chlorella vulgaris* byla u koncentrací v rozsahu 10–1 mg l<sup>-1</sup> po 72 h expozice zjištěna 100% inhibice koncentrace chlorofylu-a. U koncentrace 0,1 mg l<sup>-1</sup> byla zjištěna 48% inhibice a u koncentrace 0,5 mg l<sup>-1</sup> 93% inhibice. Ftalocyaniny mají vysoké inhibiční účinky na řasách v případě vyšších koncentrací přípravku.

## Závěr

Na základě provedeného testování lze vyhodnotit účinek syntetizovaných ftalocyaninových preparátů na vybrané zástupce mikroorganismů. Z uvedeného souboru vzorků lze jednoznačně konstatovat, že baktericidní i algicidní účinky vykazovaly preparáty na bázi ftalocyaninu zinku a hliníku kationoidního typu a to zejména ty, které byly substituovány heterocyklem kationoidního typu. Ftalocyaniny anionoidního typu – sulfonované ftalocyaniny hliníku vykazovaly zejména vysokou baktericidní účinnost.

Tyto výsledky bude nutné následně ověřit na souboru mikroorganismů z reálného prostředí (na vzorcích vody z vybraných lokalit) a na základě výsledků stanovení účinnosti a zhodnocení ekotoxikologických dat. V neposlední řadě je třeba brát v úvahu i technologickou schůdnost výroby jednotlivých ftalocyaninů.

*Vypracováno v rámci výzkumného projektu MPO FT-TA/034 „Ekologicky šetrná inhibice množení patogenických bakterií a řas v cirkulačních chladicích systémech jaderných elektráren a jiných podobných technologických zařízeních“.*

## LITERATURA

- Ambrožová J., Horčíčková L., Matulová T.: *Konference „Chemie energetických oběhů V.“ (5<sup>th</sup> International Power Cycle Chemistry Conference by IAPWS), Praha 1.–3.9.2004.* Sborník, str. 19.
- Ambrožová J., Horčíčková L., Matulová T.: *Vodní hospodářství* 55, 28 (2005).
- Ambrožová J.: *Konference „Chemie energetických oběhů IV.“ (4<sup>th</sup> International Power Cycle Chemistry Conference by IAPWS), Praha 3.–5.9.2002.* Sborník, str. 111.
- Ambrožová J.: *Ekotoxikologická problematika ošetřených chladicích vod.* Příručka pro pracovníky v technologických laboratoriích Atómovej elektrárne o.z. Mochovce, arch. č. 22022, seminář Hydrotechnológia, s.r.o. Bratislava, 2002, str. 28.
- Horčíčková L.: *Diplomová práce.* VŠCHT Praha, 2004.
- Sládečková A., Ambrožová J.: *Konference „Chemie energetických oběhů II.“, Praha 1.–3.9.1998.* Sborník, str. 165.
- Ambrožová J., Macák J.: *Konference „Chemie energetických oběhů III.“ (3<sup>rd</sup> International Power Cycle Chemistry Conference by IAPWS), Praha 6.–8.9.2000.* Sborník, str. 205.
- Ambrožová J., Matulová T.: *Biologické audity chladicích vod (Základy hydrobiologie, koncepce auditů, možné výstupy a řešení technických problémů).* Bulletin Energochemie, č. 23, 2005, CD-rom.
- Ambrožová J., Bezděková E., Loučková P., Nekovářová J., Karásková M., Rakušan J., Černý J., Kořínková R.: *Konference „Toxicita a biodegradabilita odpadů a látek významných ve vodním prostředí“, Vodňany, 29.–31.8.2005.* Sborník, str. 5.
- Ambrožová J., Matulová T., Nekovářová J.: *Konference „Vodárenská biologie 2005“, Praha 2.–3.2.2005 (Ambrožová J., Tlustá, P., ed.).* Sborník, str. 78.
- Bezděková E., Ambrožová J., Loučková P., Nekovářová J., Karásková M., Rakušan J., Černý J., Kořínková R.: *Konference „Toxicita a biodegradabilita odpadů a látek významných ve vodním prostředí“, Vodňany, 29.–31.8.2005.* Sborník, str. 12.
- Loučková P., Ambrožová J., Bezděková E., Nekovářová J., Karásková M., Rakušan J., Černý J., Kořínková R.: *Konference „Toxicita a biodegradabilita odpadů a látek významných ve vodním prostředí“, Vodňany, 29.–31.8.2005.* Sborník, str. 58.
- Nekovářová J., Ambrožová J., Bezděková E., Loučková P., Karásková M., Rakušan J., Černý J., Kořínková R.: *Konference „Toxicita a biodegradabilita odpadů a látek významných ve vodním prostředí“, Vodňany, 29.–31.8.2005.* Sborník, str. 88.
- Minnock A., Vernon D. I., Schofield J., Griffiths J., Parish J. H., Brown S. B.: *Antimicrob. Agents Chemother.* 44, 522 (2000).
- Gábor F., Szocs K., Maillard P., Czík G.: *Radiat. Environ. Biophys.* 40, 145 (2001).
- Merchat M., Bertolini G., Giacomino P., Villanueva A., Jori G.: *J. Photochem. Photobiol., B* 32, 153 (1996).
- Minnock A., Vernon D. I., Schofield J., Griffiths J., Parish J. H., Brown S. B.: *J. Photochem. Photobiol., B* 32, 159 (1996).

18. Leznoff C. C., Lever A. B. P. (ed.): *Phthalocyanines. Properties and Applications. 1. Phthalocyanines*. VCH Publishers, 1989.
19. Bertolini G.: *Microbios* 71, 33 (1999).
20. Bertolini G.: *Laser Life Sci.* 5, 267 (1993).
21. Malik K: *J. Photochem. Photobiol., B* 14, 262 (1992).
22. Minnock A.: *Antimicrob. Agents Chemother.* 2000, 522.
23. Willey A. D. (Procter & Gamble): WO 97/05203 (C09B 47/04).
24. Ambrožová J.: *Hydrobiologický audit systému chladičích vod*. Zpráva I. pro ETE, na základě objednávky č. TE/00009233 ze dne 13. 2. 2003.
25. Ambrožová J.: *Hydrobiologický audit systému chladičích vod*. Zpráva II. pro ETE, na základě objednávky č. TE/00011406 ze dne 11. 11. 2003.

**J. Říhová Ambrožová<sup>a</sup>, E. Bezděková<sup>a</sup>, P. Loučková<sup>a</sup>, J. Nekovářová<sup>a</sup>, M. Karásková<sup>b</sup>, J. Rakušan<sup>b</sup>, J. Černý<sup>b</sup>, and R. Kořínková<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>Department of Water Technology and Environmental Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague, <sup>b</sup>VÚOS Co., Rybitví, Pardubice): **Utilization of Environment-Friendly Phthalocyanine Preparations for Algae and Cyanobacteria Control in Cooling Water Circuits**

The aim of this work is to find an environmental-friendly process for elimination of cyanobacteria and algae in circulating cooling waters and inhibition of their growth. The process should replace the commonly used chemical agents which require frequent dosing or large doses of the agents. A proper substitution for chemicals is singlet oxygen, which is produced by interaction of light and a functional dye dissolved in circulating water.

### Výzkumný pracovník v oblasti nanobiotechnologií

Děkanát PřF UJEP v Ústí nad Labem vyhláší výběrové řízení pro obsazení pozice výzkumného pracovníka Katedry biologie na období 5-ti let v rámci projektu v oblasti nanobiotechnologie s možností získání trvalého pracovního úvazku v dalších letech. Vhodný kandidát je čerstvý absolvent doktorského studia, popř. doktorand těsně před dokončením studia biochemického, chemického popř. molekulárně-biologického zaměření. Vítaná je osobní zkušenost zejména v následujících oblastech (není podmínkou): využití metodik SPM v oblasti nanobiotechnologie a biologie, elektrochemické biosenzory a imunosenzory, syntéza a aplikace nanočástic v biologii, kontrolovaná biofunkcionalizace povrchů. Písemné nabídky s příloženým odborným životopisem a kopií dokladu o dosaženém vzdělání zasílejte na adresu: Děkanát, Přírodovědecká fakulta UJEP, České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem. Bližší informace na tel: + 420 475 283 376 (Dr. Malý) popř. [malyj@sci.ujep.cz](mailto:malyj@sci.ujep.cz)

## STANOVENÍ KONCENTRACE KLUSTERINU POMOCÍ NOVÉ METODY ELISA

DAVID STEJSKAL<sup>a</sup>, MICHAL KARPÍŠEK<sup>b</sup>  
a ZUZANA HANULOVÁ<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Oddělení laboratorní medicíny Nemocnice Šternberk p.o., Jívavská 20, 785 16 Šternberk, <sup>b</sup> Veterinární a farmaceutická fakulta Brno, Česká republika, <sup>c</sup> Gnosis s.r.o., Bratislava, Slovensko,  
david.stejskal@quick.cz, michal.karpisek@email.cz,  
hanulova@biovendor.com

Došlo 20.2.06, přijato 27.4.06.

Klíčová slova: klusterin, ELISA, karcinom močového měchýře, apoptóza

### Úvod

Klusterin je heterodimerický glykoprotein (synonymum ApoJ, Rmh 49 kDa), který byl nalezen v řadě biologických tkání. V organismu se vyskytují dvě formy: první se vyskytuje extracelulárně a druhá v cytoplasmě a jádře. Extracelulární forma má cytoprotektivní efekt a vykazuje inhibiční účinky na apoptózu (inhibuje tzv. programovanou smrt buněk). Je zvýšeně regulována při buněčném stresu, např. u osob s maligními nádory<sup>1–4,6</sup>, neurodegenerativními chorobami nebo pacientů v sepsi či šoku<sup>5,7,9</sup>. Intracelulární forma má naopak proapoptotický efekt (aktivuje programovanou smrt buněk).

Tento protein má také řadu fyziologických účinků – např. reguluje komplement, chrání buněčné membrány, ovlivňuje transport lipidů, maturaci spermií, iniciaci apoptózy, endokrinní sekreci, inhibuje účinek metaloproteinase<sup>8</sup>.

Zdá se, že z patologických chorob má klusterin význam především při vzniku glomerulonefritid, polycystických ledvin, renálních tubulárních onemocnění, neurodegenerativních chorob či infarktu myokardu<sup>15–17</sup>.

Zvýšenou hladinu klusterinu nacházíme v cévách i krvi u osob s generalizovanou aterosklerózou, pravděpodobně jako reakci na generalizovaný stres. V tomto případě se však hovoří o tom, že zvýšení klusterinu by mohlo být známkou a silným prediktorem cévního postižení obecně<sup>11–12</sup>. Gen pro klusterin je také považován za jeden z kandidátních genů pro aterosklerózu<sup>10</sup>.

Samotné zvýšení klusterinu má významný antiaterogenní efekt. Zvýšení klusterinu, ke kterému dochází v cévách díky laminárnímu proudění, totiž odstraňuje komplement indukovanou prozánětlivou odpověď endotelii a zvyšuje eflux cholesterolu do jater<sup>13–14</sup>.

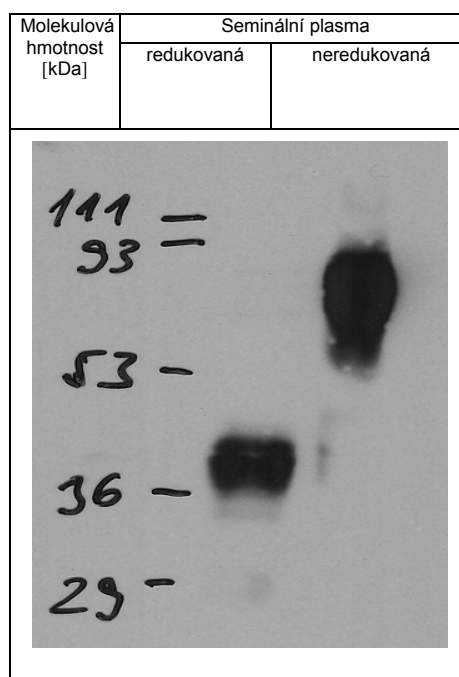
Stanovení klusterinu v biologických tekutinách je potenciálním ukazatelem řady onemocnění. V poslední době se hovoří o možném využití tohoto stanovení v krvi v rámci diagnostiky malignit a efektivity protinádorové terapie i v rámci hodnocení rizika vzniku aterosklerózy. Existují hypotézy o možném stanovení v likvoru v diagnostice neurodegenerativních onemocnění mozku nebo v moči v diagnostice tubulopatií<sup>12,17–19</sup>. Zatím však nebyla měřicí souprava, která by stanovovala jeho koncentraci za standardních podmínek, dostupná.

### Experimentální část

Příprava specifických protilátek,  
použitý kalibrátor

Na desky byla navázána monoklonální protilátka proti lidskému klusterinu (Murine Monoclonal Anti-human SP40, 40 [Clusterin], klon G7).

Jako detekční protilátka byla použita monoklonální protilátka proti lidskému klusterinu (Biovendor, Anti-Human Clusterin Mouse Monoclonal Antibody, klon Hs-3, RD182034110-H3). Specifičnost protilátky byla testována pomocí Western-blotu vzorků seminální plasmy při redukováných a neredukovaných podmínkách (obr. 1). Vzorky seminální plasmy byly následně použity jako kalibrátor pro klusterin v testu ELISA.



Obr. 1. Analýza Hs-3 myší monoklonální protilátky; lyzát seminální plasmy byl separován v SDS-PAGE při redukováných a neredukovaných podmínkách. Po přenosu na PVDF membránu byl blot inkubován s testovanou Hs-3 mAb a na vývoj byl použit anti-myší HRP konjugát a chemiluminiscenční detekční systém (Amersham)

Protílátka byla poté značena biotinem firmy Pierce (Sulfo-NHS-LC-LC-Biotin, katalogové číslo 21338) podle návodu od výrobce.

#### Popis metody ELISA pro stanovení klusterinu v lidském séru a moči

V mikrotitrační desce (Corning Costar, High Binding, katalogové číslo 52-00-02) bylo vázáno 0,2 mg protilátky/jamku v 0,1 M hydrogenkarbonátovém pufru pH 8,5 (inkubace 18 h při 4 °C).

Po odsátí vazného roztoku a promytí promývacím roztokem (TBS, 0,05 % Tween 20, pH 7,2) byla deska zablokována roztokem TBS (Tris Buffered Saline, pH 7,2), 0,5 % BSA (Bovine Serum Albumin), 4 % sacharosy (dávkování 0,2 ml/jamka, inkubace 60 min při teplotě 25 °C).

Po odsátí blokovacího roztoku bylo na desku dávkováno 0,1 ml příslušného kalibrátoru, 2500× ředěného sérového vzorku a nebo 5× ředěného močového vzorku (všechna měření byla prováděna 2×) a následně byla deska inkubována 1 h při laboratorní teplotě.

Po 5-násobném promytí desky promývacím roztokem (TBS, 0,05 % Tween 20, pH 7,2) bylo do všech jamek desky dávkováno 0,1 ml monoklonální protilátky značené biotinem (200  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) a deska opět inkubována 1 hodinu při laboratorní teplotě.

Po druhém 5-násobném promytí desky bylo do všech jamek desky dávkováno 0,1 ml konjugátu streptavidin-HRP (Roche, katalogové číslo 1 089 153) ředěného 20 000 × a deska inkubována 30 min při teplotě 25 °C.

Po třetím 5-násobném promytí desky promývacím roztokem bylo do všech jamek desky dávkováno 0,1 ml substrátu TMB (KPL, katalogové číslo 52-00-01) a reakční směs inkubována 10–15 min při teplotě 25 °C.

Reakce byla zastavena přidávkou 0,1 M roztoku kyseliny sírové a vzniklé žluté zbarvení (produkt) bylo změněno fotometricky při vlnové délce 450 nm, přičemž intenzita žlutého zbarvení je přímo úměrná obsahu analytu ve vzorku.

Hodnoty klusterinu v neznámých vzorcích byly stanoveny z kalibrační křivky (obr. 2), která byla získána vnesením absorbancí kalibrátorů oproti jejich známé koncentraci.

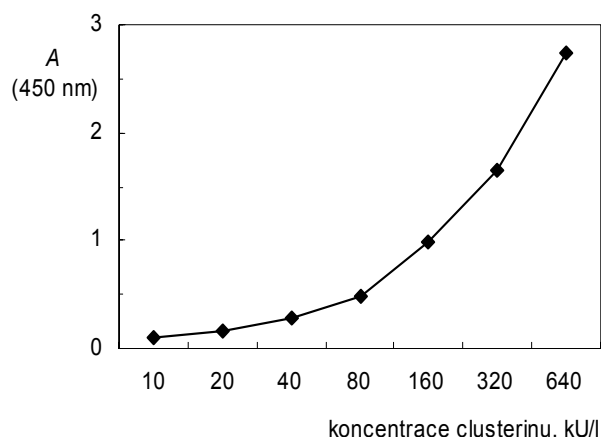
Ředícím roztokem pro kalibrátory a vzorky byl roztok TBS (pH 7,2), 1 % BSA, 0,01 % thimerosal; pro biotinem značenou protilátku a pro konjugát streptavidin-HRP roztok TBS (pH 7,2), 0,2 % BSA, 0,01 % thimerosal.

V testu byla použita sada kalibrátorů o koncentracích klusterinu 640, 320, 160, 80, 40, 20 a 10  $\text{kU l}^{-1}$ .

Sérové vzorky byly ředěny 2500× ve dvou krocích podle schématu:

- ředění A: 5  $\mu\text{l}$  vzorku + 245  $\mu\text{l}$  ředícího roztoku,
- ředění B: 5  $\mu\text{l}$  ředění A + 245  $\mu\text{l}$  ředícího roztoku.

Vzorky moče byly ředěny 5× podle schématu 50  $\mu\text{l}$  vzorku + 200  $\mu\text{l}$  ředícího roztoku.



Obr. 2. Kalibrační křivka pro metodu Klusterin ELISA

#### Klinické testování metody ELISA

Byly vyšetřeny tři skupiny probandů:

- a) 53 vysoce asymptomatických rizikových jedinců s podezřením na myokardiální ischemii, u kterých byl proveden SPECT (jednofotonová emisní počítačová tomografie) myokardu jako diagnostický prostředek pro odhad myokardiální ischemie; klusterin byl odebrán před, na vrcholu a po 30 i 60 min od ukončení testu<sup>21</sup>,
- b) 93 pacientů s podezřením na karcinom močového měchýře, u kterých byla provedena cystoskopie s cytologickým hodnocením a stanovením klusterinu v moči<sup>22</sup>,
- c) 29 pacientů s podezřením na postižení parenchymu ledvin, u nichž byla stanovena hodnota klusterinu v moči<sup>23</sup>.

#### Výsledky a diskuse

##### Funkční charakteristika metody ELISA

Křížová reaktivita v testu ELISA nebyla zjištěna u sér následujících zvířat: králík, koza, ovce, prase, myš, kůň, kráva a krysa.

Pro ověření funkčnosti testu ELISA byla testována také správnost a přesnost metody, a to jak pro sérum, tak pro moč.

##### Sérum

Správnost metody byla ověřena metodou standardního přídatku a v testu linearity. Sérové vzorky od 3 pacientů byly obohaceny o +40, +80 a +160 U klusterinu a byla zjišťována výtěžnost, vyjádřená jako poměr získané/



očekávané hodnoty koncentrace klusterinu. Průměrná hodnota výtěžnosti byla 95 %.

V testu linearity byly testovány 3 sérové vzorky, které byly ředěny 500×, 1000×, 2000× a 4000× a průměrná hodnota výtěžku byla 94 %.

Přesnost metody byla testována jako opakovatelnost výsledků u 3 sérových vzorků o různé koncentraci klusterinu a vyjádřena jako variační koeficient v sérii ( $n=8$ ) i reprodukovatelnost výsledků mezi sériemi měření ( $n=8$ ). Hodnota variačního koeficientu (CV) byla ve všech případech  $< 9$  %.

Mez stanovitelnosti metody byla definována jako nejnižší stanovitelná koncentrace klusterinu, (tato hodnota je vyjádřením koncentrace klusterinu, odpovídající absorbanci vypočítané podle vzorce: průměrná absorbance slepého vzorku ( $n=6$ ) + 3x směrodatná odchylka průměru slepého vzorku). Tato koncentrace odpovídala hodnotě 5  $\text{kU l}^{-1}$ . Mez detekce (CV  $< 10$  %), představující nejnižší měřitelnou koncentraci klusterinu s uspokojivými analytickými charakteristikami, byla 50  $\text{kU/l}$  (vzorky s hodnotami klusterinu vyššími měly hodnoty CV  $< 10$  %).

#### Moč

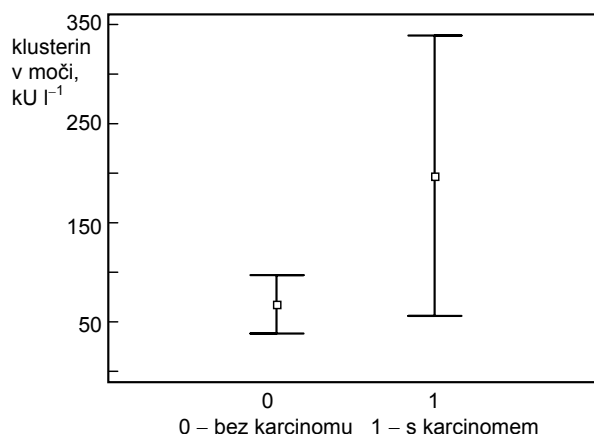
Vzorky moče vykazovaly v testu linearity a výtěžnosti uspokojivé hodnoty (80–120 %), opakovatelnost i reprodukovatelnost byla za stejných podmínek jako v případě séra  $< 8$  %. Mez stanovitelnosti v moči odpovídala hodnotě 5  $\text{kU l}^{-1}$ , mez detekce hodnotě 50  $\text{kU l}^{-1}$ .

#### Klinické testování metody ELISA

Při klinickém testování stanovení klusterinu v diagnostice myokardiální ischemie bylo zjištěno, že klusterin nelze využít v diagnostice latentní myokardiální ischemie, jelikož se jeho hodnoty u jedinců s ischemií významně v průběhu testu nelišily od osob bez ní (mediány klusterin v  $\text{kU l}^{-1}$ : 157069 vs. 171764 v náběru 1; 182392 vs. 181882 v náběru 2; 161564 vs. 152347 v náběru 3; 164429 vs. 157777 v náběru 4). Celkem byla myokardiální ischemie zjištěna u 18 osob (37 %). Vstupní hodnoty klusterinu nesouvisely s věkem, pohlavím ani parametry SPECT, rozložení dat klusterinu nebylo normální<sup>21</sup>.

U jedinců s podezřením na karcinom močového měchýře byl naopak klusterin v moči ukazatelem vysokou diagnostickou senzitivitou. Jedinci s karcinomem měli průměr hodnot 197,2  $\text{kU l}^{-1}$  ( $n=43$ ; normální rozložení), jedinci bez něj medián 167,74  $\text{kU l}^{-1}$  ( $n=50$ ; normální rozložení;  $P < 0,01$ ). Senzitivita stanovení při cut-off  $> 50 \text{ kU l}^{-1}$  činila 49 % a specifčnost 92 % (AUC ROC 0,75, LR+ 6,1, PPV+ 84 %) (cit.<sup>22</sup>, obr. 3).

U osob s podezřením na postižení renálního parenchymu nebyla diagnostická efektivita klusterinu dostatečná (především nízká senzitivita 33 %), nicméně za zmínku stojí 100% specifčnost při jakékoliv hodnotě vyšší než 50  $\text{kU l}^{-1}$  (jakákoliv detegovatelná hodnota klusterinu byla spojena s přítomností postižení ledvinného parenchymu).



Obr. 3. Klusterin v moči u pacientů podle přítomnosti karcinomu prostaty; na grafu jsou znázorněny průměrné hodnoty s 95% intervalem spolehlivosti

Tento údaj by mohl podpořit využití stanovení klusterinu pro potvrzení přítomnosti onemocnění ledvinných tubulů v nejasných diagnostických případech<sup>23</sup>.

Závěrem ke klinickému testování pro validaci metody, jak v séru, tak v moči, lze říci, že byly potvrzeny hypotézy o tom, že jedinci s karcinomem močového měchýře mají vyšší hodnoty klusterinu než osoby bez něj. Klusterin z tohoto pohledu vykazuje dostatečnou diagnostickou efektivitu. Bylo také zjištěno, že stanovení klusterinu v moči má vysokou pozitivní prediktivní hodnotu pro přítomnost postižení renálního parenchymu, nicméně diagnostická efektivita tohoto stanovení nespĺňovala všechna kritéria správné diagnostiky (AUC  $< 0,7$ ). Přesto lze očekávat, že stanovení klusterinu by mohlo přispět k odhadu přítomnosti renálního tubulárního postižení. Nepodařilo se však prokázat, že by stanovení klusterinu v séru mělo nějaký význam v odhadu latentní myokardiální ischemie.

#### Závěr

Byla navržena a optimalizována diagnostická souprava ELISA na stanovení klusterinu. Jde o první soupravu svého druhu vůbec. Analytické charakteristiky metody jsou uspokojivé a v současné době byla ukončena validace pro získání značky CE, po jejímž získání bude tato souprava k dispozici k rutinnímu diagnostickému testování (IVD).

První výsledky klinického testování jsou velice zajímavé a odpovídají hypotézám o tom, že klusterin v moči by mohl být (i přes svou nespecifitu) významným ukazatelem pro stanovení diagnózy monitorování efektu terapie vybraných tumorů a ukazatelem pro potvrzení přítomnosti vybraných onemocnění ledvin.

## LITERATURA

1. Kruger S., Mahnken A., Kausch I., Feller A. C.: *Urology* 67, 105 (2006).
2. Kim B. M., Kim S. Y., Lee S., Shin Y. J., Min B. H., Bendayan M., Park I. S.: *Diabetologia* 13, 1 (2006).
3. Gleave M., Chi K. N.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1058, 1 (2005).
4. So A., Sinnemann S., Huntsman D., Fazli L., Gleave M.: *Mol. Cancer Ther.* 12, 1837 (2005).
5. Loison F., Debure L., Nizard P., Le Goff P., Michel D., Le Drean Y.: *Biochem. J.* 9, 112 (2005).
6. Jackson J. K., Gleave M. E., Gleave J., Burt H. M.: *Angiogenesis* 8, 229 (2005).
7. Ishikawa T., Zhu B. L., Li D. R., Zhao D., Michiue T., Maeda H.: *Biochem. J.* 9, 197 (2005).
8. Hatters D. M., Wilson M. R., Easterbrook-Smith S. B., Howlett G. J.: *Angiogenesis* 8, 235 (2005).
9. Miwa Y., Takiuchi S., Kamide K., Yoshii M., Horio T., Tanaka C., Banno M., Miyata T., Sasaguri T., Kawano Y.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 331, 1587 (2005).
10. Trougakos I. P., Poulakou M., Stathatos M., Chalikia A., Melidonis A., Gonos E. S.: *Exp. Gerontol.* 37, 1175 (2002).
11. Millis A. J., Luciani M., McCue H. M., Rosenberg M. E., Moulson C. L.: *J. Cell. Physiol.* 186, 210 (2001).
12. Urbich C., Fritzenwanger M., Zeiher A. M., Dimmeler S.: *Circulation* 101, 352 (2000).
13. Ishikawa Y., Akasaka Y., Ishii T., Komiyama K., Masuda S., Asuwa N., Choi-Miura N. H., Tomita M.: *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.* 18, 665 (1998).
14. Mackness B., Hunt R., Durrington P. N., Mackness M. I.: *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.* 17, 1233 (1997).
15. Navab M., Hama-Levy S., Van Lenten B. J., Fonarow G. C., Cardinez C. J., Castellani L. W., Brennan M. L., Lusis A. J., Fogelman A. M., La Du B. N.: *J. Clin. Invest.* 99, 2005 (1997).
16. Rosenberg M. E., Silkensen J.: *Int. J. Biochem. Cell Biol.* 27, 6333 (1995).
17. Fink T. M., Zimmer M., Tschopp J., Etienne J., Jenne D. E., Lichter P.: *Genomics* 16, 526 (1993).
18. Krijnen P. A., Cillessen S. A., Manoe R., Muller A., Visser C. A., Meijer C. J., Musters R. J., Hack C. E., Aarden L. A., Niessen H. W.: *Am. J. Physiol. Heart Circ. Physiol.* 289, 193 (2005).
19. Polihronis M., Paizis K., Carter G., Sedal L., Murphy B.: *J. Neurol. Sci.* 115, 230 (1993).
20. Hidaka S., Kranzlin B., Gretz N., Witzgall R.: *Cell Tissue Res.* 310, 289 (2002).
21. Kadalová L., Jánošová M., Solichova P., Adamovská S., Lačňák B., Prošková J., Stejskal D.: *27. Imunologické dny, Praha, 21. března 2006. Sborník abstrakt*, P3, str. 50.
22. Stejskal D., Fiala R.: *Neoplasma*, v tisku.
23. Solichova P., Ochmanová R., Hanulová Z., Stejskal D.: *27. Imunologické dny, Praha, 21. března 2006. Sborník abstrakt*, P9, str. 56.

**D. Stejskal<sup>a</sup>, M. Karpíšek<sup>b</sup>, and Z. Hanulová<sup>c</sup>**  
<sup>a</sup>Department of Laboratory Medicine, Hospital, Šternberk, <sup>b</sup>Veterinary and Pharmaceutical Faculty, Brno, Czech Republic, <sup>c</sup>Gnosis Ltd., Bratislava, Slovakia):  
**Measurement of Clusterin Concentration by a New ELISA Method**

Development, validation and clinical testing of a routine method for determination of clusterin by ELISA is presented. Clinical tests suggest using the concentration for diagnosis and monitoring of therapy of bladder cancer. The method may be also useful in diagnosis of other renal diseases. The method failed in diagnosis of asymptomatic myocardial ischemia.

## STANOVENÍ IRIDIA V METEORITU KOINCIDENČNÍ INSTRUMENTÁLNÍ NEUTRONOVOU AKTIVAČNÍ ANALÝZOU

IBRAHIMA NDIAYE<sup>a,b</sup>, MILOSLAV VOBECKÝ<sup>a,c</sup>, STANISLAV POSPÍŠIL<sup>a</sup>, JAN JAKUBEK<sup>a</sup> a TOMÁŠ HOLÝ<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Ústav technické a experimentální fyziky ČVUT, Horská 3a/22, 128 00 Praha 2-Albertov, <sup>b</sup> Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Břehová 7, 115 19 Praha 1, <sup>c</sup> Ústav analytické chemie AV ČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4

ibrahima.ndiaye@utef.cvut.cz, vobecky@biomed.cas.cz

Došlo 13.6.05, přepracováno 13.3.06, přijato 22.6.06.

**Klíčová slova:** gama-gama koincidenční spektrometrie, koincidenční instrumentální neutronová aktivační analýza, spektrální interference, iridium, meteorit

### Úvod

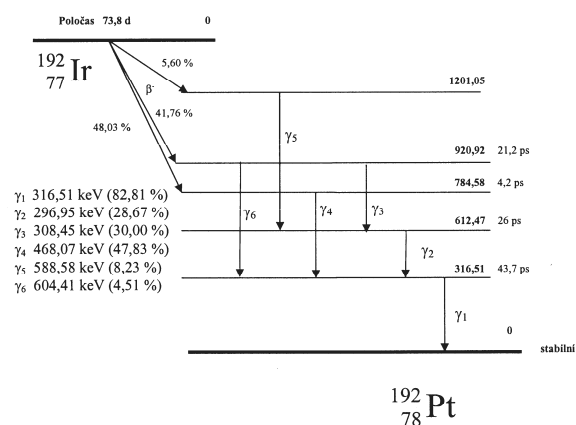
Princip aktivační analýzy formulovali a experimentálně doložili v roce 1936 G. Hevesy a H. Leviová<sup>1,2</sup>. K praktickému uplatnění neutronové aktivační analýzy (NAA) došlo až po druhé světové válce, kdy se rozšířily možnosti ozařování neutrony v experimentálních jaderných reaktorech.

Objev polovodičového Ge(Li) detektoru záření gama s vysokým energetickým rozlišením<sup>3</sup> v 60. letech minulého století umožnil m.j. i realizaci a rozvoj nedestrukční metodické varianty NAA zvané instrumentální neutronová aktivační analýza (INAA)<sup>4,5</sup>. Do té doby užívané scintilační NaI(Tl) detektory záření gama vykazovaly oproti polovodičovým detektorům Ge(Li) asi 30 × horší rozlišení. Postup INAA, na rozdíl od radiochemické varianty neutronové aktivační analýzy (RNAA), nevyužívá k radiometrickému stanovení chemickou separací jednotlivých prvkových frakcí indukovaných radionuklidů. Při aplikaci INAA lze po zpracování naměřených spekter záření gama emitovaného vzorky a prvkovými standardy stanovit současně obsahy řady prvků. Tato jednoduchá metoda má i přes velmi široké analytické uplatnění v některých případech určitá omezení. I při vysokém energetickém rozlišení polovodičových detektorů se totiž mohou projevit spektrální interference, k nimž dochází při výskytu obtížně rozlišitelných blízkých čar záření gama od dvou či více radionuklidů, které indikují různé prvky analyzované matrice.

Jestliže je rozpad radionuklidu indikujícího obsah stanoveného prvku provázen emisí alespoň dvou kvant gama v kaskádě, lze k omezení interference čar použít koincidenční detekce těchto kvant<sup>6–18</sup>.

Článek pojednává o využití koincidenční instrumentální aktivační analýzy ke stanovení obsahu iridia v prvkově složitě matrici meteoritu. Stanovení iridia prostřednictvím radionuklidu <sup>192</sup>Ir zde rozebereme jako příklad možného využití instrumentální metody NAA ve spojení s koincidenční gama-gama spektrometrií (CINAA). V rozpadovém schématu <sup>192</sup>Ir na obr. 1 jsou pro přehlednost uvedeny pouze intenzivní gama kaskádní přechody, které podstatným způsobem přispívají ke koincidenčním událostem. Z hodnot intenzit přechodů gama je vidět, že ke koincidenčnímu stanovení iridia jsou analyticky vhodné zvláště první čtyři čáry s energiemi nižšími než 500 keV. Při něm se, na rozdíl od rutinní aplikace INAA, u těchto čar neuplatňují nežádoucí spektrální interference čar jiných radionuklidů přítomných v aktivovaném vzorku a čáry se nacházejí na nižším, koincidenčně potlačeném, Comptonovském pozadí.

Koincidenční spektra jsou většinou zpracovávána jako jednorozměrná, která představují amplitudová spektra získaná s jedním detektorem za podmínky, že došlo ke koincidenční události i v druhém detektoru. Obecnou formou koincidenčních spekter jsou však tzv. dvourozměrná spektra, v nichž se na jedné ose (např. *x*) vynáší amplituda události registrované v jednom detektoru, na ose *y* amplituda události registrované současně ve druhém detektoru a na ose *z* pak počet takových událostí. Těto skutečnosti lze s výhodou využít k výraznému zvýšení selektivity a následně správnosti stanovení.



Obr. 1. Zjednodušené rozpadové schéma nuklidu iridia <sup>192</sup>Ir s vyznačením přechodů významných pro analytické použití koincidenční spektrometrie; v závorkách u energií přechodů γ<sub>1</sub> až γ<sub>6</sub> jsou hodnoty jejich intenzit<sup>22</sup>

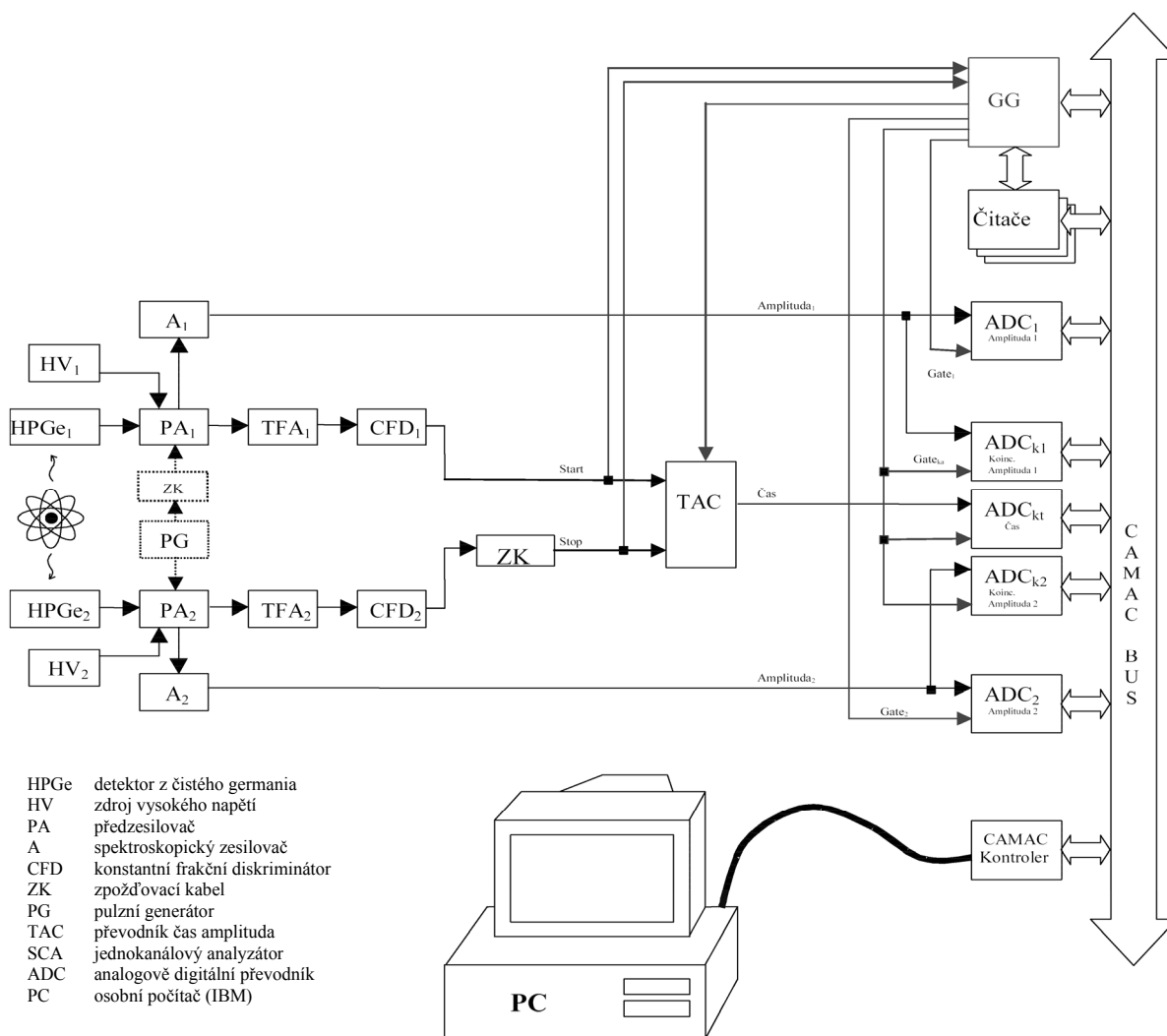
## Experimentální část

### Gama-gama koincidenční spektrometrický systém

Použitá aparatura byla spolu se softwarovým vybavením vyvinuta v rámci dizertační práce a projektu GA ČR 203/95/0260 (cit.<sup>19–21</sup>). Následně pak byla testována pro aplikace v koincidenční neutronové aktivační analýze. Její hlavní předností je flexibilita a schopnost současného měření spekter jak v konvenčním režimu měření s jednotlivými detektory nezávisle, tak v režimu koincidenčním a také možnost zaznamenávat průběh celého měření jako „událost za událostí“. V tomto záznamu jsou uloženy události, které obsahují nejen energie jednotlivých koincujících gama kvant, ale i časový odstup mezi jejich detekcí. Přesnost měření času je kolem 20 ns (dáno typem detektorů). Tato významná vlastnost umožňuje nastavit

šířku koincidenčního okna  $\Delta T$  až po ukončení měření a optimalizovat tak poměr mezi počtem pravých a náhodných koincencí. Schéma aparatury je znázorněno na obr. 2. Aparatura se skládá ze dvou detektorů z čistého germania (HPGe) se zabudovanými nábojově citlivými předzesilovači (PA). Relativní účinnosti obou detektorů jsou přibližně stejné, a pro energii záření gama 1332,5 keV radionuklidu  $^{60}\text{Co}$  jsou kolem 21 %. Výsledná odpovídající relativní koincidenční účinnost je v takovém případě kolem 4 %. Oba HPGe detektory vykazují energetickou rozlišovací schopnost, šířku píku v poloviční výšce odpovídající lince 1332,5 keV  $^{60}\text{Co}$ , FWHM, 1,90 keV.

V každé větvi je signál z předzesilovače přiveden do spektrometrického zesilovače (A) a pak do analogově digitálního převodníku ADC (4096 kanálů). Výstup ADC je čten počítačem prostřednictvím CAMAC sběrnice. Současně je signál z každého detektoru veden do rychlé trasy, v níž je určen čas příchodu signálu, z něhož se odvozuje,



Obr. 2. Blokové schéma multiparametrického koincidenčního spektrometru<sup>21</sup>

zda došlo ke koincidenční události. Každá rychlá trasa se skládá z následujících modulů (z praktických důvodů uvádíme české názvy spolu s anglickými ekvivalenty – zkratky názvů modulů jen anglicky):

Rychlý tvarovací zesilovač – „Timing Filter Amplifier“ (TFA, Canberra 2111), který zlepšuje poměr signálu k šumu a optimalizuje náběžnou hranu impulsu v rozmezí 20 ns až 200 ns pro potřeby dalšího určení času příchodu impulsu.

Diskriminátor s konstantní frakcí – „Constant Fraction Discriminator“ (CFD, Canberra 2126), se v aparatuře užívá k určení času příchodu impulsu, a to nezávisle na jeho amplitudě.

Zpoždovací kabel – „Delay“, kabelové zpoždění, které zajišťuje, aby pro každou koincidenční událost signál STOP z druhého detektoru přišel do modulu TAC později než signál START z prvního detektoru.

Analogový převodník čas-amplituda – „Time-to-Amplitude Converter“ (TAC, Canberra 2145), slouží k vytvoření časového spektra událostí zaznamenaných v nastaveném časovém okně. Amplituda jeho výstupního signálu je časovým odstupem mezi signály START a STOP na jeho vstupech.

Generátor spuštění – „Gate Generator“ (GG, označení Gate nebylo pro jednoduchost přeloženo. Gate<sub>ka</sub> odpovídá spuštění koincidenčních amplitud). V tomto modulu se sledují časové posloupnosti příchodu a zpracování signálu v jednotlivých větvích systému. Modul byl vyvinut speciálně k určování živé doby měření (či komplementárně mrtvé doby) v každé větvi aparatury, ať už ve dvou větvích konvenčních či dvou koincidenčních. Modul umožňuje i evidenci efektu nakupení událostí („pile-up“)<sup>21</sup>. Při každé koincidenční události dá generátor spuštění (GG) příkaz všem ADC ke konverzi, jen pokud nedošlo k efektu nakupení (pile-up). V případě, že došlo k nekoincidenční události v jedné z větví 1 či 2, spustí se konverze jen v příslušném konvertoru, t.j. v ADC<sub>1</sub> nebo v ADC<sub>2</sub>. Údaje o měřených amplitudách impulsů jsou z konvertorů sbírány řadičem ze sběrnice CAMAC do PC, kde jsou ukládány v digitální formě k pozdějšímu zpracování off-line, čili po ukončení měření. Jestliže došlo v některé větvi ke ztrátě či poškození události v důsledku efektu nakupení událostí, generátor spuštění generuje pulz registrovaný čítačem. Multiparametrický koincidenční spektrometr je řízen osobním počítačem, který je vybaven speciálně vyvinutým programem<sup>19,21</sup>, jenž umožňuje:

- řízení měření a ukládání dat. Program je schopen obsluhovat 8 AD převodníků, 8 čítačů, případně i další moduly typu CAMAC;
- pořídít protokol o každém realizovaném měření. Obsahuje informace o konfiguraci aparatury, o časech a datech zahájení a ukončení měření, o počtu naměřených událostí, o stavech čítačů údajů z GG při ukončení, o souborech, v nichž jsou uložena naměřená data a o stavu dalších uživatelem definovaných on-line (neboli v průběhu měření) charakteristik měření;
- off-line (neboli po ukončení měření) zpracování naměřených dat buď ve formě jednotlivých spekter vy-

tvorených za různých koincidenčních podmínek či dvourozměrných koincidenčních spekter, v nichž je na jedné ose vynášena amplituda z prvního detektoru a na druhé ose amplituda z druhého detektoru.

## Vzorek a prvkový standard

Popsaný koincidenční systém byl využit ke CINAA meteoritu Morávka. Vzorek meteoritu Morávka (obecný chondrit typu H5-6, pád 6. května 2000 ve 13 h 52 min v obci Morávka a okolí nazvaný dle místa dopadu)<sup>23</sup> byl získán z Astronomického ústavu AV ČR. Vzorek odebraný mechanicky z povrchu meteoritu o hmotnosti 6,715 mg byl zataven do pouzdra z polyethylenové fólie tloušťky cca 0,1 mm. Byla připravena i sada prvkových standardů. K ozařování neutrony byly tyto materiály jednotlivě zabaleny do hliníkové fólie. K přípravě standardů byly použity stechiometrické sloučeniny čistých preparátů (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>] (Johnson-Matthey, specpure) a K<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>] (přípraven z elementárního iridia jedním z autorů práce, M. V.). Z roztoků těchto látek byly připraveny standardy tak, aby se obsahy iridia pohybovaly v desítkách nanogramů. Po ozaření vykazovaly specifické aktivity <sup>192</sup>Ir takto připravené série standardů shodu v rámci nejistoty měření.

## Ozařování

Vzorek a prvkové standardy byly ozařovány současně v aktivní zóně experimentálního reaktoru LVR – 15 Ústavu jaderného výzkumu Řež, a. s. tokem neutronů  $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  po dobu 2 hodin. Ozařené vzorky a standardy pak byly zbaleny hliníkové fólie a jednotlivě přeneseny do čistého polyethylenového obalu a v něm zataveny. Tím se minimalizovala možná rizika z hlediska bezpečnosti práce při další manipulaci se zdrojem radioaktivního záření.

## Spektroskopická měření indukované aktivity

Série měření byla zahájena dva týdny od konce ozařování, kdy se již rozpadly krátkodobé radionuklidy. Měřený vzorek byl umístěn mezi čely obou detektorů. Vzdálenost měřeného vzorku a detektorů činila 25 mm. Toto uspořádání umožnilo vysokou účinnost detekce při optimální aktivitě měřeného vzorku, což vedlo k registraci asi 6000 koincidenčních impulsů za sekundu. Při této koincidenční impulzní zátěži přitom bylo poškození spekter následkem efektu typu nakupení událostí zanedbatelné.

Ke stanovení iridia bylo použito srovnávací metody, při níž se porovnávají plochy piků analytických čar <sup>192</sup>Ir analyzovaného vzorku s analogickými plochami čar <sup>192</sup>Ir standardu o známé hmotnosti iridia.

## Výsledky a diskuse

O výběru vhodného radionuklidu iridia k danému aktivačně-analytickému postupu rozhodují jaderné vlast-

Tabulka I  
Základní charakteristiky aktivace iridia

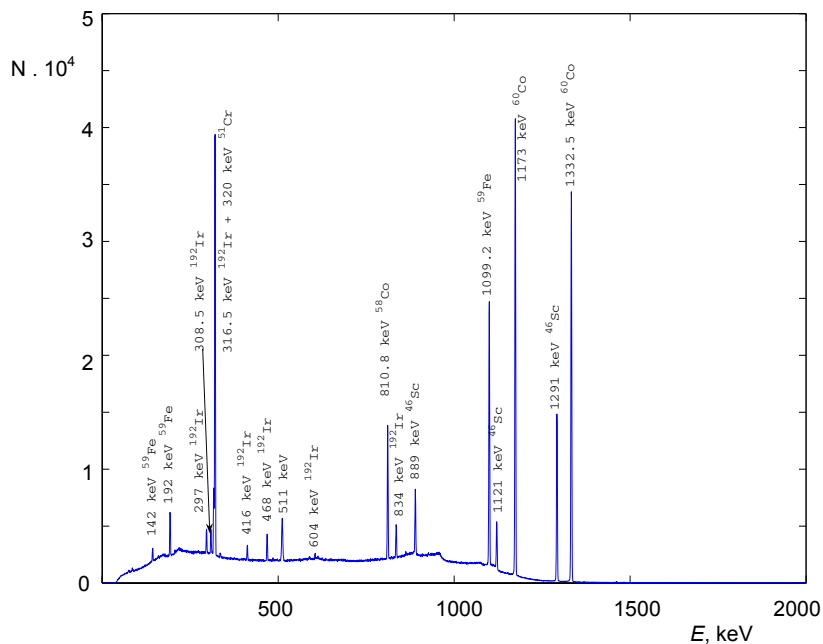
Terčový nuklid (isotopové zastoupení, %) <sup>24</sup>	Aktivační účinný průřez, barn <sup>24</sup>	Radionuklid (poločas) <sup>25</sup>
<sup>191</sup> Ir (37,3)	925 ± 50	<sup>192</sup> Ir (73,8 d)
<sup>193</sup> Ir (62,7)	110 ± 15	<sup>194</sup> Ir (19,15 h)

nosti jeho terčových nuklidů, jako izotopové zastoupení, aktivační účinný průřez jaderné reakce, poločas, emitované záření (energie a jeho intenzita) produktů aktivace.

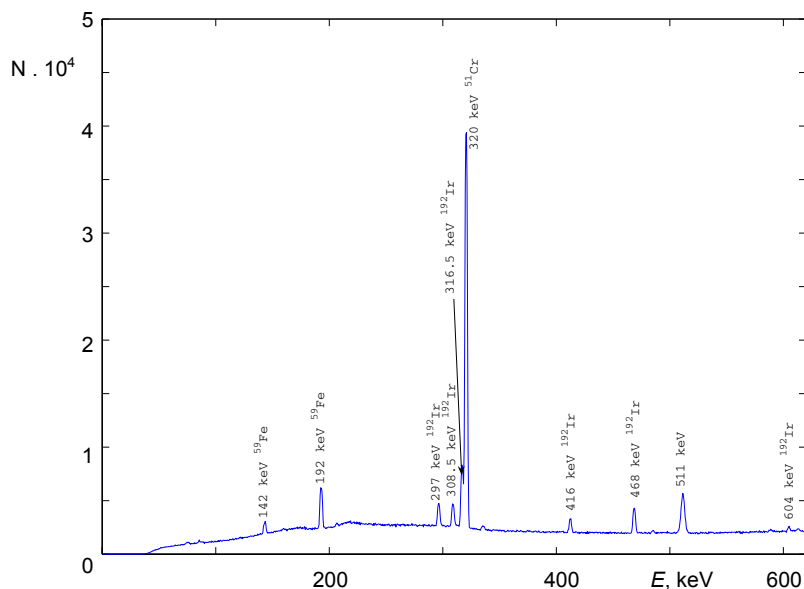
Přírodní iridium obsahuje dva stabilní izotopy <sup>191</sup>Ir a <sup>193</sup>Ir (tab. I). Použijeme-li k jeho stanovení reaktorovou neutronovou aktivační analýzu, vznikají v aktivní zóně jaderného reaktoru při radiacním záchytu tepelných neutronů radionuklidy <sup>192</sup>Ir a <sup>194</sup>Ir.

Kromě vysokého aktivačního výtěžku z terčového

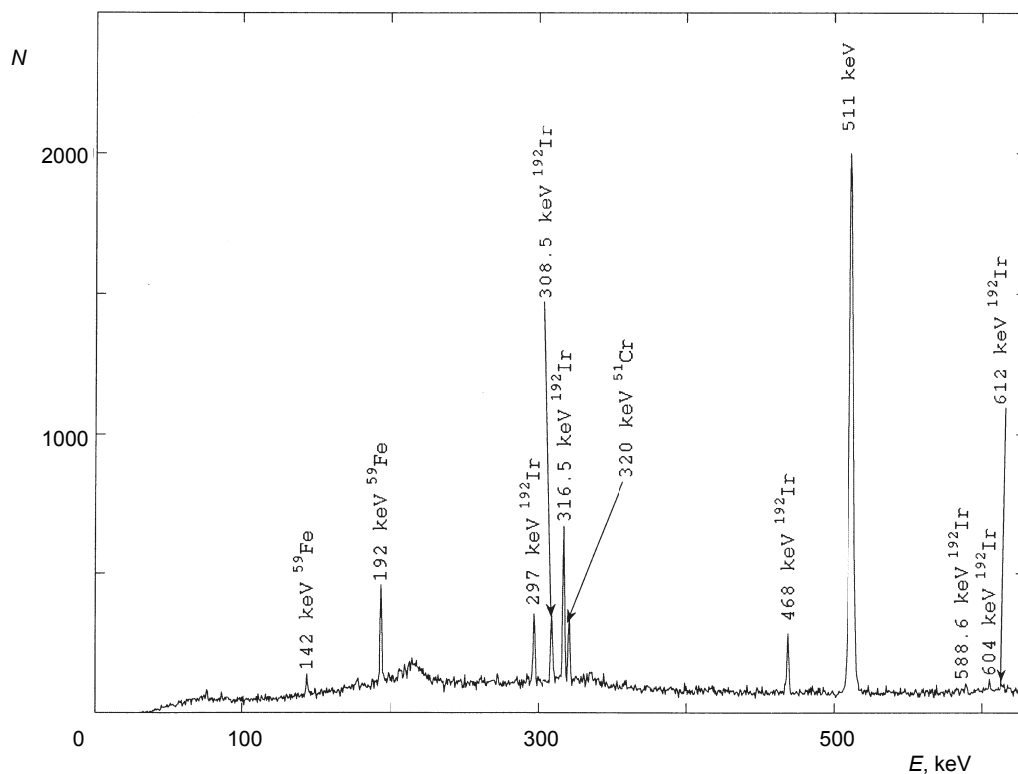
a



b



Obr. 3. a) Konvenční spektrum záření gama INAA meteoritu Morávka; doba vymírání 14 dní, doba měření 150 min, b) Nízkoenergetická část konvenčního spektra záření gama (INAA) meteoritu Morávka v oblasti energií čar <sup>192</sup>Ir (detail z obr. 3a)



Obr. 4. Část jednodetektorového koincidenčního spektra záření gama (CINAA) meteoritu Morávka v oblasti energií  $^{192}\text{Ir}$

nuklidu  $^{191}\text{Ir}$  splňuje radionuklid  $^{192}\text{Ir}$  podmínku emise fotonů v kaskádě (obr. 1), která je nezbytná k analytickému využití gama-gama koincidenční spektrometrické detekce. Za podmínek aktivace vzorku meteoritu Morávka činí specifická aktivita iridia  $^{192}\text{Ir}$   $68 \text{ Bq ng}^{-1}$ , což při měření vzorku po dobu 1 h odpovídá celkově  $2,4 \cdot 10^5$  rozpadům.

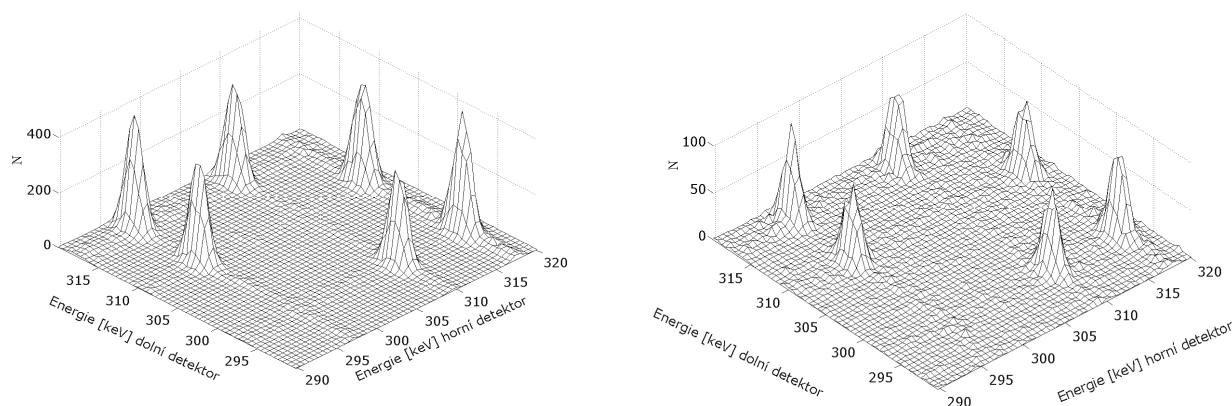
Vysoký obsah železa, niklu, kobaltu, a chromu v chondritech vede při jejich ozařování ke vzniku radionuklidů  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$  a  $^{51}\text{Cr}$ , které tvoří dominantní část indukované aktivity vzorku. Ve spektru (obr. 3a, 3b) měřeném 14 dní od konce aktivace pak již chybí čáry krátkodobějších radionuklidů (např.  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{153}\text{Sm}$ ,  $^{194}\text{Ir}$ ), které vymizely radioaktivním rozpadem. Comptonovská kontinua ve spektrech záření gama způsobená intenzivními zářiči snižují při aktivční analýze založené na gama-spektrometrickém postupu citlivost metody a tedy omezují stanovení některých prvků ve stopových koncentracích.

Přes dobrou rozlišovací schopnost germaniových detektorů nebylo v našem měření (obr. 3a, 3b) díky relativně vysoké indukované aktivitě  $^{51}\text{Cr}$  dosaženo dostatečného rozlišení čar  $316,5 \text{ keV } ^{192}\text{Ir}$  a  $320 \text{ keV } ^{51}\text{Cr}$ . V chondritech totiž koncentrace chromu dosahuje takřka  $3 \text{ g kg}^{-1}$  a iridia jen cca  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ . To je patrné ze špatně rozlišených čar  $316,5 \text{ keV } ^{192}\text{Ir}$  a linky  $320 \text{ keV } ^{51}\text{Cr}$  (obr. 3b). Vliv rela-

tivně vysoké aktivity  $^{51}\text{Cr}$  na energeticky blízkou linku  $316,5 \text{ keV } ^{192}\text{Ir}$  lze významně potlačit aplikací koincidenční detekce, jak je vidět ze spektra na obr. 4.

Přestože rozpad  $^{51}\text{Cr}$  neposkytuje koincidující gama kvanta, dochází, zvláště při jeho vysokých aktivitách, k uplatnění náhodné koincidenční detekce fotonů o energii  $320 \text{ keV}$ . Příspěvek takových náhodných koincidencí do oblastí analytických píků není obecně příliš velký. Vedle toho se však projevují i nepravé koincidenční události. Při nich je jeden foton vyslaný do jednoho z detektorů v něm Comptonovsky rozptýlen do druhého detektoru, ve kterém je pak registrován. Tímto způsobem vznikají nepravé, byť reálné koincidenční události, díky nimž se mohou vytvářet i v jednorozměrných koincidenčních spektrech oblasti s relativně vysokým spojeným pozadím, a to zvláště v částech odpovídajících nízkým energiím. Takto k pozadí přispívají všechny radionuklidy, které jsou obsaženy v matrici aktivovaného vzorku. Podíl současné koincidenční detekce gama fotonů z chromu v picích plného pohlcení je přitom při náhodné koincidenční malý, jak je dokumentováno na obr. 4, kde se píka iridia s energií  $316,5 \text{ keV}$  stal dominantním a od píky chromu o energii  $320 \text{ keV}$  je poměrně dobře rozlišen.

V plném rozsahu dokládají výhody CINAA dvourozměrná koincidenční spektra získávaná při měřeních standardu Ir (obr. 5a) a vzorku meteoritu (obr. 5b). Ve spekt-



Obr. 5. Multiparametrická koincidenční spektra standardu iridia (a) a meteoritu (b) získaná za stejných podmínek jako spektra znázorněná na obr. 3, 4 a 5; zobrazena je část spektra z okolí analyticky významných čar  $^{192}\text{Ir}$  (296,95 keV, 308,80 keV, 316,83 keV)

rech jsou na jedné ose vyneseny amplitudy impulzů od koincidenčních událostí registrovaných v prvním detektoru, na druhé ose pak amplitudy koincidenčních impulzů z druhého detektoru. Amplituda impulzu je přitom úměrná energii vzniklé při interakci fotonu gama v detektoru. Na obrázku jsou detailně zobrazeny oblasti analytických píků iridia s energiemi 296,95 keV, 308,80 keV a 316,83 keV. Při koincidenční detekci fotonů vysílaných současně mohou být role detektorů zaměněny. První foton může být registrován prvním detektorem a druhý foton druhým detektorem nebo obráceně. Detektory si přitom jako by svou roli vymění. Proto jsou ve dvourozměrných spektrech koincidenční píky zdvojeny. Jsou-li amplitudy vynášeny v energetické škále, jsou píky vůči svým dvojníkům rozloženy symetricky podél diagonály. Takové dvourozměrné spektrum dokumentuje plně potlačení „energetické interference“, jednotlivé analytické píky jsou ve spektrech zcela izolovány a nacházejí se na nízkém pozadí. Obtížně separovatelný pík  $^{51}\text{Cr}$ , který v konvenční INAA ztěžuje stanovení iridia, z koincidenčního spektra zcela vymizel.

Tabulka II

Obsah iridia ve vzorku meteoritu Morávka (hmotnost 6,715 mg, doba aktivace  $t_a = 2$  h v neutronovém toku  $8 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ). Stanoveno koincidenční metodou, měřeno po době vymíráním  $t_d = 14$  dní, doba měření  $t_m = 150$  min

Energie [keV]	Stanovený obsah [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]
296,95	$0,575 \pm 0,015$
308,80	$0,586 \pm 0,012$
316,83	$0,581 \pm 0,011$
468,12	$0,584 \pm 0,017$
588,60	$0,590 \pm 0,021$
604,42	$0,583 \pm 0,015$
Výsledek (vážený průměr)	$0,582 \pm 0,005$

Tabulka III

Obsahy Ir ve vzorcích meteoritu Morávka stanovené konvenční INAA<sup>25</sup> z analytických čar  $^{192}\text{Ir}$  296,0 keV, 316,5 keV a 486,1 keV

Vzorek	Navážka [mg]	Stanovený obsah Ir [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]
Homogenizovaný materiál	207,1	$0,600 \pm 0,019$
Homogenizovaný materiál	117,7	$0,806 \pm 0,040$
Ablační povrchová vrstva	13,10	$0,960 \pm 0,030$
Kovová magnetická frakce	2,108	$1,78 \pm 0,06$

Spektra na obr. 5a, b dokumentují selektivnost koincidenční metody stanovení iridia ve vzorku. Při použití komparativní metody dle známého obsahu Ir ve standardu, je stanovení založeno na prostém srovnání plochy analytických píků v těchto spektrech po jejich normalizaci na doby měření. Kromě této části spektra  $^{192}\text{Ir}$  byly vyhodnoceny též další koicidující analytické čáry (468,12 keV, 588,60 keV, 604,42 keV), které jsou vhodnější pro konvenční INAA. Vypočtené hodnoty obsahu iridia ze všech uvedených čar jsou v tab. II.

Obsah iridia v tomto meteoritu byl stanoven i Řandou, Kučerou a Soukalem metodou konvenční INAA (cit.<sup>26</sup>). Ti stanovili iridium ve vzorcích různého charakteru z tohoto meteoritu (homogenizovaný vzorek, ablační povrchovou vrstvu a magnetickou kovovou frakci – tab. III). Zvýšený obsah iridia, nalezený citovanými autory, svědčí o jeho obohacení v ablační vrstvě méně těkavým iridiem. Porovnání našich výsledků s výsledky výše uvedených autorů se zřetelem na experimentální podmínky ukazují dobrý soulad.



## Závěr

Zavádění principu koincidenční spektrometrie záření gama do instrumentální aktivační analýzy umožňuje potlačit či zcela eliminovat energetické interference, které mohou negativně ovlivnit správnost výsledků v závislosti na prvkovém složení analyzované matrice, zvláště při stanovení nízkých koncentrací některých prvků. Čistota analytické odezvy při užití koincidenční spektrometrie zvyšuje selektivnost a správnost stanovení. Kromě toho koincidenční metodická varianta ve srovnání s konvenční instrumentální aktivační analýzou založenou na nízkoenergetických analytických linkách potlačuje comptonovské pozadí v jejich okolí, jak je názorně dokumentováno na obr. 5, a to umožňuje dosahovat nižších detekčních mezí.

*Děkujeme Dr. P. Spurnému a Dr. J. Borovičkoví z Astronomického ústavu AV ČR v Ondřejově za poskytnutí vzorku meteoritu Morávka. Tato práce byla z počátku podpořena granty GA ČR 203/95/0260 a ČVUT (CTU 300010204 a CTU 300110914), později pak v rámci výzkumných záměrů MSM 210000019 a AV OZ 40310501. Jeden z autorů (I. N.) děkuje i za podporu, kterou mu v průběhu doktorského studia poskytlo MŠMT ČR a MZV ČR, Nadání Josefa, Marie a Zdeňky Hlávkových a Ministerstvo školství Senegalské republiky.*

## LITERATURA

- Hevesy G., Levi H.: Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Matematisk-fysiske Meddelelser. 14, 5 (1936).
- Rakovič M.: *Activation Analysis*. Academia – Iliffe Books Ltd, Prague, London, 1970.
- Tavendale A. J., Ewan G. T.: Nucl. Instrum. Methods 26, 183 (1963).
- Gordon G., Randle K., Goles G. G., Corliss J., B., Marvin H., B., Oxley S. S.: Geochim. Cosmochim. Acta 3, 368 (1968).
- Vobecký M., Petřů F.: Collect. Czech. Chem. Commun. 33, 3903 (1968).
- Siegbahn K.: *Alpha-, Beta-, and Gamma-Ray Spectroscopy*. North-Holland Publ., Amsterdam 1965.
- Ljunggren K.: Pure Appl. Chem. 1, 31 (1960).
- Ehmann W. D., McKnown D. M.: Modern Trends in Activation Analysis, NBS Spec. Publ. 312, 308 (1969).
- Wing J., Wahlgren M. A.: J. Radioanal. Chem. 3, 37 (1969).
- James W. D., Ehmann W. D., Hamrin C. E., Chyi L. L.: J. Radioanal. Chem. 32, 195 (1976).
- Bibby D. M., Champion H. M.: Radiochem. Radioanal. Lett. 18, 177 (1974).
- Vobecký M., Pavlík L., Beneš J.: Radiochem. Radioanal. Lett. 29, 159 (1977).
- Vobecký M., Dědina J., Pavlík L., Valášek J.: Radiochem. Radioanal. Lett. 38, 197 (1979).
- Wangen L. E., Gladney E. S., Hensley W. K.: Anal. Chem. 52, 765 (1980).
- Alvarez L. W., Alvarez W., Asaro F., Michel H.: Science 208, 1095 (1980).
- Meyer G.: J. Radioanal. Nucl. Chem. 114, 223 (1987).
- Koerberl C.: J. Radioanal. Nucl. Chem. 168, 47 (1993).
- Meyer G., Piccot D., Rocchia R., Toutain J. P.: J. Radioanal. Nucl. Chem. 114, 125 (1993).
- Jakůbek J., Nuiten P., Pluhař J., Pospíšil S., Šiňor M., Štekl I., Timoracký S., Vobecký M.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A 414, 261 (1998).
- Vobecký M., Jakůbek J., Granja C. Bustamante, Koníček J., Pluhař J., Pospíšil S., Rubáček L.: Anal. Chim. Acta 386, 181 (1999).
- Jakůbek J.: *Dizertační práce*. FJFI ČVUT, Praha 2000.
- Firestone R. B.: *Table of Isotopes* (Virginia S. Shirley, ed.), John Wiley & Sons, New York 1996.
- Borovička J., Jakeš P., Spurný P., Frýda J., Ceplecha Z.: Meteoritics Planet. Sci. A31 Suppl. No.5, 35 (2000).
- Handbook on Nuclear Activation Cross-Sections*, Technical Reports Series No. 156, str. 12. International Atomic Energy Agency, Vienna 1974.
- Reus U., Westmeier W.: At. Data Nucl. Data Tables 29, 362, 364 (1983).
- Řanda Z., Kučera J., Soukal L.: J. Radioanal. Nucl. Chem. 257, 275 (2003).

**I. Ndiaye<sup>a,b</sup>, M. Vobecký<sup>a,c</sup>, S. Pospíšil<sup>a</sup>, J. Jakůbek<sup>a</sup>, T. Holy<sup>a,b</sup>** (<sup>a</sup> Institute of Experimental and Applied Physics, Czech Technical University, Prague, <sup>b</sup> Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University, <sup>c</sup> Institute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic): **Determination of Iridium in Meteorites by Coincidence Instrumental Neutron Activation Analysis**

Analytical application of the coincidence instrumental neutron activation analysis (NAA) was demonstrated on a sample of the Morávka meteorite (2000). The use of the strongest low-energy coinciding  $\gamma$ -lines of  $^{192}\text{Ir}$  has shown a significantly enhanced resolution power of the detection system as well as improved selectivity with respect to the accurate Ir determination compared with conventional single-detector instrumental NAA, even for highly active samples. Comparison of the results with those obtained by similar types of analysis has shown not only a high degree of correspondence, but also highlighted some advantages of the new method.



# Invited Lecture Series

Topic: Nanostructures

## Molecular Printboards

Printboards are self-assembled monolayers of receptor molecules on flat surfaces. The regular molecular assemblies offer anchoring points for molecules that are immobilized by supramolecular host-guest interactions. Suitable different printboards are calixarenes, cavitands and cyclodextrine immobilized on gold or glass surfaces. By force-distance spectroscopy we can analyse the forces involved between guest molecules and these receptors. Subsequently we can write or print guest molecules like dendrimers on these printboards by softlithographic techniques. By using these assembly processes we are able to fabricate electronic devices.

## Speaker: Professor David N. Reinhoudt

Faculty of Science and Technology, University of Twente,  
Enschede, The Netherlands

ÚOCHB AV ČR, v. v. i.

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR  
Flemingovo nám. 2, Praha 6

Lecture Hall 10:00 am



# Invited Lecture Series

Topic: Oxidation Catalysts

## **A Tale of Two States: From Iron Oxo Diatomic to Cytochrome P450 and Other Oxidation Catalysts**

The talk will describe the phenomenon of two-state or multi-state reactivity (TSR/MSR) in high-valent metal-oxo reagents, projecting its wide-ranging applicability starting from the bare diatomic species, through the reagents made by Que and collaborators, to the Mn(V)-oxo substituted polyoxo-metalate, all the way to Compound I species of cytochrome P450 and other heme enzymes. The paper shows how the TSR/MSR behaviors of all these variegated species derive from a simple set of electronic structure principles.

## Speaker: Professor Sason Shaik

Department of Organic Chemistry,  
The Hebrew University, Jerusalem, Israel

ÚOCHB AV ČR, v. v. i.

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR  
Flemingovo nám. 2, Praha 6

Lecture Hall 10:00 am



# Invited Lecture Series

Topic: Nanotechnology

## Reaction Chemistry Meets Lithography

This talk will focus on using reaction chemistry and self-assembly as a means to construct nanoscale electrical devices. Through these studies we are developing molecular-based materials that forge a connection (both literally and figuratively) between the ultra-fine lithographic tools of the semiconductor industry and reaction chemistry that has largely driven the chemical and pharmaceutical industries. The meeting of these seemingly disparate fields is the nanometer length-scale, which holds the future for molecular electronics.

## Speaker: Professor Colin Nuckolls

Department of Chemistry,  
Columbia University, New York, USA

ÚOCHB AV ČR, v. v. i.

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR  
Flemingovo nám. 2, Praha 6

Lecture Hall 10:00 am

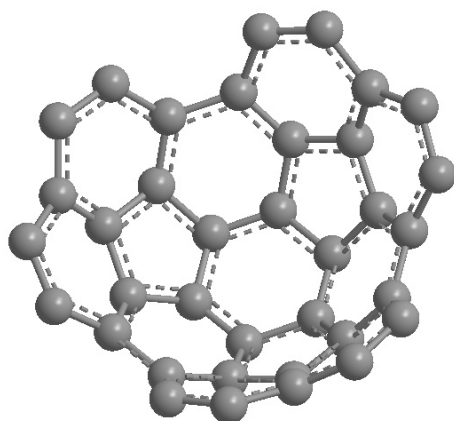


# BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 38

Číslo 2



Ústřední komise  
**ÚKCHO**  
chemické olympiády

Český komitét  
**ČKCH**  
pro chemii



ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ  
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING



## Obsah Chemické listy 2007, číslo 2 a 3

### ČÍSLO 2/2007

ÚVODNÍK 121

#### REFERÁTY

Minulost a současnost NMR spektrometrie –  
pohled do nitra molekul a člověka 122

J. Brus a J. Kříž

Apoptóza – programovaná bunková smrt'  
a rostlinné metabolity 131

M. Ficková a M. Nagy

Fyzikální a chemické vlastnosti prachů  
z elektrických odlučovačů 138

M. Maryška a J. Hofmann

#### LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Voltametrické stanovení genotoxických dinitro-  
naftalenů pomocí rtuťovým meniskem modifikova-  
vané stříbrné pevné amalgámové elektrody 144

A. Daňhel, K. Pecková, K. Čížek, J. Barek, J. Zima,  
B. Yosypchuk a T. Navrátil

Aplikace vícerozměrných statistických metod  
v problematice znečištění ovzduší 150

L. Malec, F. Skácel, K. Šec a V. Tekáč

Nové směry v UV stabilizaci ochranných  
povlaků a substrátů 157

J. Horálek, M. Schovanec, L. Kubáč a J. Akrman

Studie kinetiky vyluhovatelnosti polutantů  
z metalurgických odpadů 165

J. Seidlerová, H. Otoupalíková a M. Nováčková

Stanovenie náhradných sladidiel a doznievanie  
sladkej chuti nealkoholických nápojov 171

J. Karovičová, J. Lehkoživová, Z. Kohajdová

a M. Suhaj

Odstraňování chlorderivátů ethenu z podzemní  
vody využitím podpovrchových reakčních bariér  
tvořených granulovaným železem (Fe<sup>0</sup>) 176

M. Jiříček, O. Šrámek a V. Janda

58. Sjezd chemických společností – dodatky 181

ZPRÁVY 184

RECENZE 185

### ČÍSLO 3/2007

ÚVODNÍK 189

#### REFERÁTY

Moderní stacionární fáze pro RP-HPLC 190

D. Sýkora, E. Tesařová, M. Vosmanská  
a M. Zvolánková

Stanovení volných aminokyselin v biologických  
tekutinách kapilární elektroforézou 200

P. Tůma a E. Samcová

Moderní trendy syntézy nanoporézních  
materiálů 208

A. Zukal

#### CENA MERCK

Analýza makerů pro charakterizaci destilátů 217

M. Korhoňová, R. Hejdová, P. Barták, P. Bednář  
a L. Čáp

Automatická spektrální dekonvolúcia na  
analýzu reziduí pesticidov metódou rýchlej GC-MS 220

M. Kirchner, S. Ondreková a E. Matisová

Využití elektrochemických technik pro analýzu  
biologických vzorků 225

O. Zítka, K. Stejskal, A. Kleckerová, V. Adam,  
M. Beklová, A. Horna, V. Šupálková, L. Havel  
a R. Kizek

Validácia metódy stanovenia kadmia metódou  
ETA-AAS 232

S. Fándlyová, O. Hegedús a A. Hegedúsová

Analýza fosfolipidových biomarkerů plynovou  
chromatografií 236

S. Opluštil, D. Chrastina, M. Rulík, P. Barták,  
P. Bednář a L. Čáp

Využití iontových kapalin pro separaci látek  
v plynové chromatografii 241

M. Zapadlo, E. Benická, J. Mydlová, K. Vítková  
a J. Krupčík

Studium indukovaného cirkulárního dichroismu  
v komplexech porfyrinů 246

a poly(L-glutamové kyseliny)

O. Julínek a M. Urbanová

UV spektrální a elektromigrační charakteristiky  
imidazolových ribosidů 250

P. Vyskočilová, P. Horník, D. Friedecký  
a T. Adam

RECENZE 255

## JAK ZÍSKAT PENÍZE NA VÝZKUM

**BOHUMIL ŠTÍBR**

*Ústav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež*

*Vědecký pracovník* je v očích každého státu naprosto neužitečná osoba. Pořád slibuje, že něco vynalezne, neustále na to jenom žebře peníze a otravuje tím poctivě pracující úředníky. Když se domnívá, že něco vynalezl, tak o tom nanejvýš napíše nějaký článek v cizím nářečí a ještě k tomu v cizineckých časopisech. Těm článkům stejně rozumí jen on a nikdo jiný. Nevytváří proto pro stát žádné hodnoty a ještě ke všemu by chtěl, aby za to byl placen. V tom se podobá stejně neužitečným učitelům. Za jeho bezúčelnou práci mu stát, zcela po právu, zakazuje platit přesčasové hodiny. Je mu však milostivě povoleno zadarmo vypracovávat četné posudky a expertízy pro Akademii věd, Ministerstvo školství a jiné státní instituce, recenzovat vědecké články, sedět v četných radách, orgánech a komisích, neboť je to pro něho práce čestná. Jemu podobní experti, jako např. soudní a průmysloví znalci a členové všech možných dozorčích rad tedy vykonávají práci nečestnou, neboť jsou za ni skvěle placeni.

Jakž takž snesitelnou směčkou vědátorů jsou např. ekonomové, historici a sociologové. Ti pro své experimenty v podstatě potřebují jenom stát, tužku, ořezávátko, blok, knihovnu a nanejvýš pár dětí z rozvrácených rodin, což je velmi levné. Vůbec nejhorší kategorií vědeckých pracovníků jsou však experimentální chemici. Ti utrácení nekřesťanské peníze za drahé chemikálie, které mezi sebou různě slévají. Obvykle z toho není nic, neboť je známo, že jenom asi jeden ze sta pokusů se povede. A to se ještě neví, k čemu taková nová chemikálie bude vůbec dobrá. Aby obalamutili stát a své nadřizené, tak těm svinstvům, co vynalézají, připisují zázračné vlastnosti. Jsou natolik prohnaní, že vynalezli slovo *potenciální*, aby se vyhnuli odpovědnosti v případě, že vyjde najevo, že ta jejich chemikálie je úplně na nic. Proto se výzkumné zprávy chemiků hemží prolhanými tvrzeními, že jejich látku lze *potenciálně* využít jako katalyzátor, léčivo, či činidlo na likvidaci ekologicky nebezpečných chemikálií.

Odborníci na vědologii takovým bludům říkají *vlažky*. Vlažky se vyvěšují v souladu s požadavky doby. Vlažkami moderního světa jsou např. nanotechnologie, extrémně tvrdé a odolné materiály a látky pro kosmickou techniku. Velmi atraktivní vlažkou jsou nyní biologicky aktivní látky *potenciálně* využitelné v medicíně. Moderní je tvrdit, že tyto budou oplývat protinádorovými a antibakteriálními účinky. K tomu se v podstatě hodí jakákoli chemikálie – taková kyselina sírová zlikviduje ve zkumavce nádor nebo bakterii, jen to hvízdne. Pokud však oné chemikálii udělíme tajemné jméno, tak to vlažku vztyčující organizace jen tak snadno nepozná a vlažka se může na stožáru vědy tře-

potat hodně dlouho. Když bublina splaskne, tak se prostě vyvěsí nová vlažka a jede se dál. Další zrádnost chemiků spočívá v tom, že tvrdí, že ke své práci potřebují přístroje. Ty obvykle stojí řádově desítky milionů, svádějí se o ně na Akademii nebo jiné superinstituci urputné boje, ve kterých vítězí jen ten, kdo vyvěsí nejlepší vlažku. Moderní doba zrodila i klan teoretických chemiků. Ti přišli na to, že pracovat v laboratoři je krajně nedůstojné, neboť by si přitom mohli propálit pláště. Tvrdí, že se bez nich chemie neobejde, je jich stále více, hlavně mezi mladými adepty vědy. Pro stát jsou ale z toho zla vědy teoretici poměrně přijatelní, protože potřebují nanejvýš tužku nebo počítač, který má dnes každá uklízečka.

Aby mohli proradní badatelé provádět své rejdy, tak na to někde musí sehnat peníze. Za komunismu to bylo jednoduché. Stačilo se vetřít do Státního plánu základního výzkumu, slavného SPZV. Takový plán se skládal z projektů a podprojektů na různých úrovních. Každý takový projekt byl, v souladu s pětiletkami, vytyčován na pět let a měl svého řešitele, obvykle nějakého děsně chytrého badatele. Ještě chytřejší vědci, tak zvaní koordinátoři, pak koordinovali několik příbuzných projektů dohromady. A ti nejchytřejší badatelé koordinovali i tyto koordinátory a tito superkoordinátoři byly koordinováni dalšími nadsuperkoordinátory, obvykle vznešenými koryfeji socialistické vědy. A tak se vše krásně koordinovalo až tam nahoru, do té honosné budovy na Národní třídě, nebo do krásné budovy Ministerstva. Plnění jednotlivých projektů se ročně kontrolovalo a psala se o tom hlášení na úrovni všech koordinátorů. Charakteristické bylo, že každý projekt byl splněn a nakonec i prudce překročen. A to trvá až do dneška, kdy je ta cesta vědy a projektů ještě daleko složitější, než za toho jednoduchého socialismu našeho mládí. Po té povedené sametové revoluci přestaly Státní plány základního výzkumu fungovat, koordinátoři se ztratili, nebo se převtělili v jiné mocné činitele. Od té doby musí badatelé o peníze na výzkum žebrot. Žebrání se provádí po vzoru západu na tzv. grantových agenturách. Vědecký národ je totiž sorta podivných lidí, kteří by rádi a hlavně snadno získali peníze na to, aby mohli něco zkoumat a vyhnout se tak namáhavé práci. Tomu je nutno se vši rozhodností zabránit. V kapitalismu je k tomu potřeba vytvořit smělý výzkumný projekt, předložit jej na příslušnou grantovou agenturu, neboť jenom ta smí vypisovat soutěže na udělení vědeckých grantů. Aby to nebylo tak jednoduché, tak je takových agentur u nás více. Kromě toho také udělují peníze na výzkum i ministerstva. Pro jednoduchost pracujeme obecně s pojmem grantová agentura.

*Grantová agentura* se skládá z neuvěřitelného počtu úředníků a obvykle sídlí v přepychové budově. K tomu, aby mohla fungovat, nakupuje služební automobily, nábytek a počítače. Na chodbách má videokamery, jako obranu proti agentům jiných agentur a rozezleným badatelům.

Úředníci takové grantové agentury, ačkoli jsou mnohdy generováni z neúspěšných vědeckých pracovníků, sami na posuzování projektů nestačí, a proto vytváří rozsáhlá gremia posuzovatelů a také nepřehledné řady oborových komisí, které o udělení grantu nakonec rozhodují. Posuzovatelé prý pocházejí z nejlepších badatelů této země, ale i z badatelů cizineckých. I členové komisí jsou vědeckou elitou této země a grantová agentura pravděpodobně netuší, že si dnes každý může jejich kvalifikaci snadno prověřit ve vědeckých databázích. Hodnotitelské armády grantových agentur obvykle posuzují i projekty a záměry celé řady jiných institucí a vytvářejí tak zvláštní kastu univerzálních posuzovatelů. Aby se badatel uživil, tak mu nezbyvá nic jiného, než podat grantovou přihlášku a tudíž vejít do styku s příslušnou grantovou agenturou. K tomu je ostatně nucen i zaměstnavatelem, který je podle počtu získaných grantů posuzován nadřazenou institucí. Grantové agentury si již dávno našly cestu, aby přihláška do jejich soutěže byla co možná nejkomplicovanější. Předhánějí se ve složitosti formulářů a ve způsobu jejich podání, neboť počet agenturních úředníků neustále stoupá a tito musí svou píli prokázat absolutní nepostradatelnost. *Účelem přihlášky je odradit badatele od podání přihlášky.* Při podávání přihlášky se zatím vývoj dostal na úroveň elektronického podání, kdy se ubohý badatel musí prokousat sítí různých hesel a passwordů a přesně všechny nesmyslné položky dlouhého formuláře na počítači vyplnit, jinak jej tento ďábel nepustí ze svých spárů.

Na beztržné získání peněz od státu vůbec nestačí, že žebrající badatel má potřebné vzdělání a praxi nabytou kvalifikaci, což může snadno prokázat výčtem svých prací a jiných aktivit. Kam bychom došli, kdybychom svěřili peníze do rukou renomovaných badatelů. Peníze patří jen tomu, kdo vypracuje ten nejsvětovější vědecký projekt, jímž ohromí posuzovatele. Vůbec nezáleží na tom, zda je splnitelný, či ne. Proto navrhované projekty musí tihnout k přípravě elixíru života, či perpetua mobile. Jen nepravděpodobné projekty mají šanci na přijetí, ty obyčejné a logické ne. Proč neslíbit nemožné, když ke splnění projektu stačí výsledek v podobě pouze jediné publikace. Žebatel o grant musí také prokázat kvalifikaci ostatních členů řešitelského kolektivu, aby neupadl v podezření, že si sám sobě vybral špatné spolupracovníky. Rovněž musí mít k plnění úkolu k dispozici zázračné přístroje, aby mohl projekt řešit na světové úrovni. Na ty mu agentura nic nedá a musí si je vyžebrot jinde. Také musí v přihlášce uvést, jaké jiné projekty současně řeší, aby nedostal zbytečně mnoho peněz. Nebo spíše, aby nedostal žádné. V pojetí agentur musí být vědec i zdatným ekonomem. Musí umět přesně naplánovat finance, např. na služby, publikační výdaje, zahraniční cesty, materiál, toaletní papíry, mýdlo, atd. Nejkomičtější je na tom, že tyto fikce musí potom přesně dodržovat, nebo později komplikovaně žádat o přesun jednotlivých položek. Jinak je pak stíhán za nedodržení v řádu pár tisíc, zatímco jinde se hazarduje

s miliony a miliardami. Když se badatel prokouše všemi těmito nástrahami, pak už mu zbývá jen navrhnout posuzovatele přihlášky. Pochopitelně navrhne svého známého, s výhodou světového vědce, se kterým se opil na nějaké konferenci v exotické zemi. V důsledku toho jsou pak skoro všechny přihlášky na agenturu hodnoceny nejvyšší známkou a učená komise agentury stojí pak před dilematem, komu vlastně grant udělit. Pak už hrají roli jen ostré lokty pánů sedících ve slovných komisích grantových agentur.

Když se badateli podaří nějak dopravit svou přihlášku na příslušnou agenturu, tak jej čeká několik měsíců nervózního očekávání, jak to dopadne. Několik šťastných badatelů jednoho dne obdrží dopis, že jejich přihláška byla přijata. Badatel podepíše ďábelskou smlouvu s agenturou a začne s velkým nadšením svůj projekt řešit. Jeho nadšení však opadne ke konci roku, kdy musí napsat průběžnou zprávu o plnění projektu. Tak jako se zjara otevírají studánky, tak i grantové agentury na podzim otevírají své elektronické formuláře pomocí číselného kódu. Pokud badatel kód nezapomene nebo neztratí, tak jednoho dne otevře na počítači i svůj formulář. Po jeho otevření slabší povahy dostanou srdeční záchvat a silnější jedinci se pokoušejí vyskočit z okna. V tom jim zabrání spolupracovníci, kteří by bez grantového chleboďárce neužili rodinu. Ten formulář je totiž daleko složitější a zrádnější, než byla přihláška. Hlášení o vědecké části projektu se nemusí nikdo obávat, neboť jej nikdo nečte a nikoho to nezajímá. Zato však badatel musí podrobně zdůvodnit, za co a proč utratil svěřené peníze, a hlavně jak dodržel jednotlivé plánované položky. Náš badatel s oroseným čelem zjistí, že přešvihl plánovanou částku na toaletní papír o dvacet tisíc a naopak nedočerpal kvótu na mýdlo o třicet tisíc. V komentáři k finanční části to vše musí zdůvodnit, on to neumí a začne se ukájet slabou nadějí, že si toho nevšimne *zpravodaj projektu*. To je vznešený název pro skrytého anonymního policajta, který každý projekt hlídá a jako malé dítě se těší na každý prohřešek, kterého se nebohý řešitel projektu dopustí. Té strašné *rozpočtové nekázně* si všimnou i úředníci v jeho vlastním ústavu a začnou se ptát, *jak je to možné*. Stresovaný řešitel neví, jak je to možné a začne blekotat něco o průjmové epidemii a nedostatku hygieny. Nakonec je rád, že se za takový delikt vyhnul zatčení, začne méně chodit na záchod a více se mýt. Od té doby denně úzkostlivě kontroluje každou položku a přestane řešit svůj projekt, neboť na to nemá čas. V očích se mu objeví nebezpečný tik. Po uplynutí doby projektu jenom nejsilnější jedinci naleznou odvahu podat znovu grantovou přihlášku na jiný projekt. Pár šilenců dokonce požádá o evropský grant, což je ještě daleko složitější. Slabší náturny opustí vědu a najdou si méně rizikové zaměstnání, nebo emigrují. A všichni s láskou vzpomínají na sladké časy SPZV.

Podejte si i vy svou přihlášku, blíží se termín.



## BOLOŇSKÝ PROCES SE ODRAŽÍ I V BUDOUCNOSTI CHEMICKY ORIENTO VANÝCH STŘEDNÍCH ŠKOL

RAY WALLACE<sup>a</sup> a PAVEL DRAŠAR<sup>b</sup>

<sup>a</sup> School of Biomedical & Natural Sciences, Nottingham Trent University, Nottingham, United Kingdom, <sup>b</sup> VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

Na výroční konferenci ECTN (European Chemistry Thematic Network) v Soluni v květnu 2005 se sešla skupina delegátů a zahájila diskuse na téma, co by se dalo udělat pro to, aby kvalita absolventů středních škol, vstupujících do praxe a na vysoké školy byla poněkud lepší. Chvilí trvalo, než ideje uzrály a až v únoru 2006 se jádro skupiny sešlo v Eltville, v malebném údolí Rýna a formulovalo konkrétní návrh projektu, který byl již zralý na to, aby podnikl anabázi za své financování z Evropských zdrojů. Po diskusi se zástupci Evropských odborových centrál ve Wiessbadenu chvíli na to již nic nebránilo tomu, aby se zrodil projekt CITIES.

CITIES – Chemistry and Industry for Teachers in European Schools (Chemie a průmysl pro učitele v evropských školách) se stal v akci Comenius plně financovanou akcí, ve které samo ECTN, ale i ČSCH jsou plnoprávními a aktivními partnery. CITIES byl odstartován k 1. říjnu roku 2006 s tím, že bude ukončen 30. září 2009. Prvá pracovní schůze partnerů se uskutečnila v Johannisbergu v Rheingau, v kolébce proslavených rýnských vín, 12. & 13. ledna 2007. ECTN a ČSCH jsou reprezentovány v projektu CITIES na několika úrovních. Hned zpočátku zastupovali českou chemickou obec prof. H. Čtrnáctová, Ing. J. Zajíček, Ing. R. Klančík a prof. P. Drašar, z nichž tři jsou aktivní i ve strukturách ECTN. Všichni uvítají, pokud se na ně česká veřejnost obrátí s jakýmkoliv dotazem či námětem. Projekt je velkoryse financován a na tříletou práci je plánováno čtvrt milionu Eur.

Co se vlastně za projektem CITIES skrývá? Jednoduše řečeno, jedním z cílů je sestavit moduly pro výuku chemie, které by učitelům v evropských školách pomohly lépe informovat žáky pozitivním a inspirujícím způsobem o tom, v čem může být chemie užitečná pro ně a pro celou společnost. Moduly, které mají být sestaveny, budou nejen jako zdroje informací, ale zejména budou sloužit ke změně vztahu, samozřejmě v pozitivním smyslu, k chemii a ke zlepšení uvědomění učitelů o tom, jak má být chemická znalost a informace prakticky aplikována. Důraz bude položen na způsob, jakým průmysl používá chemické nástroje k výrobě zboží, služeb a produktů, které moderní společnost potřebuje. Vedlejším cílem projektu je snaha informovat učitele o tom, jak se vyvíjí situace v Evropě

v kontextu s chemií, vzděláváním a výchovou. Ve stavu, ve kterém je projekt k dnešnímu dni, se předpokládá, že vznikne pět modulů (logicky, nikoli ve stejném rozsahu a váze). Předpokládané názvy, citované již v původním popisu projektu jsou:

- Evropa a její strukturální prvky
- Chemie vše mění
- Obchod a inovace – naše budoucnost
- Chemie – živě o živé disciplíně
- Evropa – prostor pro vzdělávání a výchovu

Úvodní diskuse v Johannisbergu ukázaly, že třetí a čtvrtý modul budou zdrojem největšího počtu výukových prvků s tím, že ostatní se přidají jako zdroje informací pro učitele. Aby bylo možno skutečně obsáhnout tak širokou škálu informací, obsahuje konsorcium projektu členy z prostředí procesu vzdělávání sekundárního i terciárního, zaměstnavatele, odboráře, profesních spolků a národních chemických společností.

Je jasné, že pouhé sestavení modulů bez jejich ověření v praxi a dotvoření na základě praktických zkušeností nemůže přinést žádoucí výsledek. Proto již během trvání projektu budou provedeny testy s vybranými cílovými skupinami, například učiteli vybraných profesních středních a všeobecně vzdělávacích škol. Prvotním produktem budou moduly v angličtině, leč předpokládá se postupné překládání i do němčiny, polštiny, češtiny a španělštiny. Menší část materiálů bude přeložena též do estonštiny, portugalštiny a turečtiny.

Zakládajícími členy konsorcia jsou:

- Europa Fachhochschule Fresenius (DE) (hlavní kontraktor & koordinátor)
- European Chemistry Employers' Group ECEG (BE)
- European Mine, Chemical and Energy Workers' Federation EMCEF (BE)
- Česká společnost chemická (CZ)
- Gesellschaft Deutscher Chemiker (DE)
- Insitut Químic de Sarriá (ES)
- Johann-Wolfgang-Goethe-Universität (DE)
- Nottingham Trent University (UK)
- Royal Society of Chemistry (UK)
- Uniwersytet Jagiellonski (PL)

Pokud kdokoliv má nutkavý pocit, že by mohl, anebo měl přispět do práce na projektu radou, pomocí či kritikou, je žádán, aby kontaktoval autory tohoto sdělení.

## CHEMICKÁ TERMINOLOGIE NA DOSAH RUKY\*

**MILOSLAV NIČ, JIŘÍ JIRÁT a BEDŘICH KOŠATA**

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
Miloslav.Nic@vscht.cz*

IUPAC Compendium of Chemical Terminology (IUPAC kompendium chemické terminologie), známé jako „Gold Book“, patří k základním příspěvkům organizace IUPAC ke komunikaci mezi chemiky. V této knize jsou publikovány termíny a definice z primárních specifikací a tak zpřístupněny z jediného místa. S více než 6500 záznamy je kompendium pro každého chemika opravdovým pokladem. První vydání kompendia bylo publikováno v roce 1987, druhé rozšířené vydání vyšlo v roce 1997. Obě vydání jsou již rozebrána, naštěstí je druhé vydání dostupné také jako sbírka PDF-dokumentů na adrese: [www.iupac.org/publications/compendium](http://www.iupac.org/publications/compendium) nebo je možné využít verzi, která je zpřístupněna přes vyhledávací rozhraní Muscat na adrese [www.chemsoc.org/goldbook](http://www.chemsoc.org/goldbook).

Pokud uživatelé hledají spolehlivé vysvětlení termínu, přístup k jeho definici přes knihu nebo PDF-rejstříky je dostatečný. Velmi často jsou však přání uživatelů náročnější. Čtenáři si nemusí být jistí, pod jakou hlavičkou se hledaná informace skrývá, nebo mají jen neurčitou představu o tom, co vlastně hledají. Před několika lety jedinou možnou strategií v takovém případě bylo prolístovat několik knih a spoléhat se na náhodné objevení nějaké stopy. V dnešní době máme počítače, které mohou prolístovat milióny stránek a vyhledat relevantní informace během několika sekund. Nic na tomto světě však není dokonalé. Počítače jsou velmi rychlé, nemají však lidskou inteligenci. Lidé dokáží rozpoznat důležité body z kontextu, vyznačí se v nepravidelně strukturovaném textu, identifikují nepřesnosti, dohledají význam málo používaných slov a čelí dalším záležitostem práce s textem. Počítačové programy spoléhají na pravidelnou strukturu textu a na možnost porovnání s vnitřními slovníky a dalšími zdroji, a tak mají velké problémy vyrovnat se s neočekávaným. Dosud nebylo nalezeno žádné programové řešení, které by dokázalo konkurovat vzdělanému člověku v porozumění textu. Chemie je obzvláště obtížnou oblastí pro počítače snažící se vyrovnat lidem. Chemici komunikují kombinací textů, strukturních vzorců, obrázků a rovnic, a tak automatické porozumění chemickému sdělení patří k velmi obtížným problémům. Výše zmíněné prohledávání Muscat kompen-

dia Gold Book poskytuje realistický obrázek toho, co může poskytnout pokročilý nesespecializovaný automatický proces. Tento vyhledávač rozezná příbuznost slov a umí sestavovat skupiny zásahů sdílejících nějakou společnou vlastnost. V porovnání s běžným plnotextovým prohledáváním představuje významné zlepšení, přesto jsou však jeho možnosti omezené. Muscat nerozumí chemickým vzorcům a matematice, nedokáže rozpoznat některé náznamy, které by využil při hledání jakýkoliv vysokoškolský student, a občas se dopouští zcela zásadních omylů, pokud náhodná textová podobnost poplete jeho vyhledávací algoritmy. Je důležité mít na paměti, že jeho přístup spoléhá na obecnou analýzu textu, nikoliv na chemickou znalost.

Situace však není tak beznadějná, jak by se mohlo zdát z předchozích odstavců. Umění komunikace s počítačem spočívá ve schopnosti organizovat text a další data do mnoha malých celků a popsat tyto celky způsobem, který umožní předat jejich význam počítači. V současnosti existují technologie založené na XML (eXtensible Markup Language – rozšiřitelný značkovací jazyk), které jsou velmi dobré v takovém rozdělování a dalším zpracovávání označovaných informací. Výzkum efektivního značkování chemického textu a hledání optimální struktury informací je dosud v počátcích a verze XML-kompendia Gold Book představuje důležitý mezník v tomto vývoji. Kompendium obsahuje chemické vzorce, matematické symboly, jednotky a další informace. Přestrukturování kompendia a jeho další transformace si vyžádaly ohromné úsilí v období 5 let, tato práce se však vyplatila. Relevantní informace jsou nyní zachyceny ve formátu, který je zpřístupňuje standardním softwarovým technikám. Velmi často se stává, že užitečnost vynikajících knih je omezena špatnými rejstříky. Novou verzi kompendia Gold Book takový osud určitě nečeká. Jelikož všechny informace jsou důsledně označeny v XML, mohlo být vytvořeno mnoho rejstříků, které nejsou běžné v obdobných publikacích. Část rejstříků extrahuje chemické informace, takže přístup k jednotlivým termínům je umožněn na základě sloučení, které se v nich vyskytují (rejstřík struktur, chemických vzorců, rejstřík kruhů), zatímco jiné rejstříky shrnují informace o fyzikálních konstantách, jednotkách a hodnotách. Také obrázky, použité zkratky a akronymy mají své rejstříky. Vše je generováno automaticky z označovaného zdrojového textu, takže není třeba žádných ručních zásahů. Pro každou sloučeninu byl rovněž vygenerován InChI-identifikátor tak, aby sloučeniny byly zpřístupněny prohledávacím a aplikacím pro vytěžování textu. Velmi užitečným navigačním prvkem jsou „mapy odkazů“, které jsou

\* Zdroj: Miloslav Nič, Jiří Jirá, Bedřich Košata Chemical Terminology at Your Fingerprints Chemistry International volume:28 No: (6) November - December year: 2006

rovněž generovány automaticky. Každý termín je doprovázen mapou graficky znázorňující vztah termínu k ostatním termínům a definicím. Tyto mapy často odhalují souvislosti, které je obtížné identifikovat jinými prostředky. Kompendium je však možné prohledávat i plnotextově, a to s využitím průběžného zobrazování výsledků hledání. Toto vyhledávání nespolehá na internetové připojení a může být použito přímo z CD-ROM. Kompendium Gold Book je velmi užitečné samo o sobě, tím však jeho možnosti zdaleka nekončí. Současně s transformací kompendia byl vyvinut software, který automaticky nachází termíny z kompendia v jiných nezávislých textech. Software automaticky vytváří v těchto textech odkazy do kompendia, takže v blízké budoucnosti každý, kdo bude číst text vydaný organizací IUPAC, bude jedině kliknutím od nalezení správné definice použitých termínů. Jako každá významná aktivita i transformace XML-kompendia Gold Book vyžadovalo spolupráci mnoha lidí. Vše započalo jako součást projektu IUPAC „Standard XML Data Dictionaries for Chemistry“ (2002-022-1-024) pod vedením Steva Steina z NIST. Miloslav Nič, Jiří Jirát a Bedřich Košata z Laboratoře informatiky a chemie VŠCHT Praha převedli kompendium do podoby XML a vytvořili další související software. Jiří Znamenáček z vydavatelství VŠCHT Praha naprogramoval vyhledávač a implementoval grafický návrh Ladislava Hovorky. Eva Dibuszová, vedoucí vydavatelství, poskytla řadu cenných editorských rad. Cheryl Wurzbacher, produkční editorka Pure and Applied Chemistry, velmi důkladně porovnávala verzi XML s původní

tištěnou knihou a odhalila řadu chyb, které pronikly do materiálu během převodu do struktury XML. Aubrey Jenkins doplňuje kompendium o nové termíny a opravuje původní definice. Pomoc, kterou poskytli Alan McNaught, Steve Heller, Lesli Glasser a Jack Lorimer byla také velmi cenná. Jak už bylo zmíněno na začátku článku, nová verze kompendia Gold Book představuje velmi důležitý krok ve zpřístupňování materiálů IUPAC chemikům a širší odborné veřejnosti. Další vývoj je zaměřen na převedení materiálů IUPAC ze souboru nezávislých publikací na integrovaný informační zdroj. V poslední době bylo vytištěno v odborném i populárním tisku mnoho článků o tzv. sémantickém webu. Díky kompendiu Gold Book se IUPAC opět stává průkopníkem v novém teritoriu a ukazuje, jak spravovat a sdílet komplexní vědecké informace.

Miloslav Nič (Miloslav.Nic@vscht.cz) je vedoucím Laboratoře informatiky a chemie na VŠCHT Praha a koordinátor bachelářského studijního oboru „Informatika a chemie“ a magisterského oboru „Aplikovaná informatika v chemii“. Je zvaným pozorovatelem IUPAC Komise pro tištěné a elektronické publikace.

Jiří Jirát (Jiri.Jirat@vscht.cz) přednáší na VŠCHT Praha chemickou informatiku a XML technologie a pracuje v Laboratoři informatiky a chemie.

Bedřich Košata (Bedrich.Kosata@vscht.cz) přednáší na VŠCHT Praha chemickou informatiku a programování a pracuje v Laboratoři informatiky a chemie. Je autorem open-source molekulárního editoru BKChem (<http://bkchem.zirael.org>).

<http://goldbook.iupac.org>

## ECHO – KOORDINOVANÉ STUDIJNÍ OPORY PRO STUDIUM ZÁKLADNÍCH CHEMICKÝCH PŘEDMĚTŮ NA STŘEDNÍCH ŠKOLÁCH – PROJEKT ESF OPATŘENÍ JPD 3.1 ROZVOJ POČÁTEČNÍHO VZDĚLÁVÁNÍ

EVA DIBUSZOVÁ<sup>a</sup>, MILOSLAV NIČ<sup>b</sup>,  
JIŘÍ JIRÁT<sup>b</sup>, BEDŘICH KOŠATA<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Vydavatelství VŠCHT Praha, <sup>b</sup> Laboratoř informatiky a chemie, Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
eva.dibuszova@vscht.cz

### Úvod

Střední školy trpí chronickým nedostatkem moderních výukových prostředků, které by motivovaly studenty a vzbuzovaly v nich zájem o studium daného oboru. Chemie patří mezi ty obory, které jsou v tomto směru významně postiženy. Zpracování materiálů pro výuku chemie ať v tištěné či elektronické formě předpokládá zvýšené finanční náklady. Ty u tištěných materiálů souvisejí s vysokými nároky na sazbu chemických struktur či matematických vzorců a u elektronických aplikací se sofistikovaným programátorským zpracováním. Za podpory grantu Evropských strukturálních fondů se pracovníci laboratoře informatika a chemie, ústavů anorganické, organické a analytické chemie a vydavatelství VŠCHT Praha ve spolupráci s pedagogy Masarykovy střední školy chemické snaží tuto neutěšenou situaci zlepšit. Během poměrně krátké doby vzniklo velké množství moderních výukových materiálů, které jsou veřejnosti postupně zpřístupňovány na portálu ECHO. Portál se orientuje na tři oblasti chemie, a sice anorganickou, organickou a analytickou chemii, což velkou částí odpovídá zaměření středních škol. Pro každou z nich byl vytvořen samostatný oddíl skládající se z několika modulů, které svým zaměřením do dané oblasti přísluší. Projekt dosud nebyl ukončen a řada modulů se nachází v různém stadiu rozpracování. I přesto si už nyní jeho výsledky nacházejí cestu ke studentům středních, ale i vysokých škol a dosavadní ohlasy jsou víc než příznivé.

### Oddíl anorganické chemie

Ovládnutí základů anorganického názvosloví je zdánlivě samozřejmým předpokladem u nastupujících studentů chemické vysoké školy. Bohužel, i mnoho studentů prvního ročníku VŠCHT Praha má v těchto základech povážlivé trhliny. Modul názvosloví, který je součástí oddílu anorganické chemie, napomáhá studentům zvládnout metodiku tvorby názvů. Základem modulu je několik stovek pojmenovaných sloučenin. Nejde však pouze o to, že studenti dostanou do ruky seznam mnoha vzorců s uvedením správného názvu. Postup pojmenování každé sloučeniny je rozdělen do řady kroků, takže student může sledovat, jak název postupně vzniká, a tak si na mnoha případech osvojit metodiku, která mu umožní pojmenovávat i sloučeniny, se kterými se předtím neseťkal. Modul obsahuje souhrnný rejstřík všech pojmenovaných sloučenin. Při jejich počtu je však orientace obtížná, a proto je rovněž nabízena možnost

zúžení výběru s pomocí interaktivní periodické tabulky prvků. O prostorovém uspořádání molekul má mnoho studentů středních škol jen velmi mlhavé představy. Proto byl vytvořen velmi propracovaný modul geometrie molekul, který velké množství sloučenin představuje v prostorovém uspořádání. Pro prostorové přiblížení molekul byl použit prohlížeč JMol. Jde o volně dostupný „applet“ napsaný v programovacím jazyce Java, a proto si jej uživatelé nemusí instalovat, neboť většina prohlížečů Internetu již Javu automaticky podporuje. Prohlížeč JMol umožňuje zobrazit molekuly buď jako „tyčinkové“ modely nebo jako prostorové kuličkovité modely CPK (Corey-Pauling-Koltun), takže student získá mj. představu o poměrně velikosti jednotlivých atomů. Jelikož je možné v každém okamžiku mezi jednotlivými modely dané sloučeniny přepínat, student prohlížející si model CPK může kdykoliv zvolit „tyčinkový“ náhled, ve kterém je geometrické uspořádání mnohem zřetelnější. Molekuly jsou v rejstřících rozděleny podle základního typu prostorového uspořádání (AB<sub>2</sub>, AB<sub>3</sub>E, ...) a ke každému typu uspořádání je přiřazeno několik sloučenin, např. pro typ AB<sub>2</sub> jsou to N<sub>2</sub>O, HCN, N<sup>3-</sup> a CO<sub>2</sub>. S molekulami je možné volně otáčet, měnit jejich velikost a nebo je nechat rotovat automaticky. Kliknutí na model pravým tlačítkem myši pak nabízí velké množství dalších možností. Významnou částí anorganického oddílu je i modul elektronových vzorců, kde je na více než sto příkladech ukázán podrobný postup získání elektronových vzorců ze vzorců sumárních. Příklady je možné vybrat s pomocí slovního zadání nebo podle typu geometrie výsledného elektronového vzorce. Další dva moduly jsou zaměřeny na chemické rovnice. Modul vyčíslování chemických reakcí obsahuje přes sto reakcí různé obtížnosti, na nichž je studentům krok za krokem vysvětlován postup vyčíslování. Protože je možné jednotlivé kroky zobrazovat postupně, je tento modul zároveň i cvičebnicí vyčíslování. Modul průběhu chemických zadání rozšiřuje předcházející modul. Zde jsou rovnice zadány slovně (např. reakcí fosfidu vápenatého a vody vzniká, ...). Student musí určit produkty reakce a teprve poté tuto reakci vyčísřit. Jelikož jsou jednotlivé sloučeniny zadávány systematickými názvy, tak se lze zároveň procvičovat i v názvosloví. Při určení produktů reakce se zobrazí jejich stručný popis, takže student si současně opakuje základní vlastnosti dané sloučeniny. Reakce jsou rozříděny do několika kategorií (hydrolyza, vytěšňování, ...), aby student získal další orientační vodítko. Jednotlivé moduly jsou navzájem propojeny, takže když se např. student procvičuje v tvorbě elektronových vzorců, tak po vyřešení úlohy může kliknout na odkaz, který ho zavede do sekce geometrických modelů a daná sloučenina se mu zobrazí prostorově.

### Oddíl organické chemie

Tento oddíl stejně jako v případě anorganického modulu obsahuje modul názvosloví. Hlavní problémy orga-

nického a anorganického názvosloví jsou ovšem odlišné, a proto byl zvolen jiný metodologický přístup. Prvním krokem tvorby názvu je rozpoznání základního uhlíkového skeletu, který je poté očíslován a k němu pak přiřazeny jednotlivé substituenty. V případě symetrických molekul jsou rovněž vyznačeny atomy, které jsou ze symetrických důvodů ekvivalentní. Modul obsahuje několik přehledných rejstříků, např. seznam předpon, přípon, základních hydridů či násobících předpon, které umožní studentovi rychle najít příklad použití některé části názvu. Jelikož jsou v organické chemii běžně využívány triviální názvy, je studentům poskytnut seznam běžnějších názvů tohoto typu a u každého uveden jeho systematický název a rozkreslena chemická struktura. Prostorové uspořádání molekul hraje v organické chemii ještě důležitější roli než v případě anorganické, protože mnohé vlastnosti a reaktivita organických sloučenin je závislá na prostorovém uspořádání jejich atomů. Modul prostorového uspořádání studentům otevírá nový náhled na zákonitosti, které jim při studiu z tištěných učebnic zůstávají skryty. Například prostorové zobrazení CPK modelů *cis*-1,2-dichlorocyklohexanu nebo jodmethanu je pro studenty velmi poučný. Určování stereochemické konfigurace s pomocí symbolů *R*, *S* představuje pro řadu studentů velký problém, protože se odvíjí od prostorové představivosti. V dalším modulu oddílu organické chemie je nabízena animace postupu určování v prostředí JMol, kde jsou jednotlivé kroky určování postupně předváděny v prostoru. Oddíl organické chemie nabízí i rozsáhlý modul zaměřený na procvičování. Vedle výběru z několika možností, který je běžně využíván v testovacích programech dostupných na Internetu, předkládá také možnosti, které byly speciálně vytvořeny pro potřeby organické chemie, jako je přímá možnost volby produktů na obrázku rovnice nebo určení míst substituce na aromatickém kruhu. Molekuly mohou být při procvičování zobrazeny v prostorovém uspořádání s využitím programu JMol. Student může molekulu otáčet a poté určit absolutní konfiguraci sloučeniny nebo stanovit její symetrii a z ní odvodit případnou optickou aktivitu. Jednotlivé procvičovací příklady je možné spojit do náhodně generovaného testu tak, aby se mohl student samostatně přezkoušet a tak zjistit, jaké jsou jeho skutečné znalosti.

### Modul analytické chemie

Důkazy kationtů a aniontů jsou velmi důkladně probírány v rámci odborné středoškolské chemie. Těchto reakcí je velká řada a studenti mají s určováním velké problémy, pokud v důkazových reakcích neobjeví systém, který jim poskytne orientaci v záplavě reakcí a barev. Moduly důkazů kationtů a aniontů jim napomáhají si takový systém vytvořit. Tyto moduly využívají velkého množství odkazů. Při prohlížení výpisů reakcí je možné kliknutím na název činidla otevřít stránku zobrazující všechny reakce činidla s ostatními ionty. Takto si student ověří, zda činidlo reaguje obdobně s mnoha jinými ionty nebo zda je reakce pro ion specifická. Student si také může vznikající sraženiny roztrždit podle barvy a tak snadno zjistit, že zatímco bílé sraženiny vznikají mnoha způsoby, tak například sraženiny v různých odstínech červené jsou mnohem vzácnější, a proto jejich zpozorování velmi významně usnadňuje

identifikaci iontu. Dalším modulem oddílu analytické chemie je obrazová encyklopedie laboratorního vybavení. Každý, kdo měl možnost zasvěcovat studenty do tajů experimentální chemie, zajisté takovou pomůcku uvítá. I ve vysokoškolských laboratořích se každým rokem objeví pár studentů, kterým je zcela utajen rozdíl mezi kádinkou a Erlenmayerovou baňkou a pojmy jako Dimrothův chladič jsou jim zcela neznámé. U každého obrázku je vedle českého názvu uveden i název anglický. V analytické chemii se provádí řada výpočtů a orientace v mnoha symbolech a jednotkách není jednoduchá. V rámci projektu vznikla příručka jednotek SI, která s využitím propracovaného systému odkazů umožňuje rychle vyhledat žádané informace. Velmi užitečné jsou například rejstříky založené na rozměrové analýze jednotek. Tyto rejstříky seskupují jednotky se stejným rozměrem. Symboly jsou roztrženy podle základního znaku, takže lze například zjistit, že symbol *n* je používán nejen pro označení látkového množství, ale třeba i pro frekvenci otáčení při studiu vlnových efektů. Řada symbolů obsahuje písmena řecké abecedy, kterou studenti příliš neovládají. Názvy použitých řeckých písmen u každého symbolu jsou proto explicitně uvedeny.

### Závěr

Jak již bylo v úvodu řečeno, projekt dosud nebyl dokončen a stále se vyvíjí. V současné době jsou materiály testovány studenty Masarykovy střední školy chemické a jejich připomínky jsou postupně zohledňovány. Ačkoli dosud nebylo dosaženo finální kvality, již nyní jsou nabízené materiály velmi užitečné. Projekt je zaměřen na středoškolské studenty a řada studentů i jejich pedagogů při testování vyjádřila velkou spokojenost s nabízenými možnostmi. Okruh uživatelů však středními školami nekončí. Řada posluchačů prvního ročníku VŠCHT Praha začala tyto materiály využívat při svém studiu a i jejich ohlasy jsou rovněž pozitivní.

Naším dlouhodobým záměrem je postupně vytvořit systém elektronických studijních opor, který bude roztržěn do několika úrovní obtížnosti tak, aby jej mohli využívat studenti středních i vysokých škol, a to nejen technického zaměření. Myslíme, že je to jedna z významných cest, jak ovlivnit současný negativní vztah podstatné části veřejnosti k technickým vědám.

Tento projekt není naší první aktivitou v oblasti elektronického technického vzdělávání. Ve spolupráci studentů a pedagogů oboru „Informatika a chemie“ s vydavatelstvím VŠCHT Praha byl před několika lety zprovozněn systém elektronických knih, který zpřístupňuje všechny knihy a skripta vydávané VŠCHT Praha. Přístup k naprosté většině plných textů těchto knih je volný i mimo doménu VŠCHT Praha (<http://vydavatelstvi.vscht.cz>). Součástí elektronických knih je možnost plnotextového vyhledávání, které je využíváno i vlastníky tištěných knih (vydávané knihy obsahují CD s elektronickou verzí publikace). Spolupráce informatiků s vydavatelstvím také umožnila vznik portálu ESO (<http://www.vscht.cz/eso>). Prostřednictvím tohoto portálu jsou z jednoho místa zpřístupněny přednášky, cvičení a mnoho dalších materiálů vytvořených pedagogy VŠCHT Praha. I tyto zdroje jsou ve většině případů volně přístupné.

## SVAZ CHEMICKÉHO PRŮMYSLU ČESKÉ REPUBLIKY

*Kontakty : Svaz chemického průmyslu České republiky, Dělnická 12, 170 00 Praha 7, Tel.: 266 793 580; fax: 266 793 578 ; e-mail: mail@schp.cz ; www.schp.cz*

Svaz chemického průmyslu České republiky (**SCHP ČR**) byl založen v roce 1992 jako dobrovolné sdružení chemických organizací. Význam slova chemický průmysl v názvu svazu je použit v nejširším významu, zahrnujícím zejména výrobce, výzkumné ústavy, vysoké školy, odborná sdružení, inženýrské, poradenské konzultační, zprostředkovatelské, obchodní, právnické organizace i fyzické osoby, jejichž působení souvisí s činností v oborech rafinérského a petrochemického zpracování ropy, chemického, farmaceutického a gumárensko-plastikářského průmyslu.

V současné době SCHP ČR sdružuje 114 organizací, představujících více než 60 % pracovníků tohoto sektoru a více než 70 % jeho výroby. Takto definovaný chemický průmysl představuje třetí největší průmyslové odvětví v ČR, podílející se 13 % na celkovém HDP a zaměstnávající cca 150 000 pracovníků. Kolektivními členy SCHP ČR je Asociace výrobců nátěrových hmot (**AVNH**), Česká asociace čistících stanic (**CACS**) a Svaz chemických obchodníků a distributorů ČR (**SCHOD**).

Vizi SCHP ČR je stát se nejvýznamnějším nástrojem podpory podnikání v ČR, misí je záměr aktivně zastupovat a prosazovat zájmy chemického průmyslu a zejména zájmy SCHP ČR, a podporovat rozvoj chemického průmyslu, ochranu životního prostředí, bezpečnost provozů a vstřícné sociální klima v této průmyslové oblasti. Posláním SCHP ČR je ovlivňovat hospodářskou a sociální politiku, s cílem vytvářet vhodné podmínky pro udržitelný rozvoj chemického průmyslu v ČR a hájení společných zájmů jeho členů.

Organizační struktura SCHP ČR sestává z 14 členného Představenstva řízeného prezidentem a voleného valnou hromadou, z 5 členné dozorčí rady a z výkonného aparátu řízeného ředitelem. V roce 2007 vykonává funkci prezidenta SCHP ČR Ing. Pavel Švarc, CSc. a funkci ředitele výkonného aparátu Ing. Ladislav Novák. V rámci SCHP ČR působí tyto komise a výbory :

- Komise pro průmyslová hnojiva
- Výbor pro advokacii a Public Relations
- Výbor pro logistiku
- Výbor pro zdraví, bezpečnost a životní prostředí
- Výbor pro péči o hmotný majetek
- Výbor pro sociální dialog
- Výbor pro výzkum a vývoj
- Výbor pro management chemikálií.

Kromě výše uvedených výborů a komise inicioval SCHP ČR vznik vůbec první technologické platformy v ČR – TP SussChem pro udržitelnou chemii (prosinec 2005) a v letošním roce další technologickou platformu TP Biopaliva. Platformy mají sloužit jako nástroj k přiblížení vědy, výzkumu a inovací potřebám chemického průmyslu.

Činnost SCHP ČR je zaměřena především na:

- aktivní podporu podnikatelských zájmů členských organizací v České republice, podporu a zapojování českého chemického průmyslu do evropského a světového hospodářského systému, zastupování společnosti při jednání se správními úřady a na přenos veškerých dostupných ekonomických, legislativních a technických informací svým členským organizacím.
- zastupování členských organizací při řešení zaměstnaneckých, sociálních a mzdových otázek a otázek bezpečnosti práce, při kolektivním vyjednávání s odborovými svazy a při jednání s orgány státní správy.

V rámci ČR spolupracuje SCHP ČR s organizacemi, sdružujícími společnosti různých oborů chemické výroby a odborovou organizací, kterými jsou:

- Česká asociace petrolejářského průmyslu a obchodu
- Česká asociace farmaceutických firem
- Česká asociace technických plynů
- Svaz průmyslu papíru a celulózy
- Odborový svaz ECHO.

SCHP ČR je členem Svazu průmyslu a dopravy, ze kterého se v roce 1992 vyčlenil. Od roku 2001 je členem Evropské rady chemického průmyslu (**CEFIC**) a členem Evropského sdružení zaměstnavatelů v chemickém průmyslu (**CEEG**).

*Ladislav Novák a Jan Vymětal*

## Zprávy



## Europacat VIII (2007)

Katalýza je jednou z klíčových technologií dneška slučující chemii, fyziku a chemické inženýrství. Chemici vědí, že katalyzátor je látka, která zvyšuje rychlost chemické reakce, aniž by v ní byla sama spotřebována. Katalytický efekt poprvé definoval věhlasný švédský chemik Jöns Jacob Berzelius v roce 1835.

Velká evropská katalytická konference – EUROPACAT – je organizována jednou za dva roky. V létě roku 2005 se tato konference konala v Sofii v Bulharsku. Většinou EUROPACAT přiláká více než 1000 účastníků. Po dlouhou dobu jsme snili o tom, že se tato konference jednou uskuteční v jedné ze severovýchodních zemí. Dánsko, Finsko, Norsko a Švédsko vzaly iniciativu do vlastních rukou a navrhly Evropské katalytické společnosti (EFCATS), aby se EUROPACAT VIII (2007) konal v severovýchodních zemích, konkrétně v Turku ve Finsku. Rada EFCATS na svém zasedání v Berlíně schválila společnou kandidaturu severovýchodních zemí, jejíž ústředním tématem je „Katalýza – od teorie k průmyslové praxi“. Konference se bude věnovat všem aspektům katalýzy, jako jsou katalytické materiály, charakterizační metody, teoretické výpočty jakož i katalytické reakční inženýrství. Biokatalýza a polymerační katalýza jsou zařazeny na program spolu s rolí katalýzy ve výrobě ekologických paliv, zpracování zemního plynu a vodíkovém hospodářství. Členy vědecké rady konference jsou: Henrik Topsøe (DK), Ib Chorkendorff (DK), Outi Krause (FI), Dmitry Murzin (FI), Anders Holmen (N), Unni Olsbye (N), Magali Boutonnet (SE), Ingemar Odenbrand (SE). Henrik Topsøe je předsedou vědecké rady a Tapio Salmi (FI) je předsedou místního organizačního výboru v Turku.

Dnešní Turku, jehož historickým jménem je Åbo a je nejstarším městem ve Finsku, se nachází na jihovýchodním pobřeží Finska na podobné rovnoběžce jako Stockholm na druhé straně Botnického zálivu. Turku je jedním z center chemie a „biosciences“ v zemi – místním organizátorem EUROPACAT VIII je Centrum procesní chemie na Åbo Akademi, univerzitě pro švédsky mluvící ve Finsku. Chemický výzkum ve Finsku začal v Turku/Åbo, kde byl univerzitním profesorem světoznámý chemik Johan Gadolin (Gadolinium <sup>64</sup>Gd).

Srdečně vítajte do veletržního centra v Turku v termínu 26.–31.8.2007!

Internetová adresa: [www.europacat.org](http://www.europacat.org)

*Tapio Salmi*

Pražské analytické centrum inovací  
<http://www.gacr.cz/PACI>



**Seminář, věnovaný principům speciální analýzy a jejím aplikacím v životním prostředí a v medicíně, proběhl ve dnech 21. až 22. listopadu 2006 v rámci činnosti Pražského analytického centra inovací (PACI)**

O tom, co je Pražské analytické centrum inovací, psal zcela nedávno prof. Štulík (viz Chem. Listy 101, 103 (2007)). Takže se zde omezím jen na webový odkaz, kde lze o PACI najít vyčerpávající informace: <http://www.gacr.cz/PACI>.

Důvodem, proč organizovat tento seminář, je stoupající význam speciální analýzy. Teprve nedávné dramatické pokroky v instrumentaci, především v oboru hmotnostní a atomové spektrometrie, daly analytickým chemikům nástroj, který jim umožňuje se vypořádat s nároky řady vědních disciplín (od farmakologie a nejrůznějších lékařských disciplín přes vědy o životním prostředí až po zemědělské vědy) na stanovení chemických forem (specií) prvků ve stopových a ultrastopových koncentracích. Cílem semináře bylo probrat principy jednotlivých přístupů ke speciální analýze a podat základní informaci o možných aplikacích, především v životním prostředí a v medicíně. Byly probrány častěji používané „hyphenated“ i „off-line“ postupy. Hlavní pozornost byla věnována nejpobulárnějšímu přístupu založenému na kombinaci kapalinové chromatografické separace s hmotnostně spektrometrickou detekcí, ale nebyly zanedbány ani alternativní kombinace separačních a detekčních metod. Aplikační přednášky pojednávaly o speciální analýze široké škály prvků v rostlinných materiálech, ve vodných systémech, v životním prostředí, v biologických materiálech obecně, v půdách, v řasách a v tělních tekutinách.

Na semináři přednášeli přední čeští odborníci z Přírodovědecké fakulty MU v Brně, z Fakulty chemicko-inženýrské, Fakulty potravinářské a biochemické technologie a z Centrálních laboratoří VŠCHT v Praze, z Ústavu analytické chemie AV ČR v Praze, z Fakulty chemické VUT v Brně, z Přírodovědecké fakulty UK v Praze, z Fakulty agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů České zemědělské univerzity v Praze a ze Státního zdravotního ústavu v Praze. Jeden přednášející byl z anglické firmy P S Analytical Ltd. Celkem bylo posláno 24 přednášek. Všechny prezentace budou přístupné na [www.stránkách PACI](http://www.stránkách.PACI).

Příjemným překvapením byl velký zájem o seminář mezi posluchači i přednášejícími. Jasně ukazuje, že naše odborná veřejnost je si vědoma významu speciální analýzy.

PACI chystá bohatý program i na rok 2007, kromě jiného uspořádá obdobný seminář věnovaný nejnovějším inovacím v atomové absorpční a atomové fluorescenční spektrometrii. Kompletní informace budou na adrese <http://www.gacr.cz/PACI>.

*Jiří Dědina*

### Cena Viktora Ettela

Na únorovém zasedání Představenstva ČSPCh bylo rozhodnuto o zřízení Ceny Viktora Ettela, kterou bude udělovat ČSPCh počínaje rokem 2007. Cena bude udělována významným domácím i zahraničním technologickým, technickým a projekčním pracovníkům z oblasti chemické technologie a chemického průmyslu. Návrh na udělení Ceny členu i nečlenu ČSPCh může, s příslušným písemným zdůvodněním, předložit každý člen či orgán ČSPCh Představenstvu ČSPCh. O udělení Ceny rozhoduje Představenstvo hlasováním. Pokud není návrh dostatečně zdůvodněn, může si Představenstvo vyžádat stanovisko odborné skupiny, místní pobočky či renomovaných členů ČSPCh. Cena bude každoročně předávána na konferenci APROCHEM, na sjezdech chemických společností nebo na schůzích Představenstva.

*Jan Vymětal*

### Tisková zpráva Svazu chemického průmyslu ČR Budoucnost chemického průmyslu

EU v závěru loňského roku přijala nařízení REACH, velmi zásadní legislativu, která se významně dotkne subjektů v chemickém průmyslu a v navazujících oborech.

SCHP ČR vždy podporoval udržitelný rozvoj, nové technologie, vědu, výzkum a inovační snahy v chemickém průmyslu.

SCHP ČR se také v rámci sociálního dialogu dlouhodobě snaží přispět ke stabilizaci a vzniku pracovních příležitostí, zvýšení kvalifikace a profesních kompetencí v chemickém průmyslu.

SCHP ČR proto oznamuje, že na konci roku 2006 byl zahájen projekt č. CZ.04.1.03/4.1.15.3/0048 „Adaptabilita a posílení konkurenceschopnosti chemického průmyslu ČR“. Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR prostřednictvím MPSV. Cílem projektu je zachování či posílení konkurenceschopnosti chemického průmyslu i průmyslů navazujících v souvislosti se zavedením nové chemické legislativy REACH, dále potom podpořit výzkum, inovace, vývoj a transfer nových technologií. To vše se má projevit v lepší adaptabilitě a zvýšení konkurenceschopnosti průmyslu a zachování či nárůstu nových, kvalifikovanějších pracovních příležitostí. Zvláštní pozornost bude věnována segmentu malých a středních podniků, které se jeví jako nejohroženější. Byly zřízeny centrální a regionální kanceláře projektu, které budou zajišťovat proškolení zaměstnavatelů a zaměstnanců v obou nosných tématech. Školení bude časově strukturované a bude zdarma.

První konkrétní akcí projektu byl úvodní seminář, který se uskutečnil dne 23. 1. 2007 v Kongresovém centru Praha.

Chemický průmysl je třetím největším v České republice a zaměstnává více než 100 tisíc lidí. Jako významný zaměstnavatel a nepostradatelný zdroj surovin pro navazující průmysly si zaslouží, aby si své postavení alespoň zachoval.

*Ladislav Novák*  
Svaz chemického průmyslu ČR

## Ze života společnosti

### Pavel Zachař čestným členem ČSCH

RNDr. Pavel Zachař, CSc. se stal udělením diplomu dne 15. března 2007 čestným členem České společnosti chemické. Čestné členství, udělené Hlavním výborem Společnosti, předala předsedkyně prof. RNDr. Jitka Ulrichová, CSc. za přítomnosti rektora VŠCHT Praha, prof. Ing. Vlastimila Růžičky, CSc.

Předsedkyně ČSCH vysoce vyzvedla pozitivní roli dr. Zachaře v mravenčí práci se studenty na půdě VŠCHT, ale též jeho dlouholetou činnost ve funkci předsedy odborné skupiny historie chemie, ve které naopak často pracuje s tou nejzasloužilejší generací českých chemiků. Rektor VŠCHT Praha, prof. Růžička dr. Zachařovi za jeho práci poděkoval a popřál mu mnoho úspěchů do jeho další činnosti.

*pad*





## Výuka chemie

### Internetová video-databáze chemických pokusů

Pro chemii jako vědní obor komplexu přírodních věd je pokus základním nástrojem poznání. Stejně klíčový význam má experimentální činnost i ve výuce, kde má navíc i velmi silný motivační efekt. Jednou z nejvýznamnějších nevýhod reálného školního experimentu jako vyučovací metody je jeho náročnost jak po stránce metodické, tak po stránce materiální, bezpečnostní a v neposlední řadě i organizační.

Pro snadnější zařazení chemických pokusů do výuky jsme se pokusili vytvořit jejich digitalizovanou video-databázi. Výsledky projektu jsou volně dostupné (freeware) na webových stránkách katedry aplikované chemie a učitelství chemie ZF JU v sekci Oddělení didaktiky chemie (<http://home.zf.jcu.cz/public/departments/kch/didaktika/didaktika.htm>).

Způsob zpracování by měl umožnit vyučujícímu efektivnější výklad probírané látky prostřednictvím detailních záběrů průběhu popisovaných reakcí. Zároveň však není vyloučeno ani využití v dalších fázích výuky a zejména samostudia. Důležitý je také motivační efekt, který s sebou přináší digitální projekce.

Cílem projektu bylo vytvořit didaktickou pomůcku usnadňující názornou prezentaci učiva chemie, která ušetří nejen materiální prostředky potřebné na provedení reálného experimentu, ale především čas nutný na jeho přípravu a provedení, přičemž odpadají také bezpečnostní rizika.

Školní pokusy – dosud celkem 59 experimentů – jsou

na uvedených stránkách dostupné od března roku 2004, kdy byla uveřejněna první část „Pokusy k obecné a anorganické chemii“. V srpnu 2005 přibyl oddíl „Efektivní pokusy I“ a v prosinci 2006 „Preparační praktikum z anorganické chemie“ a „Efektivní pokusy II“. Pro rok 2007 je plánováno rozšířit databázi o část „Pokusy z organické chemie“. Každý oddíl databáze představuje samostatný projekt, který vznikl v rámci diplomové práce studentek Pedagogické fakulty JU v Českých Budějovicích.

Pokusy jsou doplněny návody na jejich provedení, vysvětlením principu a případně doprovodnými otázkami a úkoly, které naznačují možné didaktické využití. Video lze jednoduše přepnout do „fullscreen“ módu, což lze provést např. tak, že najedeme kurzorem na obrazovku videa a dvakrát klikneme levým „myšítkem“. Videozáznam lze v libovolném okamžiku zastavit a podrobně komentovat, a to i u procesů, jejichž průběh je při reálném experimentu tak rychlý, že ho lze jen obtížně sledovat. Pro frontální výuku doporučujeme užít dataprojektor. Ten umožní žákům lépe sledovat daný jev, který je prezentován ve zvětšeném měřítku.

Závěrem je však nutno zdůraznit, že tato forma prezentace učiva v žádném případě nemůže nahradit v plném rozsahu všechny funkce reálného chemického experimentu.

*L. Svoboda  
Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích,  
svobodlubomir@post.cz*

## Odborná setkání

### Jubilejní 10. ročník soutěže o nejlepší studentkou vědeckou práci v oboru analytická chemie „O cenu firmy Merck“ 2007

Ve dnech 5. a 6. února 2007 se v příjemném prostředí konferenčního centra VŠCHT v Praze na Jižním městě uskutečnil již 10. ročník soutěže mladých analytických chemiků „O cenu firmy Merck“. Tuto soutěž letos organizoval Ústav analytické chemie VŠCHT v Praze ve spolupráci s Odbornou skupinou analytické chemie České společnosti chemické za tradiční a účinné podpory firmy Merck, s.r.o. 20 účastníků, včetně zástupce ze Slovenska, si kromě odborného programu vychutnalo i procházku Prahou a večeři na Novotného lávce s krásným výhledem na osvětlené Hradčany.

Druhý den pak měla porota těžký úkol vybrat nejlepší práce. První místo získala Kamila Syslová (VŠCHT Praha) s prací „Vývoj neinvazivní diagnostiky Asthma bronchiale“. Druhé místo obsadil Jakub Hraniček (PřF UK



*Vítězové soutěže „o cenu firmy Merck“ 2007; zleva: ředitel divize Chemie a laboratorních produktů firmy Merck doc. Ing. Martin Fusek, CSc., slečna Anna Hamplová, slečna Kamila Syslová, pan Jakub Hraniček a manažerka prodejního týmu firmy Merck Ing. Lenka Ungermanová*

v Praze) s prací „Miniaturizace průtokových elektrochemických cel pro generování těkavých sloučenin“ a třetí místo získala Anna Hamplová (PřF UK v Praze) s prací „Využití bezkontaktní vodivostní detekce pro HPLC separaci polykarboxylátových derivátů cyklenu“. Zvláštní cenu poroty získala Renáta Myjavcová (PřF UP Olomouc) za práci „Studium kondenzovaných anthokyaninových pigmentů“, Hana Ovadová (PřF MU Brno) za práci „Identifikace metaloproteinů a jim příslušných kovových specií“, Lucie Vištejnová (VŠCHT Praha) za práci „Vývoj DNA čipů pro detekci geneticky modifikovaných organismů“ a Jakub Rak (VŠCHT Praha) za práci „Studium komplexace metallakarbonů s cyklodextriny pomocí NMR spektroskopie“.

Fotografie z celého průběhu soutěže, výsledky a další informace je možné najít na internetových stránkách <http://www.vscht.cz/anl/soutez2007>. Zde je jistě namístě poděkovat celému týmu kolegů z VŠCHT (jmenovitě doc. RNDr. Pavlu Matějkovi, CSc., Ing. Kamilu Zárubovi, PhD a Mgr. Ing. Pavlu Řezankovi). Jistě radostným zjištěním je fakt, že bývalí úspěšní soutěžící se tady s vervou pustili do organizace této soutěže pro své mladší nástupce. Na závěr nezbývá než sdělit, že 11. ročník této soutěže se uskuteční na Masarykově univerzitě v Brně v únoru 2008 a tak se můžeme těšit se na další příjemné zážitky v této velmi užitečné sérii.

*Jiří Barek*

## Aprílový klub

### Planetu ohrožují stále rostoucí emise CO<sub>2</sub>

Paní redaktorka Anna Nosková nás v deníku Metro (čtvrtek 11. ledna 2007, str. 5) opakovaně informuje, že oxid uhličitý má vzorec CO<sub>2</sub>. Vedle toho i její další informace, že Kjótský protokol zavazuje připojené země produkovat menší množství „jedovatých látek“ (místo skleníkových plynů) a použitý výraz „počet“ (místo množství) emisí, chemiky přesvědčí, že paní redaktorka v některých věcech výrazně tápe...

*Bohumil Kratochvíl*

### Ekologie naruby

Neviditelný pes přinesl dne 13. února 2007 zprávu, že 10 milionů Čechů vydýchá ročně do ovzduší kolem 117 milionů tun oxidu uhličitého. Kromě toho připadá na exhalace z dopravy desetkrát tolik CO<sub>2</sub>. Doktor přírodních věd, pan Jiří Hanzlíček, který je autorem tohoto skvělého vtípu, asi udělal někde chybu, jako soudruzi z NDR. Jde o 32 kg oxidu uhličitého denně (jenž obsahuje skoro 9 kg uhlíku), kterého by musel ten nešťastník vydechovat 11 litrů za minutu. A to by byl hukot. Je na čase aby se tímto problémem již začal někdo zabývat, třeba rovnou v Bruselu.

*kk*

### Od lihu k ethanolu

Časopis VTM přinesl ve svém lednovém čísle (2007) článek pod mnoho napovídajícím titulkem Energetika budoucnosti, s jedním z podtitulů „Od benzínu přes líh až po etanol“. Redakce se jen podivuje, proč to nevzít na této cestě rovnou přes špiritus a docestovat až k methylkarbinolu.

*Miroslav Novák*

### Nebezpečný kationt

Časopis 100+1 v čísle 5 z roku 2007 přinesl na titulní straně molekulu acetaldehydu, který je zde popsán jako „nebezpečný jed“. Připojená struktura však ukazuje vzorec jakéhosi kationtu C<sup>+</sup>H<sub>3</sub>COH, který s uvedeným kalotovým modelem acetaldehydu pramálo souvisí. Snad je věrohodnost informace uvnitř listu lepší.

*Jiří Zajíček*

## Akce v ČR a v zahraničí

*rubriku kompiluje Lukáš Drašar, drasarl@centrum.cz*

Rubrika nabyla takového rozsahu, že ji není možno publikovat v klasické tištěné podobě. Je k dispozici na webu na URL <http://www.konference.wz.cz/> a <http://www.csch.cz/akce9909.htm>. Pokud má některý čtenář

potíže s vyhledáváním na webu, může se o pomoc obrátit na sekretariát ČSCH. Tato rubrika nabyla již tak významného rozsahu, že ji po dohodě přebírají i některé zahraniční chemické společnosti.

## Střípky a klípky o světových chemících

### Archeokrytalochemie

Vykopávka první : Friedrich, Knipping, Laue

Archeologie se dotýká exaktních věd převážně svými metodami výzkumu. Obdoba vykopávek, to jest odkrývání časem zasutých skutečností, může být poučná, i když doba postihující krystalografii je jen zlomkem doby studované archeologií historickou. Nesmíme ale zapomenat, že krystalografie se vyvíjela rychlostí převyšující o dva řády vývoj samotného lidstva.

Řeč bude o pánech Friedrichovi, Knippingovi a Lauem, kteří v roce 1912 provedli první RTG interferenční experimenty na krystalech a tak položili základ RTG difrakční fázové a strukturální analýze.

Málokterý případ exaktní vědy připomíná Pompeje více, než pokus spojený s uvedenými jmény. Zlom, jímž krystalografie přešla z rukou mineralogů do chemických laboratorí, zbytečný spěch s udělením Nobelovy ceny, a konečně i osudy účastníků, přímých i nepřímých, to vše zahalilo skutečnost způsobem, hodným televizních seriálů.

Max Laue (ročník 1879) prošel jako syn civilního funkcionáře branné moci řadu měst tehdejšího Velkoněmecka a posléze i řadu univerzit. Skončil u Maxe Plancka v Berlíně a pod vlivem jeho asistenta Lummera vypracoval disertaci o „Interferenci na planparalelních plochách“. Teoretické fyzice zůstal věren do konce života. Jak bylo zvykem tehdy a ostatně i dnes, pro profesuru si zaskočil do sousedního Curychu. Šlechtické „von“ nebylo uděleno Maxu Lauemu, ale jeho otci a bylo dědičné. Rok před světovou válkou cítil císař Vilém II. asi povinnost uctít zásluhy Julia Laueho o vylepšení svých armád. Za vědu nepovyšil císař nikoho, i Röntgen to dotáhl jen na tajného radu.

Na lyžařském výletu se staršími kolegy, Wienem a Sommerfeldem, se Laue zmínil o svém úmyslu dokázat interferenci Röntgenových paprsků na krystalech. Podezření, že paprsky jsou elektromagnetické vlnění, vyslovili již Barkla a Sommerfeld a odhadovali jeho vlnovou délku na  $10^{-8}$  cm. O krystalech byly znalosti mnohem rozsáhlejší, byly známy krystalové soustavy, Bravaisovy mřížky i 230 způsobů, jak uspořádat body v prostoru. I když zkušenější kolegové neskřývali rozpaky, Sommerfeld byl ochoten zapůjčit Lauemu svého asistenta Waltera Friedricha, který se Röntgenovými paprsky zabýval již jako gymnazista doma s přístrojem, který mu jeho otec věnoval. Walter byl o čtyři roky mladší než Laue.

K Mnichovu, kde kraloval tajný rada C. W. Röntgen, měl Laue kladný vztah již z doby studií a uvítal, že mu slavný šéf půjčil doktoranda Paula Knippinga i místnost na pokusy s lampou a zdroji vysokého napětí. Výsledky byly zveřejněny nejdříve v mnichovských „Sitzungsberichten“ v roce 1912 (cit.<sup>1</sup>) a o rok později v „Annalen für Physik“, prakticky beze změny<sup>2</sup>.

Nesou jméno Friedricha a Knippinga a je jim předeslána teoretická motivace, kterou napsal Laue a jsou zhod-

noceny teoretickým závěrem Laueovým. Pokus měl dokázat, že na vhodném krystalu dochází k interferenci záření Röntgenova. V celé publikaci není řeč o difrakci.

Aparatura dělá pracovišti čest a na tehdejší dobu byla zřejmě špičková. Byly použity lampy dvou typů, napájené z půlmetrového induktoru s Wehneltovým elektrolytickým i s mechanickým přerušovačem. I když byla jedna z lamp vodou chlazená, expozice dosahovaly až 20 h a byly přerušovány, aby se předešlo přehřívání. Lampa i aparatura nesoucí krystal byly odcloněny olovem, paprsek byl řádově milimetrový v průměru a krystal byl justován na goniometrické hlavičce. Po průchodu krystalem dopadal paprsek na kolmo umístěnou fotografickou desku.

Podmínky pokusu řešil Laue v teoretickém úvodu pro případ trojklonného krystalu, asi aby si mohl započítat. Friedrich upřímně doznává, že vzal krystal modré skalice, „obstojné“ kvality, protože byl při ruce (obr. 1). V dalších pokusech došlo i na blejno zinkové (sfalerit), z něhož si nechali vyříznout a vybrousit destičku 0,5 mm tlustou. Revoluční byl pokus Friedrichův, který měl dokázat, že zkoumat se musí monokrystal – rozetřel modrou skalici na prášek, který umístil do paprsku v papírové škatuličce. Získal první práškový diagram, na kterém samozřejmě nebylo nic vidět.

Snímky krychlových nerostů – pyritu, haueritu ( $MnS_2$ ), soli kamenné a sfaleritu byly již interpretovatelné. A tak pochopení významu difrakce a jejímu vztahu k vnitřní struktuře krystalů ponechali autoři až Wiliamu Lawrencovi Braggovi. Snaha Laueova v doslovu, ze získaných výsledků něco vypočítat, nevedla k úspěchu. Historie pokusu je známa, historie jeho autorů stojí za zmínku. Knipping dokončil svou původní disertaci, úspěšně prošel řadou míst a v padesáti letech dosáhl profesury. Užil si ji jen několik měsíců – byl nadšený motorista a na motorce se také zabil.

Laue získal za svou zásluhu Nobelovu cenu pro rok 1914 a o příslušnou částku se se svými druhy Friedrichem

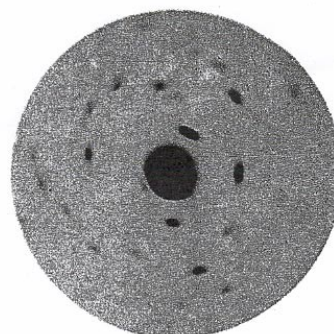


Fig. 1

Obr. 1. První laueogram krystalu modré skalice (převzato z Ann. d. Physik)

a Knippingem podělil. Osud medaile byl pohnutý, jako antinacista ji Laue před Hitlerem ukryl do Dánska na Bohrovo pracoviště, kde ji po okupaci Dánska rozpustil de Hevesy v lučavce a postavil na regál. Po návratu z USA roztok chloromedajlitanu zredukoval a práškový kov poslal Nobelově společnosti, která vyrobila „remake“, jak se dnes říká.

Braggův pokus s difrakcí na monokrystalech jednoduchých sloučenin (NaCl, KCl) i prvků (síra) a jeho interpretace musely Lauea notně otrávit. Krystalům se už nevěnoval a proslavil se dlouhou řadou prací o Einsteinově teorii relativity a supravodivosti. I Laue byl nadšený motorista a pokud to šlo, jezdil do ústavu na motocyklu. Osudu se nevyhнул, byl slabě přes osmdesát, když do jeho auta na berlínské třídě vrazil mladý motocyklista, který byl držitelem vůdčího listu jen dva dny. Motocyklista zemřel na místě, Laue za dva týdny v nemocnici. Laueho jméno nesoou rovnice a třídy, které najdeme ve všech lepších tabulkách a to je „monumentum aere perenium“.

Jediný Friedrich zůstal do smrti rentgenu věrný, i když krystaly zaměnil za objekty podstatně odlišné: stal se zakladatelem biofyziky a dlouho spolupracoval na klinikách gynekologických, výzkumných ústavech a dočkal se všech poct, které mohla NDR poskytnout.

Byl rektorem Humboldtovy univerzity, ředitelem ústavu tehdejší akademie posléze i jejím prezidentem.

Pisatel těchto řádků měl tu čest pozorovat profesora Waltera Friedricha při obědě v restauraci hotelu Neva u stolu natolik vzdáleného, že to nebylo neslušné. Několik let nato roku 1968 zemřel.

#### LITERATURA

1. Friedrich W., Knipping P., Laue M.: Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss. 1912, 303.
2. Friedrich W., Knipping P., Laue M.: Ann. d. Physik 41, 971 (1913).
3. <http://www.britanica.com/eb/article-9047327/Max-von-Laue>, staženo 27.1.2007.
4. [www.spartacus.schoolnet.co.uk/GERLaue.htm](http://www.spartacus.schoolnet.co.uk/GERLaue.htm), staženo 27.1.2007.
5. <http://de.wikipedia.org/wiki/WalterFriedrich>, staženo 27.1.2007.
6. <http://www.jner.org/iner-top/50YearsOfXrayDiffraction/knipping.pdf>, staženo 27.1.2007.

*Lubor Jenšovský*

#### Sir Robert Robinson

Organický chemik Robert Robinson se narodil 13.9.1886 v Ruffordu u Chesterfieldu v rodině výrobce pomůcek pro zdravotnictví. Po absolutoriu univerzity v Manchesteru, pod vedením profesora W. H. Perkina ml., působil Dr. Robinson postupně na univerzitách v Sydney, Liverpoolu, St. Andrews, Manchesteru, Londýně a v letech

1930–1955 v Oxfordu. Poté, již jako penzista, vedl svou vědeckou skupinu dál a byl též konzultantem firmy Shell Chemical Company. Už roku 1939 byl profesoru Robinsonovi udělen šlechtický titul.

Robinsonova rozsáhlá vědecká činnost se soustředila hlavně na výzkum rostlinných látek. Práce se týkaly syntézy květních barviv – anthocyanů. Kromě toho se věnoval studiu struktur alkaloidů (morfinu, strychninu), je rovněž autorem teorie biogeneze alkaloidů z aminokyselin obsažených v rostlinách. Z jeho laboratoře mimo jiné pochází i syntéza ochranné látky včelí královny – kyseliny *trans*-9-oxodec-2-enové. Robinson byl jedním z průkopníků elektronové teorie organických reakcí. Za války řídil v Oxfordu jednu z četných laboratoří zaměřených na penicilin. Roku 1947 obdržel Nobelovu cenu za výzkumy v chemii přírodních látek.

V Robinsonově oxfordské laboratoři bylo zpočátku dost primitivní vybavení, dokonce chyběla i možnost mikroanalýzy, takže vzorky k analýze posílali do Berlína. Po nástupu nacismu posílili oxfordskou laboratoř němečtí emigranti Weiler a Strauss, kteří konečně zařídili mikroanalytické oddělení.

Robinson měl široké vědecké zájmy, byl ale dost přelétavý, takže se stávalo, že začátek problému odzkoušel a pokračování předal spolupracovníkovi. Dokázal se sice prý i několikrát denně vyptávat, jak problém pokračuje, ale naopak jiného spolupracovníka zase ignoroval. Pokud ale byl dobře naladěný, řešil dokonce v laboratoři při nezbytném popíjení čaje se spolupracovnicí křížovky. Robinson byl velmi netolerantní k cizím názorům, pokud se lišily od jeho vlastních. Prelog vzpomíná, jak se sir Robert s despektem vyslovil ke konvenci o značení absolutní konfigurace (*R* nebo *S*), která se velmi brzy stejně prosadila. O většině známých organických chemiků se vyjadřoval negativně. Před chemikem R. B. Woodwardem (toho si vážil, protože potvrdil svojí syntézou Robinsonem navrženou strukturu pro strychnin) se vyslovil o Prelogovi: „Prelog is not a good chemist but he is a nice person.“ Prelog (na ETH v Curychu) totiž roku 1945 navrhl korekci Robinsonovy struktury strychninu, což Robinsona iniciovalo k definitivnímu vzorci tohoto alkaloidu, v detailu odlišného od Prelogova návrhu.

Zálibou Robinsona byla hudba a šachy, byl dokonce prezidentem britské šachové federace. V mladších letech slézal v Alpách horské velikány a rád fotografoval.

Robinson se roku 1912 oženil se studentkou univerzity v Manchesteru G. M. Walshovou, která s ním spolupracovala v oblasti anthocyanů. Měli spolu syna a dceru. Roku 1954 zemřela a za tři roky se Robinson znovu oženil s S. S. Hillstromovou z New Yorku.

Sir Robert Robinson, podle vyjádření Preloga „the greatest living organic chemist“, zemřel 8.2.1975 v Great Missenden u Londýna.

#### LITERATURA

1. *Nobel Lectures, Chemistry*. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1964.

2. Todd A. R.: *A Time to Remember*. Cambridge University Press, Cambridge 1983.

3. Prelog V.: *My 132 Semesters of Chemistry Studies*. Amer. Chem. Soc., Washington, DC 1991.

Miloslav Ferles, Eva Mašková

## Recenze

Petr Holzhauser, Petr Slaviček

### Klíč k chemii aneb kdy to bouchne?

Pro 2. stupeň ZŠ i pro nižší ročníky víceletých gymnázií

V Klubu mladých čtenářů vydalo Albatros nakladatelství, a.s., právní nástupce, Praha 2006, 176 stran, určeno pro čtenáře od 12 let, cena neuvedena

Je to „tak trochu jiná učebnice chemie“. Autoři, asistenti Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, mají přes své mládí již značné zkušenosti i s výchovou chemického dorostu. Angažují se v organizaci chemických olympiád a letních soustředění středoškolských zájemců o chemii. V knize je na první pohled patrné, že autorům není neznámý jazyk i myšlení současných teenagerů a knihu se jim svým pojetím snaží přizpůsobit (nikoliv podbízet). Součástí grafického ztvárnění knížky je i komiksový punkový „skejtřák“ uvádějící se větou „mě chemie prudí“ a reagující drzými poznámkami na některé pasáže výkladu.

Knihla nemá úvod, autoři tedy nesdělují ono tradiční – komu je kniha určena, na co navazuje a jaké dovednosti chce čtenáře naučit. Místo toho je nasazen od první kapitoly „akční scénář“ a prostřednictvím popisu několika jednoduchých pokusů ukázáno, že chemie je zajímavá a případně i zábavná experimentální disciplína.

Dílko na mne působí jako exkurze do světa chemie, která chce zdůrazňovat praktičnost a každodenní potřebnost tohoto oboru. Teoretický výklad je omezen na minimum a heslem „Zašroubovat do hlavy“ jsou uvozeny elementární pojmy a pravidla, která si je nutno bezpodmínečně zapamatovat (např. „nezabudky“ typu **NIVODKY** = **NI**kdy **VO**du **DO** **Kyseliny**, či pro prvky skupiny II.A : **Běžela Magda Cañonem**, **Srazila Banán Ramenem**). Čtenář zde nalezne podrobné návody, jak si poradit se vzorci a rovnicemi, několik úloh k řešení (s výsledky na konci knihy), ale třeba i křížovku nebo poznámky o vědeckých velikánech chemické historie. Kniha poskytuje elementární základy obecné a anorganické chemie a úvod do chemie organické a makromolekulární. Ona slůvka v názvu – „klíč k chemii“ se mi jeví jako velmi výstižná. Podrobnější úsudek o stylu a náplni výkladu si lze učinit z citace názvů některých vybraných kapitol:

– Chemické prvky aneb výlet do periodické říše

- Dvouprvkové sloučeniny aneb ve dvou se to lépe táhne
- Kyseliny a zásady aneb od citronu k sodě
- Chemické reakce aneb „škatulata hejbejte se“
- Redoxní děje aneb o krádežích elektronů mezi molekulami
- atd.

Knihu mohu vřele doporučit jak žákům škol zmíněných v podnadpisu, tak i budoucím učitelům – studentům pedagogických fakult s přírodovědeckým zaměřením – těm především jako inspiraci – kvůli zajímavé formě. A jako vysokoškolský učitel si nemohu odpustit poznámku, že studentům přicházejícím do bakalářského studia chemie by solidní zvládnutí základů chemie obsažených v této útlé knížce daly pro budoucí studium výrazně více než třeba povrchní znalosti hybridizace.

Pavel Chuchvalec

Luděk Holub, Oldřich Švajgl, Miroslav Novosad, Aleš Soukup, Rostislav Kopal

### Století benzínu

Historie rafinérského průmyslu v Čechách

Pro Českou rafinérskou vydalo Asco – vydavatelství spol. s r.o., 2005  
ISBN 80-85377-98-5

Předkládaná kniha má hned několik dedikací – k 60. výročí poválečného obnovení provozu litvínovské rafinérie, k 30. výročí zahájení provozu Nové rafinérie Kralupy a k 10. výročí založení České rafinérské. Jedná se o výpravnou reprezentační publikaci mapující zpracování ropy v českých zemích. Kniha není jen sbírkou historických dat, dobových kreseb a fotografií, ale vývoj zpracování ropy je zasazen do kontextu vědeckého poznání, technického rozvoje a do geopolitické situace. Zajímavá je již úvodní kapitola, věnovaná počátkům využívání ropy od starověku až po polovinu 19. století, kdy používání petroleje ke svícení položilo základy ropnému průmyslu ve světě.

Čtenář je postupně seznamován se vznikem rafinérského průmyslu v českých zemích a jeho vývojem. Je dokumentováno, jak se měnil původ zpracovávané suroviny,

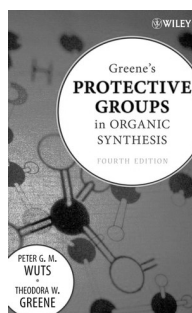
ale zejména druh finálních produktů, když se těžiště produkce přesouvalo s postupujícím časem od petroleje k benzínu (původně obtížnému a neprodejnému odpadu), motorové naftě a mazacím olejům. S tím souvisela i změna technologie – z původních kotlových destilací se přecházelo k vakuovým trubkovým destilacím a v 30. letech pak již k termickému krakování. Významným alternativním směrem v používání kapalných motorových paliv, který byl u nás prosazován v meziválečném období, bylo používání lihobenzinových směsí. V letech krize 1929 až 1936 bylo v Československu zavedeno zákonem povinné mísení ethanolu s benzinem (20 % “biolihu” a 80 % ropného benzínu). Současně s rozvojem průmyslové základny zpracování ropy se tvořila i česká výzkumná základna, ve které zaujímal jednu z nejčestnějších pozic prof. Landa, zřizovatel výzkumného centra u firmy Baťa ve Zlíně, poválečný technický ředitel Československé továrny na motorová paliva v Záluží u Mostu a profesor Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. Při své vědecké práci na výzkumu uhlovodíků objevil v ropě těžené na Moravě u Hodonína uhlovodík adamantan.

Samostatnou kapitolu knihy tvoří vznik a vývojové etapy litvínovského rafinérského a petrochemického kombinátu. Po obsazení sudetských pohraničních oblastí v roce 1938 byla bohatá hnědouhelná pánev v prostoru severozápadních Čech pro Německo, strádající nedostatkem ropy, lákavou surovinovou základnou alternativního způsobu výroby benzínu. Na bázi vysokotlaké hydrogenace hnědého uhlí byl první benzin v Záluží u Mostu produkován v prosinci 1942 a v roce 1943 zde pracovalo již 30 000 tisíc lidí. Po celkem 19 náletech od května 1944 byl v lednu 1945 závod definitivně vyřazen z provozu, aby ale již 3. června 1945 začal vyrábět první benzin pro československý stát. Neekonomičnost provozu posléze vedla k útlumu této technologie a na sklonku 60. let se změnila struktura závodu na typickou konverzní ropnou rafinérii s následnými petrochemickými výrobami. Obdobně je samostatná kapitola knihy věnována i rafinérii ropy v Kralupech nad Vltavou. Opomenuty nejsou ani další významné rafinérie jako PARAMO, KORAMO a OSTRAMO.

Další část knihy tvoří kapitoly věnované rafinérskému výzkumu a vývoji, těžbě ropy, ropovodům a distribuci pohonných hmot. Závěrečná část je věnována privatizaci českých rafinérií a založení České rafinérské.

Knihu lze doporučit široké technické veřejnosti a zejména studentům oboru technologie zpracování ropy. Svým způsobem se jedná o bohatě ilustrovanou minencyklopedii rafinérství na našem území. Kromě historických dat se čtenář seznámí se základními technologickými postupy zpracování ropy a výroby produktů palivářského průmyslu v různých historických obdobích, a v neposlední řadě s lidmi, kteří se zasloužili o rozvoj tohoto odvětví u nás.

*Pavel Chuchvalec*



Peter G. M. Wuts,  
Theodora W. Greene

### Greene's Protective Groups in Organic Synthesis

4. vydání, J. Wiley, tuhá vazba, 1082 stran, cena €79.20.  
ISBN: 978-0-471-69754-1

Po smrti T. W. Greene přepracoval Peter G. M. Wuts, Senior Research Fellow ve společnosti Pfizer v Ann Arbor, Michigan, s podporou své ženy Lizzie a svého zaměstnavatele, třetí vydání z roku 1998. Klasická příručka organického chemika je již čtvrtstoletí jedním z nejdůležitějších manuálů pro chemiky na celém světě téměř v libovolné oblasti chemie.

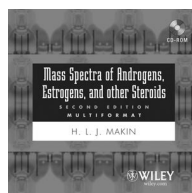
Do příručky na více než tisíce stranách byly zařazeny nové chránicí skupiny, jako skupina fluorových derivátů či svým štěpením unikátní 2-methoxybenzensulfonylová skupina, sloužící k ochraně aminů. Byly zařazeny nové techniky pro přípravu chráněných derivátů a jejich odblokování s praktickými příklady, které každý proces ilustrují. Rozšířené pojetí knihy přináší informace o méně očekávaných vedlejších reakcích v souvislosti s prací s chránicími skupinami. Zařazena byla nová tabelárně zpracovaná informace o selektivním štěpení silylových etherů. Kniha v novém vydání obsahuje 3,100 nových literárních odkazů z literatury do konce roku 2005. Kniha je přehledně uspořádána podle jednotlivých funkčních skupin, jež je třeba chránit a uvádí jak nejjednodušší způsoby jejich chránění, tak speciality.

Hlavních 10 kapitol obsahuje témata jako Role chránicích skupin v organické syntéze; Ochrana hydroxylové skupiny a 1,2- a 1,3-diolů; Ochrana fenolů a katecholů; Ochrana karbonylové skupiny; Ochrana karboxylu; Chránění aminoskupiny; Chránění alkynů, fosfátů a nakonec přehled reaktivit, reagentů a tabulky reaktivit. Kniha je vybavena kvalitními rejstříky.

Kniha vyšla začátkem roku 2007 a již dnes ji citují desítky autorů. Z deseti recenzentů dalo knize deset plných pět hvězdiček. Já dávám jedenáctý také pět.

Je potěšitelné, že se knížka, které nikdo neřekne jinak, než „GREEN“ konečně dočkala zeleného obalu. Bezspornu je to kniha do každé laboratoře.

*Pavel Drašar*



Hugh L. J. Makin

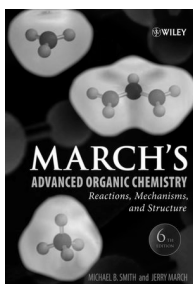
### Mass Spectra of Androgens, Estrogens and other Steroids

Upgrade to V2005, Software, J. Wiley  
2006, cena €787.50.  
ISBN: 978-0-471-74945-5

Soubor obsahuje 2,979 „electron impact“ hmotových spekter androgenů a estrogenů a jejich trimethylsilyl-, O-

methoxyoxim- a acetalových derivátů. Každé spektrum je doplněno chemickým strukturním vzorcem, triviálním názvem, sumárním vzorcem, molekulovou vahou, nominální hmotou a popisem hlavního signálu (base peak). Všechna spektra androgenů a estrogenů byla změřena na jednom hmotovém spektrometru za identických podmínek. Spektrální kolekce jsou přístupné z většiny obslužných programových vybavení hmotových spektrometrů jako Benchtop/SPC, Finnigan ICIS, Finnigan INCOS, Finnigan Ion-Trap, Finnigan Magnum, Finnigan GCQ, Finnigan SSQ, Finnigan TSQ, Finnigan ITS-40, Fisons VG Masslab, Fisons VG LabBase, Agilent Chemstation, NetCDF, NIST MSSEARCH, Excalibur, PE Turbomass, Shimadzu QP-5000, Varian Saturn. Bohužel bez těchto proprietárních softwarů nelze spektra zobrazit. Zobrazit se dá, a to prostřednictvím nějakého obecného databázového programu, seznam všech výše uvedených pomocných dat, ovšem bez jim odpovídajících spekter, což se zdá jako škoda. Nicméně, kolekce je určena pro praktiky a ti samozřejmě bez stroje stejně nic nezmohou. Na CD je soubor s pomocnou informací obecné úrovně, který nejen, že nepomáhá vlastní instalaci, ale který považují za naprosto zavádějící.

Pavel Drašar



Michael B. Smith, Jerry March:  
**March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure**

6. vydání, pevná vazba, 2357 stran,  
cena €83,30.  
ISBN: 978-0-471-72091-1

Michael B. Smith je profesorem chemie na University of Connecticut. Jeho současným zájmem jsou totální syntézy pancratistatinu a příbuzných fenanthridonových alkaloidů; syntéza a strukturní obměňování biologicky aktivních bakteriálních ceramidů; studium reakcí spojených s vlastnostmi vodivých polymerů a syntéza barevných konjugátů zaměřených na rakovinné nádory. Prof. Smith

nenechal zapadnout velkolepému dílu a po smrti prof. Jerryho Marche (Adelphi University, Garden City, New York) se ujal „bible organických chemiků“ a tlačil tento ohromný kámen dále do kopce.

Šesté vydání klasické „zlatého standardu“ příručky organických chemiků je již v okamžiku svého vyjití! klasikou tak, jak byla vydání předchozí. Stejně jako v těch předchozích naleznou studenti, ale i špičkoví organičtí syntetici, zábavu i poučení. Šesté vydání přichází jako „soudobá“ příručka obohacená m.j. i o výdobytky současné organické chemie. Kouzlo této příručky je, že „moudro“ sebou přináší včetně literárních odkazů. (I ty byly obnoveny a občerstveny). Dílo je doplněno více než 25 tisíci literárních odkazů a umožňuje, kromě toho, že se z knihy může člověk prostě jenom učit, solidní vědeckou práci. Kde bylo potřeba, byly reakční mechanismy opraveny a upraveny tak, aby byly na úrovni současného poznání. Upravený Appendix B přináší křížové odkazy mezi kapitoly a jednotlivými druhy syntetických přeměn.

Leč pro samou chválu musím opět utrousit poznámku o grafické reprezentaci chiralidy. Slabé místo většiny amerických učebnic je, že nectí platnou normu IUPAC pro kreslení stereogenních center a zaměňují čárkovanou vazbu (---), která má znamenat vazbu řádu menšího než 1, za vazbu směřující „za nákrasnu“. Problém je pak i v tom, že tuto čárkovanou vazbu používá též i správně pro znázornění vodíkových vazeb (str. 110) a že někdy používá pro vazbu „za nákrasnu“ i příčně čárkovaného klínu, jak předepisuje IUPAC. Tato zvrácenost pak vede i k chybám, tak například steroidy na straně 128 a 166, pokud použijeme úzus v knize popsany, mají opačně vyznačenou konfiguraci na uhlíku číslo 20 než by měly mít a první jmenovaný má nakreslenou chybnou anelaci kruhů A a B. Nechci snižovat kvalitu díla, kterou, jak by řekl matematik: „*konečný počet chyb nemůže činit neplatnou*“. Jak by se nenalezla drobná chybička na 2357 stranách napěchovaných informacemi! Pochvalu si prof. Smith zaslouží i za to, že zařadil i tak moderní chemii, jakou je chemie molekulárních uzlů.

Knihu celkově velmi chválím a jsem moc rád, že ji vlastním. Doporučuji totéž každému chemikovi, který ještě vše, co kniha obsahuje, nestihl zvládnout z paměti.

Pavel Drašar

## Osobní zprávy



### Profesor Jan Roda šedesátníkem

Prof. Ing. Jan Roda, CSc. se narodil 22.4.1947 v Praze. Vysokoškolská studia ukončil v r. 1970 na Katedře polymerů VŠCHT Praha a začal v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV Praha

pracovat na disertační práci „Interakce koordinačních sloučenin s peroxidy a vybranými polymery“, kterou úspěšně

obhájil v r. 1974. Jako vědecký pracovník se koncem roku 1973 vrátil na Katedru polymerů VŠCHT Praha. Zde byl po úspěšné habilitaci v oboru makromolekulární chemie v r. 1990 ustaven docentem. V letech 1991–1994 byl vedoucím Ústavu polymerů. Po dvě funkční období (1990–1993) se, nejprve jako člen a později jako místopředseda, podílel na práci Akademického senátu VŠCHT Praha. Od roku 1994 do roku 2006 byl akademickým funkcionářem Fakulty chemické technologie. Prvých šest let (dvě funkční období) byl proděkanem pro pedagogiku, dalších šest let

(další dvě funkční období) děkanem fakulty. V současné době opět vede Ústav polymerů.

Svou vědeckou činnost soustředil prof. Roda na aniontovou polymeraci laktamů. Více než 15 let se věnoval polymeraci 2-pyrrolidonu. Navázal na základní poznatky o polymeraci tohoto monomeru a komplexně zmapoval nejen jeho polymeraci a kopolymeraci, ale i vhodné iniciační systémy polymerace a vlastnosti poly(2-pyrrolidonu), který byl tehdy považován za perspektivní vláknitý polymer.

V posledních letech je hlavním tématem vědecké aktivity prof. Rody modifikace vlastností polyamidu 6, zejména zlepšení jeho rázové houževnatosti cestou syntézy blokových kopolymerů poly(6-kaprolaktam) – elastomer a polymerace a kopolymerace 12-dodekanolaktamu. Dokladem jeho úspěšné vědecké činnosti je více než 70 původních prací, které publikoval se svými spolupracovníky převážně v zahraničních časopisech a řada sdělení na domácích i zahraničních konferencích a symposiích. O výsledcích výzkumu aniontové polymerace laktamů referoval v přehledných přednáškách v řadě univerzit a výzkumných pracovištích v Polsku, Francii, Rakousku, Španělsku, Velké Británii a Itálii, kde navázal cenné pracovní kontakty. Řadu oboustranně užitečných kontaktů navázal také s průmyslovými podniky, a to jak v tuzemsku, tak i v zahraničí.

Pod jeho vedením vypracovaly svoji diplomovou práci téměř čtyři desítky inženýrů. Byl také školitelem řady vědeckých aspirantů a doktorandů včetně studentů z Indie v rámci kursů UNESCO. Součástí pedagogické práce prof. Rody jsou přednášky pro studenty magisterského i doktorského studia. Přednášel makromolekulární chemii a jako spoluautor se také podílel na vzniku učebního textu pro tento předmět. V současné době přednáší Výrobu polymerů a Přírodní polymery pro studenty magisterského a Vybrané kapitoly z makromolekulární chemie pro studenty doktorského studia.

Kromě rozsáhlé vědecké, pedagogické a organizační činnosti v Ústavu polymerů VŠCHT Praha je prof. Roda dále činný ve vědeckých radách FCHT VŠCHT Praha, FCH VUT v Brně, FT UTB ve Zlíně, FCHPT STU v Bratislavě a v řadě odborných komisí včetně náročné působení ve funkci předsedy stálé pracovní skupiny Chemie Akreditační komise MŠMT ČR, jmenované vládou České republiky s účinností od 1. září 2006.

Blahopřejeme prof. Rodovi k jeho životnímu jubileu a přejeme mu pro všechny příští roky pevné zdraví, krásnou životní pohodu, nestárnoucí optimismus a mnoho tvůrčích sil.

*Vratislav Ducháček a Irena Prokopová  
s ostatními pracovníky Ústavu polymerů  
VŠCHT Praha*

## Ohlédnutí za profesorem Jaroslavem Vulterinem

V ranních hodinách, 30. května 2006 ve věku 76 let opustil naše řady prof. RNDr. Jaroslav Vulterin, DrSc., dlouholetý pedagog Českého vysokého učení technického v Praze a také pražské Vysoké školy chemicko-technologické a Pedagogické fakulty Univerzity Karlovy. Jeho jméno je neoddělitelně spjato s výukou obecné, anorganické, analytické a fyzikální chemie a také chemie životního prostředí na poslední z těchto vysokých škol.

Původem kolínský rodák (nar. 7.4.1930), vystudoval chemii na matematicko-fyzikální fakultě UK a na přírodovědecké fakultě této univerzity obhájil také kandidátskou disertační práci. Svou učitelskou dráhu započal jako asistent na Katedře analytické a anorganické chemie ČVUT. Roku 1960 nastoupil na oddělení instrumentální analýzy Katedry analytické chemie VŠCHT. Na tomto pracovišti se v roce 1966 habilitoval a následně přednášel instrumentální analytické metody. Po dobu 4 let byl také vedoucím vědecko-výzkumné skupiny elektrochemických metod.

Roku 1976 přešel na Katedru chemie pedagogické fakulty Univerzity Karlovy. Na tomto pracovišti přednášel obecnou, anorganickou a fyzikální chemii a chemii životního prostředí. Řadu let také přednášel analytickou chemii pro přírodovědeckou fakultu UK, zaměřenou pro potřeby Katedry ochrany životního prostředí a krajinné ekologie. Na Přírodovědecké fakultě Karlovy Univerzity mu byla udělena hodnost doktora biologických věd a následně, v roce 1990, byl prezidentem ČSFR jmenován profesorem pro obor analytická chemie. Na Karlově Univerzitě zastával celou řadu význačných funkcí v odborných komisích, komisích pro státní závěrečné zkoušky a kandidátské disertační práce.

V oblasti vědy a výzkumu se především zasloužil o rozvoj potenciometrických a enthalpiometrických metod a metod pro stanovení toxických a esenciálních kovů. Zabýval se také problematikou odpadů, čistících a pracích prostředků a také obecně dynamikou ekologických procesů.

Výsledky výzkumu se snažil realizovat v praxi, spolupracoval s průmyslovými závody a výzkumnými ústavy, pro které vypracoval řadu nových analytických metod určených pro kontrolu technologických procesů a pro zlepšení životního prostředí.

Během své odborné a pedagogické činnosti publikoval více jak 130 tuzemských i zahraničních původních prací, patentů a monografií, jedna z monografií (Novější oxidačně redukční odměrné metody, spoluautoři prof. J. Zýka a A. Berka) vyšla v několika dalších evropských státech. Byl autorem nebo spoluautorem mnoha vysokoškolských skript a celostátních učebnic a odpovědným řešitelem řady grantových projektů.

Profesora Vulterina jsem osobně blíže poznal během a po skončení mé vědecké aspirantury na přelomu 60. a 70. let, kdy jsem pracoval pod jeho vedením na celé řadě zajímavých analytických problémů. Ještě dnes si rád vzpomenu na některé jeho realistické poznámky, klasifikující



nevydařený experiment a také specifický, velmi inteligentní humor, který používal při hodnocení negativních lidských povahových rysů a práce některých „badatelů“.

Príslovečná byla svědomitost, se kterou se vždy znovu pečlivě připravoval i na každoročně se opakující přednášky a semináře. Výjimečně přátelský byl jeho vztah ke studentům, ke kterým přistupoval jako k rovnocenným partnerům a u nichž si díky své klidné povaze, skromnosti ale také preciznosti, dokázal okamžitě zjednat přirozený respekt a úctu. Dále je možno konstatovat, že se diametrálně odlišoval od některých tehdejších i soudobých vědeckých „manažerů“, kteří jsou schopni a ochotni se ve své velikosti „odborně“ vyjadřovat úplně ke všemu. Proto se zcela jistě nemylim a mohu bez obav prohlásit, že na něho bude po celý svůj život a to výhradně v dobrém, vzpomínat početný zástup jeho studentů, diplomantů, doktorandů a spolupracovníků.

*Radko Volf*

### Sté výročí od narození zakladatele biochemie na Univerzitě Karlově a v Československu

Jsou velikáni, kteří se ve svém oboru rodí jednou za sto let. Jestliže u nás ve 20. století v makromolekulární chemii to byl Otto Wichterle, v organické chemii Emil Votoček, v analytické chemii Oldřich Tomíček, ve fyzikální chemii Jaroslav Heyrovský, v agrochemii František Duchoň, tak v případě biochemie to byl jednoznačně Josef Václav Koštíř, mj. dlouholetý redaktor našeho periodika. Úředně se narodil 25. března 1907 v Hrončicích u Nymburka na rodinném gruntu, avšak ve skutečnosti v Kostomlátkách, kde jeho maminka byla v ten den u tety na návštěvě. Vyrůstal v rolnické rodině a na svůj selský původ byl hrdý. Rodiče Josef a Ludmila Koštířovi mu dali jméno Josef, čímž se neporušila rodinná tradice. Jak s oblibou říkal později náš milý pan profesor Josef Václav Koštíř: „Tradičně jsme byli Josefové, dědeček první, tatínek druhý, já třetí“. Druhé jméno Václav získal při birmování.

Povinnou školní docházku – obecnou školu začal navštěvovat v roce 1913 v Kostomlatech, což je nedaleko Hrončic i Kostomlátek. Bylo to rok před atentátem v Sarajevě, kde zabil Ferdinanda de Este a kdy začala první světová válka. Když chodil do čtvrté třídy, císař Franz Josef zemřel. Řídící učitel si ho tehdy zavolal a řekl mu: „Podívej se, Ty malej, Ty půjdeš na funus staříčkého mocnáře. Ne však do Vídně, ale do zdejšího kostela. A tam budeš zpívat hymnu“. Tak se budoucí věhlasný profesor Karlovy univerzity zúčastnil pohřbu císaře, ne ve Vídni, ale v Kostomlatech.

Když vychodil obecnou školu v Kostomlatech, tak šel Josef Václav Koštíř do reálného gymnázia v Nymburce. To bylo v souladu s usnesením rodinné rady a psal se rok 1918, kdy zanikla Rakousko-Uherská monarchie a v srdci Evropy vznikl nový stát – Československo.

V roce 1926 Josef Koštíř úspěšně odmaturoval a za-



*Oslava osmdesátých narozenin v Praze na Albertově 30.3.1987*

hájil studium na Vysoké škole chemicko-technologické inženýrství ČVUT v Praze. Zde poslouchal přednášky našeho věhlasného organochemika profesora Emila Votočka, s kterým si později přestal rozumět a odešel rovnou k děkanovi Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy na Albertov. Byl to chemik, profesor Jindřich Křepelka a ten ho přijal s otevřenou náručí. Potěšení a radost z vědy a jejich objevů získal mladý Josef Koštíř právě zde na Přírodovědecké fakultě, kde pod vedením docenta Františka Balaše dokončil v roce 1930 studia a po rigorózním řízení a obhajobě disertační práce byl promován na doktora přírodních věd. Doc. Balaš byl bohem a plně oddán vědě. Přednášel organickou chemii přírodních látek a měl bohaté kontakty s předními zahraničními vědci, mj. s nositelem Nobelovy ceny profesorem Ruzickou v Curychu. K němu na studijní pobyt měl odjet čerstvě promováný RNDr. J. V. Koštíř. Osud však rozhodl jinak. Místo do Švýcarska přenesl své budoucí působiště na Slovensko, kde působil řadu let jako profesor Gymnázia Franze Rimanského v Levoči. Měl k tomu plnou kvalifikaci, neboť aproboval z chemie, fyziky i matematiky.

V Levoči měl přístup ke spisům J. A. Komenského, které zde byly prvně latinsky vydány. Komenského dílo se stalo pro jeho další život vodítkem nejpevnějším. V řadě jeho publikací a učebnic z něj najdeme citace a odkazy. Rád citoval Komenského i ve své řeči. Nelze se proto divit, že jako znalec Komenského měl po celý život samé pedagogické úspěchy. Současně je však provázely také úspěchy vědecké. Byl u nás první, kdo začal prosazovat používání chromatografie jako vědecké diagnostické metody. Zejména její praktické aplikace, zaváděné jim samým a jeho spolupracovníky, obohatily úroveň poznání biochemických, lékařských, farmaceutických, potravinářských a zemědělských disciplín.

Na přelomu let 1934 a 1935 se profesor Koštíř vrátil do Prahy. Bylo to zásluhou profesora Bohumila Němce. S ním a s profesorem Stoklasou mladý J. Koštíř spolupracoval na výzkumu fotosyntézy.

V Praze až do roku 1938 učil na středních školách,

převážně však na gymnáziu v Krásnohorské. Zde poznal mj. svou budoucí manželku Jarmilku. Současně v Ústavu analytické chemie profesora Tomíčka pracoval na své habilitační práci. Tuto činnost přerušil 17. listopad 1939, kdy Adolf Hitler zavřel české vysoké školy. Po určitou dobu druhé světové války působil přechodně v laboratořích pražských nemocnic. Významná z té doby je společná práce s docentem Šilingem na výzkumu chemie a biochemie hormonů v laboratoři Interní kliniky profesora Pelnáře. Jako spolupracovníci na Pelnářově klinice byli i prof. Josef Charvát a prof. Antonín Vančura.

Na sklonku války přešel J. Koštíř do výzkumné laboratoře tehdejší farmaceutické firmy „B. Fragner“ v Praze Dolních Měcholupech. To byla také jedna z cest, které přivedly J. Koštíře do moderního lékařství. Zde se věnoval zvláště izolacím a analýzám léčiv z přírodních zdrojů a začal se zabývat i některými hledisky biochemickými. Skupině pracovníků, které vedl, se podařilo izolovat adsorpční chromatografií první penicilin u nás, nazvaný „mykoin BF 510“. Byl poprvé pokusně s úspěchem terapeuticky použit již v roce 1944 na několika případech. V nově vzniklém n.p. SPOFA se stal J. V. Koštíř vedoucím chemikem a spolu se svými spolupracovníky vybudoval biochemické a analytické oddělení, které později dalo základ Výzkumnému ústavu pro farmacii a biochemii.

Po znovuootevření vysokých škol se v roce 1945 vrací J. V. Koštíř na Přírodovědeckou fakultu UK. Začíná přednášet biochemii a v roce 1946 se habilituje. Je si však vědom toho, že biochemie je samostatný obor a že nemůže existovat ani v lůně fyziologie (jak tomu bylo před vznikem Československé biochemické společnosti), ani ve svazku s organickou chemií, která pro rozvoj biochemie na Přírodovědecké fakultě UK v Praze poskytovala prostor i prostředky. Po usilovné organizační a odborné činnosti se mu nakonec podařilo zajistit zřízení Biochemického ústavu na PřF UK, který byl v té době prvním v ČSSR. Stal se tak přednostou tohoto ústavu a prvním řádným profesorem biochemie jako samostatného předmětu v celém Československu.

Na novém ústavu vytváří atmosféru plnou optimismu a tvůrčí aktivity. Sám sepisuje oblíbenou učebnici Obecná biochemie. Později vydává populárněji zpracovanou monografii Chemie a fyzika živých soustav. Dále na knižní pult přicházejí vysokoškolská učebnice Biochemie a populární publikace Biochemie známá i neznámá. Většina jeho knih vyšla v zahraničí v německém a anglickém překladu.

Jak již bylo řečeno, po řadu let působil profesor Koštíř jako redaktor Chemických listů. Zasloužil se o jejich úroveň. Snad právě při této činnosti poznal nutnost přesného vyjadřování myšlenek i v biochemii. Stal se předsedou Názvoslovné komise pro biochemii při ČSAV. Až do konce svého života se o čistotu spisovného jazyka a názvů ve vědě nekompromisně zasazoval. Po více než 20 let byl členem redakční rady časopisu Věda a technika mládeži.

Prof. J. V. Koštíř odchoval tisíce žáků, stovky doktorandů a habilitantů. Ti na něho s vděčností stále vzpomínají.

Profesor Koštíř byl vskutku osobností zakladatelskou.

Jeho charisma, šarm, široký vědní rozhled, styl práce a stálý optimismus byly příčinou toho, že byl nejen mezi studenty, ale i celou veřejností nesmírně oblíben. To dokumentovala i neobyčejně velká účast gratulantů při oslavě jeho devadesátých narozenin v Karolinu v březnu 1997.

Byl stále svěží, tvůrčí a činorodý až do začátku srpna roku 2000, kdy došlo v jeho rodině k velké tragedii. Jeho milovaný vnuk Ivan od mladšího syna Mirka tragicky zahynul při autohavárii se svou snoubenkou 14 dnů před plánovanou svatbou. To bolestně pana profesora zasáhlo. Krátce po tom 26. srpna 2000 jsme přijali smutnou zprávu o jeho úmrtí.

Dokladem nezměrné upřímné lásky a úcty k našemu váženému panu profesorovi byla velká účast při posledním rozloučení, které se konalo v pondělí 4. září 2000 ve velké obřadní síni Krematoria v Praze – Strašnicích. Nad rakví se vystřídalo pět řečníků. Nejpůsobivější a velmi emotivní byl zřejmě závěr smutečního projevu jeho žáka, slovenského exministra školství prof. Dr. Laco Kováče, DrSc.: „Za všechno Vám pane profesore děkujeme a slibujeme, že věrni zůstaneme.“

Na závěr ještě nutno dodat, že při oslavě 80. narozenin pana profesora v březnu 1987, která se konala v Praze na Albertově, se jeho bývalí žáci domluvili, že se budou pravidelně s panem profesorem scházet na tzv. debatním kroužku, který po jeho úmrtí nese název „Učená společnost profesora J. V. Koštíře.“ Tato neformální, dobrovolná, nelukrativní, osvětová instituce sdružuje většinu jeho bývalých žáků, doktorandů, habilitantů a přátel. Za uplynulou dobu 20 let se uskutečnilo na různých místech včetně Slovenska (Bratislava, Levoča a Staré Lesné) 42 zasedání. Na nich odezněly desítky vědeckých přednášek.

Příští zasedání US Prof. J.V.K. je plánované na druhou dekádu května 2007 do zámku ŠLP ČZU Praha v Kostelci nad Černými lesy, kde ústředním bodem programu bude Vědecký seminář o díle a zásluhách prof. J.V.K.

*Josef Zahradníček*

## **Jubilant prof. RNDr. Jaroslav Jonas, CSc.**

Představitel organické chemie se narodil 9. března 1937 v Ostravě. Po absolvování Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v Brně roku 1960 pracoval krátce v průmyslovém výzkumu a poté až do dnešní doby na Katedře organické chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity. V letech 1965 až 1969 absolvoval dva studijní pobyty v Německu a jeden v Kanadě. V roce 1970 se habilitoval, v roce 1990 byl jmenován docentem a v roce 1992 profesorem organické chemie. V odborné činnosti se zabýval kyslíkatými a dusíkatými heterocykly. Zavedl a dlouhodobě přednášel o struktuře a reaktivitě organických sloučenin a jejich stereochemii s novými pohledy na chiralitu v časoprostoru umožňující absolutní asymetrickou syntézu v molekulách podmiňujících existenci živých systémů. Stál u zrodu úspěšné řady Symposií

v chemii heterocyklických sloučenin a řadu z nich pomáhal organizovat, a to nejen v Brně, ale i jinde. Od roku 1991 byl proděkanem, v letech 1992 až 1997 děkanem Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity a předsedou brněnské pobočky České společnosti chemické, ve které uskutečnil přednášky významného amerického chemika Alfreda Badera, řešitele syntéz nových organických sloučenin. Profesor Jonas se spolupracovníky se přičinil o rehabilitaci Loschmidtova přínosu chemické vědě a dal popud k odhalení pamětní desky českému rodákovi Josefu Loschmidovi v Ostrově nad Ohří u Karlových Varů. Prof. Jonas je autorem nebo spoluautorem více než čtyřiceti původních prací, dvou desítek prací referátového charakteru, několika učebních textů, 16 patentů a autorských osvědčení, řady výzkumných zpráv a přednášek doma i v zahraničí. Trvale usiloval o excelentní vzdělavatelskou originální myšlenkovou koncepci. U příležitosti oslav 750. výročí udělení městských práv Brnu uvedl příspěvek „Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity – jak dále“. V roce 1992 byl jedním z iniciátorů rozvoje nového pojetí studia při obnovení Fakulty chemické na Vysokém učení technickém v Brně.

Prof. Jonasovi lze přát stále zdraví,  
co s roky organické chemie vytváří úsměvy ve tváři.

*Adolf G. Pokorný*



**Pěťasedmdesátiny  
Ing. Rudolfa Mráze**

Dne 26.5.2007 oslaví své pěťasedmdesátiny Ing. Rudolf Mráz. Je rodákem z Kněževsi u Rakovníka. Po vystudování rakovnického gymnázia absolvoval v roce 1954 Vysokou školu chemicko-technologickou v Praze, obor chemická technologie. Po absolutoriu první 3 měsíce působil v ÚJV Řež na pracovišti v Hostivaři, pak se ale na VŠCHT Praha vrátil a zůstal zde tehdejší katedře, nyní Ústavu anorganické technologie, věrný až do dnešních dnů.

Profesní zaměření Ing. Mráze spadá do oblasti technické elektrochemie. Zpočátku se věnoval podmínkám oxidace solí ceru a vlivu povrchových drážek na grafitové elektrody na odvod plynného chloru při elektrochemické výrobě chloru a louhu elektrolyzou solanky amalgamovým způsobem. Dále obrátil svoji pozornost na v tehdejší době významnou technologii výroby chlorečnanu sodného elektrolyzou solanky v elektrolyzáru bez diafragmy, kde se hlavně soustředil na přípravu anod na bázi oxidu olovičitého. Odborný zájem Ing. Mráze se později zaměřil ve shodě se světovým trendem na přípravu kovových anod, při které jsou na titanový základ nanášeny aktivní vrstvy oxidů titanu a ruthenia resp. oxidů titanu a iridia (tzv. rozměrově stálé elektrody), nebo vrstvy platinových kovů z platiny resp. směsi platiny a iridia. Na poli elektrod pro

elektrochemickou výrobu chlorečnanu sodného dosáhl Ing. Mráz významného úspěchu, když byly na provozu chlorečnanu v CHZ Sokolov zavedeny rozměrově stálé elektrody vyrobené podle jeho návrhu. Zavedení těchto elektrod do technické praxe vedlo k intenzifikaci procesu a významné úspoře ve spotřebě elektrické energie.

Přípravou rozměrově stálých anod, jako náhrady grafitu při výrobě chloru a hydroxidu sodného elektrolyzou solanky, se zabýval dále ve spolupráci s Výzkumným ústavem anorganické technologie v Ústí nad Labem, který dovedl jejich přípravu do průmyslové praxe.

Ing. Mráz se s velkým nasazením snažil rozšířit uplatnění rozměrově stálých elektrod do dalších oblastí, což se podařilo na poli elektroflotace, kde se mu podařilo aplikovat rozměrově stálé anody do elektroflotačních zařízení na odstraňování tuků a olejů v kafilerii a železničních opravárnách. Od poloviny 70. let se datuje jeho úzká spolupráce s CHZ Sokolov, kde se začali přípravou těchto elektrod zabývat. V současné době převzala výrobu rozměrově stálých elektrod soukromá firma, se kterou spolupráce úspěšně pokračuje. Při studiu rozměrově stálých elektrod si výborně osvojil chemickou analýzu platinových a ventilových kovů.

Jako zkušený anorganický technolog je po celou dobu své praxe vyhledáván chemickými závody, aby pomohl při řešení provozních otázek či expertní posouzení havárií, jak na výrobnách chloru a hydroxidů alkalických kovů, tak dříve ve výrobě chlorečnanu sodného elektrochemickou cestou.

Po celý jeho odborný život mu je velkou zálibou práce u laboratorního stolu, kde jeho experimentální zručnost a zapálení pro věc obdivují studenti i jeho spolupracovníci. Jít pro odbornou radu, jak se na ústavu říká „za Rudolfem“, přináší vždy nejen znalou odpověď, ale i celou řadu dalších námětů. Rád se také věnuje pedagogickému působení, kde by nejraději studentům předal všechny zkušenosti, které za dlouhá desetiletí sám načerpal.

Podílel se také na napsání několika odborných skript. Nelze zapomenout na jeho konzultace studentům, kdy nelituje svého času a které končí až ve chvíli, když je Ing. Mráz přesvědčen, že student dané problematice porozumí.

I přes večerní hodiny strávené ve své laboratoři si vždy najde čas na své blízké, na pěstování svých oblíbených květin a budování, nebo alespoň zušlechťování chalupy.

Co je vedle odborných znalostí Ing. Mráze také výjimečné, jsou jeho charakterové vlastnosti. Jeho názory a životní postoje byly a jsou vždy konzistentní a k případným lidským chybám se staví chápavě bez případného odsudku. Je-li třeba, dovede vystoupit s jasnou obhajobou svého stanoviska. Řadu let působil ve funkci tajemníka katedry a od roku 1990 působil šest let jako člen Akademického senátu Fakulty chemické technologie VŠCHT Praha.

Vážený pane inženýre, milý Rudolfče, všichni Ti přeje-  
me do dalších let pevné zdraví, neutuchající elán do života i technické práce a osobní spokojenost v rodinném kruhu.

*Vladimír Mejta*

## Profesor Jaroslav Zýka oslavil 85. narozeniny

9. února 2007 oslavil své 85. narozeniny prof. RNDr. PhMr. Jaroslav Zýka, DrSc., dlouholetý vedoucí Katedry analytické chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze a dlouholetý předseda odborné skupiny analytické chemie České společnosti chemické. Měl jsem to štěstí řadu let pracovat pod vedením této mimořádné osobnosti s renesančním rozsahem znalostí, mimořádnou schopností jednat s lidmi a citlivě nasměrovat jejich aktivity ku prospěchu celku. Jeho odborné i mimoodborné (spisovatelské) aktivity jsou naší chemické veřejnosti jistě dostatečně známy a není třeba je zde rozvádět (viz Chem. Listy 96, 61(2002)). Co však je nutné připomenout, jsou zcela mimořádné osobní a lidské vlastnosti profesora Zýky, jeho schopnost a ochota, se kterou nám, kdysi začínajícím a kdysi mladým, analytickým chemikům pomáhal navazovat mezinárodní kontakty, umožňoval realizaci zahraničních stáží a orientoval nás do perspektivních oblastí analytické chemie. Za nesmazatelný otisk své osobnosti, který nechal jak na Katedře analytické chemie Univerzity Karlovy, tak i v celé české analytické chemii, jsme všichni panu profesorovi dodnes vděční. V dnešní době, která si tak často stěžuje na nedostatek skutečných osobností, pro mě pan profesor zůstává skutečnou Osobností s velkým písmenem O, člověkem, který nás s plným nasazením učil chodit po klikatých cestičkách vědy i mezilidských vztahů. A jistě se mnou bude souhlasit většina absolventů Katedry analytické chemie Univerzity Karlovy, že díky jeho práci, jeho lidským i odborným kvalitám a jeho pomoci se nám po těchto cestičkách chodilo snáze. Takže mu moc děkujeme za všechno, co pro nás udělal, co pro nás znamenal a představoval, co nás naučil nejen znát, ale i chápat. A do dalších let jemu přejeme „hlavně to zdravíčko“ a sobě přejeme, abychom to přání mohli ještě dlouho a od srdce opakovat.

*Jiří Barek*

## 75 let prof. Ing. Jiřího Davídka, DrSc.

Prof. Davídek (nar. 23.4.1932) patří nepochybně mezi významné osobnosti potravinářských věd nejenom u nás, ale i v zahraničí. Připomeňme si jen stručně nejdůležitější milníky jeho dosavadní profesní kariéry. V roce 1954 ukončil studium na Vysoké škole chemicko-technologické (VŠCHT) v Praze a po studiích se stal vědeckým aspirantem v oddělení vitaminů Výzkumného ústavu potravinářského průmyslu v Praze, kde byl jeho školitelem Ing. Dr. Jiří Fragner. V roce 1958 obhájil kandidátskou disertační práci a po nástupu na pražskou VŠCHT se v roce 1967 habilitoval. Doktorskou disertační práci obhájil v roce 1971 a v roce 1972 byl jmenován profesorem pro obor chemie a analýza potravin. V letech 1972–1990 byl děkanem Fakulty potravinářské a biochemické technologie (FPBT), v letech 1976–1991 působil zároveň jako vedoucí Katedry chemie a analýzy potravin a v letech 1980–1990 byl místopředsedou Československé akademie zemědě-

ské. Prof. Davídek se hlavní měrou zasloužil o zavedení tzv. mezioborového studia na FPBT. Na Ústavu biochemie a mikrobiologie a na Ústavu chemie a zkoušení potravin tak vznikly nové úspěšně se rozvíjející studijní obory.

Hlavní pedagogická aktivita jubilanta spočívala v přednášení předmětů Analýza potravin, Speciální analýza potravin a zavedení nového předmětu Chemie potravin. Spolu s prof. Janíčkem a prof. Pokorným sepsal a vydal v roce 1983 i první vysokoškolskou knižní učebnici Chemie potravin. V roce 1977 byla také napsána a vydána (jako učebnice pro posluchače fakulty) kniha Laboratorní příručka analýzy potravin, kterou prof. Davídek editoval.

Ve vědecko-výzkumné činnosti se prof. Davídek zabýval změnami jakosti potravin během výroby a skladování, reakcemi neenzymového hnědnutí, vznikem aromatických látek v potravinách a metodami jejich stanovení, přirozenými toxickými látkami v potravinách a jejich změnami během technologického zpracování a skladování. Je autorem nebo spoluautorem 15 monografií, z toho 9 cizojazyčných, více než 330 publikací ve vědeckých časopisech a přibližně stejného počtu přednášek na domácích a zahraničních odborných setkáních. Je častým oponentem doktorských a výzkumných prací z oboru chemie a analýzy potravin.

V současnosti působí prof. Davídek jako předseda Odborné skupiny potravinářské a agrikulturní chemie České společnosti chemické, je členem redakční rady časopisu Czech Journal of Food Sciences, a Biomedical and Environmental Sciences. Byl také dlouholetým členem redakční rady European Food Research and Technology (dříve Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung). Je také členem Odborné rady pro udělování ocenění potravin Klasy. Jako spoluzakladatel Odborné skupiny pro potravinářskou a agrikulturní chemii České společnosti chemické, dlouholetý člen výboru a v současnosti předseda Odborné skupiny, je prof. Davídek jedním z hlavních organizátorů každoročně pořádaného Symposia o nových směrech výroby a hodnocení potravin. Ve funkci národního delegáta v European Association of Chemical and Molecular Sciences, Food Chemistry Division je jedním z hlavních organizátorů prestižních konferencí Chemical Reactions in Foods, konaných v Praze každé čtyři roky (v minulosti v letech 1992, 1996, 2000 a 2004).

Tento výčet aktivit jubilanta ukazuje pouze ryze pracovní část jeho osobnosti. Nic by nebylo tak zavádějící v souvislosti s prof. Davídkem jako představa suchopárného školometa. Expresivní osobnost profesora Davídka nenechávala a nenechává nikoho v jeho okolí lhostejným a pasivním. Nutí jej k souhlasu nebo k diskusi, ve které se mistrně formulovaným argumentům jubilanta jen těžko oponuje. Zdáni, že prof. Davídek je snad pouze jednostranně orientovaným odborníkem v chemii a analýze potravin, se ztrácí při společenských debatách. Jubilant má široký společenský záběr. Je dobře znám svým hlubokým vztahem k výtvarnému umění. Jeho znalosti a zároveň schopnosti výborného řečníka jej přímo předurčují kvalifikovaně zahajovat výstavy či psát k těmto výstavám katalogy s výstižnými charakteristikami výtvarných umělců i jejich

děl. Mezi výtvarníky má celou řadu přátel. To, že je mezi nimi uznáván, dokazuje i jeho členství ve výtvarné skupině Tolerance '95 a ve výboru Jednoty umělců výtvarných (JUV). V nedávné minulosti vyšla jeho publikace „JUV po sto letech,“ v níž jsou představeni všichni žijící členové tohoto významného výtvarného spolku, včetně reprezentativních ukázek jejich díla.

V neposlední řadě je třeba zmínit jubilantovy lidské dimenze. Jeho krásný vztah ke svému učiteli prof. Janičkovi, ale také ke svým následovníkům i k nejmladší nastupující vědecké generaci. Podstatným rysem jeho osobnosti je velkorysost. Všude, kde se objeví, šíří veselou pozitivní náladu. Neustále sleduje a pomáhá rozvoji fakulty i odborné skupiny. Přátelé mu přejí mnoho let dobrého zdraví a spokojenosti z vykonané práce.

*Pavel Rauch.*

### JoKo mladým šedesátníkem

Pedagog a vědec Ústavu organické technologie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, její bývalý prorektor, rektor (1996–2001) a prorektor (tak, jak šel čas) doc. Ing. Josef Koubek, CSc. se v polovině května (14.5.) t.r. dožívá šedesátí let. JoKo – tak podepisuje neoficiální dokumenty – na ně rozhodně nevypadá! Přes velkou vážnost funkcí, které vedle již zmíněných v posledních letech zastával a jejichž jen pouhý výčet by jistě vedl redaktory Chemických Listů k imperativnímu požadavku na autora tohoto příspěvku „Podstatně zkrátit!“, zůstává nadále chlapcem postpubertálního věku, který je schopen nejružnějších skopičín, např. šokujících hereckých vystoupení v nápaditých převlecích při různých slavnostních příležitostech. Mnohá z nich jsou opravdovými perlami českého humoru, byť se odehrávají jen „v malých formách“, povětšinou na katedrových oslavách. Máme ho za to rádi!

Z aktivit vážnějšího žánru, v čase se různě prolínají: člen České konference rektorů a její vicepresident pro výzkum, vicepresident Inženýrské akademie ČR, člen vědeckých rad University Pardubice, Masarykovy university Brno, ÚCHP AV ČR Praha-Lysolaje, Akademického Sněmu AV ČR, člen řady zahraničních institucí, poradních orgánů a pracovních skupin (Council of Europe (Strasbourg) – CC- Higher Education and Research – Academic representative, Confederation of EU Rectors Conferences (Research Working Group), Conseil Universitaire Européen pour l'Action Jean Monnet, CE Bruxelles, DG Education and Culture and DG Research in Brussels, National Bologna-Promoters-Team (Czech Republic), Forum on University based research (EC-DG RTD, commissioners Busquin and Potočník), National Academic Contact Point in the Bologna Process), předseda představenstva Unipetrolu, předseda a člen jeho dozorčí rady, předseda dozorčí rady VÚAnCh a další. Tento úctyhodný, ač zdaleka ne úplný výčet pracovních aktivit jubilanta, je opřen o jeho výjimečné schopnosti, nezměrnou pracovitost i špičkové jazykové vybavení.

Na Ústavu organické technologie JoKo v mládí proslul stavbou velmi komplikovaných aparatur, na kterých se pro jejich složitost téměř nikdy nic nenaměřilo (likvidovali jsme je teprve nedávno – tolik je hájil)! Po zmoudření koncipoval vysoce kvalitní kurzy katalýzy, které může nabídnout studentům hned v několika jazycích. Jeho vědecká práce je orientována především do oblasti heterogenní katalýzy (adsorpce na pevných površích, stacionární a nestacionární kinetika, vývoj průmyslových syntéz alifatických aminů a ketonů, acidobázické oxidické katalyzátory, zeolity, bifunkční kovové nosičové katalyzátory, aminace alkenů). Má ale výborný přehled i o perifernějších oblastech svých vědeckých zájmů. S jeho jménem bude navždy spojen popis tzv. stopofektu – fenoménu nestacionární kinetiky.

V posledních asi šestnácti letech jsme s JoKo ve vztahu různě se měnící vzájemně nad/pod-řízenosti, v některých obdobích platicích dokonce najednou tak, že jsme si mohli po různých liniích navzájem silně ztrpčovat život. Že k tomu nikdy nedošlo, je i jeho zásluha. Na druhou stranu je ovšem JoKo schopen lecčehos, především překvapovat nepublikovatelnými výroky a jen občas publikovatelnými činy. Namátkou – je tomu již drahně let, kdy jsme se po náročném konferenčním programu v Bechyni rozhodli pro trochu sportu s tím, že se zrychleným pochodem – indiánským během dopravíme do asi 12 km vzdálené vesničky na pivo. Nasazenému tempu JoKo nestačil (nebo to dovedně předstíral) a malá katedrální skupinka se mu pomalu ale jistě vzdalovala. Cestou nás překvapila příšerná průtrž mračen. Beznadějně promočeni a zabahnění jsme konečně dosáhli cíle. K našemu obrovskému překvapení zde naprosto suchý JoKo spokojeně dopijel své druhé pivo a záhadně se usmíval. Jak se mu podařilo v hlubokých lesích někoho stopnout, jsme se nikdy nedověděli.

JoKo býval postrachem všech doktorandů, jejich odborné přednášky na Ústavu vždy podroboval ostré kritice, spojené s velmi nepříjemnými věcnými dotazy. Slabší povahy uvažovaly o ukončení studia. V poslední době jsme ovšem zaznamenali zásadní obrat. Přednášky doktorandek provází JoKo emotivními komentáři typu „Terezko, Vaše přednáška byla vynikající!“ , „Ivetko, Vaše skvělé výsledky bych velmi rád zařadil do přednášek z katalýzy!“ , „Pavlinko, obdivuji Vaši práci a to jste jistě ještě spoustu dalších fantastických poznatků nemohla do prezentace z časových důvodů zařadit !?“ (pozn. autora : jména doktorandek jsou záměrně pozmeněna). Vysvětlení je dvojí. Buď máme na Ústavu samé vynikající doktorandky, nebo (nerad to říkám) ani JoKo nemládne. Oba výroky mohou samozřejmě platit současně (jen kdyby alespoň občas pochválil také nějakého doktoranda ...)!

S přáním pevného zdraví, za všechny přátele z Ústavu organické technologie

*Libor Červený*

## Paní prof. RNDr. Evě Smolkové-Keulemansové, DrSc. bylo osmdesát let

Jak čas rychle plyne – stále mladá Eva Smolková-Keulemansová se dožívá 27. dubna 2007 osmdesátky. Je krásným příkladem pro nás, o něco mladší, jak si nepřipustit přibývající léta a neumdlévat v aktivitách, které jsou pro náš život důležité a za příznivých okolností mohou být i obecně užitečné.

Pocitujeme velký obdiv k tomu, jak Eva Smolková překonala neobyčejně těžký osud, kterému byla vystavena ve svém útlém mládí. Nejen, že nesmírně těžké životní podmínky vydržela, ale odnesla si z nich i velkou odhodlanost, vytrvalost a hlavně životní cíl – rozvíjet vědu a vychovávat mladé vědecké pracovníky. Ve složité situaci poválečných desetiletí dokázala soustavně pracovat v tomto směru a hlavně uměla uzavřít mnoho těsných přátelských vztahů z obou stran železné opony, které napomáhaly spolupráci jak ve výzkumné práci, tak ve výchově studentů.

Eva Smolková končila své studium na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v roce 1952, tehdy ještě v českém klasickém oboru polarografie. Avšak již v této době se začala výrazněji projevovat zcela nová metoda –

plynová chromatografie. A Eva Smolková bystře rozpoznala potenciál tohoto analytického přístupu a začala se jím systematicky zabývat. Její další práce byla věnována chromatografii v systému plyn – tuhá fáze. Její výsledky, získané nejen ve spolupráci s členy Katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, ale i s dalšími československými pracovišti a rovněž s pracovišti v Nizozemí, Rakousku, Německu a Itálii, ji učinily známou ve vědeckém světě.

Zvláště je třeba zdůraznit, že z dílny Evy Smolkové pochází nápad využít vznik inkusních sloučenin při separacích. Tento výzkum, který započal použitím močoviny jako stacionární fáze v plynové chromatografii, vedl k aplikaci cyklodextrinů. Tyto látky jsou nyní využívány v různých typech separačních metod, především při chirálních separacích a dosáhly neobyčejných úspěchů i v komerční oblasti.

Je také zapotřebí ocenit dlouholetou práci Evy Smolkové jak při výchově studentů, tak ve výzkumu a připomenout si, jak kouzlo její osobnosti pomáhalo všem v navazování kontaktů tuzemských i zahraničních a jak uvádělo studenty do života.

Takže: “Happy birthday“ přejí nejen členové mateřské katedry, ale jistě i chemická veřejnost.

*Karel Štulík a Věra Pacáková*

## Výročí a jubilea

### Jubilanti ve 3. čtvrtletí 2007

#### 85 let

**Doc. Ing. František Tomis**, (14.8.), CSc., VUT Zlín  
**Ing. Dr. Tech. Adolf G. Pokorný, CSc.**, (29.9.), VÚSH Brno

#### 80 let

**Prof. RNDr. Josef Pacák, DrSc.**, (16.7.), PřF UK Praha  
**Prof. MUDr. Jiří Duchoň, CSc.**, (27.7.), FVL UK Praha  
**RNDr. Jan Vorlíček, CSc.**, (11.8.), BIJO Praha  
**Prof. Ing. Vladimír Míka, CSc.**, (15.8.), VŠCHT Praha  
**Ing. Helena Potěšilová**, (17.8.), LF UP Olomouc  
**Ing. Karel Řeháček**, (3.9.), VÚNH Praha  
**Prof. RNDr. Milan Drátovský, DrSc.**, (10.9.), PřF UK Praha  
**Doc. Ing. Vladimír Pour, CSc.**, (13.9.), ÚACH AV ČR Praha

#### 75 let

**Prof. Ing. Jiří Davídek, DrSc.**, (23.4.), VŠCHT Praha  
**Ing. Karel Melzoch**, (9.7.), Gymnázium ALTIS Praha  
**Ing. Zbyněk Lužný**, (13.7.), Plíva-Lachema a.s. Brno  
**Ing. Alena Pelikánová**, (25.7.), Česká společnost chemická – redakce CHL  
**RNDr. Ota Sofr**, (7.8.), Praha  
**Ing. Jan Peška, CSc.**, (19.8.), ÚMCH AV ČR Praha

**Prof. RNDr. Bohumil Sikita, DrSc.**, (29.8.), FarmF UK Hradec Králové

**Ing. Jiří Filip, CSc.**, (10.9.), VÚVVR Praha

#### 70 let

**Ing. Hana Beňadíková, CSc.**, (28.7.), VŠCHT Praha  
**RNDr. Karel Holub, CSc.**, (16.9.), ÚFCH J.H. AV ČR Praha  
**Doc. Ing. Zdeněk Zloch, CSc.**, (28.9.), LF UK Plzeň

#### 65 let

**Ing. Karel Kolář**, (5.7.), ČVUT Praha  
**Doc. RNDr. Ladislav Lešetický, CSc.**, (7.8.), PřF UK Praha  
**Doc. RNDr. Jana Hladíková, CSc.**, (21.8.), ÚUG Praha  
**Mgr. Jana Dudrová**, (28.8.), SPŠ chemická Pardubice  
**RNDr. Bohumil Pokorný, CSc.**, (28.8.), KÚNZ Brno  
**Prof. RNDr. Jan Šubert, CSc.**, (17.9.), KÚNZ Brno  
**Ing. Miroslav Remeš, CSc.**, (17.9.), VÚOS Rosice nad Labem

#### 60 let

**RNDr. Karel Jahn, CSc.**, (3.7.), Povodí Moravy Brno  
**Ing. Jaroslav Dobiáš**, (8.8.), OHS Rokycany  
**Ing. Karla Audiová**, (14.9.), Spolchemie Ústí nad Labem  
**Doc. RNDr. Jiří Protiva, CSc.**, (23.9.), PřF UK Praha

*Blahopřejeme*

**Zemřelí členové společnosti**

**Prof. RNDr. Eduard Růžička, CSc.**, PřF UP Olomouc,  
zemřel 30. září 2006 ve věku nedožitých 90 let

**Ing. Jaromír Šára**, VÚST A. S. Popova Tesla Praha,  
zemřel 1. února 2007 ve věku 83 let

**Doc. Ing. Stanislav Scholle, CSc.**, VCHZ Synthesia  
Pardubice, zemřel 2. března 2007 ve věku 76 let

**Ing. Vladimír Filip**, Zdravotnické zásobování Praha,  
zemřel 7. března 2007 ve věku 84 let

*Čest jejich památce*

## The Energy Challenge

The supply of energy to households, industry, and transportation would not be possible today without innovation from chemistry. There is a huge potential for chemical research and development in this area. The goals of increasing the efficiency of fossil fuels, addressing anthropogenic climate changes and developing renewable energy sources can only be achieved by solutions from the chemical sciences in all steps in the supply chain. One high priority area is the conversion of light energy, i.e. the tapping of sunlight. Chemistry can develop more efficient materials for photovoltaics and thermoelectricity to transform sunlight into electricity. The sun is also the energy source in the generation and the use of biomass. Fertilizer, plant protection and breeding, cultivation of soil and water management in agriculture are all challenges for chemistry and biotechnology. The use of biomass as fuel and feedstock in biorefineries and better processes for fossil resources (in particular coal) are areas that strongly depend on progress in the chemical sciences.

Efficient systems to store energy are also vital, since inherent fluctuations exist in renewable energy sources such as wind, tidal, hydro or photovoltaics. The development of highly efficient battery systems is a top requirement, but also the role of hydrogen as an energy storage medium is important. The fuel cell is a prominent example of chemical innovation. It is an efficient, emission-free technology to generate electricity from a variety of fuels. Tailor-made catalysts, membranes and electrolytes are among its core components. A final example of increased efficiency is the generation of light by light-emitting diodes (LED) or organic LEDs (OLED).

Chemistry is also the major driving force in the interdisciplinary development of new materials with well-defined properties, e.g. insulation in buildings and lightweight ma-

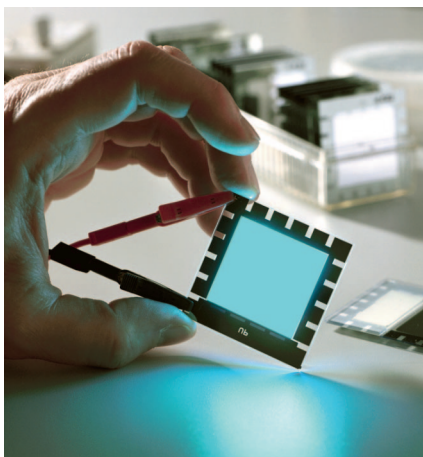


Photo: Philips

*OLEDs are thin, flat and potentially transparent. They are based on organic semiconductor materials and save energy.*

terials for cars, ships and planes. Another area with significant potential is resource management in industrial processes: well-co-ordinated process design to take both material and energy into account will increasingly benefit from chemical innovation.

Unfortunately, waste is inevitable in energy generation. But capturing and storing CO<sub>2</sub> produced in power plants could be achieved and – with appropriate chemical processes – distributed as methanol fuel or converted into useful chemicals or plastics. Finally, chemistry is also critical in providing the technologies to ensure that nuclear waste can be safely managed for many thousands of years.

EuCheMS will continue to promote the strategic role of chemical and molecular sciences in addressing the energy challenge and will take an interest in the forthcoming European Commission Strategic Energy Review.

For all these reasons and more, in the recent General Assembly (see page 3) EuCheMS announced the creation of a EuCheMS Working Party on Chemistry and Energy (see this page).

## A new EuCheMS Working Party: Chemistry and Energy

At the recent EuCheMS General Assembly, one central topic was 'The energy challenge – how chemistry can deliver'. Richard Pike, CEO of the Royal Society of Chemistry and Wolfram Koch, Executive Director of the Gesellschaft Deutscher Chemiker both gave stimulating presentations on this title, and Marian Mours, Innovation Manager from CEFIC, illustrated the SusChem initiative 'The smart energy home – a home for living innovation'. These presentations promoted considerable discussion in the Assembly about the contributions that chemistry research can most usefully make to develop sustainable energy. EuCheMS has accordingly



asked Richard Pike to lead a new working party on chemistry and energy. In addition to promoting the science aspect (see left) it is

equally important to ensure that the best ways are found to inform the decision makers in society about the role of chemistry and the molecular sciences in the ongoing debate on energy.



*Wolfram Koch and Marian Mours gave stimulating presentations on the energy challenge.*





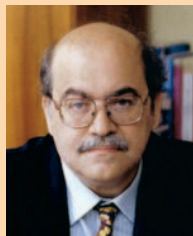
## ERC Peer Review Panel structure – starting grants

The Scientific Council of the European Research Council (ERC), in advance of its first call for proposals for the new “Starting independent researcher grants”, has adopted some of the improvements suggested by EuCheMS for the Peer Review Panel structure. The inclusion of chemical sciences and chemical engineering is made explicit in the title of two panels and additional short descriptions and key words make clear that specific areas of chemistry are included in four other panels. The ERC aims to encourage interdisciplinary and forward thinking; therefore the panels are defined broadly, bringing related areas of science and scholarship together rather than adopting classical compartmentalisation. Panels will also be adapted to take account of experiences during the evaluation and EuCheMS will continue to make the case for chemistry. [ec.europa.eu/erc](http://ec.europa.eu/erc)

## Chemist is appointed as ERC Secretary General

The Scientific Council of the ERC has announced the first two Secretary Generals of the ERC. Ernst-Ludwig Winnacker will lead the operation of the ERC in its first two and a half years, before Andreu Mas-Colell takes over in July 2009. Winnacker is Professor of Biochemistry at the University of Munich. He has completed three full terms as President of the German Science Foundation (DFG). Mas-Colell is Professor of Economics at Universitat Pompeu Fabra in Barcelona, and is President of the European Economic Association. He has previously worked as Minister of Universities, Research and the Information Society in Catalonia. The Secretary General will play a key role in implementing the strategy and programme of activities prepared by the Scientific Council.

Photo: DFG, SCEPA



Ernst-Ludwig Winnacker, Andreu Mas-Colell

# The European Chemist

EuCheMS has published a compilation of chemistry qualifications across Europe based on the Bologna process. Produced by the Royal Society of Chemistry, through the input of EuCheMS member organisations together with information published on the Internet, the compilation is principally intended to be a reference tool for the EuCheMS European Chemist Registration Board (ECRB) in determining whether candidates satisfy the academic requirements for the title of European Chemist (EurChem). EuCheMS hopes it will also be useful to employers of chemists who need to compare qualifications across European countries.

The EurChem designation is awarded by the ECRB to persons with a qualification at the level of Bologna first cycle, plus an agreed period of approved professional experience in the application of knowledge, level of skill, safety and environmental consciousness, sense of responsibility, ability to communicate and level of supervision received. Membership of the ECRB, which was established in 1991, is open to all member societies of EuCheMS who fulfil the responsibilities of a competent authority in their own country. Further information is available from the ECRB Secretary, David Barr ([barrd@rsc.org](mailto:barrd@rsc.org)). [www.euchems.org/Qualifications/EurChemDesignation.asp](http://www.euchems.org/Qualifications/EurChemDesignation.asp)

## The Euromaster

Following on after the success of the Eurobachelor Label pilot project (labels awarded to 20 universities in eleven countries, for a total of 30 degree programmes), the European Commission has agreed to support a second quality label in chemistry. This is the Euromaster Label, which will also be awarded by the European Chemistry Thematic Network Association (ECTNA). Following a presentation by Richard Whewell, Vice-President of ECTNA, at the recent EuCheMS General Assembly the plans for a chemistry Euromaster labelling scheme were explicitly supported and encouraged.

The EuCheMS Division of Computational Chemistry (DCC) has been working with a consortium of higher education institutions aimed at offering a European Master in Theoretical Chemistry and Computational Modelling (TCCM). The consortium consists of 47 universities and is coordinated by Manuel Yáñez (Universidad Autónoma de Madrid). The first year of the Master course is devoted to basic knowledge in TCCM at the home institution, ending with an intensive four week course at a single location for all participating institutions. This is then followed by a second year involving research in



Photo: TU Graz/Grancy

co-supervision with a professor of a second institution of the consortium. The first year of the TCCM Master has now been completed, and the four week intensive course was held in Perugia under the direction of Antonio Laganà.

It is possible, and indeed financially the best deal, to apply for both the Eurobachelor and Euromaster Labels simultaneously. The Euromaster Label is open to all chemistry departments in the EU, independent of whether or not they already have a Eurobachelor Label. [www.eurobachelor.eu](http://www.eurobachelor.eu)

## English for chemists

The course *English for Specific Purposes: Chemistry (ESP:C)* is now available online. This e-learning course is the result of a European educational project involving partner organisations from eleven countries, and aims to teach the language and skills essential to the professional development of scientists. [www.esp-c.org](http://www.esp-c.org)



## EuCheMS General Assembly in Moscow

The Mendeleev Russian Chemical Society in Moscow hosted the EuCheMS General Assembly on 12 to 13 October. The Assembly attracted 60 representatives of 30 member societies in 27 countries and Associated Organisations, together with invited guests including Bryan Henry, IUPAC President, and Bill Carroll, American Chemical Society Past-President.

The central theme of the Assembly was the energy challenge (see page 1). Other key topics included the importance of effective communication to meet the needs of the members of EuCheMS societies (see this page), and aspects of European chemical education for chemists in the changing labour market (see page 2). José Empis, EuCheMS Treasurer (Portuguese Chemical Society) thanked member societies for their support in funding a proportion of EuCheMS activity through subscriptions.

In his closing remarks EuCheMS President Giovanni Natile expressed appreciation to those responsible for the significant succes-



*The President of the Mendeleev society Pavel Sarkisov (left) opening the General Assembly, with Giovanni Natile, EuCheMS President, Evelyn McEwan, EuCheMS General Secretary, and José Empis, EuCheMS Treasurer.*

ses during the year, including the chairs of Divisions, Working Parties and the European Young Chemists Network. The individual members of the member societies (over 150,000) constitute the major strength of EuCheMS, and President Natile added: "Only by working together and speaking with one voice can EuCheMS achieve its aim of effectively promoting the science and practice of chemical and molecular sciences in Europe."

### EuCheMS Award

Peter Kündig has received the EuCheMS Award for Service in recognition of his work for European cooperation. Kündig made an exceptional contribution to the success of the recent 1st European Chemistry Congress in Budapest. As co-chair of the Congress Scientific Committee, he worked with representatives of the chemistry community across Europe to deliver a high quality programme. His vision and dedication were key factors in ensuring the success of this major EuCheMS initiative. Peter Kündig chairs the EuCheMS Division of Organometallic Chemistry, is a member of the EuCheMS Executive Committee, and Director of the Department of Organic Chemistry at the University of Geneva. His interests centre on organic synthesis and catalysis with transition metals, and he is a member of numerous editorial boards of high-profile chemistry journals.  
[www.unige.ch/sciences/chiorg/kundig](http://www.unige.ch/sciences/chiorg/kundig)



### EuCheMS Lecture 2007

Steven V. Ley has been invited to deliver the EuCheMS Lecture 'Changing face of organic chemistry' during the Société Française de Chimie (SFC) Congress celebrating its 150th anniversary in 2007 (16 to 18 July, Paris). Steve Ley is head of the Organic Chemistry Department, University of Cambridge. His work concentrates on new synthetic methods and their use in the total synthesis of biologically active molecules. He has published more than 600 contributions in this area. The EuCheMS Lecture honours outstanding achievements by a European chemist and is delivered outside the lecturer's own country. The Congress 'Chemistry of the future – the future of chemistry', sponsored by EuCheMS, will deal with major developments in chemistry during the past fifty years as they evolved in response to the needs of society.  
[leygroup.ch.cam.ac.uk](http://leygroup.ch.cam.ac.uk), [www.sfc07.fr](http://www.sfc07.fr)



### Database of chemists

The EuCheMS Database of Chemical Scientists provides a fully searchable database containing details of chemical scientists in Europe and the rest of the world, to promote networking and access to scientific expertise. The database can be browsed by name, country, professional/research interest or EuCheMS member society. Visit the database to enter your name, contact details and professional and scientific expertise and to find links to related databases such as the GDCh Research and Technology Guide.  
[www.euchems.org/Database](http://www.euchems.org/Database)

### EuCheMS networking

RSC and GDCh are leading the way in developing a EuCheMS Networking Scheme. Individual members of a EuCheMS member society will be able to access any or all of the core services that may be available from another society. These services will include: reduced rates for attendance at scientific meetings, employment and career advice and guest status at meetings of local sections when in a host country, discounts on certain publications, opportunities for participation in activities of scientific sub-groupings, and access to news.

### Food research promoted at national and European level

The European Technology Platform Food for Life addresses the challenge of stimulating innovation across the European agri-food chain. It has now completed national consultations on its Stakeholder Strategic Research Agenda (SSRA) in 21 countries and a regional consultation for Central and Eastern Europe, which included representatives from Belarus, Croatia and Ukraine. Thus far, over 1000 stakeholders across Europe have attended these meetings which will help to promote the activities of the platform and to secure a broad consultation input.  
[etp.ciaa.be](http://etp.ciaa.be)



## Conference of South-Eastern European Chemical Societies

The 5th International Conference of South-Eastern European Chemical Societies was held in Ohrid, FYROM on 10 to 14 September 2006. This event united over 500 participants from FYROM, Bulgaria, Serbia, Romania, Albania, Bosnia, Greece, Italy, Moldavia, Montenegro and Turkey as well as invited speakers from France, Germany, Israel and Slovenia. There were nine plenary lectures, 19 invited lectures and more than 517 poster presentations covering a wide range of chemical subjects in 11 topic sessions. Special focus was placed on the participation of the young scientists of the region. All students benefited from a registration subsidy, and some were actively involved in the organisation as formal guests of the Organising Committee. The Conference was sponsored by the Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW) and local companies.

## Division of Computational Chemistry: Congratulations

The former Working Party on Computational Chemistry has now evolved into a Division of EuCheMS. In 2006 the Division has actively supported and organised conferences promoting development of continent-wide models for teaching. In particular, the 6th European Conference on Computational Chemistry in Slovakia was very successful, attracting ca. 100 participants from 29 countries to discuss and debate current approaches in theoretical and computational chemistry. Topics covered ranged from small molecules to biochemical applications, from grid computing to brute-force theoretical and applied combinatorial methods. The Division also supported the ensuing MDMM06 conference in Wroclaw, Poland, where the use of computational models in the design of new materials clearly demonstrated that the field now provides a convenient bridge between theory and experiment.



## Events 2007

### 30 April – 4 May, Aachen/Germany

17th International Symposium on Radiopharmaceutical Sciences, [www.ISRS2007.de](http://www.ISRS2007.de)

### 8 – 10 May, Rome/Italy

ITALIC 4, Science & Technology of Biomasses: Advances and Challenges, [www.stc.uniroma2.it/italic4](http://www.stc.uniroma2.it/italic4)

### 13 – 16 June, Syracuse/Italy

EUChem Conference on Pericyclic Reactions, [www.unict.it/pr2007syracuse](http://www.unict.it/pr2007syracuse)

### 26 – 30 June, Kharkiv/Ukraine

Modern Physical Chemistry for Advanced Materials, [izmailov2007.univer.kharkov.ua](http://izmailov2007.univer.kharkov.ua)

### 16 – 18 July, Paris/France

“Chemistry of the Future, Future of Chemistry”, Congress of Société Française de Chimie, [www.sfc07.fr](http://www.sfc07.fr)

### 5 – 11 August, Turin/Italy

41st IUPAC Chemistry Congress, [www.iupac.org/symposia/2007](http://www.iupac.org/symposia/2007)

### 29 – 31 August, Paris/France

Euro Food Chem. XIV, Division of Food Chemistry, [www.eurofoodchem14.info](http://www.eurofoodchem14.info)

### 1 – 6 September, Sofia/Bulgaria

XVIIth EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry, [comc17.orgchm.bas.bg](http://comc17.orgchm.bas.bg)

### 4 – 8 September, Wroclaw/Poland

2nd European Conference on Chemistry for Life Sciences, [www.lifesciences2007.uni.wroc.pl](http://www.lifesciences2007.uni.wroc.pl)

### 9 – 12 September, Torun/Poland

11th International Conference on Chemistry and the Environment, [www.50zjazd.ptchem.pl](http://www.50zjazd.ptchem.pl)

### 9 – 14 September, Antwerp/Belgium

EUROanalysis XIV, [www.euroanalysisxiv.ua.ac.be](http://www.euroanalysisxiv.ua.ac.be)

### 16 – 19 September, Ulm/Germany

GDCh Chemistry Forum, Congress of Gesellschaft Deutscher Chemiker, [www.gdch.de/wissenschaftsforum2007](http://www.gdch.de/wissenschaftsforum2007)

## EUROanalysis XIV

The Division of Analytical Chemistry (DAC) conference will be held in Antwerp, Belgium, from 9 to 14 September 2007. This event and all forthcoming EUROanalysis have been shifted to odd years to be interstitial to the EuCheMS Chemistry Congresses. The Antwerp EUROanalysis focuses on the role analytical chemistry plays in the preservation of mankind's natural and cultural environment. It is accompanied by an exhibition and a set of short courses. New conference facilities are located on the university premises within the historical centre of Antwerp. Abstracts are requested before 15 April 2007.

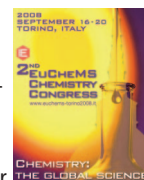
[www.euroanalysisxiv.ua.ac.be](http://www.euroanalysisxiv.ua.ac.be)

## EuCheMS Chemistry Congress

Nobel Laureate Hartmut Michel will chair the Scientific Committee for the 2nd EuCheMS Chemistry Congress. Together with co-chair Igor Tkatchenko he will lead the development of the scientific programme designed to attract scientists worldwide to the Congress in Turin, Italy, on 16 to 20 September 2008.

EuCheMS has accepted the offer from the Gesellschaft Deutscher Chemiker to organise the 3rd EuCheMS Chemistry Congress in Germany in 2010.

[www.euchems-torino2008.it](http://www.euchems-torino2008.it)



## EuCheMS Newsletter

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

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

**Advisory board:** Reto Battaglia (Switzerland), Claudine Buess Herman (Belgium), Pavel Drasar (Czech Republic), Roger Fenwick (UK), Philippe Garrigues (France), Wolfram Koch (Germany), Minos Leontidis (Cyprus), Evelyn McEwan (EuCheMS Secretariat) and Giovanni Natile (Italy).

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

**Production:** *Nachrichten aus der Chemie*

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

### EuCheMS General Secretary:

Evelyn McEwan, c/o RSC, Burlington House, Piccadilly, London W1J 0BA, UK  
[secretariat@euchems.org](mailto:secretariat@euchems.org)  
[www.euchems.org](http://www.euchems.org)

EuCheMS is registered as “Association internationale sans but lucratif” (AISBL, international non-profit association)

AISBL-Registered office: Avenue E. Van Nieuwenhuyse 4, B-1160 Brussels



# LABOREXPO

PRAHA · 26.–27. 9. 2007

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE, VYBAVENÍ, POMŮCKY A SLUŽBY LABORATOŘÍ

### ↳ VÝSTAVA

Jejím cílem je prezentovat dodavatele nejmodernější přístrojové techniky, laboratorního vybavení a širokou nabídku laboratorních pomůcek a spotřebního materiálu, odběratelům z laboratoří v průmyslu, zdravotnictví, ochraně životního prostředí, výzkumu, školství a veřejných službách.

### ↳ DOPROVODNÝ PROGRAM

Nedílnou součástí výstavy bude doprovodný program zaměřený na moderní trendy v analytické chemii a analýze, vývoji „bioléciv“ a nanotechnologií ve farmacii. Na přípravě programu se podílí Česká společnost chemická a Česká spol. pro biochemii a molekulární biologii.

### ↳ WORKSHOPY A SEMINÁŘE

V dalších prostorách Kongresového centra probíhají samostatné prezentace vystavovatelů a různé další semináře zaměřené na témata blízká nomenklatuře výstavy.

### ↳ MÍSTO SETKÁNÍ

V rámci výstavní plochy je vymezen prostor s nabídkou odborných časopisů, postery a místo pro odpočinek a občerstvení návštěvníků.

#### Místo konání:



#### Mediální partneři:

Chemické listy • Bulletin ČSBMB • Mlékařské listy • Česká a Slovenská Farmacie • Plasty & Kaučuk • Kvalita potravin • Kvasný průmysl • Katalog Labo.cz • Chemweb.cz • Eurochem.cz • Chemportal.cz • Laboratorium - Przegląd Ogólnopolski • LAB magazine • Laboratoria.net

Organizátor a hlavní mediální partner:

**CHEMmagazín**  
Casopis pro chemicko-technologickou a laboratorní praxi

VÍCE INFORMACÍ  
REGISTRACE  
AKTUÁLNÍ ZPRÁVY

**WWW.LABOREXPO.CZ**

---

**OBSAH**

<b>ÚVODNÍK</b>	261
<b>REFERÁTY</b>	
<b>Vítejte v „nanosvětě“</b> P. Klusoň, M. Drobek, H. Bártková a I. Budil	262
<b>Fosfatidylinozitol transferové proteiny: viac ako len prenos lipidov</b> R. Holič a P. Griač	273
<b>Měření proteomických dat hmotnostní spektrometrií a jejich bioinformatická interpretace</b> P. Řehulka, H. Řehulková a J. Chmelík	279
<b>Chmeľové preparáty a faktory ovplyvňujúce priebeh chmeľovaru</b> M. Cvengroschová a D. Šmogrovičová	287
<b>CHEMICKÝ PRŮMYSL</b>	
<b>Vztah veřejnosti a chemických výrobních podniků a jeho vliv na podnikatelské prostředí v chemii</b> J. Horák	293
<b>LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY</b>	
<b>Špeciácia chrómu a anorganických foriem arzénu vo vodách s využitím extrakcie tuhou fázou a atómovej absorpčnej spektrometrie</b> M. Žemberyová, O. Chromá, A. Shearman a I. Hagarová	303
<b>Oxidace organického dusíku ve stechiometrických a bilančních výpočtech spalování stabilizovaného čistírenského kalu</b> M. Hartman, O. Trnka a M. Pohořelý	310
<b>Využití ftalocyaninových preparátů šetrných k prostředí k ochraně okruhů chladicích vod před růstem řas a sinic</b> J. Říhová Ambrožová, E. Bezděková, P. Loučková, J. Nekovářová, M. Karásková, J. Rakušan, J. Černý a R. Kořínková	315
<b>Stanovení koncentrace klusterinu pomocí nové metody ELISA</b> D. Stejskal, M. Karpíšek a Z. Hanulová	323
<b>Stanovení iridia v meteoritu koincidenční instrumentální neutronovou aktivační analýzou</b> I. Ndiaye, M. Vobecký, S. Pospíšil, J. Jakůbek a T. Holý	327

---

**CONTENTS**

<b>EDITORIAL</b>	261
<b>REVIEW ARTICLES</b>	
<b>Welcome in the Nanoworld</b> P. Klusoň, M. Drobek, H. Bártková, and I. Budil	262
<b>Phosphatidylinositol Transfer Proteins: Lipid Transfer and Beyond</b> R. Holič and P. Griač	273
<b>Acquisition of Proteomic Data Using Mass Spectrometry and Their Bioinformatics Interpretation</b> P. Řehulka, H. Řehulková, and J. Chmelík	279
<b>Hop Preparations and Factors Affecting Wort Boiling</b> M. Cvengroschová and D. Šmogrovičová	287
<b>CHEMICAL INDUSTRY</b>	
<b>The Relation of the Public and Chemical Companies and Its Influence on Entrepreneurial Milieu in Chemistry</b> J. Horák	293
<b>LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS</b>	
<b>Speciation of Chromium and Inorganic Arsenic in Waters Using Solid Phase Extraction and Atomic Absorption Spectrometry</b> M. Žemberyová, O. Chromá, A. Shearman, and I. Hagarová	303
<b>Oxidation of Organic Nitrogen in Stoichiometric and Balance Calculations of the Combustion of Stabilized Sewage Sludge</b> M. Hartman, O. Trnka, and M. Pohořelý	310
<b>Utilization of Environment-Friendly Phthalocyanine Preparations for Algae and Cyanobacteria Control in Cooling Water Circuits</b> J. Říhová Ambrožová, E. Bezděková, P. Loučková, J. Nekovářová, M. Karásková, J. Rakušan, J. Černý, and R. Kořínková	315
<b>Measurement of Clusterin Concentration by a New ELISA Method</b> D. Stejskal, M. Karpíšek, and Z. Hanulová	323
<b>Determination of Iridium in Meteorites by Coincidence Instrumental Neutron Activation Analysis</b> I. Ndiaye, M. Vobecký, S. Pospíšil, J. Jakůbek, and T. Holý	327

## BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

<b>Jak získat peníze na výzkum</b> Bohumil Štíbr	339
<b>Boloňský proces se odráží i v budoucnosti chemicky orientovaných středních škol</b> Ray Wallace a Pavel Drašar	341
<b>Chemická terminologie na dosah ruky</b> Miloslav Nič, Jiří Jirát a Bedřich Košata	342
<b>ECHO – koordinované studijní opory pro studium základních chemických předmětů na středních školách – projekt ESF opatření JPD 3.1 Rozvoj počátečního vzdělávání</b> Eva Dibuszová, Miloslav Nič, Jiří Jirát, Bedřich Košata	344
<b>Svaz chemického průmyslu České republiky</b> Ladislav Novák a Jan Vymětal	346
<b>Zprávy</b>	347
<b>Ze života chemických společností</b>	348
<b>Výuka chemie</b>	349
<b>Odborná setkání</b>	349
<b>Aprílový klub</b>	350
<b>Akce v ČR a v zahraničí</b>	350
<b>Střípky a klípky o světových chemících</b>	351
<b>Recenze</b>	353
<b>Osobní zprávy</b>	355
<b>Výročí a jubilea</b>	362

## BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL SOCIETIES

<b>How to get money for research</b> Bohumil Štíbr	339
<b>The Bologne process is reflected also in the future of chemical secondary schools</b> Ray Wallace a Pavel Drašar	341
<b>Chemical terminology within easy reach</b> Miloslav Nič, Jiří Jirát a Bedřich Košata	342
<b>ECHO – coordinated fields of study for basic chemical subjects at secondary schools – ESF project of the JPD measure 3.1 Development of initial education</b> Eva Dibuszová, Miloslav Nič, Jiří Jirát, Bedřich Košata	344
<b>Association of Chemical Industry of the Czech Republic</b> Ladislav Novák a Jan Vymětal	346
<b>News</b>	347
<b>From the Chemical Societies</b>	348
<b>Education in Chemistry</b>	349
<b>Meetings and Conferences</b>	349
<b>Club of Jokes</b>	350
<b>Meetings Calendar</b>	350
<b>Biographical Sketches of World Chemists</b>	351
<b>Book reviews</b>	353
<b>Personal News</b>	355
<b>Anniversaries and Jubilees</b>	362

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 101 (2007), čís./no. 4 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 131, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 117 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT v Praze, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUCÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTORŮ/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: 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) • 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. Štibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel/fax +420 222 220 184, e-mail: chem.spol@csvts.cz, simanek@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://chemicke-listy.vscht.cz> • TISK: České Tiskárny, s.r.o., Ráby 14, 533 52 Staré Hradiště; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2007 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 147 Kč, roční plně předplatné 2007 (12 čísel) 1512 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 756 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 80 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 60 EUR (doručování via SCHS), 225 EUR (individuální doručování) • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2006 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Dáno do tisku 29.3.2007.