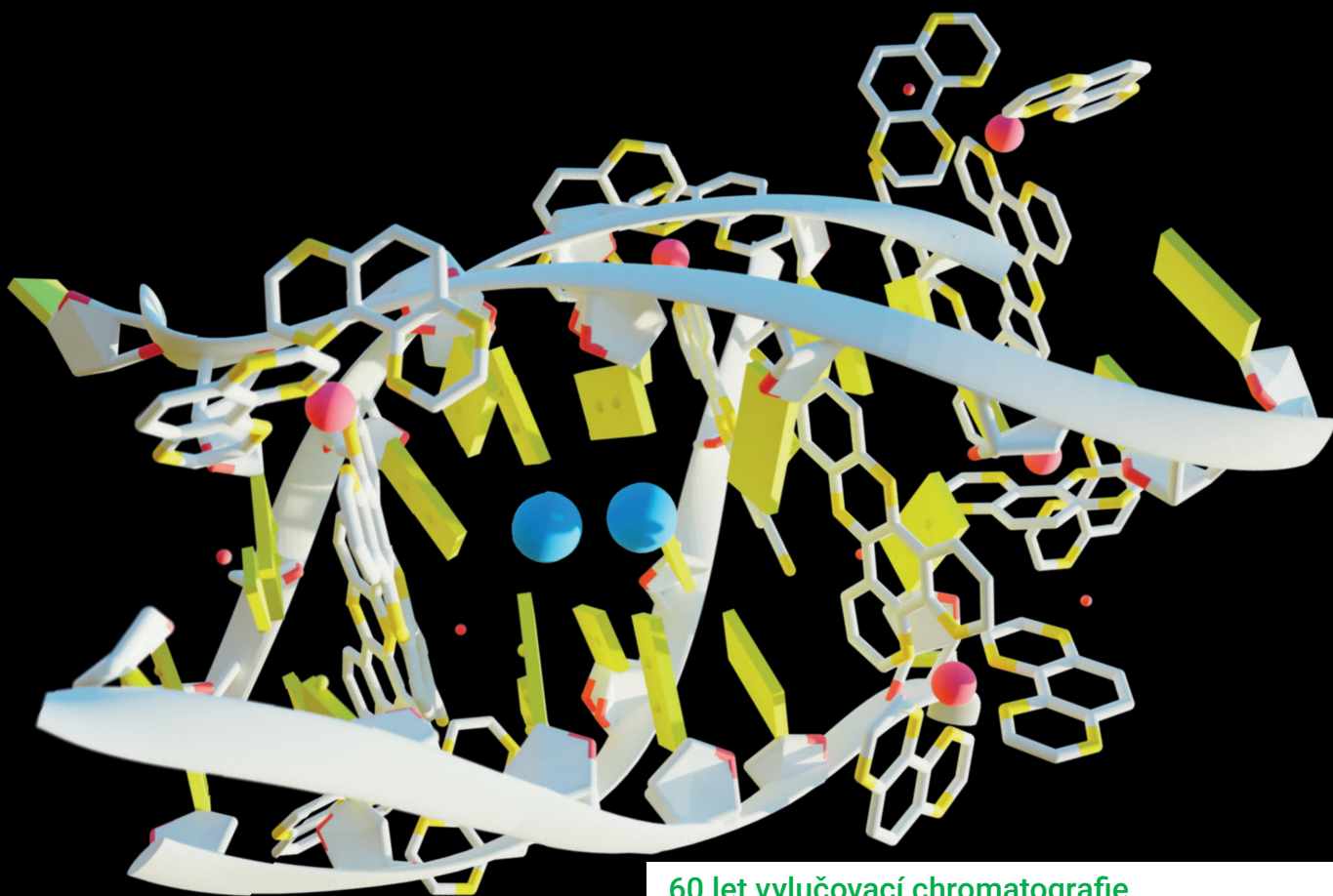


Chemické Listy

4

ročník • 118



60 let vylučovací chromatografie

Endohedrání fullereny

Indikátor toxicity aerosolu

Historie aspirinu

Bulletin





Please join us in congratulating

Chemistry Europe Fellows Class 2022/2023



Alessandro
Abbotto



Federico
Bella



Guillaume
Berionni



João
Borges



Daniel
Brandell



Pierre
Braunstein



Stefanie
Dehnen



Maria
Duca



M. Concepción
Gimeno



Marcin
Górecki



Emiel
Hensen



Eva
Hevia



Ingo
Krossing



Caroline E.
Paul



Maren
Podewitz



Radek
Pohl



Maria João
Ramos



Ivan
Šalitroš



Miguel A.
Sierra



Rita
Skoda-Földes



Kristof
Van Hecke



Georgios E.
Vassilikogiannakis



9th Meeting on **CHEMISTRY & LIFE** for Sustainable Future

The 9th annual Chemistry & Life conference, this year with the motto **“for a sustainable future”**, will take place at the **Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, on 12–13 September 2024**. This year’s conference focuses on modern trends in sustainable chemistry, chemical and materials technology and biotechnology.

As the motto of the conference suggests, the intention of this year’s conference is to reflect on the main aspects of chemistry and related sciences in the context of the current challenges facing not only the chemical industry but also modern human society as a whole.

An equally important ambition of the conference is also to provide a space for a close contact between academia and industrial partners in the form of a moderated discussion at the Industry Forum, which forms a separate part of the conference programme.

Two sessions, main topics:

Waste Valorisation for a Sustainable Future: Chemistry, Biotechnology and Materials

- Chemistry and technology for sustainable materials – production, processing and use
- Chemistry and environmental sustainability
- Biochemical and biophysical technologies

Current Progress in Electron Technologies for a Sustainable Future

- Materials design and synthesis
- Organic, bio and photoelectronics and other electron technologies
- Applied photochemistry

Conference fees:

Regular participant **200 EUR**
Student/PhD student **150 EUR**

Deadlines:

1 April 2024 Registration open
15 June 2024 Abstract submission
31 July 2024 Conference fee payment

Contact:

conference@fch.vut.cz

12–13
September
2024

When

Where

**Faculty of Chemistry
Brno University
of Technology**

Purkyňova 118, 612 00 Brno,
Czech Republic

<https://www.fch.vut.cz/en/chl/conference>



T **BRNO FACULTY
UNIVERSITY OF CHEMISTRY
OF TECHNOLOGY**

Plenary speakers:



prof. Chien-Hsiang Chang

Department of Chemical Engineering, National Cheng Kung University, Tainan, T'chaj-wan
Cationic systems for a sustainable future:
applications as drug carriers



univ. prof. Niyazi Serdar Sariciftci

Institute of Physical Chemistry,
Johannes Kepler University, Linz, Austria
Towards sustainable fuels created
by CO₂ recycling



prof. Izabela Radecka

Faculty of Science and Engineering, University of
Wolverhampton, Wolverhampton, United Kingdom
From trash to treasure – importance
of microbes in circular economy

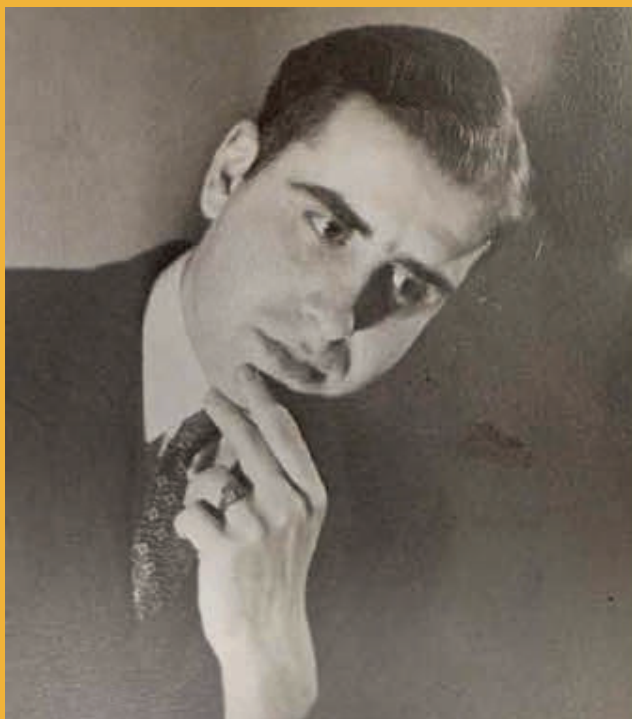


Jan Skoček, Ph.D.

Heidelberg Materials, Leimen, Germany
Via CO₂ mineralization towards
circular concrete and cement



100 let od narození ALFREDA BADERA



Alfred Bader se narodil ve Vídni a ve čtrnácti letech byl poslán Kindertransportem z nacistického Rakouska do Anglie, deset měsíců před vypuknutím druhé světové války. V roce 1940 britská vláda nařídila internaci všech uprchlíků ve věku 16–70 let; Alfred Bader byl mezi transportovanými do kanadského zajateckého tábora.

Po propuštění v roce 1941 byl přijat na Queen's University v Kingstonu v Ontariu, kde získal bakalářský a magisterský titul v oboru chemie. V roce 1949 získal doktorát z organické chemie na Harvardově univerzitě. Pracoval v Milwaukee jako výzkumný chemik pro Pittsburgh Plate Glass Company a v roce 1950 spoluzaložil Aldrich Chemicals, firmu, která je dnes známa jako MilliporeSigma, a je největším světovým dodavatelem chemikálií pro výzkum.

Po odchodu ze Sigmey-Aldrich pokračoval v plodné kariéře sběratele umění a obchodníka. Bader a jeho rodina si vysloužili pověst štědrých dobrodinců, zejména v oblasti chemie, vzdělání a židovských zájmů. Jeho osobní filantropie je zaměřena na pomoc studentům chemie a dějin umění.

V roce 1994 založil dr. Bader Cenu Alfreda Badera za organickou chemii a o několik let později také Cenu za práce v bioorganické a bioorganické chemii. Obě Ceny uděluje Česká společnost chemická každoročně mladým chemikům do 35 let.

1924

28. dubna 1924 se Alfred Bader narodil v Rakousku Alfredu Baderovi a Mary Elisabeth Serenyiové.

Alfred internován na 16 měsíců v Kanadě v Quebeckém Fort Lennox. V táboře složil juniorské a seniorské imatrikulační zkoušky na základě dohody, kterou měl tábor s McGill University.

1940-1941

1941

Alfred byl přijat na Queen's University v polovině semestru na fakultu aplikovaných věd. Během studia na Queen's pracoval dva roky pro firmu Murphy Paint Company.

Alfred získal titul BSc v oboru inženýrská chemie a titul BA v oboru historie a také titul MSc v oboru organické chemie. Poté pokračoval na Harvardově univerzitě a v roce 1949 dokončil doktorát z organické chemie.

1945-1949

1951

17. srpna 1951 Alfred založil společnost na dodávky chemikálií nejprve v "garáži". Společnost se jmenovala Aldrich Chemical Company. Byl zde hlavním chemikem.

Alfred a Helen Daniels byli oddáni v červenci 1952.

1952

1961

Alfred se oženil s Isabel Overton v lednu 1982.

Byla založena Alfred Bader Fine Arts.

1982

1993-1994

Alfred koupil hrad Herstmonceux z 15. století ve východním Sussexu v Anglii. S manželkou Isabel jej darovali Queen's University a v roce 1994 zde bylo otevřeno Mezinárodní studijní centrum, tak jak si Alfred & Isabel představovali.

23. prosince 2018 Alfred Bader zemřel.

2018

Letošní lahodné výročí

Před 380 lety, v létě roku 1644, ochutnal tehdejší pražský arcibiskup a kardinál Arnošt Vojtěch z Harrachu poprvé čokoládový nápoj při návštěvě Říma. Zachutnal mu a jeho zásluhou se Harrachové stali prvními dovozci čokolády do Čech ze Španělska. První domácí výroba čokoládového nápoje v Praze se datuje přibližně rokem 1770, kdy je v dobových soupisech obyvatelstva zmíněn pražský čokoládník Filip Watzke, bytem v Celetné ulici č. 556. Od roku 1819 měli v Praze čokoládníci společný cech s cukráři. Výroba čokolády se pak postupně rozšiřovala od manufakturního do továrního měřítka¹. Nejstarší českou továrnu na výrobu čokolády založil v roce 1839 Jan František Černochoz v Kozí ulici v Praze a čokoláda se prodávala pod názvem Luna-Slabý (viz dobovou reklamou). Dále pak vznikaly známé české značky: Fiedor (1840), Kluge (1861), Velim (1869), Orion (1891), Diana (1893), Maršner (1896), Zora (1898) a další. Po vzniku Československa v roce 1918 prosperovalo na jeho území přes 100 čokoládových firem². Po 2. světové válce, v dubnu 1947, byla většina z nich začleněna do velkého národního podniku Pražské čokoládovny. Po vlně privatizace v roce 1992 přešla řada našich výrobců čokolády pod nadnárodní koncerny, např. Orion a Zora pod Nestlé, Opavia pod konsorcium Danone a Nestlé, Milka a Figaro pod Mondelēz atd. Asi před dvaceti lety však započala vlna návratu manufakturní a malé tovární výroby čokolády, známá je např. brněnská Ajala Chocolate Manufaktura, pražská Mišina čokoláda, Pražská čokoláda, Carla ze Dvora Králové nad Labem, východočeská Jordi's Chocolate, čokoládovna Janek z Uherského Brodu, olomoucká Choco Bonté nebo hodonínská tiskárna Repriss, která vyrábí reklamní čokolády na základě postupů bývalé čokoládovny Maryša Rohatec aj. Řada těchto manufaktur je spojena s muzei čokolády, jako Muzeum čokolády a marcipánu v Táboře nebo Muzeum čokolády a čokoládovna v Kutné Hoře, ta připomíná a oživuje českou, prvorepublikovou značku Lidka. Velmi oblíbené jsou i čokoládové kavárny a bary, např. Choco Café nebo Choco-Story, obě na Starém Městě v Praze, dále babická Coffeespot a Málkova čokoládovna v Rožnově pod Radhoštěm, což jsou většinou rodinné firmy. Mimochodem, ve filiálce Choco Café v Liliové ulici v Praze jsme s úspěchem uspořádali výjezdní zasedání redakčního kruhu Chemických listů. A to nehovořím o čokoládových koupelích, zábalech, masáží a jiných relaxačních procedurách. Prostě čokoláda vládne světu a obrovská konkurence nutí firmy i čokolatiéry (modernější podoba někdejšího čokoládníka) vymýšlet a testovat nejrůznější rafinované přísady do čokolády, protože se samotnou čokoládou se

toho moc nového už vymyslet nedá. A tak na trhu jsou čokolády jogurtové, s lískovými nebo pistáciiovými oříšky, mandlemi, arašídami, karamellem, griliášem, rozinkami, jahodami, višněmi, borůvkami, vanilkou, křupinkami, ale i s koňakem, whisky, mořskou solí, zázvorem, mátou a chilli³.



A teď z jiného soudku. Dvě stě let po první ochutnávce čokolády kardinálem Harrachem, roku 1844, tzn. před 180 lety, byl Friedrichem Vöhlerem připraven první kokryystal – chinhydron, reakcí 1,4-benzochinonu s 1,4-benzohydrochinonem, v poměru 1:1. A tak kokrystaly mají také letos jubileum. Podotýkám, že kokryystal je nová entita, nikoliv směs. Jedná se o molekulární sloučeninu tvořenou dvěma a více složkami, které jsou spojeny nekovalentně, převážně vodíkovými vazbami. Kokrystallů je dnes známo okolo tisícovky a rychle přibývají. Nalézají uplatnění jako nelineární optické materiály v elektronice, agrochemikálii, pigmenty a hlavně jako farmaceutické substance. Farmaceutické kokrystaly jsou jednou z fyzikálních a chemických forem aktivní substance, přičemž modifikují její vlastnosti žadaným směrem, např. rozpustnost, stabilitu, polymorfni a solvatační chování aj. V počátcích je výzkum kokrystallů, které lze asi nejlépe nazvat jako jedlé nebo potravinářské. Účelem těchto typů kokrystallů je měnit vlastnosti potravin, např. chut'. A jsme u jaderka věci. Známost odborníci na čokoládu – prof. Janu Čopíkovou z VŠCHT Praha – napadla loni skvělá myšlenka: zkusit vyrobit čokoládu s potravinářským kokrystalem. Věc je sice v počátku, ale určitě to stojí za pokus a světové prvenství. Věřím, že až bude tato pochoutka na stole, tak neodoláte...

Bohumil Kratochvíl

LITERATURA

1. Feitl J., Krámský S.: *Kniha o čokoládě*. Milpo, Praha 2008.
2. <https://www.cokomuzeum.cz/cz/muzeum/historie/cokolada-v-ceskych-zemich>, staženo 8. 2. 2024.
3. Zákon č. 174/2021 Sb. *o potravinách a tabákových výrobcích*, viz <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2021-174>, staženo 12. 2. 2024.



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.

VYLUČOVACÍ ČI SIZE EXCLUSION CHROMATOGRAPHIE JE JIŽ ŠEDESÁT LET

Tento článek je věnován profesorovi Bohumilu Kratochvílovi u příležitosti jeho kulatých narozenin, jejichž nominální hodnota je odlišná od té, které je věnována tato práce.

FRANTIŠEK ŠVEC

*Katedra analytické chemie, Farmaceutická fakulta, Univerzita Karlova, Akademiya Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, Česká republika
svecfr@faf.cuni.cz*

Došlo 4.1.24, přijato 22.1.24.

Distribuce molárních hmotností je jednou z velmi důležitých vlastností polymerů stanovovaných již od doby, kdy Staudinger prosadil koncept makromolekul. První metody používané pro stanovení této distribuce byly však zdoluhavé a náročné na obsluhu. To se změnilo v roce 1964, kdy J. C. Moore, pracovník firmy Dow Chemical Company, zveřejnil metodu jím nazvanou gelová permeační chromatografie (GPC) a dnes známou spíše jako vylučovací chromatografie (size exclusion chromatography, SEC). Její princip spočíval v dělení makromolekul podle velikosti na základě jejich permeace do pevné stacionární fáze, která obsahovala síť pórů různých velikostí. Dělené molekuly difundovaly pouze do pórů, které byly větší, než byla jejich velikost. Takže menší molekuly permeovaly do většího počtu pórů než molekuly velké, a tudíž se zdržely v koloně déle. Jednotlivé polymerní molekuly pak opouštěly kolonu v pořadí od největších po nejmenší. Aby se tato technika mohla rozšířit, bylo potřeba nalézt výrobce odpovídajícího přístroje, kterým se stal podnik vlastněný J. L. Watersem. Byl to důležitý počín pro jeho firmu, z níž se díky SEC stal dnes jeden z největších světových producentů zařízení pro kapalinovou chromatografii, kam SEC také patří.

Klíčová slova: gelová permeační chromatografie, vylučovací chromatografie, polymery, distribuce molárních hmotností

Obsah

1. Problém velkých molekul a Staudinger
2. „Klasické“ metody měření distribuce molárních hmotností polymerů
3. Separace ve vodné fázi
4. J. C. Moore a jeho vynález
5. Příspěvek J. L. Waterse
6. Kolony
7. Princip vylučovací chromatografie
8. Detekce
9. Vylučovací chromatografie je věčná

1. Problém velkých molekul a Staudinger

Po staletí objevovali chemici malé molekuly a charakterizovali je. Méně pozornosti bylo věnováno molekulám velkým, i když s nimi přicházeli do kontaktu prakticky denně, aniž by si toho byli vědomi. Dokonce i věhlasní vědci, nositelé Nobelovy ceny, jako Emil Fischer či Heinrich Otto Wieland, ještě na počátku minulého století věřili, že naměřené velké hodnoty molárních hmotností někte-

rých látek byly pouze zdánlivé, neboť se podle nich jednalo o agregáty malých molekul ve formě koloidů. Tento koncept byl navržen už v roce 1861 Thomase Grahamem¹, který pozoroval pomalou difuzi látek, jako byly celuloza, škrob, dextrin, tanin, albumin a mnohé jiné. Tomu však učinil přítrž Hermann Staudinger ve své přelomové práci publikované v roce 1920, v níž napsal, že tyto látky jsou tvořeny dlouhými řetězci stejných malých molekul pospojovaných kovalentními vazbami². Zpočátku i Staudingerovi současníci odmítali přijmout jeho tehdy vpravdě revoluční přístup s tím, že není možné, aby se malé molekuly mohly pospojovat a vytvořit vysokomolekulární látku. Třeba přiznat, že tomu tak bylo i proto, že na počátku minulého století nebyla ještě známa molekulární struktura a teorie chemických vazeb. Důkazy o platnosti koncepce se však množily zejména ve třicátých letech. Například sám Staudinger jí doložil viskozimetrickými měřeními³. Herman Mark prokázal velikost makromolekul difrakcí Roentgenova záření⁴. Ve stejné době se rovněž začaly objevovat experimenty směřující na využití kondenzačních reakcí k cílené výrobě plastů. Vzpomeňme třeba přípravu nylonu Wallacem Caruthersem v roce 1934. Takže tato v té době původní převratná myšlenka se ujala

a Staudinger za objevy v oblasti makromolekulární chemie obdržel v roce 1953 Nobelovu cenu. Detaily týkající se vývoje Staudingerova konceptu makromolekulární chemie jsou barvitě popsány v Mülhauptově přehledovém článku⁵.

2. „Klasické“ metody měření distribuce molárních hmotností polymerů

Jak bylo již naznačeno, přírodní polymerní materiály byly k dispozici odjakživa a jejich syntetické protějšky se rovněž začaly objevovat. Jakkoliv bylo množné věřit, že se jedná o makromolekuly, teprve měření jejich molární hmotnosti mohlo být experimentálním důkazem, že tomu skutečně tak je. Oproti malým molekulám, jež mají všechny stejnou molární hmotnost, polymerizační reakce jsou povětšinou náhodné procesy, ve kterých může dojít k ukončení růstu v kterémkoliv bodě jejich vzniku. To pak vede k distribuci jejich velikostí. Aby situace byla ještě složitější, je třeba si uvědomit, že molární hmotnosti polymerů jsou stanovovány nepřímou. Rozpustí se v rozpouštědle, změří se nějaká vlastnost roztoku, a ta se pak s pomocí termodynamiky přepočítá na molární hmotnost. Polymerní chemie má k dispozici několik přímých metod, kterými lze měřit tuto veličinu jako průměr a udávat jí jako jediné číslo. Mezi ně patří stanovení koncových skupin, či měření koligativních vlastností. Nevýhodou těchto jednoduchých metod je, že je lze použít pouze pro polymery s relativně nízkou molární hmotností. Přístrojově složitější a experimentálně náročnější jsou metody, jako je měření rozptylu světla v polymerním roztoku nebo měření sedimentace v ultracentrifúze. Jak již bylo zmíněno, Staudinger ve třicátých letech pozoroval, že viskozita i zředěného roztoku polymeru byla významně vyšší než samotného rozpouštědla^{3,6}. Měření viskozity je dodnes oblíbenou metodou pro určování průměrné molární hmotnosti polymerů a za mé doby byla též součástí laboratorních cvičení v polymerní chemii i na VŠCHT Praha. Každá z výše uvedených metod byla obestřena matematickým aparátem a podpůrnými měřeními, které z naměřené veličiny pomocí primitivních pomůcek, jako byly zpočátku tužka, papír a logaritmické pravítko, vykouzly požadovanou velikost molární hmotnosti.

Je třeba připomenout, že měřené vlastnosti závisejí na molární hmotnosti různým způsobem, což vede k různým průměrným hodnotám i pro tentýž polymer. A aby toho nebylo málo, existují různé průměry, tedy číselný, hmotnostní, viskozitní a Z-průměr, a průměr získaný z vylučovací chromatografie. Detaily lze nalézt prakticky v každé monografii či učebnici týkající se polymerní vědy. Ovšem, znalost pouhé průměrné hodnoty v řadě případů není postačující, neboť mnohé vlastnosti polymerů závisejí i na distribuci velikostí makromolekul v daném materiálu. V počátečních dobách výroby a použití polymerů zanedbávání tohoto efektu vedlo k problémům se zpracovatelností různých výrobních šarží, ačkoliv všechny měly stejné hodnoty průměrných molárních hmotností. Proto bylo potřeba zahrnout do specifikací i distribuci velikostí molekul. Jis-

tým měřítkem byl poměr hmotnostní a číselné molární hmotnosti zvaný polydisperzita. Čím více její hodnota převyšuje 1, tím je širší distribuce. Ani ta však zcela nepostačuje.

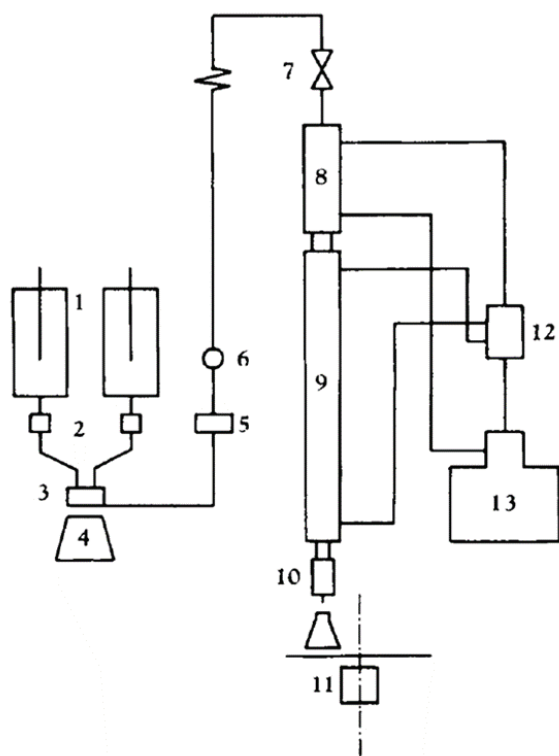
Pravděpodobně nejstarší metodou použitou k měření distribuce molárních hmotností polymerů je frakční srážení. Vychází ze skutečnosti teoreticky popsané Güntherem Schulzem⁷, že polymery s vyšší hmotností jsou méně rozpustné než jejich protějšky s nižší molární hmotností. V experimentálním provedení se celý experiment odehrával v dělicí nálevce o objemu mnoha litrů, do níž se umístil zředěný roztok zkoumaného polymeru. Poté se přidal menší objem srážedla, tedy kapaliny nerozpouštějící daný polymer, směs se zamíchala a nechala stát, aby se srážení na pomalu usadila na dně. Nejprve se srážely nejdelší makromolekuly a molární hmotnost vysrážených polymerů postupně klesala, jak rostl podíl srážedla v systému. Kolem zařízení se muselo chodit doslova po špičkách, aby se systém otřesy nemíchal. Po několika dnech se usazená staženina spodem nálevky odstranila, přidala se další porce srážedla, a celý proces se mnohokrát opakoval. To mnohdy trvalo i týdny. Je tedy zřejmé, že tento postup byl příliš pomalý pro jakákoliv běžná měření a vyžadoval významné objemy rozpouštědel. Samotná separace však zdaleka nebyla koncem celého procesu, neboť každá frakce se pak musela vysušit, zvážit, a její molární hmotnost stanovit např. viskozimetricky. Tabulka z původní literatury ukázaná v obr. 1 je příkladem výsledku takové frakcionace⁸.

V roce 1956 popsali C. A. Baker a R. J. P. Williams přístup umožňující určité zrychlení a zjednodušení tím, že namísto srážení použili frakční rozpouštění⁹. Vzorek polystyrenu nanесли v tenké vrstvě na drobné neporézní skleněné kuličky tzv. balotinu, které umístili na vrchol 30 cm dlouhé kolony, na níž vytvořili gradient teploty od 60 °C na horním konci do 10 °C v nejnižším bodě. Kapalína přiváděná zpočátku na kolonu byla srážedlem pro dělený polymer, a tudíž ho nerozpouštěla. S použitím gradientu dobrého rozpouštědla se pak jednotlivé polymerní molekuly rozpouštěly počínaje těmi nejmenšími. U výtoků z kolony byl nasazen sifon, v němž se zachytávaly frakce stejného objemu a převáděly se do sběrače. Jednotlivé frakce byly pak charakterizovány stejně jako v předešlé technice. V české Poláckově modifikaci této metody byla původní jediná krátká kolona nahrazena dvěma, kdy do kratší horní o délce 30 cm se vkládaly částice s naneseným vzorkem, což usnadňovalo manipulaci. Náročný lineární teplotní gradient byl nahrazen v delší cca 1 m dlouhé koloně o vnitřním průměru 3 cm periodickými změnami nižší a vyšší teploty¹⁰. Toto monstrózní zařízení, jehož jednoduché schéma je znázorněno na obr. 2, jsme v roce 1973 použili na frakcionaci poly(vinylchlorid-co-vinylacetátu), tedy materiálu používaného na výrobu tzv. vinylových gramofonových desek¹¹. Další zjednodušení přinesl do tohoto typu separace mnohem později Gottfried Glöckner z Drážďan, který převedl původní manuálně náročnou operaci do prostředí HPLC (cit.¹²). Velmi rychlých separací syntetických polymerů jsme s použitím tohoto konceptu nedávno docílili i s monolitickými kolonami¹³.

TABLE 3
Fractionation of cellulose acetate butyrate

FROM 5 PER CENT SOLUTION IN PYRIDINE PRECIPITANT, ISOPROPYL ETHER			FROM 5 PER CENT SOLUTION IN GLACIAL ACETIC ACID PRECIPITANT, ISOPROPYL ETHER		
Fraction No.	Weight per cent	$\{\eta\}_{c=0.25}$	Fraction No.	Weight per cent	$\{\eta\}_{c=0.25}$
1 + 2.....	1.1	1.61	1.....	1.0	1.63
3.....	1.1	2.03	2.....	.7	1.78
4.....	3.3	2.99	3.....	.9	1.58
5.....	9.3	2.65	4.....	.8	1.48
6.....	13.6	2.28	5.....	2.8	2.06
7.....	15.7	2.03	6.....	6.7	2.67
8.....	15.6	1.79	7.....	17.5	2.21
9.....	12.1	1.50	8.....	15.8	1.93
10.....	8.1	1.24	9.....	16.2	1.71
11.....	5.4	1.11	10.....	13.7	1.34
12.....	5.1	0.94	11.....	7.0	1.17
13.....	4.4	0.74	12.....	6.4	0.95
14.....	5.2	0.52	13.....	9.9	0.69

Obr. 1. Fotokopie původní tabulky z cit.⁸ popisující výsledek frakčního srážení roztoků acetátu-butyrátu celulosy v pyridinu nebo v ledové octové kyselině s použitím diisopropyletheru jako srážedla



Obr. 2. Schéma frakcionační aparatury podle Poláčka (cit.¹¹). (1) zásobníky rozpouštědla a srážedla, (2) elektromagnetické ventily, (3) směšovací nádoba, (4) magnetické míchadlo, (5) odplyňovač, (6) zpětný ventil, (7) solenoidový ventil regulace průtoku, (8) horní část kolony, (9) spodní část kolony, (10) sifon, (11) sběrač frakcí, (12) relé ventilu, (13) termostat

3. Separace ve vodné fázi

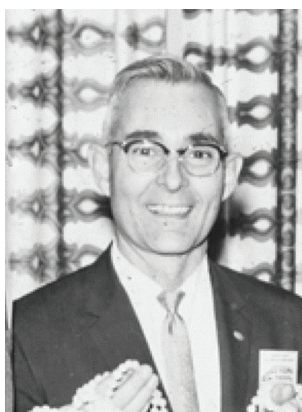
Výše uvedený text demonstroval, že metody, používané do poloviny minulého století ke stanovení distribuce molárních hmotností polymerů, byly pomalé a využívaly zejména rozdílů v jejich rozpustnosti. Jenže molekuly běžných polymerů se neliší pouze rozpustností, ale i délkou řetězců, a tedy velikostí. Nebylo by tedy záhodno využít samotných rozdílů ve velikosti pro stanovení distribuce? Bylo proto nutné obrátit pozornost k vývoji postupů, v nichž by při dělení nedocházelo k entalpiickým interakcím, nýbrž hnací silou dělení by byly rozdíly v entropii.

A to se začalo dít v padesátých letech. Tak například Hans Deuel a Hans Neukom už ve své publikaci z roku 1954 velmi krátce sdělili, že pozorovali separaci polysacharidů a solí s použitím částic zesítěného galaktomannanu¹⁴. Spolupráce Jerkera Poratha z Univerzity v Uppsale a Pera Flodina z firmy Pharmacia vedla k jejich objevu gelové filtrace, nejprve použité k odsolování větších přírodních molekul s použitím zesítěných dextranových gelů^{15,16}. Záhy poté, Jihoafričan Alfred Polson popsal separaci bílkovin podle velikosti v kolonách naplněných zesítěnou agarosou¹⁷. Tyto dva produkty pak učinily firmu Pharmacia, do té doby produkující dextransy jako náhražky krevní plazmy, náhle věhlasnou v oblasti separací vodorozpustných makromolekul. A konečně Stellan Hjertén a Rolf Mosbach, rovněž z Uppsaly, připravili drobné částice drcením kopolymeru akrylamidu a *N,N'*-metylenbisakrylamidu, které též použili jako náplně chromatografických kolon k rozdělení bílkovin¹⁸. Ke všem těmto dělením docházelo díky pórům zbotnalé matrice, které sloužily podobně jako sada sít.

Jakkoliv dodnes široce používaná, všechna tato separační media fungovala ve vodou nabobtnalém stavu, a tedy

dělila pouze makromolekuly rozpuštěné ve vodě. Jak je však známo, celá spousta důležitých syntetických polymerů se ve vodě nerozpouští. Takže jejich separace s použitím těchto hydrofilních gelů nebyla možná a na metodu umožňující rychlé stanovení jejich distribuce molárních hmotností se stále čekalo.

4. John C. Moore a jeho vynález



Obr. 3. John C. Moore, otec vylučovací chromatografie

Potřebná metoda se na veřejnosti objevila v roce 1964, kdy pracovník firmy Dow Chemical Company Co. z Midlandu ve státě Michigan John C. Moore, jehož fotografie je na obr. 3, publikoval svůj výzkum týkající se separace velkých molekul v roztoku¹⁹. Svoji metodu nazval gelovou permeační chromatografií (gel permeation chromatography, GPC). Titulní stránka této publikace je na obr. 4. Jak se lze snadno domnívat, Moore nejprve GPC sám otestoval a jak je běžné v průmyslovém prostředí, podal už v předcházejícím roce patentovou přihlášku, v níž popsal některé detaily. Protože však patent, jehož první strana je rovněž na obr. 4, byl udělen až v polovině roku 1967 (cit.²⁰), široká veřejnost čerpala znalosti o GPC z publikace¹⁹, jejíž šedesátiny jsou oslavovány v tomto článku. Zde byly detailněji zkoumány dva aspekty: a) vliv poměru styrenu, divinylbenzenu a různých porogennů v polymerizační směsi na vylučovací meze připravených porézních částic a b) měření retence polystyrenových standardů s úzkou distribucí molární hmotnosti připravených aniontovou polymerizací v kolonách plněných těmito částicemi. Z retenčních časů a průtokové rychlosti pak vytvářel kalibrační křivky popisující závislost retenčního objemu na molární hmotnosti. Jeden příklad separace dvou smíchaných standardů ukázaný na obr. 5 demonstroval schopnost kolon dělit polystyreny podle jejich velikosti. Moore ve své publikaci¹⁹ popsal pouze separace polystyrenu, zatímco v patentu²⁰ popsal separace i dalších polymerů včetně poly(vinylchloridu), polyethylenu, poly(ethylenglykolu), či poly(propylen-glykolu).

5. Příspěvek J. L. Waterse

Nicméně věc, jak by se mohlo zdát, až zase tak jednoduchá nebyla. Uvažme, že na začátku šedesátých let minulého století prakticky neexistovala součástková základna, z níž by bylo možné těžit pro konstrukci zařízení pro GPC. V té době James L. Waters a jeho pět spolupracovníků již

několik let vyráběli různá zařízení v nepoužívané sklepní ženské vazební cele policejní stanice ve Framinghamu ve státě Massachusetts. Mezi jejich produkty byl i diferenciální refraktometr s celou o objemu 1 ml užívaný pro kontrolu průmyslových procesů. Jednoho dne v roce 1961 mu Moore zavolal a zeptal se, jestli by firma Waters Associates pro něj mohla vyrobit refraktometr s celou o objemu 0,1 ml pro měření vodných roztoků při pokojové teplotě. Ačkoliv mu neřekl, k čemu ho potřebuje, Jim Waters po jistém váhání vyhověl. O devět měsíců později přišel další požadavek na výrobu refraktometru, který by mohl pracovat s 1,2-dichlorbenzenem při teplotě 135 °C. Ani tentokrát jeho účel nebyl objasněn. To se stalo až na počátku roku 1963 poté, co byla podána patentová přihláška. Tehdy manažer prodeje firmy Waters Larry Maley navštívil Dow a dozvěděl se, že Moore nejprve dělil poly(ethylenglykoly) rozpuštěné ve vodě a později i jiné polymery rozpustné za tepla v organickém rozpouštědle. Jim Waters ve své předvídatosti shledal metodu dělení polymerů opravdu zajímavou a zakoupil exkluzivní licenci na Moorův patent. Zaplatil za ni na místě celých 10 000 dola-

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART A VOL. 2, PP. 835-843 (1964)

Gel Permeation Chromatography. I. A New Method for Molecular Weight Distribution of High Polymers

J. C. MOORE, *Texas Basic Research Department, The Dow Chemical Company, Freeport, Texas*

Synopsis

Polystyrene gels crosslinked in the presence of diluents have been made in fine-mesh bead form suitable for packing into chromatographic columns. A series of narrow molecular weight range polymer fractions was eluted through such columns with aromatic and chlorinated solvents. Effluent concentrations were detected and recorded by a continuous differential refractometer. The fractions were found to be efficiently separated. Columns capable of separating adjacent polymeric samples of high molecular weight were prepared from gels crosslinked in the presence of large amounts of diluents having little or no solvent action on polystyrene. Smaller proportions of diluents and those with more solvent action yielded columns with lower molecular weight permeability limits. Such studies provided a unique quantitative view of the topology of the gels. They also demonstrated that rapid repetitive molecular weight distribution data can be obtained in this way on polymers for which solvents compatible with the gels are available.

United States Patent Office

3,326,875
Patented June 20, 1967

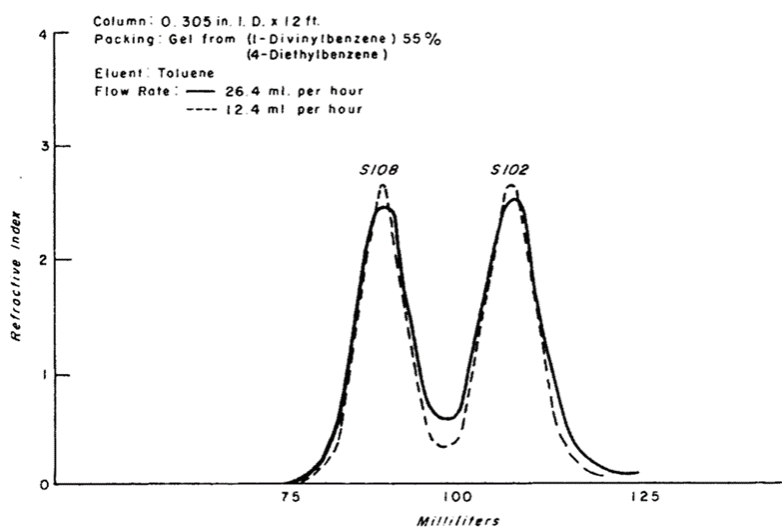
1
2
3,326,875
SEPARATION OF LARGE POLYMER MOLECULES
IN SOLUTION
John C. Moore, Lake Jackson, Tex., assignor to The Dow
Chemical Company, Midland, Mich., a corporation of
Delaware
No Drawing. Filed Jan. 31, 1963, Ser. No. 255,189
17 Claims. (Cl. 260-92.8)

This invention relates to the separation of large molecules in solution and more particularly relates to the separation of high molecular weight materials by means of polymer gels.

A wide variety of means have been employed to fractionate solutions of polymeric materials, particularly where it is desired to determine the molecular weight distribution of the polymer in solution. Methods such as ultracentrifugation and fractional precipitation of a polymeric material from solution have all been utilized to determine or approximate the molecular weight distribution of a soluble polymeric material. Many of these techniques are time-consuming, require expensive and intricate equipment and often times the results obtained from

least about 10 mole percent of difunctional cross linking agent, if the vinyl type polymers are being employed. Utilization of sufficient quantity of the cross linking agent or difunctional monomer results in a polymer that is mechanically relatively strong, does not crush in use and the pores or openings within the polymer have little or no tendency to collapse. The rigid porous polymers may exhibit some tendency to swell slightly in certain solvents, but this is not harmful so long as the gel structure remains rigid enough not to deform under the pressures used to pack and operate the column and so that a useful flow of eluting solvent can be maintained. It is generally desirable to use a finely divided porous resin in order to assure adequate and intimate contact of the resin solution with the porous resin. Such polymers should be ground to a relatively small size for maximum effect. Generally if the rigid porous polymer is in the form of particles sufficiently small to pass a 140 mesh (U.S. Sieve size) screen, satisfactory separation will take place. Most advantageously for many applications the ground polymers should pass through a 325 mesh (U.S. Sieve size) screen. The particle size of the porous resin and method of packing will generally determine the head necessary to force

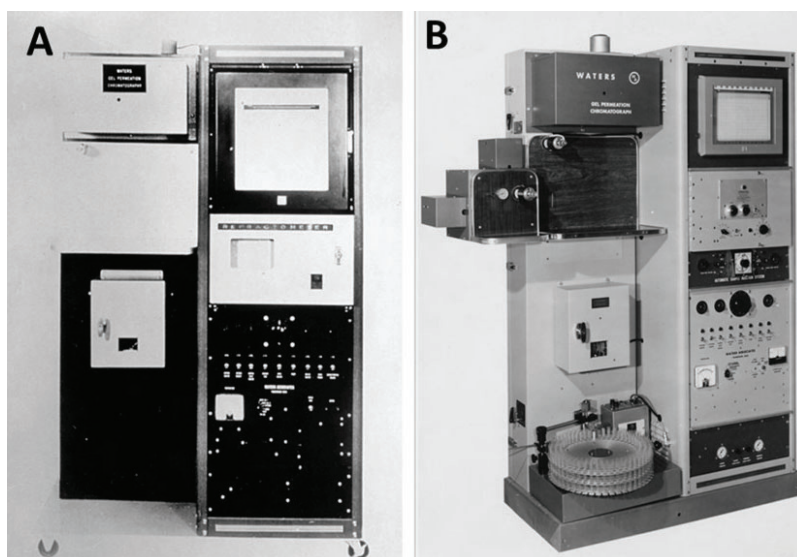
Obr. 4. Titulní strany Moorovy publikace a patentu



Obr. 5. Separace dvou polystyrenových standardů metodou SEC (cit.¹⁹). Polystyreny s molární hmotnosti 267 000 (pík označený S108) a 82 000 (pík označený S102), kolona 122 cm dlouhá o vnitřním průměru 7,7 mm, stacionární fáze 45–100 μm částice připravené suspenzní polymerizací směsi obsahující 1 díl 55% divinylbenzenu a 4 díly diethylbenzenu, mobilní fáze toluen, průtoková rychlost 26,4 ml h^{-1} (plná čára) a 12,4 ml h^{-1} (přerušovaná čára)

rů a souhlasil s 10% poplatkem ze všech prodejů. První GPC prototyp od firmy Waters Associates nazvaný GPC-100 zhlédl světlo světa už v roce 1963 a pět jich bylo záhy prodáno. Obr. 6A ukazuje tento systém „oděný“ ještě do skříně z překližky. Na výstavě Pittcon se v roce 1964 již prodával model další generace GPC-200 (obr. 6B)

v plechové skříně za tehdy monumentálních 12 500 dolarů. S bližšími podobnostmi celého vývoje GPC přístrojů se lze seznámit v přehledném článku Leslieho Ettra²¹. Je zřejmé, že počátky dnes již chromatografického giganta Waters Corporation lze hledat právě v úspěšném zavedení GPC.

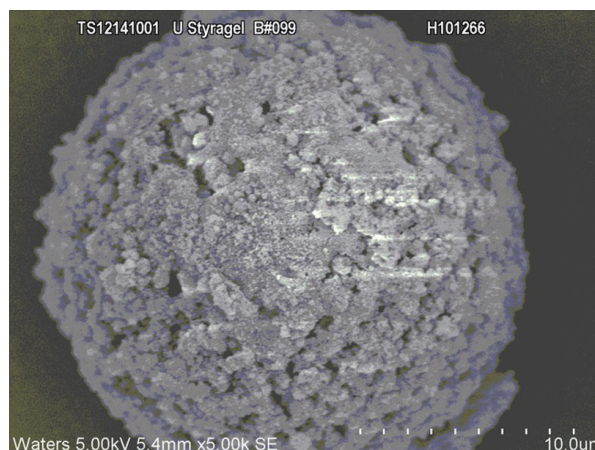


Obr. 6. Prototyp gelového permeačního chromatografu Model GPC-100 vyrobený v roce 1963 (A) a komerční produkt model GPC-200 z roku 1964 (B). Vlevo nahoře je modul optiky refraktometru, zatímco malá kovová krabička vlevo dole obsahuje zařízení kontinuálně měřící objemový průtok čerpadla. Kolonový ohříváč v zadní části levého modulu umožňuje instalaci až čtyř 122 cm dlouhých kolon o vnitřním průměru 7,7 mm. Veškerá elektronika je v pravém modulu s potenciometrickým zapisovačem nahoře. (Fotografie byly získány díky Martinovi Gilarovi, Waters Corporation)

6. Kolony

Podstatnou součástí Moorova vynálezu byla i příprava náplně dělicích kolon, tedy porézních zesíťovaných poly(styren-*co*-divinylbenzenových) částic, které nazýval gely. Aby svým patentem pokryl větší oblast, Moore popsal dvojitou přípravu gelů, a to v bloku a v suspenzi. První proces spočíval v polymerizaci směsi 45 % ethylstyrenu a 55 % divinylbenzenu, což byl ve skutečnosti běžný komerční 55% divinylbenzen, v přítomnosti diethylbenzenu jako tzv. porogenu. Po čtyřech dnech polymerizace při 75 a 120 °C byl blok, vlastně monolit, vyjmut z reaktoru, desintegrovan, a nepravidelné částice zachycené na sítích mezi velikostmi 45 a 75 μm byly použity k naplnění kolon. Ve skutečnosti však jádrem patentu byla příprava sférických částic o velikosti mezi 45 a 100 μm suspenzní polymerizací. Moore použil celou řadu monomerních směsí obsahujících styren a divinylbenzen spolu s různými rozpouštědly, porogeny, jimiž řídil vylučovací limity kolon. Detaily polymerizačního systému, jako byla velikost zařízení, polymerizační teplota a doba, či složení vodní fáze, patent neobsahuje, ale odvolává se na jiný patent jeho zaměstnavatele Dow Chemical²². Jediné, čeho se nelze dopátrat, je, proč Moore nazýval své polymery gely, ačkoliv jeho částice prakticky nemohly botnat v žádném rozpouštědle, neboť byly silně zesíťené. Z toho pak vyplynul původní název jeho metody, tedy gelová permeační chromatografie, který přetrvává. Někteří staromilci mu dodnes dávají přednost před správnějším českým názvem vylučovací chromatografie. Oficiální názvosloví IUPAC (cit.²³) rovněž termín gelová permeační chromatografie nepřipouští a stanovuje jako jediný název size-exclusion chromatography neboli SEC.

Spojme, co víme o výrobcích firmy Dow Chemical Company a o Moorových objednávkách u firmy Waters Associates s příklady v jeho patentu. Počáteční motivací pro vývoj GPC byla potřeba Dow Chemical průběžně kontrolovat distribuci molární hmotnosti jejich masově produkovaných polymerů. Tak asi znělo zadání k vývoji metody toto umožňující. Moore se mohl zpočátku nechat inspirovat výsledky gelové filtrace publikovanými Porathem a Flodinem, které se ovšem pro požadované separace syntetických polymerů příliš nehodily. Z požadavku na výrobu detektoru pro vodné roztoky při normální teplotě 20 °C jasně vyplývá, že Moore nejprve připravil porézní zesíťovaný polymer v bloku, který rozdrtil, své kolony naplnil nepravidelnými pevnými částicemi a použil je pro separace poly(ethylenglykolů). Účinnost těchto kolon byla jistě nevalná a musely být dlouhé několik metrů, aby mohl dosáhnout rozumnou separaci. Během následujících devíti měsíců a s použitím suspenzního procesu propracovaného kolegy ve firmě²² Moore připravil porézní sférické částice. Ty slibovaly snazší plnění kolon, které pak mohly být i kratší. Rovněž upravil své zařízení tak, aby umožňovalo měření při vyšších teplotách a v něm separoval polyethyleny, které se v použitém 1,2-dichlorbenzenu rozpouštějí až při teplotě 100 °C.



Obr. 7. Skenovací elektronová mikrofotografie 20 μm porézní částice 10⁶ Styragelu. (Snímek byl získán díky Martinovi Gilarovi, Waters Corporation)

Watersova licence Moorova patentu zahrnovala i výrobu „gelů“, v nichž separace probíhaly. Zatímco Moore polymeroval své suspenze v laboratorním měřítku, Watersův podnik potřeboval zavést výrobu porézních polymerních částic, které nazvali Styragel, ve větším měřítku. Vzpomeňme, že první modely přístrojů pro GPC zahrnovaly až čtyři 122 cm dlouhé kolony o vnitřním průměru 7,7 mm. Tato délka byla nutná s ohledem na z dnešního pohledu značnou velikost používaných částic jejich náplně. Účinnost takových kolon byla nízká a musely být proto dlouhé, aby se docílilo potřebného rozlišení. Do nich se vešlo 375 ml stacionární fáze. Výroba tedy byla přenesena do 200 l velkých sudů, a ta pak pokryla potřebu prodeje. Obr. 7. představuje skenovací elektronovou mikrofotografii jedné porézní částice o průměru 20 μm sloužící jako separační fáze s magickým názvem „10⁶ Styragel“ patrně znamenajícím, že mohou dělit polymerní molekuly s molární hmotností až 10⁶.

7. Princip vylučovací chromatografie

Jak tedy dochází k pozorovanému SEC dělení? Princip je vcelku jednoduchý. Roztok molekul velikostně polydisperzního vzorku je čerpán kolonou obsahující porézní stacionární fázi. Tato fáze je dnes k dispozici výlučně ve formě sférických částic a sestává z pevné matrice obsahující síť pórů různé velikosti. Molekuly tak mohou difundovat pouze do pórů, které jsou větší, než je velikost jich samých. Z toho plyne, že menší molekuly mohou „navštívit“ větší počet/objem pórů než molekuly velké. To ovšem vede k tomu, že menší molekuly se v koloně zdrží déle a naopak. Makroskopicky se to pak projeví tím, že velké molekuly jsou z kolony eluovány nejdříve, neboť pronikaly pouze do omezené frakce všech pórů, zatímco nejmenší molekuly vychází z kolony až nakonec. Moleku-

ly, jejichž velikost přesahuje velikost i těch největších pórů, pak do částic nevstupují vůbec a volně procházejí kolonou volnými prostory mezi částicemi a opouští kolonu jako první. Polymerizační metody produkující porézní částice umožňují řízení distribuce velikosti pórů, a tak definují jejich separační schopnost.

Výsledkem SEC separace je pak chromatogram reprezentující signál produkovaný použitým detektorem. Tento chromatogram znázorňuje tvar distribuce, leč sám o sobě neříká nic o velikostech molárních hmotností. Proto musí být kolona kalibrována s použitím polymerních molekul s velice úzkou distribucí a tento údaj bývá jako „příbalový leták“ součástí každého balení kolony. Nyní se kombinací chromatogramu a kalibrační křivky konečně dají vypočítat absolutní hodnoty molárních hmotností, což v dnešní době hbitě vykoná příslušný software připojeného počítače.

8. Detekce

Jak bylo řečeno, prvním detektorem v GPC přístroji byl jednoduchý refraktometr s objemem cely 0,1 ml, který měřil rozdíl v indexu lomu čistého rozpouštědla a eluentu opouštějícího separační kolonu. Jeho citlivost však byla nevalná. V průběhu let pozvolna došlo ke splnutí přístrojové techniky pro SEC a HPLC, kolony se zkrátily z původních téměř 5 m na desítky cm a rovněž nástříky roztoku polymeru se zmenšily. To logicky vyžadovalo použití citlivějších detektorů. Např. běžný UV detektor se hodí pro detekci polymerů obsahujících UV chromofor, jako je běžný polystyren. Jiné polymery, např. polyethylen nebo polypropylen UV chromofory nemají a je třeba použít jiné detektory. Ty špičkové nejenom, že „vidí“ všechny polymery, ale umožňují přímou cestu k absolutní molární hmotnosti či k velikosti polymerních klubek. Sem patří dnes pokročilé detektory využívající rozptyl světla pod mnoha úhly (multi-angle light scattering, MALS), rozptyl světla pod malým úhlem (low-angle light scattering, LALS), viskozimetrický detektor, hmotnostní spektrometry případně ještě v kombinaci např. s indukčně vázaným plazmatem (inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS), a další.

9. Vylučovací chromatografie je věčná

Je zřejmé, že pokrok se nezastavil ani v oblasti měření distribuce molárních hmotností polymerů. Není divu, vezmeme-li v úvahu obrovská množství polymerů, která se globálně vyrábějí a bez jejichž přítomnosti všude kolem

nás, kterou si většinou ani neuvědomujeme, bychom dnes asi nemohli vůbec existovat. Nicméně, všechna zlepšení, která přinesl čas, nic nemění na skutečnosti, že základní princip vylučovací chromatografie vynalezené Moorem a publikované právě před šedesáti lety zůstává zachováno.

LITERATURA

- Graham T.: *Philosoph. Trans. Royal Soc. London* 151, 183 (1861).
- Staudinger H.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 53, 1073 (1920).
- Staudinger H.: *Kolloid-Z.* 51, 71 (1930).
- Mark H., Wierl R.: *Naturwissenschaften* 18, 778 (1930).
- Mülhaupt R.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 43, 1054 (2004).
- Staudinger H.: *Trans. Faraday Soc.* 29, 18 (1933).
- Schulz G. V.: *Z. Phys. Chem.* 179A, 321 (1937).
- Morey D. R., Tamblyn J. W.: *J. Phys. Coll. Chem.* 51, 721 (1947).
- Baker C. A., Williams R. J. P.: *J. Chem Soc* 2352 (1956).
- Poláček J., Schulz L., Kössler I.: *J. Polym. Sci., Pt. C* 16, 1327 (1967).
- Kálal J., Maroušek V., Švec F.: *Angew. Makromol. Chem.* 38, 45 (1974).
- Glöckner G.: *Gradient HPLC of copolymers and chromatographic cross-fractionation*. Springer-Verlag, Berlin 1991.
- Jančo M., Sýkora D., Švec F., Fréchet J. M. J., Schweer J., Holm R.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 38, 2767 (2000).
- Deuel H., Neukom H.: *Some properties of Locust bean gum*. American Chemical Society, Washington, D.C. 1954.
- Flodin P., Porath J.: US patent 3002823 (1961).
- Porath J., Flodin P.: *Nature* 183, 1657 (1959).
- Polson A.: *Biochim. Biophys. Acta* 50, 565 (1961).
- Hjertén S., Mosbach R.: *Anal. Biochem.* 3, 109 (1962).
- Moore J. C.: *J. Polym. Sci., Pt. A.* 2, 835 (1964).
- Moore J. C.: US patent 3326875 (1967).
- Ettre L. S.: *LCGC North America* 23, 752 (2005).
- Alfrey T., Lloyd W. G.: US patent 3322695 (1967).
- Ettre, L. S.: *Pure Appl. Chem.* 65, 819 (1993).

F. Švec (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Charles University, Hradec Králové, Czech Republic*): **Size Exclusion Chromatography Has Been Around for Sixty Years**

Molar mass distribution is one of the most important properties of polymers that has been determined since Staudinger introduced the concept of macromolecules. However, the first methods used to determine this distribution were tedious and difficult to use. This changed in 1964 when J. C. Moore of the Dow Chemical Company published a method he called gel permeation chromatography, now better known as size exclusion chromatography (SEC). The principle was to separate macromolecules by size based on their permeation through a solid stationary phase containing a network of pores of different sizes. The separated molecules diffused only into pores larger than their size. As a result, the smaller molecules permeated into a greater number of pores than the larger molecules and therefore remained in the column longer. The individual polymer molecules then left the column in order from largest to smallest. To scale up this technique, it was necessary to find a manufacturer of a suitable instrument, which was a company owned by J. L. Waters. This was a major achievement for his company, which, thanks to SEC, is now one of the world's largest manufacturers of equipment for liquid chromatography, of which SEC is a part.

Keywords: gel permeation chromatography, size exclusion chromatography, polymers, molar mass distribution



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.

ENDOHEDRÁLNÍ FULLERENY: OD EXOTICKÝCH CHEMICKÝCH VAZEB PO MOLEKULÁRNÍ OBVODY

Článek je věnován 70. výročí založení Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR v Praze.

ADAM JAROŠ a MICHAL STRAKA

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i., Flemingovo nám 2, 166 00 Praha 6, Česká republika
jaros@uochb.cas.cz, straka@uochb.cas.cz

Došlo 5.2.24, přijato 9.2.24.

Fullereny jsou již od svého objevu fascinujícím typem molekul s množstvím nevědenních vlastností. Jednou z nich je existence kavity, do které lze uzavírat další atomy a molekuly za vzniku tzv. endohedrálních fullerenu. Z hlediska základního výzkumu poskytují endohedrální fullereny prostor pro studium vzácných typů chemických vazeb, které vznikají uvnitř fullerénové klece. Zároveň však endohedrální fullereny nachází i aplikace, například v solárních článcích, materiálové vědě, elektronice a molekulární elektronice. V tomto článku přibližujeme výzkum exotických vazeb ve fullerelech a využití fullerenu jako molekulárních součástí.

Klíčová slova: endohedrální fullereny, exotické chemické vazby, aktinoidy, molekulární součástky, memristor, spinristor

Obsah

1. Co jsou endohedrální fullereny a k čemu slouží
2. Endohedrální fullereny jako nanolaboratoř pro studium exotických chemických vazeb
3. Fullereny jako molekulární součástky
4. Fullerénové memristory
5. Spinristor
6. Závěr

1. Co jsou endohedrální fullereny a k čemu slouží

Fullereny jsou uhlíkové molekuly ve tvaru uzavřených klecí, které mohou být zvenku substituovány, podobně jako organické molekuly. Endohedrální fullereny obsahují uvnitř klece různé ionty, molekuly, nebo klastry. O fullerelech se v Chemických listech psalo již dříve, dokonce krátce po jejich objevu, v devadesátých letech¹⁻⁵.

Od prvního, trochu náhodného objevu fullerenu C₆₀ v roce 1985 uplynulo už téměř 40 let (cit.^{6,7}). Od té doby prošla věda o fullerelech obrovským vývojem. Postupně byly vyvinuty metody, které umožnily syntézu fullerenu a endohedrálních fullerenu ve větších množstvích, jakou jsou např. syntéza v elektrickém oblouku mezi grafitovými elektrodami v inertní atmosféře anebo metoda laserového vypařování z povrchu^{8,9}. Při těchto procesech se díky vysoké teplotě formují fragmenty C₂, které se postupně spojují ve fullereny různých velikostí, v závislosti na reakč-

ních podmínkách. Pokud jsou před reakcí přidány do uhlíkových elektrod příměsi, např. kovy nebo oxidy kovů, mohou vznikat endohedrální kovové fullereny, jako například Th₂@C₈₀ a U₂@C₈₀ popisované níže^{10,11}, a fullereny s uzavřenými klastry složenými z kovů a p-prvků, např. Sc₃N@C₈₀ nebo Sc₂C₂@C₈₈ (cit.^{12,13}).

Endohedrální fullereny lze také vyrobit implantací atomů do již vytvořených klecí pomocí zvýšeného tlaku a teploty – takto vznikají endohedrální fullereny vzácných plynů, např. He@C_n či Xe@C₆₀ (cit.^{14,15}). Tyto jsou velmi užitečné pro studium fullerénových klecí a jejich reakcí pomocí nukleární magnetické rezonance (NMR). Uzavřený atom vzácného plynu totiž s klecí chemicky nereaguje, zatímco NMR signál jeho jádra velmi citlivě reflektuje, v jakém fullerelech a prostředí se atom He/Xe nachází¹⁶⁻¹⁸.

Endohedrální fullereny lze vyrobit také bombardováním atomy nebo ionty, které chceme uzavřít v kleci – takto vznikají např. fullereny N@C₆₀, P@C₆₀, a Li@C₆₀ (cit.^{9,19}).

V průběhu let byly připraveny endohedrální fullereny s uzavřenými atomy a klastry prvků napříč velkou částí periodického systému¹⁹. Implantací, ostřelováním, ablací, či pomocí elektrického oblouku byly uzavřeny atomy vzácných plynů, alkalických kovů, dusíku a fosforu, atomy prvků 2., 3. a 4. skupiny, a zejména atomy lanthanoidů a lehčích aktinoidů. Nedávná syntéza di-aktinoidových endohedrálních fullerenu s thoriem a uranem^{10,11} otevřela dveře ke studiu zřídka pozorované aktinoid-aktinoidové vazby, kterou se také zabýváme, viz níže^{20,21}. Dosud však chybí experimentální evidence pro endohedrální fullereny

těžších d- a p-prvků¹⁹. Hledání příčiny absence těchto systémů je dosud záhadou a také předmětem právě probíhajícího teoretického výzkumu v naší skupině.

Fullereny mají pro své vlastnosti zajímavý aplikační potenciál. Již v devadesátých letech bylo zjištěno, že draslíkem, cesiem nebo rubidiem dopovaný fullerén C₆₀ je při velmi nízkých teplotách supravodičem^{22–24}. Endohedrální fullerény obsahující lanthanoidy (La, Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Er), zejména v kleci C₈₂, byly zkoumány pro jejich magnetické vlastnosti s možnými aplikacemi od supravodičů až po magnety pro paměťové moduly. Skutečně praktickou a hojně využívanou aplikací fullerenů je využití derivátů C₆₀ v solárních buňkách, kde tyto působí jako elektronový akceptor pro přenos elektronu²⁵. Fullerénové klece jsou také hojně studovány pro jejich potenciální uplatnění v medicíně²⁶ a v materiálové vědě²⁷.

V našem výzkumu využíváme fullerénové klece jako laboratoře pro studium exotických chemických vazeb a design nových prvků molekulární elektroniky a molekulárních spínačů.

2. Endohedrální fullerény jako nanolaboratoř pro studium exotických chemických vazeb

Velkou pozornost v posledních letech přitáhly endohedrální fullerény s dvojicí aktinoidových atomů kvůli možnosti vzniku velmi vzácné vazby mezi dvěma atomy ze skupiny aktinoidů. Zatímco u komplexních sloučenin d-kovů jsou známy stovky příkladů sloučenin s vazbou mezi dvěma d-prvky, vazby mezi f-prvky jsou vzácné. Jedním z důvodů je, že koordinační chemie 4f-prvků, lanthanoidů je řízena především elektrostatickou interakcí mezi ionty kovů a ligandy a valenční f-elektrony se kvůli své inertnosti neúčastní vazebných interakcí. V případě 5f-prvků, aktinoidů jsou valenční d- a f-elektrony ochotnější tvořit vazby s dalšími atomy, nicméně experimenty s nimi komplikuje nestabilita jejich jader – většina izotopů aktinoidů je silně radioaktivní.

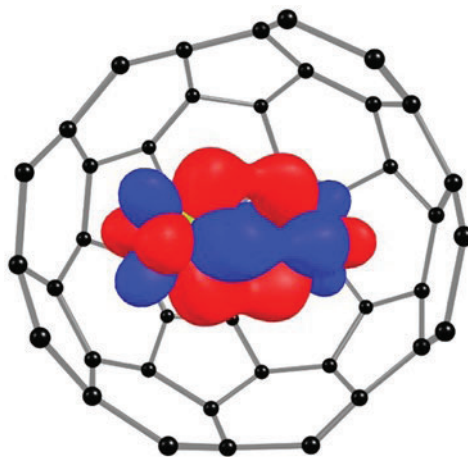
Situaci změnila nedávná experimentální příprava endohedrálních fullerenů U₂@C₆₀, Th₂@C₈₀, a U₂@C₈₀ (cit.^{10,11,28}). V případě druhého a třetího systému byla dokonce změřena jejich krystalová struktura. Přestože zatím neexistuje jednoznačný experimentální důkaz (ne)existence Th–Th nebo U–U vazby v těchto molekulách, náš aktuální výpočetně-chemický výzkum pomocí spolehlivých a ověřených metod předpověděl, že mezi dvěma atomy thoria v molekule Th₂@C₈₀ je jednoduchá kovalentní vazba, tj. atomy thoria sdílí dva elektrony. Stejný přístup prokázal, že v systému U₂@C₈₀ se U–U vazba netvoří²⁹. Zajímavé je, že v obou systémech jsou dva atomy kovu v přibližně stejné vzdálenosti od sebe (cca 380 pm). Vysvětlení spočívá v prostorovém uspořádání a obsazenosti 6d a 5f orbitalů, které vazbu tvoří. Větší zapojení difuznějších d-orbitalů v případě lehčího thoria umožňuje lepší orbitální překryv a silnější vazebnou interakci mezi

atomy thoria, zatímco v atomu uranu jsou dominantnější f-orbitály, které jsou díky většímu efektivnímu náboji jádra příliš kompaktní a jejich vzájemný orbitální překryv není tak účinný. Oproti tomu v molekule U₂@C₆₀ jsou atomy uranu uzavřené v menší kleci, díky které jsou od sebe vzdálené pouze cca 270 pm, což vede ke vzniku U–U vazby.

Zde je nutné podotknout, že i zmíněná kratší vzdálenost mezi uranovými atomy je na poměry běžné chemie i tak velmi dlouhá (například v organických sloučeninách je vzdálenost mezi atomy uhlíku 120–150 pm). V naší původní studii jsme předpověděli obecný trend, že vznik vazby u dvojuranových fullerenů určuje velikost fullerénové klece, která nutí kovové ionty setrvat v určité vzdálenosti a tím řídí sílu M–M vazby²¹.

Kromě „exotičnosti“ ve smyslu vzácného výskytu jsou v případě chemických vazeb mezi aktinoidovými atomy zajímavé i typy jejich vzájemných vazebných interakcí. Zatímco běžné organické sloučeniny tvoří pouze σ- a π-vazby, mezi dvěma atomy s překrývajícími se d- a f-orbitály můžeme pozorovat také δ-vazby, viz vazebný molekulový δ-orbital na obr. 1.

Zkoumali jsme také, jak se mezi sebou budou vázat různé dvojice aktinoidů od thoria po americium v různé velikých klecích fullerenů. Ukázalo se, že nejvhodnějšími kandidáty na An–An vazbu jsou atomy Th a Pa (thorium a protaktinium), což je hlavně díky jejich prostorově dostupným d-, a částečně f-orbitalům^{20,29}. V rámci budoucího výzkumu bychom rádi zjistili, zda se mezi sebou mohou v kleci vázat různé aktinoidy anebo aktinoidy s jinými kovy, např. s lanthanoidy, a také, jestli je přece jen možné vytvořit např. Th–Th vazby také mimo prostor fullerenu, například pomocí speciálních ligandů.



Obr. 1. Vazebný δ-orbital mezi dvěma atomy uranu v systému U₂@C₆₀

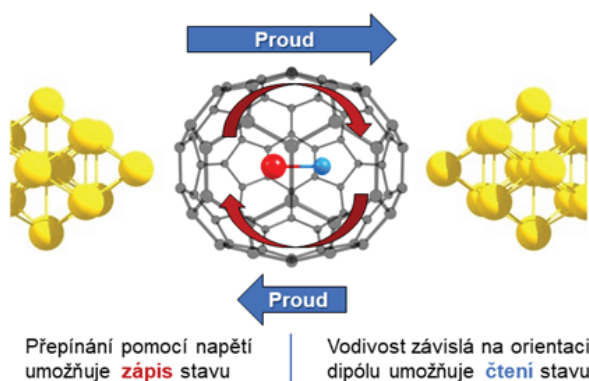
3. Endohedrální fullereny jako molekulární součástky

Díky svým vlastnostem a stabilitě jsou endohedrální fullereny potenciálně velmi zajímavé jako komponenty pro molekulární elektroniku, kde každá molekula sama o sobě může být aktivní/pasivní součástí elektrického obvodu. Jednou z prvních vlašovek na poli molekulární elektroniky na bázi endohedrálních fullerenů byla naše teoretická studie z roku 2016, kdy byl představen koncept elektrickým polem řízeného molekulárního přepínače, ve kterém dipolární molekula složená z kovu a nekovu (například LiCl nebo CaO) je uzavřena v elipsoidní kleci (například C_{70})³⁰.

Jak takový systém funguje, vidíme uprostřed obr. 2. Pro jednoduchost si můžeme představit, že uzavřený dipól se snaží zorientovat podle elektrického pole mezi elektrodami, to znamená kladný pól dipolární molekuly oproti záporné elektrodě a naopak. Přepólováním elektrody spolu s dostatečně velkým napětím dojde k otočení malé molekuly uvnitř systému. Díky vnitřní bariéře proti otočení si systém v nulovém poli zachovává molekulární „paměť“ a lze jej manipulovat pouze od určité velikosti napětí mezi elektrodami.

4. Fullerenové memristory

V naší další výpočetní studii se ukázalo, že molekuly $MX@C_{70}$ nejsou pouhými přepínači, ale splňují charakteristiky dříve předpovězené součástky zvané memristor³¹. Název *memristor* vznikl spojením anglických slov *memory* (paměť) a *resistor* (odpor). Součástka má totiž proměnlivý odpor v závislosti na proudu, který součástkou prošel v minulosti. Zajímavým faktem je, že memristor byl teoreticky předpovězen už v roce 1971 (cit.³²), ale k praktické realizaci došlo až v roce 2008 (cit.³³).



Obr. 2. Schéma memristoru na bázi $MX@C_{70}$. Upraveno z (cit.³¹)

Dle navrhovaného konceptu lze u našeho memristoru (obr. 2) použít nízké elektrické napětí k „přečtení“ stavu systému (tj. orientace molekuly uzavřené ve fullerenu) měřením procházejícího proudu a větší napětí k „zapsání“ stavu systému (změna stavu systému otočením molekuly uvnitř klece). Na platformě YouTube jsme publikovali vizualizaci funkce memristoru³⁴.

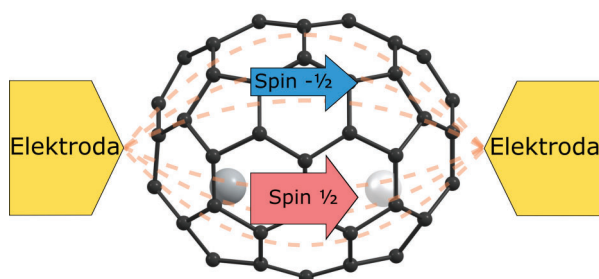
Nedávno jsme také publikovali studii, která poskytuje široký přehled o systémech, které jsou vhodné na vytvoření fullerenového memristoru, a navíc i vzhled do toho, jak konkrétní uzavřené dipolární molekuly ovlivňují vlastnosti celého systému³⁵. Mimo jiné jsme zjistili, že nejdůležitějším parametrem pro dobrou spínací funkci memristoru je správná velikost a polarita MX molekuly. Bariéra pro otočení MX nesmí být příliš malá, aby nedocházelo k samovolnému přepínání tepelným pohybem, ani příliš velká, aby mohlo dojít k přepnutí elektrickým polem. Polárnější MX molekuly reagují silněji na elektrické pole a je tedy snazší změnit jejich orientaci.

Kromě představených endohedrálních fullerenů s uzavřenými dipolárními molekulami lze také využívat molekuly s atomem kovu uzavřeným v kleci a pomocí externího pole měnit jeho polohu v kleci. Tento koncept byl předpovězen již v roce 2004 pro molekulu $Li@C_{60}$ a v roce 2020 ověřen experimentálně s molekulou $Gd@C_{82}$ za nízkých teplot^{36,37}. Dalším velkým průlomem byla syntéza a následné sestavení elektrického obvodu s molekulou $Sc_2C_2@C_{88}$ (cit.¹³). Tento systém obsahuje v kleci uzavřený klastr Sc_2C_2 , jehož konformaci lze měnit externím polem, což mění i vodivost molekuly a potvrzuje naše předchozí předpovědi^{30,31}. Zmíněná experimentální studie byla přelomová především proto, že součástka dokáže provádět základní logické operace, a to i za pokojové teploty.

5. Spinristor

Ve svém principu je memristor přepínač a dioda zároveň. V rámci naší nejnovější studie jsme objevili další možnou funkci endohedrálních fullerenů – spinovou filtraci³⁸. Námí navržený systém, $Ti@C_{70}$, podobně jako memristor mění vodivost dle polohy atomu titanu v kleci, ale navíc klade rozdílný odpor elektronům s opačným spinem. Kromě dříve zmíněných vlastností memristoru takový systém navíc ještě funguje jako přepínací spinový filtr a byl podle toho pojmenován jako spinristor (obr. 3).

Je ovšem důležité zmínit, že pro navržený spinristor zatím vůbec neexistuje žádná ekvivalentní součástka v makrosvětě. Z dosud studovaných systémů se zdá být nejbližší výše zmíněný $Gd@C_{82}$, u kterého se experimentálně potvrdily vlastnosti memristoru, nicméně jeho spinová vodivost nebyla dosud změřena.



Obr. 3. Spinristor na bázi Ti@C_{70} . Tloušťka šipek znázorňuje rozdílnou vodivost elektronů s opačným spinem. Upraveno z (cit.³⁸)

6. Závěr

Přestože výzkum fullerenu probíhá již bezmála 40 let, má evidentně stále co nabídnout a poskytuje cenné informace o základních chemických konceptech i pokročilé aplikace.

Své specifické místo v srdcích experimentálních i teoretických chemiků mají endohedrální fullereny, které ke komplexitě čistě uhlíkových fullerenu přidávají další rozměr. Základní výzvou je vždy samotná příprava endohedráního fullerenu, která není triviální a obtížně se optimalizuje. Přesto se daří vytvářet nové endohedrání fullereny a zdá se, že vyčerpání možností se jen tak nedočkáme.

Ve článku jsme ukázali, že endohedrání fullereny jsou pro teoretické i experimentální chemiky hřištěm, na kterém často neplatí pravidla známá pro běžné chemické sloučeniny, jako například vazby mezi dvěma aktinoidovými atomy. Základní výzkum však není jedinou doménou endohedráních fullerenu a zejména v posledních několika letech se ukazuje, že je lze využít k sestavení molekulárně-elektronických obvodů a posouvat se tak směrem další miniaturizace výpočetní techniky.

LITERATURA

1. Straka M., Bouř P.: Chem. Listy 110, 344 (2016).
2. Frank O., Jehlička J., Vítek P., Juha L., Hamplová V., Pokorná Z.: Chem. Listy 104, 762 (2010).
3. Klusoň P., Drobek M., Bartková H., Budil I.: Chem. Listy 101, 262 (2007).
4. Jech C.: Chem. Listy 85, 1153 (1991).
5. Slanina Z.: Chem. Listy 86, 327 (1992).
6. Kroto H. W.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 31, 111 (1992).
7. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E.: Nature 318, 162 (1985).
8. Krätschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R.: Nature 347, 354 (1990).
9. Popov A. A., Yang S., Dunsch L.: Chem. Rev. 113, 5989 (2013).
10. Zhang X., Wang Y., Morales-Martinez R., Zhong J., de Graaf C., Rodriguez-Fortea A., Poblet J. M., Echegoyen L., Feng L., Chen N.: JACS 140, 3907 (2018).
11. Zhuang J. a 11 spoluautorů: Nat. Commun. 12, 2372 (2021).
12. Krause M., Dunsch L.: ChemPhysChem 5, 1445 (2004).
13. Li J. a 20 spoluautorů: Nat. Mater. 21, 917 (2022).
14. Saunders M., Cross R. J., Jiménez-Vázquez H. A., Shimshi R., Khong A.: Science 271, 1693 (1996).
15. Saunders M. M., Jiménez-Vázquez H. A., Cross R. J., Mroczkowski S., Freedberg D. I., Anet F. A. L.: Nature 367, 256 (1994).
16. Vícha J., Vaara J., Straka M.: PCCP 25, 10620 (2023).
17. Straka M., Lantto P., Vaara J.: J. Phys. Chem. A 112, 2658 (2008).
18. Straka M., Vaara J.: J. Phys. Chem. A 110, 12338 (2006).
19. Popov A. A.: Endohedral fullerenes: electron transfer and spin. Springer, Cham 2017.
20. Jaroš A., Foroutan-Nejad C., Straka M.: Inorg. Chem. 59, 12608 (2020).
21. Foroutan-Nejad C., Vícha J., Marek R., Patzschke M., Straka M.: PCCP 17, 24182 (2015).
22. Hebard A. F., Rosseinsky M. J., Haddon R. C., Murphy D. W., Glarum S. H., Palstra T. T. M., Ramirez A. P., Kortan A. R.: Nature 350, 600 (1991).
23. Keltly S. P., Chen C.-C., Lieber C. M.: Nature 352, 223 (1991).
24. Rosseinsky M. J., Ramirez A. P., Glarum S. H., Murphy D. W., Haddon R. C., Hebard A. F., Palstra T. T. M., Kortan A. R., Zahurak S. M., Makhija A. V.: Phys. Rev. Lett. 66, 2830 (1991).
25. Jia L., Chen M., Yang S.: Mater. Chem. Front. 4, 2256 (2020).
26. Castro E., Garcia A. H., Zavala G., Echegoyen L.: J. Mater. Chem. B 5, 6523 (2017).
27. Liu F. a 10 spoluautorů: Nat. Commun. 8, 16098 (2017).
28. Moreno-Vicente A., Roselló Y., Chen N., Echegoyen L., Dunk P. W., Rodríguez-Fortea A., de Graaf C., Poblet J. M.: J. Am. Chem. Soc. 145, 6710 (2023).
29. Jaroš A., Straka M.: Phys. Chem. Chem. Phys. 25, 31500 (2023).
30. Foroutan-Nejad C., Andrushchenko V., Straka M.: Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 32673 (2016).
31. Jaroš A., Bonab E. F., Straka M., Foroutan-Nejad C.: J. Am. Chem. Soc. 141, 19644 (2019).
32. Chua L.: IEEE Trans. Circuit Theory 18, 507 (1971).
33. Strukov D. B., Snider G. S., Stewart D. R., Williams R. S.: Nature 453, 80 (2008).
34. Molecular Memristor animation by Tomáš Belloň. https://www.youtube.com/watch?v=Z2h_HdVN1CM (2019), staženo 1. 2. 2024.
35. Tučková L., Jaroš A., Foroutan-Nejad C., Straka M.: Phys. Chem. Chem. Phys. 25, 14245 (2023).

36. Zhang K. a 25 spoluautorů: *Nat. Nanotechnol.* 15, 1019 (2020).
37. Delaney P., Greer J. C.: *Appl. Phys. Lett.* 84, 431 (2004).
38. Jaroš A., Sasar M., Tučková L., Bonab E. F., Badri Z., Straka M., Foroutan-Nejad C.: *Adv. Electron. Mater.* 9, 2300360 (2023).

A. Jaroš and M. Straka (*Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic*): **Endohedral Fullerenes: From Exotic Chemical Bonding to Molecular Circuits**

Since their discovery, fullerenes represent a fascinating type of molecule with many unusual properties. One of these is the existence of a cavity into which other atoms and molecules can be enclosed to form the so-called endohedral fullerenes. In terms of fundamental research, endohedral fullerenes provide a platform for studying exotic chemical bonds between atoms enclosed inside the fullerene cage. At the same time, endohedral fullerenes also find practical applications, for example in solar cells, material science, electronics and molecular electronics. In this article, we review the research on exotic bonds in fullerenes and the use of fullerenes as molecular components.

Keywords: endohedral fullerenes, exotic chemical bonding, actinides, molecular devices, memristor, spinristor



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.

OXIDATIVNÍ POTENCIÁL: NOVÝ INDIKÁTOR TOXICITY AEROSOLU

HANA CIGÁNKOVÁ a PAVEL MIKUŠKA

Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i., Veveří 97, 602 00 Brno, Česká republika
cigankova@iach.cz

Došlo 24.10.23, přijato 22.1.24.

Částice atmosférického aerosolu jsou celosvětově považovány za významné zdravotní riziko. Přestože přesné mechanismy toxicity aerosolu stále nejsou plně známy, několik studií uvádí, že generování reaktivních sloučenin kyslíku je jedním z hlavních mechanismů, který je zodpovědný za chronické i akutní zdravotní problémy. Z tohoto důvodu byl oxidativní potenciál (OP), definovaný jako schopnost aerosolu generovat reaktivní sloučeniny kyslíku, navržen jako relevantní parametr pro hodnocení toxicity aerosolu. Tento článek popisuje různé acelulární *in vitro* metody stanovení OP a vliv chemického složení a velikosti aerosolu na OP.

Klíčová slova: aerosol, oxidativní potenciál, acelulární metody

Obsah

1. Úvod
2. Hodnocení toxicity atmosférického aerosolu
3. Přehled acelulárních *in vitro* metod pro stanovení oxidativního potenciálu
 - 3.1. Dithiothreitol
 - 3.2. Tekutina dýchacích cest
 - 3.3. Kyselina askorbová
 - 3.4. Dichlorofluorescein
 - 3.5. Elektronová spinová rezonance
 - 3.6. On-line a off-line metody stanovení oxidativního potenciálu
4. Vliv velikosti aerosolu na oxidativní potenciál
5. Vliv chemického složení aerosolu na oxidativní potenciál
6. Závěr

1. Úvod

Podíl obyvatel žijících ve městech neustále narůstá. Při zachování současného trendu je očekáváno, že do roku 2050 bude 68 % populace žít v městských oblastech¹. Jedním z hlavních problémů spojených se zvýšenou urbanizací je znečištění ovzduší a jeho dopad na životní prostředí a lidské zdraví. Dlouhodobá expozice atmosférickému aerosolu (particulate matter, PM) byla potvrzena jako příčina mnoha zdravotních problémů (např. astma, chronické respirační a kardiovaskulární choroby, snížená funkce plic, diabetes), které mohou vést až k předčasným úmrtím^{2,3}. Podle Evropské agentury pro životní prostředí je expozice jemným částicím aerosolu (částice s aerodynamickým

průměrem menším než 2,5 μm , PM_{2,5}) příčinou 471 000 předčasných úmrtí ročně⁴.

PM lze klasifikovat mnoha způsoby. Hlavním kritériem charakterizace jejich schopnosti se po vdechnutí aerosolu deponovat v dýchacím ústrojí je jejich aerodynamický průměr. Agentura EPA (Agentura pro ochranu životního prostředí, angl. Environmental Protection Agency, USA) dělí PM do dvou hlavních velikostních kategorií na základě jejich předpokládané schopnosti pronikat do plic: a) hrubé částice (částice o průměru menší než 10 μm , PM₁₀) a b) jemné částice (PM_{2,5})⁵.

Přestože účinek expozice PM závisí i na fyzikálních charakteristikách (např. na objemu vdechnutého vzduchu nebo způsobu a rychlosti dýchání), velikost částic je uváděna jako hlavní faktor ovlivňující potenciální negativní účinky aerosolu na lidské zdraví. Obecně platí, že čím menší částice je, tím hlouběji do dýchacího ústrojí pronikne. V minulosti byla za nejškodlivější považována hrubá frakce⁶. Při dýchání ovšem působí řasinky a hlen v horních dýchacích cestách jako velmi účinné filtry na zachycení většiny částic hrubé frakce. Tyto částice jsou následně z dýchacího ústrojí mechanicky odstraněny (kýchlání, kašláním nebo polykáním), a tudíž se nemohou ukládat hlouběji v dýchacím ústrojí. Z toho důvodu byla později pozornost zaměřena spíše na jemné a ultrajemné částice (částice o průměru menší než 0,1 μm), které jsou schopné penetrovat hlouběji do dýchacího ústrojí^{7,8}. Částice jemné frakce se mohou usazovat v průdušnicích nebo plicních sklípcích. Ultrajemné částice, které se chovají podobně jako molekuly plynu, mohou dokonce přes plicní buňky proniknout do krevního řečiště, které umožní jejich distribuci do dalších orgánů, jako jsou játra, ledviny, srdce nebo mozek^{5,9}.

Dalším důležitým faktorem, který ovlivňuje potenciální toxicitu částic, je jejich chemické složení. PM obsahuje anorganické ionty (např. chloridy, sírany, dusičnany, amonné ionty), prvky, saze, organické sloučeniny (např. polycyklické aromatické uhlovodíky, sacharidy, alkany), biologické produkty (např. buněčné fragmenty, pyly, viry, bakterie) a vodu⁵. Některé složky PM, buď samostatné, nebo jako součást směsi, mohou negativně působit na lidské zdraví. Například polycyklické aromatické uhlovodíky, chinony a přechodné kovy jsou spojovány s tvorbou reaktivních sloučenin kyslíku (ROS, reactive oxygen species) způsobujících oxidaci biomolekul vedoucí k oxidačnímu stresu¹⁰.

Pro hodnocení možných negativní účinků aerosolu na lidské zdraví je používána převážně hmotnostní koncentrace PM, která se využívá pro základní charakterizaci PM a je většinou stanovována v jednotkách $\mu\text{g m}^{-3}$ (cit.⁶). Na hmotnostní koncentraci aerosolu jsou založené i aktuální mezinárodní normy pro hodnocení kvality ovzduší¹¹. Zvýšení hmotnostní koncentrace PM_{2,5} o $10 \mu\text{g m}^{-3}$ je statisticky spojováno s 9% zvýšením rizika předčasného úmrtí¹².

Přestože je hmotnostní koncentrace PM v současnosti stále používána jako indikátor škodlivosti aerosolu, tak v novějších studiích přestává být považována za správný parametr pro zhodnocení potenciální toxicity a negativních účinků PM na lidské zdraví. Hmotnostní koncentrace nezohledňuje různé velikosti PM, chemické složení PM a interakce mezi jednotlivými složkami PM nebo s jinými znečišťujícími látkami. Na negativní účinky částic na zdraví se ve skutečnosti podílí více faktorů, proto nelze škodlivost PM popsat pouze jedním faktorem, kterým je hmotnostní koncentrace¹³. Často se stává, že hlavní chemická složka (např. levoglukosan^{14–16}), která je velkým přispěvatelem k hmotnosti PM, má nízkou nebo žádnou toxikologickou aktivitu, a tudíž vyvolá mírné nebo žádné negativní účinky na lidské zdraví. Naopak minoritní nebo stopové chemické složky aerosolu^{17,18} (např. toxické prvky jako As, Cd, Hg atd.) mohou mít vysokou toxikologickou aktivitu, a proto mohou i přes svůj nízký příspěvek k hmotnosti PM negativně ovlivnit lidské zdraví^{19,20}. Z těchto důvodů může hmotnostní koncentrace aerosolu nebo jeho komponent podhodnocovat reálný dopad PM na lidský organismus.

2. Hodnocení toxicity atmosférického aerosolu

Oxidační stres je nevyhnutelným aspektem aerobního života buněk. Je výsledkem nerovnováhy mezi produkcí ROS a antioxidantů^{21,22}, kdy nadprodukce ROS překoná antioxidační obranu za vzniku oxidačního stresu. Oxidační stres vede k různým onemocněním včetně kardiovaskulárních chorob, neurologických poruch, cukrovky a rakoviny. Poškození biomolekul (např. DNA, bílkoviny, lipidy) pomocí ROS vede k metabolickým poruchám, poškození dusíkatýchází nebo narušení řetězců DNA^{23,24}.

ROS jsou deriváty molekulárního kyslíku (např. O_2^- , $\bullet\text{OH}$, H_2O_2) mající jeden nebo více nepárových elektronů, které je činí vysoce reaktivními²⁵. Do organismu se ROS dostávají na inhalovaných PM (cit.^{26,27}) nebo mohou být generovány *in vivo* redox-aktivními složkami PM, jako jsou např. přechodné kovy nebo chinony^{28,29}.

V dnešní době se do popředí zájmu dostává studium OP aerosolu, který je definován jako schopnost aerosolu a jeho složek generovat ROS způsobující oxidační stres. OP zohledňuje různé velikosti PM, chemické složení PM, toxické účinky jednotlivých složek, interakce jednotlivých složek s jinými znečišťujícími látkami a je považován za relevantnější měřítko zhodnocení negativních účinků aerosolu na lidské zdraví než hmotnostní koncentrace PM nebo koncentrace jednotlivých složek PM (cit.³⁰).

Pro měření OP bylo vyvinuto několik metod. *In vitro* buněčné metody využívají k hodnocení účinku PM buněčné kultury (makrofágy, epitelové buňky)^{31–33}. *In vitro* acelulární metody jsou založeny na spotřebě molekuly reagentu nebo přímém měření tvorby ROS z extraktů PM (cit.^{34–36}). *In vivo* metody jsou založeny na expozici zvířat nebo lidí PM a vyhodnocení biomarkerů pro oxidační stres v krvi, moči nebo kondenzátu vydechaného vzduchu^{37–40}.

3. Přehled acelulárních *in vitro* metod pro stanovení oxidačního potenciálu

Acelulární *in vitro* metody jsou snadno reprodukovatelné v laboratořích, relativně levné, vyžadují méně kontrolované prostředí a umožňují rychlejší stanovení OP než *in vivo* nebo *in vitro* buněčné metody. Mezi acelulární metody stanovení OP se řadí dithiothreitol (DTT), glutathion (GSH), askorbová kyselina (AA), tekutina dýchacích cest (RTLTF), dichlorofluorescein (DCFH) a elektronová spinová rezonance (ESR). Metody DTT, GSH, RTLTF a AA měří rychlost úbytku chemických peroxosloučenin pro buněčnou redukční činidla (DTT) nebo antioxidanty (GSH, RTLTF, AA), která je přímo úměrná tvorbě ROS, zatímco DCFH měří ROS vázané na PM pomocí fluorescenční sondy a ESR měří tvorbu ROS prostřednictvím elektronové spinové rezonance⁴¹.

V současné době není žádná z výše uvedených metod považována za standardní metodu pro měření OP. Vzhledem k tomu je často pro měření OP stejného vzorku PM použito současně více acelulárních *in vitro* metod, což umožňuje lepší zhodnocení reálného OP částic aerosolu⁴¹.

3.1. Dithiothreitol

Jednou z nejpoužívanějších metod pro určení OP je dithiothreitol (DTT). DTT, známý také jako Clelandovo činidlo, působí jako acelulární náhrada buněčných redukčních látek (např. NADH/NADPH). Cílem DTT metody je napodobit interakci mezi fyziologickými redukčními činidly a aerosolovými složkami čistě za pomoci chemické analýzy⁴². Oxidací DTT redox-aktivními složkami PM

vzniká stabilní cyklický disulfid a současně dochází k přenosu elektronů z DTT na molekulární kyslík, což vede ke generaci superoxidového radikálu a dalších ROS (cit.^{36,42}).

Při inkubaci DTT s extraktem PM nebo extraktem kovu dochází k oxidaci DTT a vzniku ROS. Neoxidovaný DTT pak v několika časových intervalech reaguje s 5,5'-disulfandiylbis(2-nitrobenzoovou kyselinou) (DTNB) za vzniku 2-nitro-5-sulfanylbenzoové kyseliny (TNB). Koncentrace vzniklé TNB je určena pomocí UV-Vis spektrofotometrie při vlnové délce 412 nm (cit.⁴³). OP se vypočítá z míry úbytku DTT, která je přímo úměrná koncentraci redox-aktivních látek. Výsledný OP je možné normalizovat objemem prosátého vzduchu pro posouzení expozice člověka redox-aktivním látkám nebo hmotnostní koncentrací částic pro posouzení schopností PM vyčerpávat příslušné antioxidanty³⁶.

3.2. Tekutina dýchacích cest

Tekutina dýchacích cest (respiratory track lining fluid, RTLF) obsahuje vysoké koncentrace nízkomolekulárních antioxidantů (askorbová kyselina, močová kyselina a redukovaný glutathion), které zajišťují ochranu dýchacích cest⁴². Tato metoda deteguje rychlost úbytku koncentrace molekul všech tří nízkomolekulárních antioxidantů ve zjednodušeném roztoku RTLF (pH 7,0). Vzorek aerosolu je inkubován v roztoku RTLF při 37 °C po dobu 4 h. Po inkubaci je pomocí HPLC (cit.³⁴) nebo UV-Vis metody změřen úbytek askorbové a močové kyseliny. Koncentrace redukovaného glutathionu se nepřímou vypočítá měřením koncentrací celkového glutathionu a glutathiondisulfidu pomocí metody enzymové recyklace. Míra úbytku antioxidantů v RTLF roztoku je přímo úměrná oxidačnímu potenciálu PM (cit.^{35,36}).

3.3. Askorbová kyselina

AA (vitamin C) je přirozeně se vyskytující organická sloučenina s antioxidačními vlastnostmi. Jedná se o fyziologický antioxidant, který se vyskytuje i v tekutinách pokrývajících dýchací cesty a zabraňuje oxidaci lipidů a proteinů⁴⁴. Nejdříve byla AA využívána pro určení oxidačního stresu ve směsi s glutathionem a močovou kyselinou, následně byla vyvinuta zjednodušená verze, založená pouze na AA (cit.⁴⁵).

Metoda s využitím AA je založena na principu její oxidace redox-aktivními složkami PM na dehydroaskorbovou kyselinu za přenosu elektronu na molekulu kyslíku. Vzorky PM jsou inkubovány s fyziologicky relevantními koncentracemi AA, jejíž úbytek je měřen v několika časových intervalech s využitím UV-Vis spektrometrie při vlnové délce 265 nm). Oxidační potenciál PM je následně vypočítán z rychlosti oxidace AA (cit.⁴⁴⁻⁴⁶).

3.4. Dichlorofluorescein

Dichlorodihydrofluorescein (DCFH) je používán při kvantifikaci ROS, které jsou navázané na částice. Metoda je široce používána pro vizualizaci atmosférických ROS, ROS vzniklých cigaretovým kouřem a spalováním nafty, stanovování OP nanočástic a také pro měření aktivity ROS v alveolárních makrofágových buňkách laboratorních zvířat. Jedná se o nefluorescenční činidlo, které se při oxidaci v přítomnosti ROS stává fluorescenčním dichlorofluoresceinem (DCF). Koncentraci vzniklého DCF lze s využitím fluorescenčních technik měřit při excitačních a emisních vlnových délkách 485 a 530 nm. Výslednou intenzitu fluorescence lze převést na ekvivalenty peroxidu vodíku. Peroxid vodíku je schopen DCFH oxidovat pouze za přítomnosti katalyzátoru (křenevová peroxidasa), což může vést k nadhodnocenému odhadu měřeného oxidačního potenciálu, jelikož přítomnost katalyzátoru indukuje až trojnásobné zvýšení oxidace DCFH (cit.⁴⁷).

3.5. Elektronová spinová rezonance

ESR je jedinou nebudoucí metodou, která poskytuje přímou kvantifikaci látek obsahujících nepárové elektrony (volné radikály, ionty přechodných prvků). Jedná se o nákladnou a komplikovanou instrumentální metodu využívající přístroj s nedostatečnou citlivostí vzhledem k nízké koncentraci a krátké životnosti radikálů. OP aerosolu je měřen na základě schopnosti PM katalyzovat produkci hydroxylových radikálů prostřednictvím Fentonovy reakce v přítomnosti peroxidu vodíku a 5,5-dimethyl-1-pyrrolin-*N*-oxidu. Vzorky jsou analyzovány na ESR spektrometru a generování hydroxylových radikálů, které je definováno jako oxidační potenciál, je vypočítáno z průměru celkových amplitud signálu generovaného z ESR spektrometru^{36,48}.

3.6. On-line a off-line metody stanovení oxidačního potenciálu

Pro měření OP částic aerosolu se převážně používají off-line metody. Jejich nevýhodou je ovšem časová náročnost a velké prodlevy mezi odběrem vzorků aerosolu a stanovením ROS, což může vést k podhodnocení OP vzorků. Off-line metody využívají zachycení aerosolu na filtr a následnou chemickou analýzu, což může vést k zreagování a ztrátě některých redox-aktivních sloučenin (např. H₂O₂, organické peroxidy a radikály) v důsledku pozdní analýzy. OP těchto sloučenin může být v případě měření vzorku hned po jeho odběru vyšší než po dnech nebo týdnech skladování filtrů se vzorky PM (cit.^{49,50}). Tento problém může být vyřešen analýzou vzorku ihned po odběru PM pomocí on-line metod, které jsou ovšem komplikovanější na provedení a finančně nákladnější⁵⁰.

Možnosti on-line určení OP jsou studovány relativně krátkou dobu a ještě nejsou dostatečně spolehlivé pro ru-

tiní analýzy⁵⁰. Nejvíce používané on-line metody na měření OP využívají DTT a DCFH. Venkatarachi a Hopke⁴⁸ v roce 2008 publikovali jednu z prvních on-line metod měření OP pomocí DCFH s využitím automatizovaného systému analýzy vzorků založeném na sběru částic do vody a následné detekci ROS pomocí DCFH. Koehler a spol.⁵¹ publikovali v roce 2014 jeden z prvních on-line systémů pro měření OP pomocí DTT. Na tyto práce navázaly další výzkumné týmy, které chtěly tyto systémy upravit a zdokonalit (např. lepší přenosnost nebo smíchání DCFH a peroxidasy těsně před reakcí se vzorkem)^{42,52–59}. Nedávno byla publikována metoda pro on-line měření OP pomocí AA (cit.⁶⁰).

4. Vliv velikosti aerosolu na oxidativní potenciál

Velikost PM je velmi důležitým faktorem pro zhodnocení vlivu PM na lidské zdraví. Vzhledem k vysoké početní koncentraci, velké ploše povrchu a vysoké účinnosti depozice v plicích mohou být ultrajemné částice biologicky aktivnější než částice jemné nebo hrubé frakce^{61,62}. Porovnáním OP hrubé, jemné a ultrajemné velikostní frakce aerosolu bylo potvrzeno, že redoxní aktivita složek aerosolu vzrůstá s klesající velikostí částic PM (cit.^{63–65}).

Velikost částice je velmi důležitá i při výběru konkrétní acelulární metody pro stanovení OP. Bylo zjištěno, že AA je více citlivá na hrubé částice uvolňované především mechanickými a abrazivními procesy, zatímco DTT a DCFH jsou citlivé spíše na jemné částice vznikající hlavně kondenzací a akumulací ultrajemných částic emitovaných při spalovacích procesech⁶⁶. AA je tak citlivější na přechodné kovy (např. Cu^{2+} , Fe^{2+}) v omezeně rozpustné formě, které se nacházejí především v hrubé frakci, kam se dostávají při mechanických a abrazivních procesech (např. otěr brzd). Na kovy rozpustné ve vodě (např. Cu^{2+} , Mn^{2+}) a organické látky (např. 9,10-fenanthrenchinon, 1,2-naftochinon, 1,4-naftochinon), které se uvolňují při spalovacích procesech, jsou naopak citlivější DTT a DCFH. Z těchto důvodů se předpokládá, že vztah mezi velikostními frakcemi PM a jejich OP je vedle velikosti částic ovlivněn i rozdílným chemickým složením PM v různých velikostních frakcích^{67–70}.

Pro přímé porovnání OP PM s různou velikostí částic se používá hmotnostní a objemová normalizace OP. Objemová normalizace více koreluje s vlivem aerosolu na lidské zdraví, zatímco hmotnostní korelace indikuje spíše vliv složení PM a emisních zdrojů aerosolu na OP (cit.⁷¹).

5. Vliv chemického složení aerosolu na oxidativní potenciál

PM se skládá z mnoha organických a anorganických složek, které mohou potenciálně ovlivňovat reakce ROS, a tím přispívat k OP. Mezi hlavní komponenty PM, které

se podílejí na tvorbě ROS, patří především přechodné kovy (např. Fe, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn), organický uhlík, polycyklické aromatické uhlovodíky, chinony, huminové látky (humic-like substances, HULIS) a další^{61,72–75}.

Pro určení toxicity je velmi důležitá speciace kovu v PM. U některých kovů lze odlišovat oxidační stavy (včetně koordinace, počtu a typu ligandů) a formu (např. sraženiny, minerály)⁷⁶. Každý oxidační stupeň určitého prvku má odlišné chemické a fyzikální vlastnosti, které ovlivňují chemické chování prvků, a tudíž jejich toxicitu. Například reaktivita obou oxidačních stavů železa se výrazně liší^{43,70}. Dále bylo zjištěno, že některé přechodné kovy (např. Fe a Cu) tvoří komplexy s organickými sloučeninami, což omezuje jejich výskyt ve volné iontové formě a významně mění jejich OP (cit.⁷⁷).

Další faktor ovlivňující OP kovů je jejich rozpustnost. Přestože nerozpustná frakce kovů může k OP také přispívat^{36,78}, rozpustná frakce kovů je biologicky dostupnější, a tudíž více přispívá k OP (cit.⁷⁹). Přechodné kovy se často vyskytují v PM v omezeně rozpustné formě, ale jejich rozpustnost může být značně zvýšena v přítomnosti anorganických aniontů, jako jsou sírany a dusičnany^{80–82}, nebo komplexací kovu s organickými látkami⁸³.

Ovlivnění OP je připisováno také široké škále organických sloučenin v PM (např. chinony a polycyklické aromatické uhlovodíky). Částice přítomné v emisích ze spalovacích procesů (např. spalování biomasy, uhlí nebo plastů, spalovací motory v dopravě atd.) obsahují chinony, nitro- a oxoderiváty PAH a halogenované aromatické uhlovodíky, které souvisejí s redoxní aktivitou PM (cit.^{84,85}). Tyto sloučeniny mohou být zapojeny do redoxního cyklu vedoucímu ke vzniku ROS (cit.^{86,87}). Velmi často bývá tvorba ROS spojována s chinony, které mohou sloužit jako katalyzátory pro přenos elektronů z látek nahrazujících biologicky redukční látky, jako je NADH, NADPH nebo askorbát, na kyslík. Dva *o*-chinony (9,10-fenanthrenchinon a 1,2-naftochinon) a jeden *p*-chinon (1,4-naftochinon) byly pomocí DTT a AA identifikovány jako významní přispěvatelé k OP (cit.^{43,46,88–90}).

6. Závěr

Snaha o nalezení komplexnějšího parametru pro hodnocení negativních vlivů aerosolu na lidské zdraví vedla k vývoji mnoha technik pro měření OP. OP je považován za relevantnější způsob zhodnocení negativních účinků aerosolu na lidské zdraví než hmotnostní koncentrace PM nebo koncentrace jednotlivých složek PM (cit.^{30,45}), které se v současnosti stále používají jako indikátory potenciálních negativních účinků PM na lidské zdraví, OP tak může v budoucnu hrát důležitou roli ve výzkumu toxicity aerosolu. V tomto přehledovém článku jsou diskutovány různé acelulární *in vitro* metody stanovení OP a vliv chemického složení PM a velikosti PM na OP. Je patrné, že studium OP má velký potenciál pro zlepšení hodnocení toxicity aerosolu na lidské zdraví. Ovšem vzhledem k různě citli-

vosti jednotlivých metod pro měření OP na jednotlivé komponenty PM nebo různé zdroje PM je zapotřebí další výzkum této problematiky.

Tato práce vznikla za finanční podpory projektu GA ČR 24-10051S.

Seznam použitých zkratk

PM	atmosférický aerosol (particulate matter)
OP	oxidativní potenciál
EPA	Agentura pro ochranu životního prostředí (Environmental Protection Agency)
DTT	dithiothreitol
DTNB	5,5'-disulfandiybis(2-nitrobenzoová kyselina)
AA	askorbová kyselina
ROS	reaktivní sloučeniny kyslíku (reactive oxygen species)
DCFH	2',7'-dichlorofluorescein
GSH	glutathion
RTLF	tekutina dýchacích cest (respiratory track lining fluid)
NADH	nikotinamidadeninukleotid, redukováná forma
NADPH	nikotinamidadeninukleotidfosfát
TNB	2-nitro-5-sulfanylbenzoová kyselina
HULIS	humínové látky

LITERATURA

- United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division: World Urbanization Prospects: The 2018 Revision, ST/ESA/SER.A/420 (2019). <https://population.un.org/wup/publications/Files/WUP2018-Report.pdf>, staženo 15. 9. 2023.
- Guaita R., Pichiule M., Maté T., Linares C., Díaz J.: *Int. J. Environ. Res. Health Res.* 21, 260 (2011).
- Perez L., Tobías A., Querol X., Pey J., Alastuey A., Díaz J., Sunyer J.: *Environ. Int.* 48, 150 (2012).
- European Environment Agency: Air quality in Europe – 2020 report (2020). <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2020-report>, staženo 15. 9. 2023.
- Kim K.-H., Kabir E., Kabir S.: *Environ. Int.* 74, 136 (2015).
- Ostro B.: *Arch. Environ. Health* 48, 336 (1993).
- Shiraiwa M. a 21 spoluautorů: *Environ. Sci. Technol.* 51, 13545 (2017).
- Chen R., Hu B., Liu Y., Xu J., Yang G., Xu D., Chen C.: *Biochim. Biophys. Acta* 1860, 2844 (2016).
- Aalapati S., Ganapathy S., Manapuram S., Anumolu G., Prakya B. M.: *Nanotoxicology* 8, 786 (2014).
- Øvrevik J.: *Int. J. Mol. Sci.* 20, 4772 (2019).
- Decesari S., Sowlat M. H., Hasheminassab S., Sandrini S., Gilardoni S., Facchini M. C., Fuzzi S., Sioutas C.: *Atmos. Chem. Phys.* 17, 7721 (2017).
- Yin P. a 10 spoluautorů: *Environ. Health Perspect.* 125, 117002 (2017).
- Bouwmeester H. a 19 spoluautorů: *Nanotoxicology* 5, 1 (2011).
- Mikuška P., Křůmal K., Večeřa Z.: *Atmos. Environ.* 105, 97 (2015).
- Mikuška P., Kubátková N., Křůmal K., Večeřa Z.: *Atmos. Pollut. Res.* 8, 576 (2017).
- Křůmal K., Mikuška P., Večeřa Z.: *Atmos. Pollut. Res.* 8, 930 (2017).
- Mikuška P., Vojtěšek M., Křůmal K., Mikušková-Čampulová M., Michálek J., Večeřa Z.: *Atmosphere* 11, 688 (2020).
- Cigánková H., Mikuška P., Hegrová J., Pokorná P., Schwarz J., Krajčovič J.: *Aerosol Air Qual. Res.* 21, 200556 (2021).
- Park M. a 15 spoluautorů: *Sci. Rep.* 8, 17007 (2018).
- Rohr A. C., Wyzga R. E.: *Atmos. Environ.* 62, 130 (2012).
- Shahpoury P., Zhang Z. W., Arangio A., Celo V., Dabek-Zlotorzynska E., Harner T., Nenes A.: *Environ. Int.* 148, 106343 (2021).
- Shuster-Meiseles T., Shafer M. M., Heo J., Pardo M., Antkiewicz D. S., Schauer J. J., Rudich A., Rudich Y.: *Environ. Res.* 146, 252 (2016).
- Ung L., Pattamatta U., Carni N., Wilkinson-Berka J. L., Liew G., White A. J. R.: *Clin. Sci.* 131, 2865 (2017).
- Galanis A., Karapetsas A., Sandaltzopoulos R.: *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 674, 31 (2009).
- Valko M., Rhodes C. J., Moncol J., Izakovic M., Mazur M.: *Chem.-Biol. Interact.* 160, 1 (2006).
- Arangio A. M., Tong H., Socorro J., Pöschl U., Shiraiwa M.: *Atmos. Chem. Phys.* 16, 13105 (2016).
- Gehling W., Dellinger B.: *Environ. Sci. Technol.* 47, 8172 (2013).
- Lakey P. S. J., Berkemeier T., Tong H., Arangio A. M., Lucas K., Pöschl U., Shiraiwa M.: *Sci. Rep.* 6, 32916 (2016).
- Tuet W. Y., Chen Y., Xu L., Fok S., Gao D., Weber R. J., Ng N. L.: *Atmos. Chem. Phys.* 17, 839 (2017).
- Pietrogrande M. C., Romanato L., Russo M.: *Toxics* 10, 196 (2022).
- Fu H., Liu X., Li W., Zu Y., Zhou F., Shou Q., Ding Z.: *Inflammation* 43, 1948 (2020).
- Figliuzzi M., Tironi M., Longaretti L., Mancini A., Teoldi F., Sangalli F., Remuzzi A.: *Arch. Toxicol.* 94, 2965 (2020).
- MohseniBandpi A., Eslami A., Shahsavani A., Khodaghali F., Alinejad A.: *Sci. Total Environ.* 593-594, 182 (2017).
- Calas A. a 13 spoluautorů: *Atmos. Chem. Phys.* 18, 7863 (2018).
- Gao D., Pollitt K. J. G., Mulholland J. A., Russell A. G., Weber R. J.: *Atmos. Chem. Phys.* 20, 5197 (2020).
- Gao D., Ripley S., Weichenthal S., Pollitt K. J. G.:

- Free Radic. Biol. Med. 151, 7 (2020).
37. Møller P., Loft S.: Environ. Health Perspect. 118, 1126 (2010).
 38. Zhang X. a 10 spoluautorů: Environ. Res. 150, 306 (2016).
 39. Strak M. a 11 spoluautorů: Environ. Health Perspect. 120, 1183 (2012).
 40. Lebedová J. a 10 spoluautorů: Nanotoxicology 12, 290 (2018).
 41. Frezzini M. A., de Francesco N., Massimi L., Canepari S.: Atmos. Environ. 268, 118802 (2022).
 42. Gao S., Fang T., Verma V., Zeng L., Weber R. J.: Atmos. Meas. Tech. 10, 2821 (2017).
 43. Charrier J. G., Anastasio C.: Atmos. Chem. Phys. 12, 11317 (2012).
 44. Pietrogrande M. C., Dalpiaz C., Dell'Anna R., Lazzeri P., Manarini F., Visentin M., Tonidandel G.: Atmos. Environ. 191, 340 (2018).
 45. Visentin M., Pagnoni A., Sarti E., Pietrogrande M. C.: Environ. Pollut. 219, 72 (2016).
 46. Pietrogrande M. C., Bertoli I., Manarini F., Russo M.: Atmos. Environ. 211, 103 (2019).
 47. Hedayat F., Stevanovic S., Miljevic B., Bottle S., Ristovski Z. D.: Chem. Ind. Chem. Eng. Q. 21, 201 (2015).
 48. Rao L. a 10 spoluautorů: Processes 8, 1410 (2020).
 49. Venkatachari P., Hopke P. K.: Aerosol Sci. Technol. 42, 629 (2008).
 50. Carlino A., Romano M. P., Lionetto M. G., Contini D., Guascito M. R.: Atmosphere 14, 256 (2023).
 51. Koehler K. A., Shapiro J., Sameenoi Y., Henry C., Volckens J.: Aerosol Sci. Technol. 48, 489 (2014).
 52. King L. E., Weber R. J.: Atmos. Meas. Tech. 6, 1647 (2013).
 53. Wragg F. P. H., Fuller S. J., Freshwater R., Green D. C., Kelly F. J., Kalberer M.: Atmos. Meas. Tech. 9, 4891 (2016).
 54. Zhou J., Bruns E. A., Zotter P., Stefenelli G., Prévôt A. S. H., Baltensperger U., El-Haddad I., Dommen J.: Atmos. Meas. Tech. 11, 65 (2018).
 55. Sameenoi Y., Panymeesamer P., Supalakorn N., Koehler K., Chailapakul O., Henry C. S., Volckens J.: Environ. Sci. Technol. 47, 932 (2013).
 56. Eiguren-Fernandez A., Kreisberg N., Hering S.: Atmos. Meas. Tech. 10, 633 (2017).
 57. Puthussery J. V., Zhang C., Verma V.: Atmos. Meas. Tech. 11, 5767 (2018).
 58. Puthussery J. V. a 10 spoluautorů: Environ. Sci. Technol. 56, 14605 (2022).
 59. Berg K. E., Clark K. M., Li X., Carter E. M., Volckens J., Henry C. S.: Atmos. Environ. 222, 117132 (2020).
 60. Campbell S. J., Uttinger B., Lienhard D. M., Paulson S. E., Shen J., Griffiths P. T., Stell A. C., Kalberer M.: Anal. Chem. 91, 13088 (2019).
 61. Saffari A., Daher N., Shafer M. M., Schauer J. J., Sioutas C.: Environ. Sci. Technol. 48, 7576 (2014).
 62. Ohlwein S., Kappeler R., Joss M. K., Künzli N., Hoffmann B.: Int. J. Public Health 64, 547 (2019).
 63. Li N., Sioutas C., Cho A., Schmitz D., Misra C., Sempf J., Wang M., Oberley T., Froines J., Nel A.: Environ. Health Perspect. 111, 455 (2003).
 64. Cho A. K., Sioutas C., Miguel A. H., Kumagai Y., Schmitz D. A., Singh M., Eiguren-Fernandez A., Froines J. R.: Environ. Res. 99, 40 (2005).
 65. Venkatachari P., Hopke P. K., Brune W. H., Ren X., Leshner R., Mao J., Mitchell M.: Aerosol Sci. Technol. 41, 97 (2007).
 66. Delfino R. J., Staimer N., Tjoa T., Gillen D. L., Schauer J. J., Shafer M. M.: J. Expos. Sci. Environ. Epidemiol. 23, 466 (2013).
 67. Fang T. a 11 spoluautorů: Atmos. Chem. 16, 6 (2016).
 68. Calas A., Uzu G., Martins J. M. F., Voisin D., Spadini L., Lacroix T., Jaffrezo J. L.: Sci. Rep. 7, 11617 (2017).
 69. Lyu Y., Guo H., Cheng T., Li X.: Environ. Sci. Technol. 52, 6592 (2018).
 70. Cigánková H., Mikuška P., Hegrová J., Krajčovič J.: Sci. Total Environ. 800, 149502 (2021).
 71. Bates J. T. a 10 spoluautorů: Environ. Sci. Technol. 53, 4003 (2019).
 72. Charrier J. G., Richards-Henderson N. K., Bein K. J., McFall A. S., Wexler A. S., Anastasio C.: Atmos. Chem. Phys. 15, 2327 (2015).
 73. Verma V., Rico-Martinez R., Kotra N., King L., Liu J., Snell T. W., Weber R. J.: Environ. Sci. Technol. 46, 11384 (2012).
 74. Verma V., Fang T., Guo H., King L., Bates J. T., Peltier R. E., Edgerton E., Russell A. G., Weber R. J.: Atmos. Chem. Phys. 14, 12915 (2014).
 75. Pirhadi M., Mousavi A., Taghvaei S., Shafer M. M., Sioutas C.: Atmos. Environ. 223, 117197 (2020).
 76. Reeder R. J., Schoonen M. A. A.: Rev. Mineral. Geochem. 64, 59 (2006).
 77. Wei J., Yu H., Wang Y., Verma V.: Environ. Sci. Technol. 53, 1661 (2018).
 78. Shi T., Schins R. P. F., Knaapen A. M., Kuhlbusch T., Pitz M., Heinrich J., Borm P. J. A.: J. Environ. Monit. 5, 550 (2003).
 79. Mukhtar A., Limbeck A.: Anal. Chim. Acta 774, 11 (2013).
 80. Oakes M., Ingall E. D., Lai B., Shafer M. M., Hays M. D., Liu Z. G., Russell A. G., Weber R. J.: Environ. Sci. Technol. 46, 6637 (2012).
 81. Meskhidze N., Chameides W. L., Nenes A.: J. Geophys. Res. 110, D3 (2005).
 82. Fang T., Guo H., Zeng L., Verma V., Nenes A., Weber R. J.: Environ. Sci. Technol. 51, 2611 (2017).
 83. Tapparo A., di Marco V., Badocco D., D'Aronco S., Soldà L., Pastore P., Mahon B. M., Kalberer M., Giorio C.: Chemosphere 241, 125025 (2020).
 84. Risom L., Dybdahl M., Bornholdt J., Vogel U., Wallin H., Møller P., Loft S.: Carcinogenesis 24, 1847 (2003).
 85. Sørensen M., Autrup H., Møller P., Hertel O., Jensen S. S., Vinzents P., Knudsen L. E., Loft S.: Mutat.

- Res., Rev. Mutat. Res. 544, 255 (2003).
86. Squadrito G. L., Cueto R., Dellinger B., Pryor W.: Free Radical Biol. Med. 31, 1132 (2001).
 87. Penning T. M., Burczynski M. E., Hung C.-F., McCoull K. D., Palackal N. T., Tsuruda L. S.: Chem. Res. Toxicol. 12, 1 (1999).
 88. Verma V., Fang T., Xu L., Peltier R. E., Russell A. G., Ng N. L., Weber R. J.: Environ. Sci. Technol. 49, 4646 (2015).
 89. Xiong Q., Yu H., Wang R., Wei J., Verma V.: Environ. Sci. Technol. 51, 6507 (2017).
 90. Jiang H., Jang M., Sabo-Attwood T., Robinson S. E.: Atmos. Environ. 131, 382 (2016).

H. Cigánková and P. Mikuška (*Institute of Analytical Chemistry, Czech Academy of Sciences, Brno, Czech Republic*): **Oxidative Potential: A New Indicator of Aerosol Toxicity**

Atmospheric aerosol particles are considered to be a significant health risk worldwide. Although the exact mechanisms of aerosol toxicity are still not fully understood, several studies report that the generation of reactive oxygen species (ROS) is one of the main mechanisms responsible for chronic and acute health problems. For this reason, oxidative potential (OP) which is defined as the ability of an aerosol to generate ROS, has been proposed as a relevant parameter for assessing aerosol toxicity. This article describes different acellular *in vitro* methods to determine OP and the influence of chemical composition and aerosol size on OP.

Keywords: aerosol, oxidative potential, acellular assays

Acknowledgements

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic under project No. 24-10051S.



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.

PRUDKÝ ODVAR Z VRBOVÉ KŮRY

MICHAL JURÁŠEK^a, LUBOMÍR OPLETAL^b a PAVEL DRAŠAR^a^a Ústav chemie přírodních látek, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Katedra farmakologie a farmaceutické botaniky, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, Univerzita Karlova, Akademičtina Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, Česká republika

jurasekm@vscht.cz, opletal@faf.cuni.cz, drasarp@vscht.cz

Došlo 8.1.24, přijato 22.1.24.

Povídka o aspirinu je napínavá a komplikovaná. Pokusili jsme se rozklíčovat úlohu hlavních hrdinů, ale i široké pole biologických účinků kyseliny acetylsalicylové, superléku, jehož použití by dnes odpovědné instituce neschválily, a který i přesto patří k nejužívanějším lékům na Zemi i mimo ni (používali jej kosmonauté projektu Apollo na bolesti zubů). Snažili jsme se co nejvíce používat původní zdroje literatury s cílem narovnat některé dezinformace vyskytující se kolem tohoto tématu. Autoři jsou si vědomi, že Aspirin je chráněný název, který však v běžné lidské mluvě „zlidověl“.

Klíčová slova: historie, aspirin, acylpyrin, kyselina acetylsalicylová, salicin, E. Stone, P.-J. Leroux, J. A. Buchner, R. Piria, C. F. Gerhardt, A. E. Eichengrün, F. Hoffman, H. Dreser, J. R. Vane

Obr. 1. Vrba (*Salix alba*)¹

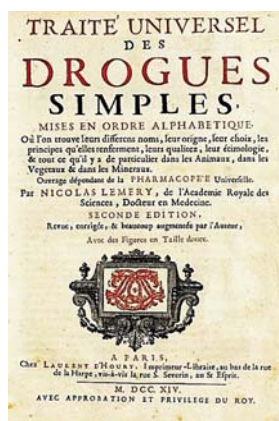
Je pozoruhodné, že historie aspirinu sahá do minulosti tak dávne, jako je 3500 let. Látka patří do skupiny sloučenin nazývaných „salicyláty“, z nichž nejjednodušší je kyselina salicylová. Rostliny obsahující tyto sloučeniny (včetně konjugátů, jako např. glykosidů a esterů) se nacházejí po celém světě, příkladem budiž vrba (*Salix alba*, obr. 1, cit.¹), myrta (*Myrtus communis*), tužebník jilmový (*Filipendula ulmaria*) a mnohé

další. Mnohé z nejstarších civilizací světa rozpoznaly léčivou hodnotu, kterou tyto rostlinné drogy mají, a používaly je k léčbě různých onemocnění. Například Ebersův papyrus, staroegyptský lékařský text z doby kolem roku 1550 před našim letopočtem, popisuje použití vrby a myrty k léčbě horečky a bolesti². Staří Sumerové používali vrbovou kůru jako lék, např. proti bolestem³.

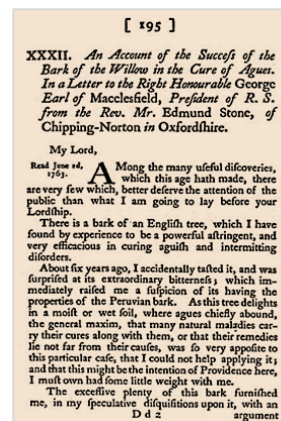
Sám Hippokrates obhajoval používání čaje z vrbové kůry chuti svíravé⁴ (svíravá chuť je však dána nikoli salicyláty nebo salicinem, i když i tento je rovněž hořký, ale primárně obsahem tříslovin, kterých tam může být až 10 %) ke snížení horečky a zmírnění bolesti, potažmo při porodu. Dioscorides doporučoval nálev z vrby (*Itea*, název v citovaném vydání⁵, přepsaný do latinky je matoucí,



Obr. 2. Matthioliho popis vrby



Obr. 3. Titul Lemerovy knihy



Obr. 4. Stoneův popis vrby

správně má být řecký název *πιτά* s přepisem do latinky *itiá*) jako analgetikum, což činil i Matthioli⁶. Na půdě staré mimoantické Evropy proslul použitím odvaru z vrby svatý Kevin z Glendaloughu (Cóemgen), Ir, žijící v šestém století našeho letopočtu³.

V 17. století Nicolas Lémery (1645–1715) ve své knize⁷ o jednoduchých drogách, publikované poprvé v roce 1698, popisuje zejména „febrifuzní“ (pravopisně, i když zastarale, by mělo být lépe febrifugní, tj. horečku vyhánějící, antipyretický) charakter vrby. Starý český lidový návod používal odvar z vrbové kůry⁸ na problémy gynekologické, svrab, vředy apod., tak jako výše uvedený Matthioli (salice)⁹. Jindy je doporučován proti krvácení z nosu¹⁰, zimnici¹¹, průjmu domácích zvířat¹², k léčení hemeroidů¹³ a žloutenky¹⁴, a někdy se přidávala hořká vrbová kůra i do piva¹⁵.

Skokem vpřed do moderní doby byla vůbec první zaznamenaná klinická studie zaměřená na vrbovou kůru, když v roce 1763 reverend Edward Stone z Chiipping Norton (1702–1768; zaměňovaný za matematika Edmunda Stone¹⁶), oxfordský přírodovědec, duchovní a fellow z Wadham College na Oxfordské univerzitě, hledal prostředek na léčbu příznaků malárie¹⁷. V mleté vrbové kůře, kterou studoval pro její hořkou chuť (připomínala mu chuť kůry chinovníku), našel slibný prostředek. Později napsal lékař Samuel James (cca 1763–1831) knihu¹⁸ *Observations on the Bark of a Particular Species of Willow ...*, kde doporučuje odvar na různé druhy horeček, výtok z pochvy, abscesy a krvácení. Podobnou knihu¹⁹ vydal v roce 1798 i William White, lékař z města Bath. Jako jejich následovníka máme zdokumentován případ, kdy lékař George Wilkinson (1752–1831) odvarem z vrbové kůry²⁰ léčil i tyfus²¹. Snažil se popularizovat tento prostředek, a dokonce rozeslal britským lékařům vzorek kůry²² s vysvětlujícím „cirkulářem“. Trvalo ale téměř 100 let, než věda odhalila jeho tajemství.

V roce 1825 Francesco Fontana (1794–1867), lékárník z Larizy u Verony, izoloval nečistou účinnou látku z vrby bílé a nazval ji salicin²³. Krátce na to, údajně inspirován pracemi Wilkinsona, lékárník z Vitry-le-François, Pierre-Joseph Leroux^{26,27} (1795–1870; v literatuře někdy Le Roux, Roux L. G., jindy Roux L. E.) izoloval z vrbové kůry salicin čistý, což publikoval²⁸ v roce 1830. Izolace je též

připisována Johannu Andreasi Buchnerovi (1783–1852; někdy jen A. Buchner, J. Büchner), který údajně o rok dříve izoloval (publikoval též v roce 1830, leč později než Leroux) „hořkou látku z vrby“, salicin²⁹, jak píše jeho syn³⁰ L. A. Buchner ve stati³¹ „Zum 104. Geburtstag von Johann Andreas Buchner“. Nicméně Lerouxovi se podařilo získat hořkou látku vrbové kůry v krystalickém stavu³², a jelikož ji prezentoval ve větším množství a v čisté formě a její vlastnosti podrobněji popsal v článku zaslaném na Académie royale des sciences³³, není ve většině chemických prací zmíněn jako objevitel salicinu ani Fontana, ani Buchner, ale Leroux. Je zajímavé, že *Chemisches Zentralblatt* v redakční poznámce²⁹ pod čarou udává, že Buchner o Lerouxově objevu nevěděl, lze se obávat, že jde o malé nadržování kolegovi.

Obr. 7. J. A. Buchner³⁴Obr. 8. P. J. Leroux³⁵

V literatuře je často jako objevitel salicinu chybně uváděn Charles Leroux³⁶, což byl americký vynálezce, balonový letec a parašutista, případně Charles Henri Leroux, pařížský lékař³⁷, chemik Henri Leroux³⁸ i řada dalších. Citace „Leroux H.: J. Chem. Med. 6, 341 (1830)“, kterou početní autoři opisují jeden od druhého, cituje dílo „pana“ Leroux (M. Leroux) je s největší pravděpodobností pomýlenou citací článku Gay-Lussaca a Magendie³³.

Raffaele Piria (1814–1865), italský chemik pracující v Paříži, hydrolyzoval v roce 1838 salicin z extraktů získaných z vrbové kůry na cukr a aromatickou složku („saligenin“), kterou oxidací přeměnil na kyselinu, kterou pojmenoval „Salicylwasserstoff“, kyselina salicylová^{39,40}. Ta se však ukázala být toxická a vyvolávala žaludeční problémy.

Obr. 5. G. Wilkinson²³Obr. 6. F. Fontana²⁴

340

JOURNAL DE CHIMIE MÉDICALE

RAPPORT

Fait à l'Académie royale des sciences le 10 mai 1830, sur le mémoire de M. Leroux, relatif à l'analyse de l'écorce de saule et à la découverte d'un principe immédiat propre à remplacer le sulfate de quinine, par MM. GAY-LUSSAC et MAGENDIE.

Obr. 9. Abstrakt článku Gay-Lussaca a Magendie³³



Obr. 10. R. Piria (Wikipedia)

Mimo soutěž pak další francouzský farmakolog, Auguste André Thomas Cahours (1813–1891) prokázal v roce 1844, že olej z libavky poléhavé (*Gaultheria procumbens*), tradiční lék na choroby jako je zimnice, obsahoval methylester kyseliny salicylové⁴¹.

Při aplikaci odvarů např. z vrbové kůry se mělo za to, že se salicylaldehyd uvolňoval hydrolyzou glykosidu působením kyseliny chlorovodíkové v lidském žaludku a oxidací se postupně zčásti přeměňoval na kyselinu salicylovou. Ono je to složité, L. A. Buchner také ve zmíněné stati³¹ dává do souvislosti salicin (2-(hydroxymethyl)-fenyl- β -D-glukopyranosid) a helicin (2-formylfenyl- β -D-glukopyranosid), o co přesně ale tehdy šlo, je těžké zjistit.



Obr. 11. A. Cahours (Wikipedia)

V devatenáctém století začali lékárníci experimentovat s různými sloučeninami příbuznými kyselině salicylové. V roce 1853 Francouz z Alsaska Charles Frédéric Gerhardt (1816–

1856) připravil a o rok později publikoval přípravu „wasserfreie Salicylsäure-Essigsäure“, neboli kyseliny acetylsalicylové⁴²; alternativní postup publikoval Rakušan Hugo von Glim⁴³. V roce 1892 publikoval Paul Freer práci, kde zmiňuje reakci mj. acetylchloridu a salicylové kyseliny⁴⁴. Chemical Abstracts jako nejstarší práci zmiňující kyselinu acetylsalicylovou uvádějí publikaci G. C. Fostera z let 1860–1861; v originálu práce⁴⁵ se nám však zmíněnou látku nepodařilo identifikovat, nicméně v polovině devatenáctého století se dalo stěžít hovořit o názvosloví.

Pharmaceutisches Centralblatt.

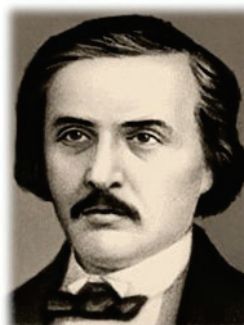
15. Juni 1839.  №. 24.

Redaction: Dr. A. Weinlig und Dr. E. Winkler.

INHALT. Salicin und seine Produkte von Piria und Dumas und über salicylige Säure von Eitting. — Künstliche Bildung des Chlors auf galvanischem Wege von Reinsch.

KL. MITTH. Darstellung von kryst. Schwefelströmium. — Kiesteine. — Meconsaures Morphinum. — Veilchenszucker und Veilchensyrup. — Koltens. Cinchonia und Chinin. — Zersetzungsprodukte des xanthogens. Bleioxyds und Kali's. — Blut bei Amorrhöe. — Corrigan's Apparate zu Inhalationen aller Art. — Jod im Leberthran. — Trennung von Kobalt und Mangan.

Ueber Salicin und seine Produkte von PIRIA und DUMAS und über salicylige Säure von EITTLING.

Obr. 12. Titul původní Piriovy publikace⁴⁰

Obr. 13. C. F. Gerhardt (Wikipedia)



Obr. 14. A. E. Eichengrün (Wikimedia)

Trvalo ale opět téměř půl století, než chemik Arthur Ernst Eichengrün (1867–1949) s kolegy v roce 1897 přesvědčili řadu farmakologů, aby preparát testovali, a nakonec i německou společnost Friedrich Bayer & Co. v Elberfeldu (kde byli zaměstnáni ve farmaceutické laboratoři u této firmy, specializující se původně na výrobu barev), aby tento lék uvedla na trh. Zdá se, že acetylce byla u Bayerů populární, vyvinuli zde acetát celulosy, ale pracovali i s heroinem (diamorfin = diacetylmorfin) a není divu, že acetylovali i kyselinu salicylovou. Žid Arthur Eichengrün později od Bayerů odešel, aby se udělal „pro sebe“, jako továrník vyrábějící zmíněnou acetylovanou celulosu (do roku 1938, kdy byl arizován). Později byl podle říšských zákonů uvězněn a „zapomenut“. Eichengrünův spolupracovník a (podle některých autorů) „technik či laborant“ Felix Hoffman (1868–1946) si „vynález“ údajně přivlastnil^{46,47} s tím, že látku vyvinul proto, že prý jeho otec neměl rád hořkou chuť sodné soli kyseliny salicylové, kterou užíval na revma. Pozice laboranta, pracujícího pod vedením Eichengrüna, je u Hoffmanna přinejmenším sporná, protože Hoffmann měl doktorát z mnichovské univerzity, dokonce „magna cum laude“ a byl prakticky stejně starý^{48,49}.

Eichengrün, který se navrátil domů z terezínského koncentračního tábora, pak v roce 1949 objev nárokoval s tím, že Hoffmann, který krátce před tím zemřel, pracoval podle jeho pokynů a tomu, co a proč dělal ani nerozuměl, krátce na to však také zemřel 23. 12. 1949 ve věku 82 let v Bad Wiessee v Bavorsku⁵⁰. Eichengrün ještě před smrtí

Obr. 15. F. Hoffmann⁴⁹

napsal, že jeho cílem bylo získat derivát, který by nezpůsobil nežádoucí účinky (podráždění žaludku, nevolnost nebo tinnitus (hučení a pískání v uších), které byly často spojovány se salicylátem sodným⁵¹).

Na okraj lze pro pořádek uvést, že Heinrich Dreser (1860–1924), vedoucí experimentální farmakologické laboratoře v Elberfeldu, údajně experimentoval s acetylsalicylovou

Databáze terezínských vězňů a osob deportovaných do ghett Lódz, Minsk a do pracovního tábora Ujazdów	
Jméno	Arthur Ernst
Příjmení	Eichengrün
Datum narození	13. 8. 1867
Titul	Dr. phil. Ing.
Označení transportu do Ujazdowa (1942) a ghett Lódz (1941), Minsk (1941), Terezín (1941–1945)	I/112, 26, 5, 1944, Berlin → Terezín, 32?
Transportní číslo do Ujazdowa (1942) a ghett Lódz (1941), Minsk (1941), Terezín (1941–1945)	14780
Místo osvobození	Terezín
Osud	Přežil/a

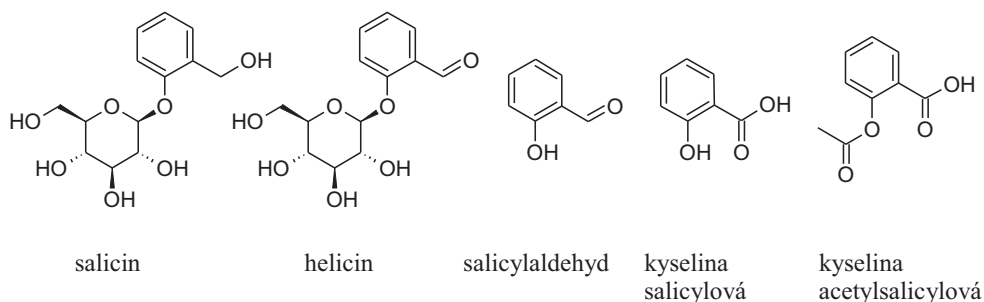
Obr. 16. Výpis z databáze terezínských vězňů⁵²

kyselinou již v roce 1897, ale s výsledky nebyl spokojen a od dalšího pokračování výzkumu této látky prý upustil. Stať o aspirinu publikoval až později⁵³, podpořil zde jeho alkalickou hydrolyzu, ale popisuje i pozitivně inotropní aktivitu aspirinu. Širokou diskusi na komplikované historické téma objevu samotného aspirinu shrnul a publikoval Walter Sneader se závěrem klonícím se ve věci práv na vynález na stranu Eichengrüna⁵⁴.

Pro látku zavedli u Bayerů název „aspirin“ spojením „a“ z acetylchloridu se „spir“ ze *Spirea ulmaria*, což je dřívější pojmenování rostliny, nyní správně *Filipendula ulmaria* (s českým názvem tužebník jilmový, který je v některých pramenech uváděn i jako tavolník), z níž švýcarský chemik Johann Pagenstecher izoloval⁵⁵ „spirsäure“,



Obr. 17. Laboratoř H. Dresera (na obrázku druhý zprava; Wikimedia)



Obr. 18. Bayerův Aspirin (Bayer Co., USA)

kteřou Karl Jacob Löwig ztotožnil⁵⁶ s kyselinou salicylovou – „Salicylwasserstoff“. Tužebník se odedávna používal díky své velmi příjemné vůni i jako vonná rostlina do prostor domů, také se přidával do ovocných šťáv a medoviny⁵⁷. Z této rostliny u Bayerů původně získávali kyselinu salicylovou, ta se však později (z důvodu izolační neproduktivnosti) vyráběla např. Kolbeho-Schmittovou reakcí z fenolu⁵⁸. To „-in“ bylo v té době jen módní zakončení léčiv. V roce 1898 podal Hoffmann na aspirin patentovou přihlášku a v roce 1900 obdržel i americký patent⁵⁹, když se v přihlášce patentu opřel o fakt, že předchozí publikace Krauta o acetylsalicylové kyselině neuváděla její kvalitní fyzikálně chemický popis. Věc je zajímavá, protože uváděný autor Kraut v přihlášce citovaném časopise *Annalen der Chemie und Pharmacie*, podle *Chemical Abstracts* o salicylové kyselině nepublikoval a v patentu uvedená citace nebyla nalezena. Jakýkoliv Kraut dokonce nepublikoval o salicylové kyselině žádnou práci, která by byla podchycena v CA. Nabízí se myšlenka, že Hoffmann byl pěkný filuta. Příběh trochu připomíná historiku udělení Nobelovy ceny za chemii z roku 2022 (cit.⁶⁰).

Naše lékárnictvo bylo dobře informováno a již v roce 1899 přinesl *Časopis českého lékárnictva*⁶¹ následující zprávu:

„Novější léčiva: Aspirin $C_9H_8O_4$, kyselina acetylsalicylová tvoří bílé jehlicovité krystalky, rozpouštějí se ve 100 č. vody 37°, snáze v rozpustidlech ústrojných. Požívá se v dávkách 4–5 gr, *pro die* (v denní dávce, pozn. red.) při hostci (revma, pozn. red.) kloubů a svalů, jakož i *pleuritis sicca* (tzv. suchém zánětu pohludnice, pozn. red.) a *exsudativa* (zánět pohludnice, kdy je vytvořen pohludniční výpotek, pozn. red.). Jeví před jinými salicylovými přípravky tu přednost, že se štěpí teprve v alkalické šťávě střevní, následkem čehož sliznici žaludku nedráždí.

Chuti jest příjemné a vedlejších nepříjemných účinků nejeví.“ (To je na svoji dobu dobrý postřeh, protože deacetylace dobře probíhá již katalytickým množstvím alkálie.)

Abychom u nás nebyli v konfliktu, jako např. Emil Šedivý, pražský lékárník, který kyselinu acetylsalicylovou prodával, a dostal se do sporu s firmou Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., kdež pak, po domluvě, od tohoto pojmenování ustoupil⁶², již od dob prvé republiky vyráběla např. Akciová lučební továrna Kolín acylpyrin⁶³, v jehož názvu vidíme acyl a antipyretickou aktivitu.

Kyselina acetylsalicylová krystaluje ve dvou krystalových formách (dimorfie); forma I (cit.⁶⁴) a forma II (cit.⁶⁵), které jsou morfologicky značně blízké a které nemají nutně všechny fyzikálně chemické vlastnosti stejné, a navíc mohou přecházet jedna v druhou⁶⁶, např. při procesech jako Viedmovo zrání⁶⁷. V roce 2010 byla podána patentová přihláška nárokovájící polymorf nový⁶⁸, patent zřejmě udělen nebyl. Firma Bayer AG údajně prodává aspirin ve formě I s tím, že má mít lepší biodostupnost. Jiná metoda zvýšení biodostupnosti je příprava tablet společným mletím aspirinu a látky napomáhající rozpouštění, jako jsou uhličitany nebo hydrogenuhličitany sodný či vápenatý, který potahuje krystaly. Směs se potom lisuje za vzniku tablet, které mají zlepšený profil rozpouštění pro léčebně aktivní složku⁶⁹. Takzvaný New AspirinTM obsahuje kyselinu acetylsalicylovou ve formě mikročástic, které mají v průměru 10 % velikosti částic nacházejících se v předchozích tabletách AspirinuTM. Mikročástice jsou kombinovány s uhličitany sodným, který působí jako dezintegrační činidlo a lokální pufr, což pomáhá New AspirinuTM rychleji se rozpouštět, rychleji vstupovat do krevního řečiště a zmírňovat bolest dvakrát rychleji než jiné tablety s touž aktivní substancí^{70,71}.

Podle příbalových letáků zveřejněných SÚKL⁷² se kyselina acetylsalicylová používá k symptomatické léčbě horečky a/nebo mírné až středně silné bolesti, jako je bolest hlavy, chřipkový syndrom, bolest zubů, menstruační bolesti, nebo bolest svalů, potlačuje také zánětlivou reakci; v těchto případech je jednotlivá dávka 400–500 mg. V případě tablet s obsahem 100 mg léčiva, tj. v nižších dávkách, brání tvorbě krevních sraženin. SÚKL eviduje toto léčivo buď jako monokomponentní, anebo s dalšími léčivy podobného charakteru (celkem je registrováno zhruba 50 přípravků v různé síle a provedení). Nejznámější přípravky u nás s obsahem kyseliny acetylsalicylové jsou Acifein, Acygal, Acylcoffin, Acylpyrin, Acylpyrin s vitamínem C, Algirin, Anopyrin a Aspirin⁷².

Kyselina acetylsalicylová má kromě analgetických, antipyretických a antiflogistických vlastností v nízkých dávkách i inhibiční účinky na agregaci trombocytů. Antitrombotický účinek je založen na ireverzibilní acetylaci cyklooxygenasy v trombocytech; dochází k inhibici vzniku tromboxanu A₂. Léčivo vykazuje ve formě pufrovaných tablet nižší výskyt nežádoucích účinků ze strany trávicího ústrojí (především žaludku).

Používá se při nestabilní angina pectoris (doplněk standardní terapie), akutním infarktu myokardu, při prevenci reinfarktu, po arteriálních cévně chirurgických nebo



Obr. 19. J. R. Vane
(Wikipedie)

intervenčních výkonech (např. po aortokoronárním bypassu, při perkutánní transluminální koronární angioplastice). Nalezla poměrně široké uplatnění také při sekundární prevenci tranzitorní ischemické ataky a mozkového infarktu.

Navzdory širokému používání látek obsahujících salicyláty byl po mnoho staletí přesný mechanismus, kterým aspirin uplatňuje své protizánětlivé a analgetické účinky (ač není analgetikum-anodynum), nezná-

mý až do roku 1971. Výzkum britského farmakologa Sira Johna Roberta Vanea⁷³ (1927–2004) vedl k objevu mechanismu jeho účinku a byl za tuto práci oceněn Nobelovou cenou v roce 1982.

Acetylsalicylová kyselina a další nesteroidní protizánětlivé látky (NSAID) inhibují aktivitu enzymu zvaného cyklooxygenasa (COX)⁷⁴. COX existuje ve dvou izoformách: COX-1 a COX-2, které jsou zodpovědné za produkci prostaglandinů (především PGH₂) a tromboxanů (především TXA₂), dvou typů lipidů, které se nacházejí téměř v každé tkáni v lidském těle. Prostaglandiny jsou zodpovědné za přenos zpráv o bolesti do mozku a zánětu, zatímco tromboxany při uvolnění způsobují vazokonstrikci (zúžení cév) a shlukování krevních destiček, čímž se podílejí na srážení krve, které způsobuje infarkty, snížení tvorby těchto intermediátů dále přispívá ke snížení srážlivosti krve. Acetylová skupina acetylsalicylové kyseliny se nevratně váže na serin v COX-1, čímž inhibuje produkci těchto lipidů. Zmíněná ireverzibilní vazba představuje faktor, kterým se acetylsalicylová kyselina liší od jiných NSAID, protože mnoho z nich, jako je ibuprofen a diklofenak, se váže reverzibilně⁷⁵. Tudiž, jak lze očekávat, existují podstatné důkazy, že nízké dávky (75–325 mg) acetylsalicylové kyseliny mohou být vysoce účinné v prevenci kardiovaskulárních příhod svým antitrombotickým účinkem, jak už bylo dříve uvedeno. Podávání acetylsalicylové kyseliny preventivně před a během srdečního infarktu myokardu nebo náhlé cévní mozkové příhody (u pacientů, kteří k těmto stavům jeví náchylnost) může zachránit životy, ale existují rizika spojená s krvácením do mozku nebo žaludku, což vede mnoho lékařů k opatrnosti při doporučování tohoto léčiva jako prevence. Pro snížení zátěže žaludku existuje i varianta aplikace přes pokožku⁷⁶, či *per rectum*⁷⁷. Proti negativnímu působení acetylsalicylové kyseliny může posloužit například gastroprotektivní účinek kapsaicinu z chilli paprik (*Capsicum annuum*)⁷⁸, alkoholový extrakt z bambusu obrovského (*Citrullus melo*)⁷⁹ či indického stromu *Uleria salicifolia*, jakkoliv jsou tyto literární informace kuriozní. Osvědčil se však přídatek Ca²⁺ iontů, resp. tvorba vápenaté soli, která dráždí nejméně, anebo konjugát s glycinem (100 mg acetylsalicylové kyseliny/50 mg Gly) ve formě přípravku Godasal, kdy dochází ke zvýšení rozpustnosti a tím biologické dostup-

nosti acetylsalicylové kyseliny, tedy zároveň k možnému snížení dráždivosti⁸⁰.

I když neexistuje žádný přesvědčivý důkaz, že acetylsalicylová kyselina zabraňuje tvorbě neoplasmů, existuje mnoho studií, které prokazují, že acetylsalicylová kyselina může snížit riziko jejich vzniku⁸¹. Zejména se předpokládá, že může fungovat jako doplňková léčba nádorů prsu, prostaty a tlustého střeva a že protizánětlivé vlastnosti tohoto léku mohou pomoci zabránit šíření neoplastických procesů do jiných částí těla⁸².

Četné studie ukazují, že acetylsalicylová kyselina může pomoci i při léčbě COVID možná právě v důsledku trombocytární agregace. Retrospektivní studie zjistila, že ti pacienti, kteří již užívali acetylsalicylovou kyselinu při kardiiovaskulárních onemocněních, měli o 47 % snížené riziko úmrtnosti a riziko umístění na ventilátor. Dokonce přijetí do nemocnice v první instanci bylo o 40 % nižší. Další studie provedená Oxfordskou univerzitou zjistila, že vlastnosti acetylsalicylové kyseliny na ředění krve předcházejí komplikacím způsobeným krevními sraženinami, které se běžně vyskytují v důsledku COVID-19 (cit.⁸³).

Kyselina acetylsalicylová též snižuje vegetační bakteriální hustotu, hematogenní šíření bakterií a frekvenci embolických příhod u experimentální endokarditidy, což způsobuje *Staphylococcus aureus*, mj. prostřednictvím antibakteriálních účinků⁸⁴.

Acetylsalicylová kyselina se používá i proti migréne⁸⁵, udává se, že působí i jako prostředek, jehož cílem je ovlivnit základní příčinu stárnutí a nemocí souvisejících s věkem, a tím prodloužit délku života⁸⁶, udává se ale, že má i teratogenní účinky⁸⁷ a může být alergenem⁸⁸.

Na mnoha místech vidíme varování před kombinací acetylsalicylové kyseliny + alkohol⁸⁹. Acetylsalicylová kyselina může měnit absorpci ethanolu a rychlost jeho metabolismu. Příčinou tohoto jevu může být opožděné vyprazdňování žaludku⁹⁰ či snížení aktivity žaludeční alkoholdehydrogenasy^{91,92}. Následkem je potom rychlejší počáteční nárůst koncentrace alkoholu v krvi. Na straně druhé preparát Alka-Seltzer kombinovaný (šumivý) přípravek obsahující acetylsalicylovou kyselinu, kyselinu citronovou a hydrogenuhličitan sodný, který je využíván jako analgetikum-antipyretikum určené zejména pro horečnaté stavy při virových respiračních onemocněních, si vydobyl renomé jako oblíbený prostředek pro zmírnění kocoviny⁹³. Na kocovinu, podle lidově-léčitelské tradice, je používán i Acylcoffin, kombinované analgetikum obsahující acetylsalicylovou kyselinu a kofein. Na stranu druhou bylo v jedné staré studii zjištěno, že malý panák vodky požitý před podáním acetylsalicylové kyseliny snižuje riziko poškození žaludku⁹⁴.

Požítí acetylsalicylové kyseliny, zejména spolknutí celé, nerozpadlé či nečtrvcené tablety bez řádného zapití, může vyvolat krvácení do žaludku. Acetylsalicylová kyselina může způsobit žaludeční bolesti, pálení žáhy, nevolnost, zvracení a ulceraci, perforaci a výrazné krvácení do trávicího traktu. Dyspepsie (souhrnné označení pro různé trávicí obtíže; pozn. red.) je častá, naštěstí však lékárníci pacienti poučují, co v takovém případě konat. Pacienti

s aktivním peptickým vředem v anamnéze by se měli vyhýbat acetylsalicylové kyselině. Tato látka může také způsobit hypoglykémii (nebo hyperglykémii) u dětí. Epidemiologické kontrolní studie opakovaně prokázaly, že pacienti přijatí do nemocnice s akutním krvácením do horní části trávicího ústrojí, zejména pacienti bez radiologicky detekované abnormality, obsahují nepřiměřeně vysoký podíl jedinců, kteří užívali analgetika obsahující acetylsalicylovou kyselinu⁹⁵. Nesnášenlivost acetylsalicylové kyseliny způsobuje kožní a/nebo respirační reakce⁹⁶. Obecně vzato lidé nad 60 let a pacienti s trávicími problémy by se měli mít na pozoru před krvácením do žaludku a žaludečními vředy, zejména ve spojení s vyšší dávkou alkoholu. Acetylsalicylová kyselina může údajně zvyšovat krevní tlak a může také znamenat zvýšení rizika pro pacienty s jaterními a ledvinovými problémy. Může také způsobit potíže astmatikům. Je kontraindikována pacientům citlivým na salicyláty a NSAID. Rovněž je kontraindikována u pacientů s astmatem, rýmou a nosními polypy. Může způsobit anafylaxi, laryngeální (hrtanový; pozn. red.) edém, těžkou kopřivku, angioedém (kožní onemocnění s otokem v podkoží na různých místech těla, způsobující potíže), nebo bronchospasmus (astma). Všechny salicylátové produkty také nesou tradiční varování před Reyeovým syndromem, aby se zabránilo použití u dětí nebo dospívajících, kteří mají jakoukoli virovou infekci, s horečkou nebo bez ní. Není dobře, bez konzultace s lékařem, kombinovat acetylsalicylovou kyselinu s léky proti srážlivosti krve, antihypertensivy, jinými NSAID či kortikosteroidy⁹⁷. Acetylsalicylová kyselina může snižovat účinek inhibitorů angiotensin-konvertujícího enzymu (ACE), diuretik, beta-blokátorů a urikosurik (léčiv, která zvyšují vylučování kyseliny močové močí, jako probenecid a sulfapyrazon), zvýšit toxicitu acetazolamidu a methotrexátu, prodloužit protrombinový čas a dobu krvácení u pacientů užívajících warfarin, zvýšit antikoagulační aktivitu heparinu, snížit hladiny fenytoinu v krvi, zvýšit sérové hladiny kyseliny valproové a zvýšit účinnost perorálních antidiabetik do té míry, že pacient může trpět hypoglykemií. Pokud je acetylsalicylová kyselina podávána současně s jinými NSAID, může zvýšit krvácení nebo snížit funkci ledvin. Již v roce 1909 však i čeští farmaceuti varovali⁹⁸, že: „Aspirin, který byl dosud považován za lék naprosto neškodný, vyvolá u mnohých individuů hučení v uších, bolesti hlavy, nevolnost žaludku a dráždění k vrhnutí. Také zevně může působit tvoření různých exanthémů a enanthémů pokožních a na sliznicích. Někdy vyvolá závratě, omámenost a poruší pravidelný tep srdce. Mléko a zásadité vody neměly by se nikdy bezprostředně po užití aspirinu pít, aby rozklad jich nekonal se tak rychle a násilně“.

Je známo, že kombinace aspirinu s některými dalšími léčivy může vést ke zdravotním potížím ale i k smrti⁹⁹. Předávkování aspirinem je velmi vzácné, i když není vyloučeno; příznakem může být *tinnitus* (hučení a pískání v uších), hyperventilace, zvracení, dehydratace, horečka, dvojité vidění a pocit na omdlení. Prostředkem první volby při otravě je podání aktivního uhlí. Orální toxicita LD₅₀

u krysu je 1400 mg kg⁻¹. U lidí se předpokládá toxická dávka¹⁰⁰ větší než 500 mg kg⁻¹. Nejvyšší doporučené dávky dosahují hodnoty⁷⁷ 100 mg kg⁻¹ den⁻¹. Starší balení acetylsalicylové kyseliny, zejména pokud nejsou uschovávána v naprostém suchu, mohou obsahovat hydrolyzou vzniklou kyselinu salicylovou, která má 2–3× vyšší toxicitu¹⁰¹.

Kromě humánního použití je známo, že kyselina acetylsalicylová může na zahrádce podstatně zvýšit toleranci stresu v rostlinách, jako fazolí¹⁰², rajčat¹⁰³, paprik¹⁰⁴, melounu cukrového¹⁰⁵, či růst hlíz u brambor¹⁰⁶ a další. Také zmírňuje poškození chladem a udržuje bioaktivní sloučeniny během skladování granátových jablek¹⁰⁷. Lidová tradice učí, že přidáme-li tabletu aspirinu do vody ve váze, řezané květiny déle vydrží, pokus však ukázal, že to tak asi nebude¹⁰⁸.

Je nabitelní, že je pravdivý bonmot uvádějící, že kdyby někdo vynalezl aspirin dnes, žádná instituce by jeho používání nepovolila. Za vzpomínku stojí i to, že byl „propagován“ jako ženský antikoncepční prostředek pod heslem: „tabletou mezi kolena a držet“; ochrana však bezpečnosti nebyla, jak si umíme představit, stoprocentní.

Stručně řečeno, acetylsalicylová kyselina je staré léčivo se zavedeným používáním při léčbě bolesti, zánětu a horečky a stále více používané pro prevenci kardiiovaskulárních onemocnění. Toto léčivo a další NSAID nyní možná čelí novým terapeutickým použitím, jako je chemoprevence kolorektálního karcinomu, prevence a léčba Alzheimerovy choroby a léčba refluxní ezofagitidy¹⁰⁹.

Přinášíme i tento článek jako další příspěvek do série učebních textů popisujících různé zajímavé aspekty chemie přírodních látek^{110–112} i proto, že chceme takto reagovat na množství smyšlenek, polopravd a nesmyslů, které jsou kolem přírodních sloučenin, a najmě kol aspirinu, dnes šířeny.

LITERATURA

1. https://cs.wikipedia.org/wiki/Vrba_b%C3%AD%C3%A1, staženo 20. 6. 2023.
2. Bryan C. P.: *The Papyrus Ebersi*. Appleton, New York 1931.
3. Jones R.: *Am. J. Med.* 110 (1A), 4S (2001).
4. Čopíková J., Wimmer Z., Lapčík O., Cahlíková L., Opletal L., Moravcová J., Drašar P.: *Chem. Listy* 108, 1053 (2014).
5. Dioscorides P.: *De materia medica* (Διοσκουρίδης Π.: *Περὶ ὕλης ἰατρικῆς*). Kilikie mezi roky 50 až 75 n. l.; anglický komentovaný překlad Osbaldeston T. A., Ibdis Press, Johannesburg South Africa 2000; <https://archive.org/details/de-materia-medica/page/n5/mode/2up>, staženo 12. 6. 2023.
6. Mattioli P. O.: *Herbář neboli bylinář*. Levné knihy KMa, Praha 2003.
7. Lemery N.: *Traite' universel des drogues simples mises*, str. 745. Chez Laurent d'Houry, Paříž 1714.
8. Osiander J. F., Zelenka J.: *Prostonárodní léky a jednoduše, nelékařnické prostředky proti nemocem*

člověka. Sklad Karla Bellmanna, Praha 1865.

9. Mattioli P. A.: *I Discorsi di M. Pietro Andrea Matthioli sanese medico cesareo nei sei libri di Pedacio Dioscoride Anazarbeo della materia Medicinale: dal suo stesso autore innanzi la sua morte ricorretti, & in più di mille luoghi aumentati. Con le figure tirate dalle naturali, e vive piante, & animali, in numero molto maggiore, che le altre per avanti stampate...*, kap. 116, str. 144. Nicolò Pezzana, Venezia 1712.
10. Pečírka J.: *Domácí lékař, učení o člověku ve stavu zdravém i chorobném*. Rohlíček a Sievers, Praha 1870.
11. Zkušný hospodář: *Zlatá domácí kniha, nevyčerpátná pokladnice, domácí věrný rádce hospodářský pro každého, komuž domácnost jest milá*. V komisi kněhupectví Mikuláše a Knappa, Praha 1872.
12. Pečírka J.: *Úplný dobytčí lékař, to jest, Zřetelné poučení o správném léčení všech nemocí koňů, hovězího, skopového a vepřového dobytka, psů i drůbeže s přídavkem Kterak se má pomáhati při těžkém telení, hřešení a bahnění*. Nákladem Mariany ovdovělé Pečírkové, Praha 1874.
13. Pečírka J.: *Domácí lékař, učení o člověku ve stavu zdravém i chorobném*. Rohlíček a Sievers, Praha 1877.
14. Čechetka J.: *Od kolébky do hrobu lidopisné obrázky z Poděbradska*. V. Kotrba, Praha 1900.
15. Chodounský F.: *Několik listů o pivě a pivovarnictví*. F. Chodounský, Praha 1886.
16. Pierpoint W. S.: *Notes Rec. R. Soc. Lond.* 51, 211 (1997).
17. Stone E.: *Philos. Trans. R. Soc. London* 53, 195 (1763).
18. James S.: *Observations on the Bark of a Particular Species of Willow Showing its Superiority to the Peruvian Bark...* Johnson, London 1792.
19. White W.: *Observations and Experiments on the Broad-Leafed Willow Bark Illustrated by Cases*. Hazard, London 1798.
20. Wilkinson G.: *Experiments and Observations on the Cortex Salicis Latifoliae or Broad-Leafed Willow Bark*. Edw Walker, Newcastle 1803.
21. Wilkinson G.: *Medical and Physical Journal* 10, 454 (1803).
22. Wilkinson G.: *Medical and Physical Journal* 11, 400 (1804).
23. Gibbs D.: *Journal of Medical Biography* 2, 233 (1994).
24. Cavazzocca Mazzanti V.: *Archeion* 16, 284 (1934).
25. Fontana F.: *Giornale di Farmacia-Chimica e Scienze Accessorie o sia Raccolta delle scoperte, ritrovati e miglioramenti fatti in Farmacia ed in Chimica* 1, 644 (1824).
26. https://fr.wikipedia.org/wiki/Pierre-Joseph_Leroux, staženo 9. 8. 2023.
27. Chast F.: *Feuill. Biol.* 2017, № 337, 49.
28. Leroux: *Chem. Zentralbl.* 1, 191 (1830).

29. Buchner A.: Chem. Zentralbl. 1, 308 (1830).
30. <https://daten.digital-e-sammlungen.de/bsb00008405/images/index.html?seite=331>, staženo 14. 8. 2023.
31. Buchner L. A.: Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) 225, 889 (1887).
32. Leroux: Chem. Zentralbl. 1, 251 (1830); Leroux P. J.: J. Chim. Méd. 6, 341 (1830).
33. Gay-Lussac L. J., Magendie F.: J. Chim. Méd. Pharm. Toxicol. 6, 340 (1830).
34. Deutsches Museum, München, Archiv; <http://www.digiporta.net/index.php?id=327493224>, staženo 9. 8. 2023.
35. <https://gw.geneanet.org/gismo?lang=en&n=leroux&oc=0&p=pierre+joseph>, staženo 15. 8. 2023.
36. <https://www.timetoast.com/timelines/the-history-of-the-chemistry-of-medicine>, staženo 9. 8. 2023.
37. <https://www.abebooks.com/first-edition/ann%C3%A9e-lh%C3%B4pital-Lourcine-th%C3%A8se-doctorat-m%C3%A9decine/31421200049/bd>, staženo 9. 8. 2023.
38. Mackowiak P. A.: Clin. Infect. Dis. 31, S5, S154 (2000).
39. Piria R.: *Comptes Rendues de l'Académie des Sciences, Paris* 6, 338 (1838).
40. Piria, Dumas, Etting: Pharm. Centralbl. № 24, 15. Juni 1839, str. 369; Chem. Zentralbl. 10, 369 (1839).
41. Cahours: Pharm. Zentralbl. № 28, 26. Juni 1844, str. 433; Ann. de Ch. et Phys. Trois. Sér. T. X. str. 327.
42. Gerhardt C.: Chem. Zentralbl. 25, 129 (1854).
43. von Gilm H.: Ann. Chem. Pharm. 112, 180 (1859).
44. Freer P. C.: Chem. Zentralbl. 63, 1018 (1892).
45. Foster G. C.: Ann. Chem. Pharm. 117, 165 (1861).
46. Arthur C.: *Nazis robbed Jew of credit for aspirin*. The Independent, 3. 9. 1999
47. Hegde B. M.: *History of aspirin*, http://www.bmhedge.com/aspirin_history.html, staženo 19. 6. 2023.
48. Desborough M. J. R., Keeling D. M.: Br. J. Haematol. 177, 674 (2017).
49. <https://alchetron.com/Felix-Hoffmann>, staženo 12. 8. 2023.
50. <https://www.myheritage.cz/research/collection-1/myheritage-rodokmeny?itemId=117931801-3-234&action=showRecord&recordTitle=Arthur+Ernst+Eichengr%C3%BCn>, staženo 12. 8. 2023.
51. Eichengrün A.: Pharmazie 4, 582 (1949).
52. <https://www.pamatnik-terezin.cz/vezen/te-eichengrun-2>, staženo 20. 6. 2023.
53. Dreser H: Pfluegers Arch. 76, 306 (1899).
54. Sneader W.: BMJ (Br. Med. J.) 321, 1591 (2000).
55. Pagenstecher J. S. F.: *Über das destillierte Wasser und Öl der Blüten von Spiraea Ulmaria, v knize: Repertorium für die Pharmacie*, 49, 337 (1834).
56. Löwig C., Weidmann S.: Beiträge zur organischen Chemie Annalen der Physik und Chemie 46, 45 (1839).
57. Maňhová M.: *Tužebníkův jilmový (Filipendula ulmaria)*. Bylinkový ráj; <https://bylinkovyraj.net/tuzebnik-jilmovy/>, staženo 9. 8. 2023.
58. Votoček E.: Živa 15, 260 (1905).
59. Hoffmann F.: US644077 A (1900).
60. Lebl. M.: Chem. Listy 117, 485 (2023).
61. Anonym: Časopis českého lékařnictva 18, 228 (1899).
62. Šedivý E.: Časopis českého lékařnictva 28, 268 (1909).
63. Krauz C.: *Technologie lučebnin organických, První díl. Lučebniny řady mastné*, str. 1b (přední přídeští). ČSCH, Praha 1926.
64. Wheatley P. J.: J. Chem. Soc. 1964, 6036.
65. Vishweshwar P., McMahon J. A., Oliveira M., Peterson M. L., Zaworotko M. J.: J. Am. Chem. Soc. 127, 16802 (2005).
66. Maruyama M., Yoshikawa H. Y., Takano K., Yoshimura M., Mori Y.: J. Cryst. Growth 602, 126990 (2023).
67. Jurášek M., Kratochvíl B., Kohout M., Švec F., Drašar P.: Chem. Listy 117, 671 (2023).
68. Almarsson O., McMahon J., Paddy V., Peterson M., Zaworotko M. J.: US 0331285 A1 (2010).
69. First E. R., Patel A. B., Schmitz G., Petaway-Hickson S., Tong H.-H.: EP2429502A1 (2010).
70. Voelker M., Hammer M.: Inflammopharmacology 20, 225 (2012).
71. Cooper S. A., Voelker M.: Inflammopharmacology 20, 233 (2012).
72. https://prehledy.sukl.cz/prehled_leciv.html#/, staženo 22. 6. 2023.
73. Vane J. R.: Nature (London), New Biol. 231, 232 (1971).
74. Awtry E. H., Loscalzo J.: Circulation 101, 1206 (2000).
75. Phipps D.: LCGC Europe 34, 142 (2021).
76. Keimowitz R. M., Pulvermacher G., Mayo G., Fitzgerald D. J.: Circulation 88, 556 (1993).
77. <https://www.pdr.net/drug-summary/Bayer-Low-Dose-Aspirin-Regimen-aspirin-3799>, staženo 2. 7. 2023.
78. Yeoh K. G., Kang J. Y., Yap I., Guan R., Tan C. C., Wee A., Teng C. H.: Dig. Dis. Sci. 40, 580 (1995).
79. Muniappan M., Sundararaj T.: J. Ethnopharmacol. 88, 161 (2003).
80. Anonym: Godasal, Příbalový leták. SÚKL Praha, reg. No. 16/153/99-C.
81. Florensa D., Mateo J., Solsona F., Galvan L., Mesas M., Pinol R., Espinosa-Leal L., Godoy P.: Ann. Epidemiol. 84, 60 (2023).
82. Langley R. E.: Ecancermedicallscience 7, 297 (2013).
83. RECOVERY Collaborative Group (Horby P. W., Landray M. J. a spoluautoři): Lancet 399, 143 (2022).
84. Kupferwasser L. I., Yeaman M. R., Shapiro S. M., Nast C. C., Sullam P. M., Filler S. G., Bayer A. S.: Circulation 99, 2791 (1999).
85. Lampl C., Voelker M., Steiner T. J.: Headache 52, 48 (2012).

86. Lushchak, O.; Piskovatska, V.; Strilbytska O., Kindrat L., Stefanyshyn N., Koliada A., Bubalo V., Storey K. B., Vaiserman A., v knize *Reviews on New Drug Targets in Age-Related Disorders II*, 1286, str. 145. Springer, Cham 2021.
87. Nazir S., Naqvi S. N. U. H., Ahmed M., Arain A. H., Nazir N.: *Int. J. Morphol.* **29**, 278 (2011).
88. De Weck A. L. a 18 spoluautorů: *J. Invest. Allergol. Clin. Immunol.* **19**, 355 (2009).
89. Phillips K.: Guardian Recovery Network; <https://www.guardianrecoverynetwork.com/detox-and-recovery-for-alcohol-addiction/mixing-aspirin-and-alcohol/>, staženo 22. 6. 2023.
90. Kechagias S., Jönsson K. A., Norlander B., Carlsson B., Jones A. W.: *Eur. J. Clin. Pharmacol.* **53**, 241 (1997).
91. Gentry R. T., Baraona E., Amir I., Roine R., Chayes Z. W., Sharma R., Lieber C. S.: *Life Sci.* **65**, 2505 (1999).
92. Roine R., Gentry R. T., Hernández-Munóz R., Baraona E., Lieber C. S.: *JAMA* **264**, 2406 (1990).
93. <https://lekarske.slovníky.cz/lexikon-pojem/alka-seltzer>, staženo 18. 7. 2023.
94. Cohen M. M., Yeung R., Kilam S., Wang H. R.: *Dig. Dis. Sci.* **33**, 513 (1988).
95. Langman M. J. S.: *Gut* **11**, 627 (1970).
96. Moneret-Vautrin D. A., Wayoff M., Bonne C.: *Annales d'oto-laryngologie et de chirurgie cervico faciale: bulletin de la Societe d'oto-laryngologie des hopitaux de Paris* **102**, 357 (1985).
97. <https://www.getreliefresponsiblyprofessional.com/aspirin-contraindications-interactions>, staženo 21. 6. 2023.
98. Anonym: *Časopis českého lékařnictva* **28**, 227 (1909).
99. Zhang Q. X., Ding Q., Yan, S. Y., Yue Q. Y.: *Eur. J. Clin. Pharmacol.* **78**, 1521 (2022).
100. Temple A. R.: *Arch. Intern. Med.* **141**, 364 (1981).
101. ACD/Labs: *Percepta*, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, release 2022.2.2.
102. Soliman M. H., Alayafi A. A. M., El Kelish A. A., Abu-Elsaoud A. M.: *Bot. Stud.* **59**, 1 (2018).
103. Senaratna T., Touchell D., Bunn E., Dixon K.: *Plant Growth Regul.* **30**, 157 (2000).
104. Korkmaz A.: *HortScience* **40**, 197 (2005).
105. Korkmaz A., Uzunlu M., Demirkiran A. R.: *Acta Physiol. Plant.* **29**, 503 (2007).
106. Lopez-Delgado H., Scott I. M.: *J. Plant Physiol.* **151**, 74 (1997).
107. Sayyari M., Castillo S., Valero D., Diaz-Mula H. M., Serrano M.: *Postharvest Biol. Technol.* **60**, 136 (2011).
108. <https://www.ftd.com/blog/mythbusters-keep-flowers-fresh-longer>, staženo 13. 8. 2023.
109. Vainio H., Morgan C.: *Pharmacol. Toxicol.* (Oxford, U. K.) **81**, 151 (1997).
110. Jurášek M., Stárka L., Drašar P.: *Chem. Listy* **116**, 115 (2022).
111. Jurášek M., Drašar P.: *Chem. Listy* **117**, 278 (2023).
112. Jurášek M., Drašar P.: *Chem. Listy* **116**, 519 (2022).

M. Jurášek^a, L. Opletal^b, and P. Drašar^a (^a *Department of Chemistry of Natural Substances, University of Chemistry and Technology, Prague,* ^b *Department of Pharmacognosy and Pharmaceutical Botany, Faculty of Pharmacy, Charles University, Hradec Králové, Czech Republic*): **Strong Willow Bark Brew**

The story of aspirin is exciting and complicated. We tried to decipher the role of the main characters, as well as a wide field of pharmacological roles of acetylsalicylic acid, a super-drug, which would not be approved by responsible institutions today but which is still one of the most used medicines on the Earth, as well as in the space (it was used by the astronauts in the Apollo project). Original literature sources were used as much as possible to clean up some misinformation around the topic. The authors are aware that Aspirin is a trademarked name but it has become "popular" in common human speech.

Full text English translation is available in the on-line version.

Keywords: history, aspirin, acylpyrin, acetylsalicylic acid, salicin, E. Stone, P.-J. Leroux, J. A. Buchner, R. Piria, C. F. Gerhardt, A. E. Eichengrün, F. Hoffman, H. Drescher, J. R. Vane



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.

METODY STANOVENÍ A PREDIKCE TRVANLIVOSTI POTRAVINÁŘSKÝCH VÝROBKŮ

IVETA ŠÍSTKOVÁ a HELENA ČÍŽKOVÁ

Ústav konzervace potravin, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 160 00 Praha 6 – Dejvice, Česká republika
iveta.sistkova@vscht.cz

Došlo 5.12.23, přijato 1.2.24.

Trvanlivost výrobku lze určit pomocí skladovacích zkoušek, které zhodnotí fyzikální, chemickou, enzymatickou a mikrobiologickou stabilitu potraviny. Návrh testů i interpretace výsledků vyžaduje mikrobiologické a technické poznatky a dovednosti. V čerstvých potravinách se mohou pomnožit patogenní bakterie dříve, než se znatelně zkazí. Takové výrobky budou vedle přímých testů vyžadovat další studie, jako jsou prediktivní mikrobiologické modely nebo expoziční testy. Znehodnocení trvanlivých nebo zmrazených potravin na konci doby trvanlivosti ovlivňuje kvalitu a přijetí spotřebiteli, aniž by to mělo dopad na zdraví a bezpečnost. V takovém případě jsou doporučeny zrychlené skladovací testy a běžně se používá Arrheniův model k určení vztahu mezi rychlostí chemické reakce a změnou teploty.

Klíčová slova: testy trvanlivosti, mikrobiologická bezpečnost, nežádoucí změny potravin, konzervace potravin, skladování

Obsah

1. Úvod do problematiky
2. Metodika stanovení doby trvanlivosti
3. Přímé testy
4. Nepřímé testy
5. Závěr

1. Úvod do problematiky

Stanovení doby trvanlivosti potravin je komplexní postup, který začíná identifikací faktorů, které způsobují změny v potravine během doby jejich skladování v závislosti na podmínkách skladování. U potravin s dlouhou trvanlivostí (tzv. údržných potravin) bývají limitujícím aspektem chemické změny, jako je žluknutí, hnědnutí nebo degradace přírodních barviv, případně nežádoucí fyzikální změny, jako je ztráta křupavosti sušenek nebo plynu ze syceného nápoje. U chlazených potravin s krátkou dobou trvanlivosti (tzv. neúdržných potravin) je obvykle omezujícím faktorem přítomnost patogenních nebo kazících mikroorganismů.

V dnešní době spotřebitelé očekávají, že potraviny jsou nezávadné a že kvalita výrobku bude během období mezi nákupem a spotřebou udržena na vysoké úrovni. Trvanlivost je všeobecně definována jako doba, po kterou je výrobek¹:

- bezpečný,
- má zachovány požadované senzorické, chemické,

fyzikální a mikrobiologické vlastnosti,

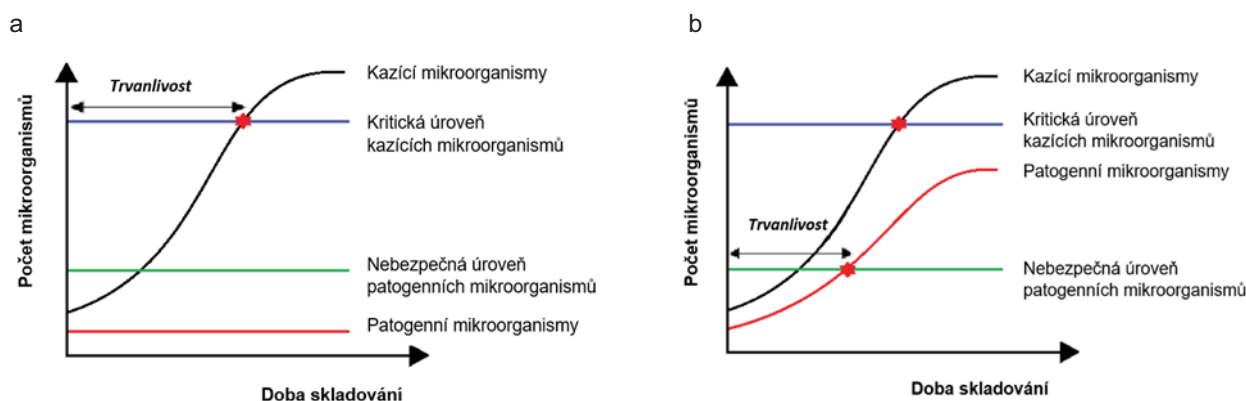
- jsou dodrženy deklarace (např. nutričních údajů) na etiketě,
- je přijatelný pro spotřebitele.

Správně nastavená trvanlivost chrání výrobce před reklamacemi, zdraví spotřebitele, ale zároveň zabráňuje plýtvání a předčasnému vyhazování potravin ještě vhodných ke konzumaci. Studie Evropské komise z roku 2018 dospěla k závěru, že až 10 % veškerého potravinového odpadu vyprodukovaného v EU souvisí s trvanlivostí a jejím nejednoznačným označením a nepochopením². Používaná terminologie je shrnuta v tab. I. Základní potravinářské právní předpisy, které přímo i nepřímo regulují oblast trvanlivosti a značení trvanlivosti potravinářských výrobků, jsou:

- Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 178/2002, kterým se stanoví obecné zásady a požadavky potravinového práva, zřizuje se Evropský úřad pro bezpečnost potravin a stanoví postupy týkající se bezpečnosti potravin³,
- Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) č. 1169/2011 o poskytování informací o potravinách spotřebitelům⁴,
- Nařízení komise (ES) č. 2073/2005 o mikrobiologických kritériích pro potraviny⁵,
- Zákon č. 110/1997 Sb. o potravinách a tabákových výrobcích a o změně a doplnění některých souvisejících zákonů⁶.

Tabulka I
Používaná terminologie

Parametr	Anglická terminologie	Vysvětlení
Kvalita potravin	Food quality	Soubor vlastností potravin, které ovlivňují míru její přijatelnosti pro spotřebitele
Údržnost/ trvanlivost/ skladovatelnost	Shelf-life	Doba od výroby, kdy si potravina zachovává požadovanou úroveň sensorických vlastností a mikrobiální bezpečnosti za stanovených podmínek skladování
Hodnota vysoké kvality	HQL – High quality life	Doba od zmrazení potravin k vytvoření právě znatelného sensorického rozdílu (pro zmrazené potraviny)
Hodnota praktické trvanlivosti	PSL – Practical storage life	Stav, kdy výrobek je zdravotně nezávadný, sensoricky a analyticky již mírně odlišný od čerstvého, ale stále přijatelný pro spotřebitele
Datum minimální trvanlivosti (DMT), označeno „minimální trvanlivost do“	„Best before“	Datum, do kterého si potravina uchovává své specifické vlastnosti při správném způsobu uchovávání (např. trvanlivé, zmrazené nebo syrové potraviny určené k tepelné úpravě) – viz obr. 1a
Datum použitelnosti (DP), označeno „spotřebujte do“	„Use by Date“	Aplikováno u potravin, které z mikrobiologického hlediska snadno podléhají zkáze, a mohou tedy po krátké době představovat bezprostřední nebezpečí pro lidské zdraví (např. chlazené hotové pokrmy, masné výrobky a saláty) – viz obr. 1b



Obr. 1. Správné nastavení trvanlivosti výrobku s ohledem na kinetiku růstu patogenních a kazících mikroorganismů. a) Výrobek vykazuje kažení dříve než dojde k nárůstu patogenních mikroorganismů (doporučeno označit DMT), b) Limit nárůstu patogenních mikroorganismů je překročen dříve než dojde ke kažení (doporučeno označit DP)⁷. Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy.

Nejčastější problémy a rozpory se závaznými pravidly, se kterými je možno se v souvislosti se značením DP a DMT setkat, jsou^{4,7}:

- Chybně stanovené datum, např. výrobek pravidelně vykazuje známky kažení již před koncem doby trvanlivosti (jak to má být správně, je uvedeno na obr. 1a) nebo trvanlivost je odvozena od počtu kazících mikroorganismů a nezohledňuje nárůst patogenních bakterií (jak to má být správně, je uvedeno na obr. 1b).
- Nejsou uvedeny nebo neodpovídají doporučené podmínky skladování, je-li relevantní, tak i podmínky a doba po otevření obalu. Případně pokud potravina

vyžaduje zvláštní podmínky uchovávání (např. specifická teplota, relativní vlhkost vzduchu, absence světla apod.) nebo použití (nutnost následného tepelného opracování) a tyto informace chybí.

- Značení je nečitelné, nejasné, uvedené příliš malým písmem nebo přeplepené cenovkou.
- Spotřebitel nezná rozdíl a definici.

Jako součást strategie „Farm to fork“ (Od zemědělece ke spotřebiteli) v rámci Zelené dohody pro Evropu plánuje Evropská komise revidovat nařízení (EU) č. 1169/2011 o poskytování informací o potravinách spotřebitelům. Jedna z navrhovaných změn spočívá v aktualizaci pravidel pro označování trvanlivosti, protože spotřebitelé označení

data často chybně chápou a chybně používají v praxi, což zásadně ovlivňuje jejich rozhodnutí konzumovat nebo zlikvidovat konkrétní potravinářské výrobky⁸. Podle Eurobarometru (2015)⁹ jen přibližně 45 % evropských spotřebitelů (a 50 % českých spotřebitelů) rozumí významu označení data „spotřebujte do“ a „minimální trvanlivost do“. Aktuálně jsou na národní i evropské úrovni diskutovány tyto body:

- Zachování stávajících (a přes výše uvedené do velké míry zažitých) způsobů označování nebo jejich dílčí revize (např. neuvádět vůbec datum minimální trvanlivosti (DMT), aby se zabránilo plýtvání potravinami).
- Návrhy, výhody a nevýhody nových způsobů vyjádření trvanlivosti na produktech (z hlediska terminologie, formátu a vizualizace).
- Potřeba edukace spotřebitelů bez ohledu na ve finále zvolený způsob označování¹⁰.

Původně se očekávalo, že Evropská komise svůj návrh aktualizací pravidel pro označování trvanlivosti oznámí v roce 2023, ale s ohledem na protichůdné návrhy a jiné priority není tato problematika zařazena ani do pracovního programu Evropské komise na rok 2024 (cit.⁸).

Aby mohl výrobce stanovit trvanlivost, musí rozumět potravinářským vědám a technologii včetně zpracování potravin, analýzy potravin, balení potravin a statistickému vyhodnocení dat. Konec trvanlivosti konkrétního výrobku lze určit na základě¹:

- příslušné potravinářské legislativy,
- pokynů vydaných kontrolními orgány a státními institucemi,
- doporučení poskytovanými nezávislými profesními spolky a subjekty,
- současně osvědčené průmyslové praxe a informací z trhu,
- vlastního posouzení trvanlivosti pomocí přímých a nepřímých metod.

Pro výrobky, u kterých není možno aplikovat postupy 1 až 4 (nebo je třeba nastavení ověřit), je k odhadu fyzikální, chemické, enzymatické a mikrobiologické stability nutno využít metod interního nebo externího posouzení trvanlivosti, založených na laboratorních skladovacích zkouškách nebo na prediktivních modelech. Těmito postupy se zabývají následující kapitoly.

2. Metodika stanovení doby trvanlivosti

Metodika stanovení doby trvanlivosti zahrnuje řadu kroků. Kromě vlastního nastavení nebo ověření doby trvanlivosti zahrnuje posouzení vstupních surovin a receptury, klíčových nežádoucích změn, výrobního procesu, aplikovaných konzervačních zákroků, očekávaných skladovacích podmínek a způsobu použití potraviny (tab. II).

Trvanlivost a kvalitu potravinářského výrobku ovlivňuje řada faktorů, které lze rozdělit na faktory složení (vnitřní) a faktory prostředí (vnější). Tyto faktory ovlivňu-

jí výše uvedené nežádoucí (ale i žádoucí) mikrobiologické, enzymové, fyzikální a chemické změny potravin.

K vnitřním faktorům patří chemické složení potraviny, aktivita vody (a_w), hodnota pH, druh přítomných kyselin, redoxní potenciál (Eh), dostupný kyslík, přirozená mikroflóra a přežívající počty mikroorganismů, aktivita přítomných enzymů, použití látek s konzervačním účinkem v receptuře výrobku, a koncentrace všech potenciálních reaktantů, inhibitorů a katalyzátorů.

Vnější faktory, tj. ty, se kterými se výrobek setkává během výroby, distribuce, prodeje a skladování v domácnostech, jsou časově-teplotní profil během zpracování, kontrola teploty během skladování a distribuce, relativní vlhkost vzduchu (RVV) během zpracování, skladování a distribuce, vystavení světlu (UV a IR) během zpracování, skladování a prodeje, mikrobiální kontaminace prostředí během zpracování, skladování a distribuce, složení atmosféry uvnitř obalu, následné tepelné opracování (např. ohřívání nebo vaření před konzumací)^{1,5,11}.

Výběr indikátorů nežádoucích změn (kritických parametrů) a jejich limitních hodnot (tzv. cut-off limity) vychází z právních předpisů^{4,5}, firemních standardů, požadavků a očekávání spotřebitelů. Nejběžněji využívanými indikátory jsou:

- mezní hodnoty počtu patogenních mikroorganismů,
- toxické produkty mikroorganismů a jejich koncentrace,
- nežádoucí změny způsobené mikrobiální činností např. zápach, změněna barvy, oslizlost, zákal, tvorba plynu, viditelné kolonie, mycelium, maz,
- indikátory enzymatických, fyzikálních, chemických změn,
- další indikátory podle požadavků právních předpisů nebo deklarace na etiketě.

Metody dělíme na přímé (statické) testy, při kterých je výrobek skladován za plánovaných podmínek skladování (teplota, RVV, doba) a na nepřímé testy, kam je možno zařadit prediktivní mikrobiologické modely a zrychlené skladovací testy, při kterých je výrobek skladován za podmínek prostředí urychlujících nežádoucí změny (zvýšená teplota, zvýšená RVV nebo intenzivní UV záření). Alternativou přímých testů jsou pak expoziční (challenge) testy využívané pro hodnocení dynamiky růstu patogenních mikroorganismů a šokové testy, během kterých výrobek prochází proměnným prostředím (opakované výkyvy teplot, kolísání RVV apod.). Nezbytné je také následné ověření správného nastavení trvanlivosti výrobku, k čemuž obvykle slouží departážní vzorky a jejich kontrola na konci trvanlivosti, vyhodnocení reklamací a případné opakování testů.

Návrh skladovacích testů má tuto obecnou strukturu:

1. Vybrat vnější faktor (faktory), který má dostatečný vliv na změny kvality a bezpečnost výrobku (viz tab. II).
2. Vybrat kritický parametr (parametry), který je možno objektivně laboratorně stanovit a přímo souvisí s kvalitou, bezpečností a spotřebitelskou přijatelností (viz tab. II).

Tabulka II

Nezbytné podklady pro vlastní testování trvanlivosti (příklady pro různé druhy potravinářských výrobků)^{5,11}

Výrobek	Typ nežádoucí změny	Kritické podmínky skladování (tj. vnější faktory ovlivňující nežádoucí změny)	Indikátory klíčových změn ^a	Detekce patogenních mikroorganismů, jejich toxinů a metabolitů
Pasterované mléko	oxidace, hydrolytické žluknutí, růst bakterií	teplota, O ₂	peroxidové číslo, číslo kyselosti, pseudomonády, sporotvorné bakterie	<i>L. monocytogenes</i> , <i>Enterobacteriaceae</i>
Sušené mléko	oxidace, hnědnutí, hrudkování	O ₂ , teplota, RVV	peroxidové číslo, hexanal, obsah vody, barva	<i>Salmonella</i> , <i>Enterobacteriaceae</i> , koagulázopozitivní stafylokoky
Zmrzlina	tvorba krystalů ledu nebo laktosy, oxidace	teplota, teplota – kolísání, O ₂	textura, meltdown (odtávací) test, peroxidové číslo	<i>Salmonella</i> , <i>Enterobacteriaceae</i>
Čerstvé hovězí maso	mikrobiální (bakteriální) růst, oxidace, ztráta vody	teplota, O ₂ , světlo, RVV	celkový počet mikroorganismů, pseudomonády, enterobakterie, bakterie mléčného kvašení, peroxidové číslo, obsah vody	<i>Salmonella</i>
Čerstvé ryby	mikrobiální (bakteriální) růst, oxidace	teplota, O ₂	celkový počet mikroorganismů, pseudomonády, enterobakterie, bakterie mléčného kvašení, těkavé látky, biogenní aminy, peroxidové číslo	histamin
Listová zelenina	enzymatické měknutí, růst mikroorganismů, ztráta vody/vadnutí	teplota, světlo, O ₂ , RVV	textura, obsah vody, celkové počty mikroorganismů	<i>Salmonella</i> , <i>E. coli</i>
Chléb	migrace vody/tvrdnutí, retrogradace škrobu, růst plísní	RVV, teplota, O ₂	textura, počty plísní, celkové počty mikroorganismů, pH, obsah vody	–
Pivo	oxidace, růst mikroorganismů	O ₂ , teplota	těkavé látky, hořké kyseliny, zákal, bakterie mléčného kvašení, divoké kvasinky	–

^a Není uvedeno senzoričké hodnocení, které je relevantní pro všechny typy výrobků

3. Vybrat metodu testování (přímý test, expoziční test, zrychlený skladovací test...), podmínky testování a postup interpretace výsledků.
4. Zajistit dostatek vzorků; velikost a balení vzorků by mělo odpovídat reálným podmínkám uvedení výrobku na trh.
5. Spočítat náklady na testování (mohou se pohybovat od stovek Kč po desítky tisíc Kč na 1 výrobek).

3. Přímé testy

Přímé (statické) testy jsou realizovány za obvyklých podmínek skladování, resp. distribuce. Případně se pro testování aplikuje více extrémních než doporučených podmínek (vyšší nebo kolísavá teplota, vyšší RVV, přímý sluneční svit apod.), čehož se používá k určení vlivu nestá-

bilních podmínek distribuce (tzv. mild temperature abuse – např. místo teploty do 4 °C je testováno 6–8 °C) nebo ochranné funkce obalu. Variantou je testování trvanlivosti po otevření obalu (tzv. secondary shelf-life). U trvanlivých výrobků vyžadují přímé testy dlouhou dobu (měsíce, roky) k pozorování změn a kvantifikaci kritických parametrů, což může být pro praxi nepřijatelné, avšak oproti nepřímým testům jsou přímé testy více spolehlivé.

Obecně lze potravinářské výrobky klasifikovat do tří skupin¹:

1. *Potraviny podléhající rychlé zkáze* (neúdržné potraviny jako mléko, čerstvé maso, chlazená hotová jídla, minimálně opračované ovoce a zelenina): Tyto potraviny mají velmi krátkou trvanlivost, podléhají mikrobiologickému a/nebo enzymatickému znehodnocení. Měření za účelem stanovení trvanlivosti se provádějí každý den, celková délka testu bývá např. 1 týden.

- Výrobky jsou následně označovány datem použitelnosti (DP).
- Polotrvanlivé potraviny* (pasterované mléko, masné výrobky, sýry a některé pekařské výrobky): Jedná se o výrobky s krátkou až střední dobou trvanlivosti, mohou obsahovat složky s konzervačním účinkem nebo jejich výroba zahrnuje metody konzervace. Testování trvá 2–4 týdny a odběry jsou např. ve dnech 0, 7, 14, 21, 28 a 35. Výrobky jsou následně označovány buď datem použitelnosti (DP) nebo pokud je potvrzeno, že na konci trvanlivost nepředstavují bezprostřední nebezpečí pro lidské zdraví datem minimální trvanlivosti (DMT).
 - Vysoce stabilní potraviny* (sušené výrobky, konzervy a zmrazené potraviny): Jedná se o výrobky se střední až dlouhou trvanlivostí, které prošly tepelným procesem nebo jsou udržovány ve specifických podmínkách. Měření se provádějí např. v měsících 0, 1, 2, 3, 6, 12 a 18. Pro tyto účely je však doporučeno realizovat zrychlené testy. Výrobky se následně značí datem minimální trvanlivosti (DMT).

Výše uvedené odběry se ukončují předčasně, pokud je překročen kritický limit např. pro patogenní mikroorganismy a jejich metabolity a trvanlivost bude o to kratší. Zároveň (s výjimkou sledování počtu mikroorganismů) platí, že pokles/nárůst sledovaného indikátoru změny kvality výrobku by měl být 30–50 % původní hodnoty, aby představoval statisticky průkazný trend zhoršování.

Nejvýznamnějším vnějším faktorem ovlivňujícím trvanlivost je teplota. Přímé testy budou primárně prováděny za doporučených podmínek skladování (viz tab. III), zkoušky skladování v chladničce by však měly být prováděny i za podmínek mírného zvýšení teploty, které odpovídají situaci během distribuce a nakládání u spotřebitele. Kritické fyzikální a chemické vlastnosti výrobku (jako např. pH, aktivita vody, obsah soli, přítomnost kyslíku) během zamýšlené doby použitelnosti jsou sledovány zejména z pohledu podpory růstu klíčových patogenů odolných vůči chladu (*Bacillus cereus*, *Clostridium botulinum*, *Listeria monocytogenes*, *Yersinia enterocolitica*, *Staphylococcus aureus*, *Campylobacter jejuni*)^{12,13}.

Expoziční (challenge) testy jsou alternativou přímých testů a jsou využívány pro studium dynamiky růstu patogenních mikroorganismů. Do testovaného modelového výrobku se před balením přidávají specifické patogeny, protože běžné skladovací testy na výrobcích, kde se pato-

genní bakterie vyskytují jen příležitostně, by byly zavádějí (resp. neukáží, jestli v případě kontaminace bude prostředí potravinářského výrobku podporovat růst konkrétního mikroorganismu). Expozičních testů se využívá především u výrobků, kde je požadavek na nepřítomnost nebo velmi nízký limit mikroorganismů a zároveň zhodnocení fyzikálně-chemických vlastností dává hraniční výsledky. Kultury patogenních bakterií nesmí být nikdy pro provedení testů používány přímo v podnicích na zpracování potravin¹⁴.

4. Nepřímé testy

Nepřímé testy zahrnují postupy vhodné pro všechny typy výrobků, patří mezi ně prediktivní mikrobiologické modely, případně nastavení trvanlivosti na základě dat publikovaných v odborné literatuře nebo na základě obdobných výrobků v tržní síti. Pro trvanlivé výrobky, u nichž by provedení přímých skladovacích testů znamenalo více měsíční, až více roční testování se obvykle využívá zrychlených skladovacích testů (accelerated shelf-life testing, ASLT). Je však třeba počítat se skutečností, že nepřímé testy jsou všeobecně méně přesné než přímé a v případě zrychlených skladovacích testů zároveň finančně více náročné.

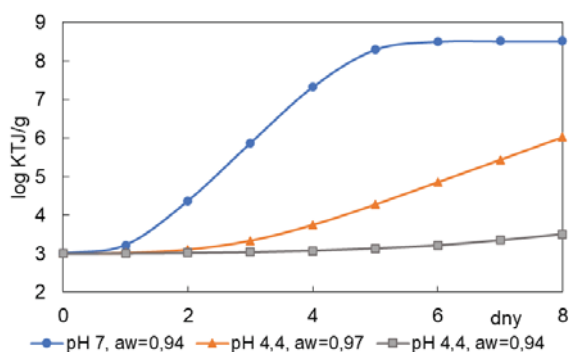
Prediktivní mikrobiologické modely

Prediktivní mikrobiologické modely umožňují pomocí matematických rovnic predikovat pravděpodobný růst mikroorganismů a/nebo tvorbu toxinů za různých podmínek, a tím určit dobu trvanlivosti a vyhodnotit význam jednotlivých vnitřních a vnějších faktorů pro konkrétní výrobky. Modely byly vytvořeny pomocí laboratorních měření růstových křivek v závislosti na nastavení experimentálních podmínek a lze je použít i k predikci pravděpodobné odezvy za jiných než původně testovaných podmínek¹⁵. Tuto expertizu lze provést na základě stanovených podmínek rychle a bez použití laboratoře, což může být pro výrobce velkým přínosem a zjednodušením.

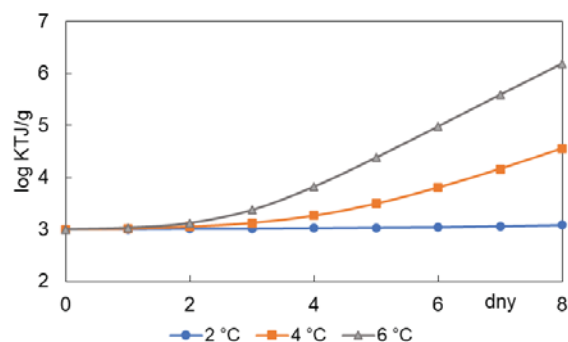
Původní kinetické modely zahrnovaly pouze nejdůležitější patogeny, jako jsou *Listeria monocytogenes*, *Yersinia enterocolitica*, *Clostridium botulinum*, *Bacillus cereus* a *Escherichia coli*, ale v současnosti je možné posoudit kinetiku růstu i kazičních mikroorganismů (např. bakterie mléčného a octového kvašení, kvasinky, plísně)

Tabulka III
Používané podmínky přímých skladovacích testů¹

Podmínky skladování	Teplota	RVV
Mrazírenské	–18 °C nebo nižší	obvykle se blíží 100 %
Chladírenské	0–5 °C, maximálně 8 °C	obvykle se blíží 100 %
Pokojevé (shelf-stable)	20 °C nebo 25 °C	75 %
Tropické	38 °C	90 %
Kontrola	optimální (doporučené) podmínky pro každý výrobek	



Obr. 2. Vliv pH a aktivity vody na růst *Listeria monocytogenes* v 3 hypotetických výrobcích při teplotě 20 °C a rozdílném pH a vodní aktivitou (a_w) (data získána z modelu ComBase). Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy.



Obr. 3. Vliv teploty na růst *Listeria monocytogenes* ve výrobcích s pH 7 a obsahem soli 1,5 % a teplotách 2, 4 a 6 °C (data získána z modelu ComBase). Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy.

a mikrobiálních potravinářských kultur. Z faktorů jsou do modelů nejčastěji zahrnuty aktivita vody, pH a teplota. Význam správného nastavení všech faktorů v rámci prediktivních testů ilustrují obr. 2 a obr. 3, které ukazují vliv vybraných faktorů na kinetiku růstu *Listeria monocytogenes*.

Používané modely se rozlišují podle komplexnosti na¹⁵:

- Primární: vytvořené na základě konstrukce růstové křivky konkrétního mikroorganismu za nastavených podmínek, tj. stanovení kvantitativního vztahu mezi růstem (a tvorbou toxinů) a časem.
- Sekundární: vycházející z primárních modelů, ale zahrnují i další charakteristiky mikroorganismů, umožňují zařazení většího počtu a kombinace faktorů (teploty, času, aktivity vody, přítomnosti konzervačních látek apod.), jsou komplexnější.
- Terciální: kombinují primární a sekundární model do uživatelsky přátelského software nebo aplikace.

Současně je možno používané modely rozdělit podle účelu na:

- Modely kinetiky růstu: umožňují např. výpočet délky lag fáze, generační doby, dobu do produkce toxinů, reakční rychlosti apod.¹⁵. Příklad ověřování nového modelu pro růst *L. monocytogenes* a *E. coli* O157:H7 (cit.¹⁶) je uveden v tab. IV.
- Pravděpodobnostní modely roste/neroste: určí, jestli prostředí/potravina bude nebo nebude podporovat růst bakterie (např. *L. monocytogenes*, *C. botulinum*, *B. cereus*), případně predikují přežití patogenu za hraničních podmínek pH, a_w , kolísání nízkých teplot apod. Využívá se ve speciálních případech, kdy riziko představují i jednotky KJT g^{-1} (cit.¹⁵).
- Inaktivační (smrtící modely): využívají se pro výpočet účinku pasterace/sterilace, ozařování, vysokého hydrostatického tlaku (HPP), pulzního elektrického pole (PEF) apod.¹⁷.

K dispozici je řada programů pro modelování růstu mikroorganismů, ale je třeba počítat s tím, že zadání vstupních dat a interpretace výsledků vyžaduje zkušenosti

a znalosti potravinářské mikrobiologie. Příklady volně dostupných programů a aplikací:

- Predictive Microbiology Information Portal (PMIP): <http://portal.errc.ars.usda.gov/>
- Pathogen Modeling Program (PMP) je soubor modelů, které lze použít k predikci růstu a inaktivaci alimentárních bakterií za různých podmínek: <https://pmp.errc.ars.usda.gov/>
- ComBase s modely růstu nebo inaktivace pro 12 alimentárních patogenních bakterií: <http://www.combase.cc/>
- Food Spoilage and Safety Predictor (FSSP) předpovídá trvanlivost a růst bakterií v různých čerstvých a konzervovaných potravinách: <http://fssp.food.dtu.dk/>
- Shelf Stability Predictor predikuje růst *L. monocytogenes* a *S. aureus* v masných výrobcích určených k přímé spotřebě: http://meathaccp.wisc.edu/ST_calc.html
- GroPIN Modelling DataBase je databáze prediktivního modelování pro kinetické (růstové nebo inaktivační) a pravděpodobnostní modely: <https://www.aua.gr/psomas/gropin/>

*Zrychlené skladovací testy (accelerated shelf-life testing, ASLT)*¹¹

Při zrychlených skladovacích testech je výrobek skladován za různých podmínek prostředí urychlujících nežádoucí změny. Nejčastěji se jako akcelerační faktor používá zvýšená teplota, u sušených výrobků a výrobků náchylných na příjem vody z prostředí zvýšená RVV. U výrobků, kde jsou nežádoucí změny katalyzovány světlem (např. autooxidace nebo degradace barviv a vonných látek), se využívá jako akcelerační faktor intenzivní UV záření.

Podmínky zrychleného skladovacího testu jsou vybrány tak, aby pokryly očekávané změny a bylo jich dosaženo v relativně krátkém časovém období (obvykle během několika týdnů). Test poskytuje kinetická data (např. rych-

Tabulka IV
Aplikace nepřímých testů trvanlivosti

Výrobek	Metoda	Indikátory klíčových změn	Kinetické parametry	Závěr výzkumu
Bujon a čerstvé maso ¹⁶	testování různých kinetických modelů růstu	<i>Listeria monocytogenes</i> a <i>Escherichia coli</i> O157:H7	mikrobiální růst za různých teplot (určení délky lag fáze a rychlosti růstu v exponenciální fázi)	Doporučený model je intuitivní a jasně definuje lag, log i stacionární fázi růstu bakterií v závislosti na teplotě
Kečup ¹⁸	Arrheniův model (ASLT, 25, 50, 75 a 90 °C)	barva (ΔE , a*), kyselina askorbová, lykopen	k , E_a , teplotní citlivost (z), Q_{10}	Nejspolehlivější parametr ΔE (rekce nultého řádu). Zjištěny rozdíly v trvanlivosti závislosti na typu Výroby
Žampiony ¹⁹	Arrheniův model (4, 8, 10 a 20 °C) a přímý test	textura, migrace vody, e-nos	E_a , Q_{10}	Gumovitost byla nejpřesnějším indexem pro hodnocení kvality, zatímco žvýkatelnost byla nejpřesnějším indexem pro predikci
Slunečnicový olej s extraktem ze šalvěje lékařské ²⁰	Arrheniův model a multiregresní analýza (teploty 100–130 °C)	oxidační stabilita (indukční perioda), antioxidační aktivita, fotochemiluminiscenční test	A , E_a , ΔH (aktivační entalpie), ΔS (aktivační entropie)	Extrakt zlepšil oxidační stabilitu slunečnicového oleje. Použití ASLT v olejích může vést k nadhodnocení skutečné trvanlivosti
Čerstvé krevety ²¹	Arrheniův model a neuronová síť s radiální bází (RBFNN) v teplotním rozsahu 0–8 °C	senzorické hodnocení, celkový počet mikroorganismů, celkový těkavý dusík, K-hodnota	A , E_a , střední kvadratická chyba (MSE) a korelační koeficient (R^2)	Model RBFNN vykazoval lepší potenciál pro předpovídání změn v kvalitě krevet než Arrheniův model

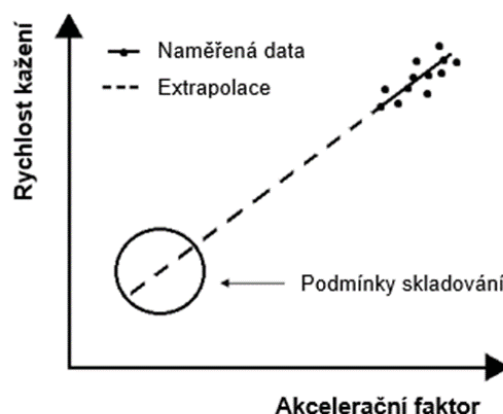
lostní konstanty, aktivační energie, Q_{10} hodnotu) a jeho princip je znázorněn na obr. 4. Po provedení skladovacího testu následuje vyhodnocení parametrů kinetického modelu a extrapolace dat na normální skladovací podmínky. Nastavené zkušební podmínky by neměly měnit předpokládaný reakční mechanismus ovlivňující skladovatelnost (např. teplota nad 50 °C indukující Maillardovu reakci a růst termofilních kompetitivních mikroorganismů), proto se obvykle využívá teplot 25, 35 a 45 °C. Výsledky jsou méně spolehlivé než u statických testů a je třeba je interpretovat opatrně.

Indikátory kvality se obdobně jako u přímých testů volí v závislosti na typu výrobku a sledované nežádoucí změně. Může se jednat o fyzikální vlastnosti, jako je barva kečupu¹⁸ nebo migrace vody u skladovaných žampionů¹⁹, chemické parametry, jako je oxidační stabilita slunečnicového oleje²⁰. U výrobků, které z mikrobiologického hlediska snadno podléhají zkáze, jsou voleny mikrobiologické indikátory, jako jsou kazící bakterie v čerstvých krevetách²¹. Součástí testu bývá obvykle i sensorické hodnocení chuti, vůně, vzhledu a textury a určení odchylek od původního stavu.

Základní technikou pro testování trvanlivosti je přístup pomocí reakční kinetiky. K predikci doby trvanlivosti se k vyhodnocení používají kinetická data kvantifikující,

jak se proces nežádoucí změny chová jako funkce času a jak je ovlivněn akceleračními faktory (nejčastěji zvýšenou teplotou).

Nejprve se vyhodnotí, jaký je vliv hodnoty sledovaného indikátoru kvality (tj. např. koncentrace vitamínu C, počet bakterií mléčného kvašení nebo barva) na rychlost



Obr. 4. Princip zrychleného skladovacího testu

Tabulka V

Příklady hodnot aktivační energie a Q_{10} pro různé reakce a teplotní podmínky¹¹

E_a [kJ mol ⁻¹]	Q_{10} při 5 °C	Q_{10} při 20 °C	Q_{10} při 40 °C	Typické reakce v potravině
42	1,9	1,8	1,6	dífuze, enzymatické, hydrolytické
85	3,5	3,1	2,7	oxidace lipidů, ztráta nutričních látek
125	6,6	5,5	4,5	neenzymové hnědnutí

reakce. Ztráta kvality se řídí následující rychlostní rovnicí: $dQ/dt = k_T \cdot (Q_A)^n$, kde dQ/dt je změna měřitelného indikátoru kvality Q_A s časem t , k je rychlostní konstanta při testované teplotě T a n je řád reakce.

Řád reakce pro většinu atributů kvality v potravinářských výrobcích je buď nultý nebo první. U reakcí nultého řádu je reakční rychlost ztráty indikátoru kvality lineární a nezávisí na jeho koncentraci, touto kinetikou probíhají obvykle celkové změny kvality při mrazírenském skladování nebo Maillardova reakce. U reakce prvního řádu je reakční rychlost přímo úměrná množství indikátoru kvality, který v daném okamžiku zůstává ve vzorku; příklady reakcí prvního řádu jsou žluknutí, mikrobiální růst a inaktivace mikroroganismů, produkce mikrobiálních metabolitů, ztráta vitamínů v sušených potravinách a ztráta kvality bílkovin a oxidace barviv. Na základě skladovacích testů provedených při různých teplotách zjišťujeme hodnotu rychlostní konstanty k při konkrétní teplotě a reakční řád.

Souvislost mezi změnami teploty a rychlostí reakce popisuje řada modelů. Pro predikci trvanlivosti se nejčastěji využívá Arrheniova rovnice: $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$, kde k je rychlostní konstanta, A je konstanta (srážkový faktor), E_a aktivační energie, R plynová konstanta a T absolutní teplota. Každá z degradačních reakcí vyžaduje ke spuštění určité množství energie = aktivační energie, jejíž hodnota se v rámci skladovacího experimentu kvantifikuje. Čím vyšší je aktivační energie pro reakci, tím větší je zrychlení se zvýšením teploty.

Pro zjednodušení procesu výpočtu vlivu teploty na rychlost nežádoucích změn, a tedy trvanlivost výrobku byl pro praxi zaveden koncept Q_{10} , který kvantifikuje, jak se změní rychlost reakce, když se teplota zvýší o 10 °C. Hodnotu Q_{10} lze vypočítat pomocí následující rovnice: $Q_{10} = R_{(T+10\text{ °C})} / R_{(T)}$, kde R může být změna koncentrace, reakční rychlost, rychlostní konstanta apod. (případně pomocí alternativní varianty $Q_{10} = \text{Trvanlivost}_{(T)} / \text{Trvanlivost}_{(T+10\text{ °C})}$). Například, pokud má potravina stabilitu 20 týdnů při 20 °C a 10 týdnů při 30 °C, potom hodnota Q_{10} bude 20/10, což se rovná 2. Hodnoty Q_{10} se obvykle pohybují v rozmezí 2–4 a jsou specifické pro různé reakce a teplotní rozmezí (tab. V). Pro výpočet a odpovídající přepočty je možno využít volně dostupné webové aplikace, jako je např. Temperature Coefficient (Q_{10}) Calculator: https://www.physiologyweb.com/calculators/q10_calculator.html.

Příklady, uspořádání a charakteristické parametry predikčních testů trvanlivosti jsou uvedeny v tab. IV. Vedle výše uvedených tradičních kinetických mode-

lů nacházejí dnes uplatnění umělé neuronové sítě (Artificial neural network), které díky nepřetržitému učení, schopnosti generalizace a adaptaci na základě korelací mezi více proměnnými vedou obvykle k přesnějším předpovědím trvanlivosti, zvláště v případě nestabilních vnějších podmínek²².

5. Závěr

S ohledem na v dnešní době všude skloňovanou udržitelnost je určení správné doby trvanlivosti potravinářských výrobků důležité k zamezení plýtvání potravinami za současného zachování kvality a minimalizace rizika ohrožení zdraví spotřebitelů. Pro nastavení trvanlivosti a jejího značení na etiketě výrobku je zapotřebí zvolit vhodnou metodiku a odpovídající interpretaci výsledků testů s ohledem na technologii výroby, složení výrobku, jeho balení a očekávané změny v průběhu skladování.

LITERATURA

- Phimolsiripol Y., Suppakul P.: Techniques in shelf life evaluation of food products. Reference Module in Food Science, str.1, Elsevier 2016.
- European Commission: *Market study on date marking and other information provided on food labels and food waste prevention*. <https://data.europa.eu/doi/10.2875/808514>, staženo 29. 1. 2024.
- Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 178/2002, kterým se stanoví obecné zásady a požadavky potravinového práva, zřizuje se Evropský úřad pro bezpečnost potravin a stanoví postupy týkající se bezpečnosti potravin. Úřední věstník L 031, 2002, str. 1.
- Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) č. 1169/2011 o poskytování informací o potravinách spotřebitelům, o změně nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1924/2006 a (ES) č. 1925/2006 a o zrušení směrnice Komise 87/250/EHS, směrnice Rady 90/496/EHS, směrnice Komise 1999/10/ES, směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/13/ES, směrnice Komise 2002/67/ES a 2008/5/ES a nařízení Komise (ES) č. 608/2004. Úřední věstník L 304, 2011, str. 18.
- Nařízení komise (ES) č. 2073/2005 o mikrobiologických kritériích pro potraviny. Úřední věstník L 338, 2005, str. 1.

6. Zákon č. 110/1997 Sb. o potravinách a tabákových výrobcích a o změně a doplnění některých souvisejících zákonů. Sbírka zákonů 1997, částka 69, str. 2898.
7. Ministry for Primary Industries (New Zealand): *Guidance Document: How to Determine the Shelf Life of Food* (2016).
8. Katsarova I.: *Proposal for a regulation revising the rules on date marking ('use by' and 'best before' dates) on food products*. In: European Parliament – Legislative Train Schedule. [https://www.europarl.europa.eu/legislative-train/theme-a-european-green-deal/file-revision-of-eu-rules-on-date-marking-\(use-by-and-best-before-dates\)](https://www.europarl.europa.eu/legislative-train/theme-a-european-green-deal/file-revision-of-eu-rules-on-date-marking-(use-by-and-best-before-dates)), staženo 29. 1. 2024.
9. Eurobarometer: *Food waste and date marking*. <https://europa.eu/eurobarometer/surveys/detail/2095>, staženo 29. 1. 2024.
10. European Commission: *Food labelling - revision of rules on information provided to consumers*. https://ec.europa.eu/info/law/better-regulation/have-your-say/initiatives/12749-Food-labelling-revision-of-rules-on-information-provided-to-consumers_en, staženo 29. 1. 2024.
11. Steele R. (ed.): *Understanding and measuring the shelf-life of food*. CRC Press, Boca Raton 2004.
12. EFSA Journal: *Guidance on date marking and related food information: Part 1 (date marking)* (2020).
13. Demnerová K.: Chem. Listy 106, 920 (2012).
14. Department of Prime Industries (NSW Government): *Shelf-life testing – „Use-by“ dates for food safety* (2010).
15. Stavropoulou E., Bezirtzoglou E.: Foods 8, 654 (2019).
16. Huang L.: Food Microbiol. 28, 770 (2011).
17. Van Impe J., Smet C., Tiwari B., Greiner R., Ojha S., Stulić V., Vukušić T., Jambrak A.R.: J. Appl. Microbiol. 125, 16 (2018).
18. Rajchl A., Voldřich M., Čížková H., Hronová M., Ševčík R., Dobiáš J., Pivoňka J.: J. Food Eng. 99, 465 (2010).
19. Song Y., Hu Q., Wu Y., Pei F., Kimatu B. M., Su A., Yang W.: LWT 101, 360 (2019).
20. Upadhyay R., Mishra H. N.: Food Bioprocess Technol. 8, 801 (2015).
21. Yang X., Liu Y., Chen J., Lv Y., Luo Y.: J. Aquat. Food Prod. Technol. 27, 998 (2018).
22. Cui F., Zheng S., Wang D., Tan X., Li Q., Li J., Li T.: Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 22, 1257 (2023).

I. Šístková and H. Čížková (*Department of Food Preservation, University of Chemistry and Technology Prague, Prague, Czech Republic*): **Methods for Determining and Predicting Shelf Life of Food Products**

The length of shelf life can be determined using storage tests that evaluate the physical, chemical, enzymatic, and microbiological stability of the food. The design of the tests as well as the interpretation of the results require microbiological and technical knowledge and skills. Fresh foods can become microbiologically risky before they noticeably spoil. These products will require additional studies such as predictive microbiological models or challenge tests in addition to direct ones. Deterioration of shelf-stable or frozen foods at the end of their shelf life affects quality and consumer acceptance without impacting health and safety. In such a case, accelerated shelf-life testing is recommended, and the Arrhenius model is commonly used to determine the relationship between chemical reaction rate and temperature change.

Keywords: shelf-life testing, microbiological safety, undesirable food changes, food preservation, storage



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.

**PŘIPOJ SE K NÁM
A OBJEV SVĚT
CHEMIE!**

**ASOCIACE MLADÝCH
CHEMIKŮ**

CO NABÍZÍME?

VZDĚLÁVÁNÍ: WORKSHOPY, SEMINÁŘE

NETWORKING: BUDUJ SÍŤ SPOJENÍ
MEZI MLADÝMI CHEMIKY

SPOLEČENSKÉ UDÁLOSTI:
KONFERENCE, SOUTĚŽE

**STAŇ SE
ČLEMEM AMCH**



**SLEDUJ NÁS
ONLINE**



**ZAPOJ SE DO ORGANIZACE AKCÍ
ASOCIACEMCSCH@GMAIL.COM**

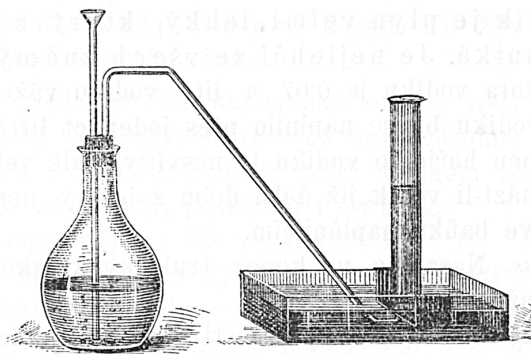


BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 55

Číslo 2



Rošický V.: Přírodopyt, 1899



Český komitét
ČKCH
pro chemii



ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING



Obsah – Chemické listy 2024, číslo 2 a 3

ČÍSLO 2/2024

ÚVODNÍK

Od přirozeného k umělému 77
P. Chuchvalec

REFERÁTY

Betulonová a platanová kyselina jako základ pro syntézu nových terapeuticky účinných látek 78

L. Černá, Z. Wimmer, A. Massyagutova a P. Lovecká

Biotechnologická produkce butanolu 86
B. Branská

Výskum a vývoj nových procesů izolace prchavých aromatických látek z přírodních materiálů 95

J. Čuchorová a J. Blaško

PŮVODNÍ A METODICKÉ PRÁCE

Využití moderních výpočtových metod a neuronových sítí k optimalizaci metody pro LC/MS/MS analýzu vojensky významných organofosforových látek 103

D. Trefilík

Možnosti spektroskopické analýzy modelových vzorků moderních pigmentů 111

E. Svobodová a I. Kopecká

CHEMICKÝ PRŮMYSL

Výroba energií a vodíku nasazením malých jaderných reaktorů v chemickém průmyslu 118

M. Šilhan, P. Polívka a P. Dvořáková-Ruskayová

ČÍSLO 3/2024

ÚVODNÍK

Pražská makromolekulární setkání 129
J. Podešva

REFERÁTY

Vývoj a použití bioortogonálních reakcí pro zobrazování a aktivaci léčiv 130

M. Vrábel a V. Šlachtová

Tau protein v biologických tekutinách a jeho klinický význam 138

L. Fialová, L. Nosková a T. Zima

Identifikace buněčných cílů aktivních látek pomocí mikroskopických metod a fluorescenčních sond 146

J. Stanková, M. Hajdúch a P. Džubák

PŮVODNÍ A METODICKÉ PRÁCE

Testování vlivu potravinářských látek na izolaci DNA z makrely obecné a rybích produktů 154

E. Čermáková, K. Kodešová, P. Horká, K. Demnerová a K. Zdeňková

VÝUKA CHEMIE

Integrace branné výchovy do výuky (nejen) chemie: radioaktivita a jaderné zbraně 164

P. Teplý, S. Janoušková a P. Distler

Významná databáze nebezpečných látek Medis-Alarm v České republice 169

O. J. Mika, L. Polívka, K. Malinovský a T. Matýs



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.

HISTORIE ŘEŠENÍ KRYSTALOVÝCH STRUKTUR NA ÚSTAVU CHEMIE PEVNÝCH LÁTEK VŠCHT PRAHA

BOHUMIL KRATOCHVÍL

*Ústav chemie pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
bohumi.kratochvil@vscht.cz*

Došlo 12.2.24, přijato 21.2.24.

Je popsána historie řešení RTG krystalových struktur na Ústavu chemie pevných látek VŠCHT Praha. Historie je zachycena ve třech kapitolách: Počátky a doba profesora Jana Kašpara (1945–1973), Historie v letech 1974–1989, Historie v letech 1990 po současnost.

Klíčová slova: RTG krystalové struktury, Ústav chemie pevných látek VŠCHT Praha

1. Počátky a doba profesora Jana Kašpara (1945–1973)

Používání metodiky rtg. difrakce, která umožňuje řešit krystalové struktury, vychází na VŠCHT Praha z mineralogické tradice¹. Druhý poválečný vedoucí Katedry mineralogie na VŠCHT Praha prof. Jan Kašpar (1908–1984), obr. 1, byl velmi schopným odborníkem, který posunul mineralogii z popisné a sběratelské disciplíny na experimentální a aplikační bázi. Na místo vedoucího nastoupil v roce 1956 po zemřelém významném organizátorovi mineralogických sbírek^{2,3} prof. Augustinu Ondřejovi (1887–1956). Prof. Kašpar za 2. světové války založil v Turnově Výzkumný ústav pro drahokamy a až do roku 1950 byl jeho ředitelem. Se Spolkem pro chemickou a hutní výrobu v Ústí nad Labem spolupracoval při zavádění výroby syntetických korundů a spinelů a s tehdejšími Československými závody sklářskými v otázce surovin pro výrobu tavených hornin. Vedle toho byl prof. Kašpar i skvělým manažerem a akademickým funkcionářem. V letech 1951–1952 byl děkanem VŠCHTI ČVUT, v letech 1952–1954 prvním rektorem samostatné VŠCHT Praha a v letech 1954–1955 děkanem její Fakulty anorganické technologie. Aktivní byl také při zakládání ústavů Československé akademie věd: Ústavu geochemie a nerostných surovin ČSAV (1960) a jeho následovníka, Ústavu experimentální mineralogie a geochemie ČSAV (jeho ředitelem byl prof. Kašpar v letech 1972–1978). Na tuto dobu Ing. Seidl (viz dále) vzpomínal, že když velmi aktivní prof. Kašpar administrativně přesouval pracovníky katedry do ČSAV a pak zpátky na katedru, tak on stále seděl na katedře v té samé místnosti a za stejným pracovním stolem, jen se mu měnil zaměstnavatel.

Během války si prof. Kašpar uvědomil, že aplikovanou mineralogii nelze dělat bez moderních rtg. difrakčních

metod. Na jeho popud byl někdy po roce 1945 na Katedru mineralogie pořízen rentgenový zdroj od firmy Vinopal v Modřanech a stůl s držákem na rtg. strukturní lampu od firmy Siemens. Toto zařízení však nikdy nebylo zprovozněno pro difrakční experimenty. Až v roce 1947 asistent prof. Kašpara, pozdější prof. Jaroslav Bauer (1920–1995), získal ze zrušené pražské německé techniky dva mikrorentgeny firmy C.H.F. Müller s difrakčními komůrkami. Na nich pak charakterizoval, hlavně Debyeovou-Scherrerovou metodou, minerály, např. zeolity z mineralogických expedic členů katedry na Island a Faerské ostrovy v letech 1946–1947 (cit.³).



Obr. 1. Prof. Kašpar (vpravo) s laureátem Nobelovy ceny prof. Ramanem (vlevo), 1958

Posilou vznikajícího rtg. difrakčního týmu Katedry mineralogie se v roce 1947 stal tehdejší student a pozdější asistent Ing. Vlastimil Seidl (1927–2023), obr. 2, kterého prof. Kašpar zlákal svými zajímavými přednáškami o rtg. difrakci a struktuře minerálů. Významným absolventem katedry z této doby byl Ing. Slavomil Durovič, slovenský krystalograf (studia ukončil v roce 1952).

Po znárodnění v roce 1948 byl rentgenářský podnik Ing. Miroslava Vinopala přejmenován na Chiranu a ta začala produkovat tuzemské rtg. přístroje zn. Mikrometa 1 a 2. Několik těchto přístrojů, spolu s difrakčními komůrkami, bylo v průběhu 50. a 60. let minulého století také zakoupeno na Katedru mineralogie. Předmětem difrakčních a fázových studií byly tehdy především minerály a horniny (např. melanterit, thortveitit, kapucín, korundy, spinely), nerostné suroviny pro sklářský, keramický a chemický průmysl (např. barytová žíla v Harrachově, ložisko ilmenitu na Orlovické hoře, získávání germania z československého uhlí, tavený čedič) a některé anorganické a organické sloučeniny, s kterými se pracovníci ostatních kateder VŠCHT obraceli na doc. Bauera a Ing. Seidla. Z této doby pochází úsměvná historka, kdy si doc. Bauera zavolal tehdejší vedoucí Katedry organické chemie VŠCHT, slavný prof. Rudolf Lukeš (1897–1960), který měl jen letmou představu o řešení struktur rtg. difrakcí, a předložil mu organické krystaly s žádostí o stanovení jejich struktury. Následující den se ptal, jak to dopadlo, ale doc. Bauer mu byl schopen ukázat jen dva „šmouhogramy“ (debyeogramy). Zájem prof. Lukeše o rtg. strukturní analýzu tak rázem opadl. V této době stanovení krystalové struktury v naší republice trvalo roky, viz např. pio-



Obr. 2. Doc. Jaroslav Bauer (vlevo) a Ing. Vlastimil Seidl (vpravo), asi 1980

nýrská práce Dr. Alana Linka (1925–1984) z Ústavu fyziky pevných látek ČSAV o struktuře vinanu ethylendiaminu⁴, kterou řešil v letech 1952–1956 společně s Ing. Ctíradem Novákem a pak vyřešenou vystavoval v Československém pavilonu na Expo 1958 v Bruselu. Významným absolventem katedry byl v roce 1961 pozdější doktor geologických věd (DrSc.) Ing. Jiří Čejka z Národního muzea.

V roce 1967 zbyly ve státní pokladně japonské jeny a byl to zřejmě opět prof. Kašpar, který zařídil, že byly použity na nákup rtg. práškového difraktometru na Katedru mineralogie. Právě proto, že to byly jeny, tak v úvahu přicházeli pouze japonské výrobce a nakonec byl vybrán přístroj Geigerflex od firmy Rigaku-Denki s výstupem difrakčního záznamu na papír zapisovače. Tím byla výrazně posílena metodika rtg. fázové a do určité míry i rtg. strukturní analýzy na katedře. S difraktometrem pracovali doc. Bauer, Ing. Seidl a rtg. laborant Karel Blabolil.

Rozsáhlé mimoškolní aktivity odváděly pozornost prof. Kašpara od Katedry mineralogie, až nakonec v roce 1973 vyústily v jeho odchod z VŠCHT Praha do ČSAV. O době prof. Kašpara viz více v pracích^{5–8}.

2. Historie v letech 1974–1989

Velmi nadějnou postavou rtg. difrakce na VŠCHT z druhé poloviny 70. let a první poloviny 80. let byl absolvent Katedry mineralogie Ing. Zdeněk Mrázek (1952–1984). Byl žákem doc. Bauera, který ho charakterizoval jako chemického mineraloga. Důležitá je jeho práce o čečitu⁹, novém minerálu z Vrančic, který společně s Dr. Zdeňkem Táborským objevili a popsali. Bohužel tragicky zahynul na vrcholu tvůrčích sil v roce 1984, ve věku 32 let, při stavbě svého družstevního bytu¹⁰. Ing. Mrázek ve své době dovedl určit prostorovou grupu symetrie a upřesnit rozměry elementární buňky studovaného materiálu, tzn. základní parametry krystalové struktury. V roce 1982 byl na Katedru anorganické chemie VŠCHT zakoupen sovětský práškový rtg. difraktometr Dron-UM-1, který měl také výstup na papír zapisovače. Na rozdíl od japonského Geigerflexu byl Dron velmi poruchový. Na Katedře mineralogie v této době a později probíhaly především expertízní studie při restaurování historických památek (drátěná košile sv. Václava a jeho údajný meč, pás královny Elišky, mozaika Posledního soudu na Svatovítské katedrále, relikviář sv. Maura atd.), ale také zkoumání měsíčních vzorků z expedice Luny 16 a Apolla 11, 12, které zajišťoval doc. Bauer¹¹.

V roce 1984 se vedení VŠCHT Praha rozhodlo dokončit důležitou organizační změnu, a sice definitivně ustanovit Centrální laboratoře VŠCHT, tzn. vyčlenit velké analytické přístroje a některé pracovníky z kateder a sdružit je do servisních laboratoří. Vznik Centrálních laboratoří provázely turbulence, původně byly založeny již v roce 1962, ale pak se zase rozpadly. Teprve v roce 1984 se z Katedry mineralogie definitivně odštěpila Laboratoř rtg. difraktometrie (dnes Laboratoř rtg. difraktometrie a spek-

trometrie). Do této laboratoře z katedry přešel a jejím vedoucím se stal Ing. Seidl a spolu s ním přešel také rtg. laborant Blabolil. Do laboratoře byly převedeny oba rtg. difraktometry Geigerflex a Dron. Laboratoř zajišťovala servisním způsobem rtg. fázovou analýzu vzorků dodaných z kateder VŠCHT. O vybavení Centrálních laboratoří se výrazně zasloužil tehdejší rektor VŠCHT Praha prof. Jiří Mostecký (1923–2010), který díky svým kontaktům v průmyslu a státní správě dokázal opatřovat peníze na nákup moderní analytické techniky, např. hmotnostní spektrometr, NMR spektrometr, atomový absorpční spektrometr, IČ spektrometr a další.

V polovině 80. let se vedení Fakulty chemické technologie VŠCHT rozhodlo pro změnu orientace katedry z čistě mineralogického na spíše materiálové zaměření. Transformovaná katedra měla být teoretickou základnou pro nově připravovaný a postupně do výuky zaváděný studijní obor Chemie a technologie materiálů. Pro realizaci této změny byl hledán mimoškolní vedoucí a nakonec jsem byl vybrán já. Na VŠCHT jsem přestoupil z Katedry anorganické chemie Přírodovědecké fakulty UK v roce 1985, kde jsem se v laboratoři pozdějšího prof. Josefa Louba zabýval rtg. strukturami anorganických a koordinačních sloučenin. O budoucnosti svého nového pracoviště jsem měl představu, že ho výrazně posunu směrem k rtg. strukturální analýze a vybuduji rtg. monokrystalovou strukturální laboratoř. Na druhé straně jsem chtěl využít i mineralogické tradice katedry a orientovat ji na materiálový výzkum. Po mém příchodu doc. Bauer, který byl personálně zařazen částečně na katedře a částečně v Laboratoři rtg. difraktometrie, přešel plně na katedru. Tehdejší vedoucí Centrálních laboratoří Dr. Antonín Blažek mě požádal, abych mu na uvolněné místo v laboratoři doporučil vhodného uchazeče. Posléze jsem vybral RNDr. Jaroslava Maixnera, doktoranda MFF UK Praha, kterého v roce 1986 Dr. Blažek přijal. Dr. Maixner se pak, po odchodu Ing. Seidla do důchodu v roce 1994, stal vedoucím laboratoře. Další vývoj Laboratoře rtg. difraktometrie, která se od roku 1999 rozrostla o metodiku rtg. spektrometrie, pak probíhal nezávisle na katedře (později Ústavu chemie pevných látek), i když vzájemná kooperace trvá dodnes.

Od roku 1985 byla na katedře postupně zaváděna kompletní metodika rtg. strukturální analýzy, tzn. stanovení rozměrů elementární buňky, prostorové grupy a polohových souřadnic atomů přítomných ve struktuře. Vzhledem k tomu, že na VŠCHT nebyl v této době žádný monokrystalový rtg. difraktometr, řešil jsem první struktury na VŠCHT tak, jak jsem byl zvyklý z PFF UK – již zavedenou spoluprací s pracovníky ústavů ČSAV (s Dr. Václavem Petříčkem a Dr. Karlem Malým z Fyzikálního ústavu a Dr. Jindřichem Haškem a Dr. Vratislavem Langerem z Ústavu makromolekulární chemie), které disponovaly příslušnou měřicí technikou, a krystalografické výpočty jsem prováděl ve Výpočetním centru vysokých škol v Praze přes terminál umístěný na VŠCHT. Řešení struktury, spolu s měřením, v této době trvalo asi měsíc až dva. V roce 1986 byl změněn název pracoviště na Katedru che-

mie pevných látek, což trvá dodnes, s dvojnásobným zaměřením na chemii anorganických pevných látek (aplikovaná mineralogie) a chemii organických pevných látek (aplikace rtg. difrakčních metod ve farmacii). Řešení krystalových struktur bylo na katedře posíleno i personálně. Na katedru postupně přišli Ing. Jiří Novotný (1987), absolvent FJFI ČVUT v Praze, a Ing. Jan Ondráček (1988) z Katedry anorganické chemie VŠCHT. Oba jmenovaní již měli předchozí zkušenosti s rtg. difrakční analýzou.

Pro vědecký rozvoj katedry bylo nezbytné, aby získala vlastní rtg. monokrystalový difraktometr pro řešení krystalových struktur a přestala být závislá na Akademii věd. Zde výrazně zasáhl rektor prof. Mostecký. Na začátku prosince 1988 mi oznámil, že sehnal peníze z průmyslu, ale musím nákup zrealizovat do konce roku. Celý nákup představoval nesmírnou anabázi, musel být zprostředkován přes podnik zahraničního obchodu, což bylo spojené se spoustou administrativy a stavebními úpravami. Nakonec se vše stihlo a byl zakoupen přístroj CAD4 od firmy Enraf-Nonius s počítačem a softwarem pro řešení struktur, který byl administrativně zařazen nikoliv pod Laboratoř rtg. difraktometrie, ale pod Katedru chemie pevných látek. Do práce s novým difraktometrem byli zaškoleni Ing. Ondráček, Dr. Maixner a Ing. Novotný a kromě toho jsem se dohodl na spolupráci při servisu difraktometru s velmi schopným elektronikem Františkem Kociánem z Výpočetního centra VŠCHT. Obával jsem se, že peníze na případnou pozáruční opravu nebudou, tak jsem to chtěl řešit svépomocí. Zájem o řešení krystalových struktur byl od této doby na VŠCHT velký, monokrystalové struktury přicházely hlavně z Kateder anorganické (Ing. František Jursík) a organické chemie (prof. Josef Kuthan, doc. Jiří Krechl, později i prof. Ivan Stibor), ale také z Katedry analýzy potravin (doc. Jan Velíšek) a dalších.

Na podzim roku 1989 se podařilo nastartovat velmi šťastnou spolupráci. Pouhé servisní řešení struktur krystalů od různých dodavatelů ze školy přestalo stačit. Kromě rozvíjející se krystalografické metodiky nepřinášelo žádný vyhraněný výzkumný směr, pouze soubory málo souvisejících strukturálních dat. Řešení struktury se s moderním přístrojem CAD4 výrazně zrychlilo a trvalo řádově týden. V souladu s orientací VŠCHT na průmysl jsem se obrátil s nabídkou řešení rtg. struktur léčivých látek na farmaceutické firmy. První se ozvala opavská Galena a po ní další. S Galenou a jejími nástupkyněmi Ivaxem (1994) a nakonec Tevou (od 2006) spolupráce trvá dodnes, již 35 let. Na farmaceutických tématech Galeny (Ivaxu) a Tevy bylo vyškoleni mnoho bakalářů, magistrů a doktorů a byly obhájeny habilitace, profesura a velký doktorát. Kromě toho katedra (ústav) získala na krystalograficko-farmaceutických tématech grantové projekty a byla dohodnuta smluvní hospodářská spolupráce. Teva se také podílela a podílí na financování studentských vědeckých konferencí, stáží a exkurzí ve výrobním závodě v Opavě. Rozhodnutí orientovat rtg. strukturální výzkum na farmaceutický průmysl se ukázalo jako velmi prozíravé. Na současné VŠCHT Praha je studijní program Syntéza a výroba léčiv, do kterého je Ústav chemie pevných látek

zapojen, nejpoblárnější a hlásí se do něho každoročně nejvíce studentů. Úspěšná spolupráce s Tevou a jejími předchůdkyněmi byla od začátku spojena s jejich zaměstnancem a mým bývalým spolužákem z Katedry anorganické chemie PřF UK, Dr. Alexandrem Jegorovem. S ním jsem vytvořil důležitý komunikační most mezi firmou a školou. Strukturální studie produktů Tevy a jejich předchůdkyň se dnes počítají na stovky substancí, od námelových alkaloidů přes imunomodulátory, statiny, kancerostatika, hypolipidemika atd. a jejich polymorfy, hydráty, soli a kokrystaly a řadu dalších v rámci celé globální korporace Tevy.

3. Historie v letech 1990 po současnost

V roce 1990 se z kateder VŠCHT opět staly ústavy, tak jak tomu bylo těsně po 2. světové válce za dob prof. Ondřeje. Novým, porevolučním pracovním příležitostí neodolal Ing. Novotný a odešel z ústavu dělat byznys. Na jeho místo jsem v roce 1993 přijal svého doktoranda a absolventa Ústavu chemie pevných látek, Ing. Michala Hušáka. V jeho osobě jsem získal odborníka pro krystalografické výpočty a výpočetní techniku vůbec. Ing. Hušák se v roce 2012 habilitoval. Ve spolupráci se svým doktorem Dr. Janem Rohličkem se dnes doc. Hušák věnuje vývoji softwaru pro vizualizaci map elektronových hustot a zdokonalování algoritmů pro řešení krystalové struktury z práškových difrakčních dat. Aktuálně se zabývá zejména kombinací kvantově mechanických výpočtů s experimentálními výsledky strukturální analýzy. Jeho práce má využití pro predikci krystalové struktury, validaci experimentálně řešených struktur a pro zkvalitnění výsledků strukturální analýzy z prášku a z monokrystalu. Dr. Rohlíček nastoupil na ústav jako zaměstnanec v roce 2012 a zabývá se metodikou rtg. práškové difrakce a vývojem softwaru.

V roce 2004 zastaral stávající monokrystalový difraktometr CAD4 a od školy, za tehdejšího rektora doc. Josefa Koubka, se podařilo získat peníze na nákup nového. Tentokrát nákup proběhl za menšího stresu než v roce 1988. Do rekonstruované rtg. laboratoře ústavu byl umístěn monokrystalový difraktometr Xcalibur PX od firmy Oxford Instruments. Konečně, peníze na třetí monokrystalový difraktometr Bruker D8 Venture byly získány z projektu KvaLab v roce 2015, za rektora prof. Karla Melzocha.

V roce 1997 odešel z Ústavu chemie pevných látek do AV ČR Dr. Ondráček a na jeho místo nastoupil Ing. Jan Čejka, můj doktorand, který převzal hlavní starost o chod celé rtg. monokrystalové strukturální laboratoře ústavu. Postaral se o její rekonstrukci a modernizaci. Vědecké portfolio ústavu rozšířil o techniky krystalizace a krystalizačního screeningu. Postavil několik prototypů krystalizátorů pro krystalizaci metodou depozice par. Pro toto vědecké zaměření byla v roce 2020 na ústav pořízena, v rámci projektu Chemprax OP VVV, robotická dávkovací stanice Gilson GX-271 a v roce 2022 systém pro stanovení rozpouštěcích křivek Technobis Crystal 16. V roce

2007 se na ústavu objevil Václav Eigner, student organické chemie, který se velmi zajímal o rtg. strukturální analýzu. Byl přidělen na zácvek k Dr. Čejkovi, u kterého pak v roce 2010 nastoupil jako doktorand. Na ústavu je zaměstnán od roku 2019 a od této doby se věnuje monokrystalové rtg. analýze farmaceutických látek a přípravě neobvyklých solí.

Kromě rtg. monokrystalové strukturální analýzy se na Ústavu chemie pevných látek rozvíjela i metodika rtg. fázové analýzy. V roce 1989 přišel na ústav Dr. David Koloušek (na doporučení Ing. Seidla) z Ústavu geologie a geotechniky ČSAV, který s sebou přinesl výzkumnou tematiku zeolitů syntetizovaných z odpadních surovin a používaných pro sorpční účely. V září 1994 byl na ústav přijat Dr. František Kovanda, absolvent oboru Technologie anorganických výrob VŠCHT Praha (1983), který přišel z Výzkumného ústavu rostlinné výroby Ministerstva zemědělství. S jeho příchodem se na ústavu začal rozvíjet materiálový směr: příprava a aplikace podvojných vrstevnatých hydroxidů pro vývoj technologie výroby hydrotalcitu, dále příprava směsných oxidů přechodných kovů pro heterogenní katalýzu a později i interkalace organických složek do podvojných vrstevnatých hydroxidů pro farmaceutické aplikace. Dr. Kovanda se v roce 2005 habilitoval v oboru Chemie a technologie anorganických materiálů a ve stejném oboru byl v roce 2014 jmenován profesorem a od roku 2012 se stal mým nástupcem ve vedení ústavu. V roce 2001 se stala zaměstnankyní ústavu jeho bývalá absolventka (1983) Dr. Barbora Doušová. Na ústav přišla z nakladatelství Scientia, kde pracovala jako odborná redaktorka. V roce 2009 se habilitovala v oboru Chemie a technologie anorganických materiálů. Doc. Doušová se vědecky orientuje na anorganické sorbenty pro použití při dekontaminaci životního prostředí.

Rtg. fázová analýza je rozvíjena i na dalších pracovištích VŠCHT Praha – především na Ústavu skla a keramiky, na Ústavu anorganické chemie, na Ústavu kovových materiálů a korozního inženýrství, na Ústavu organické technologie, na Ústavu mléka, tuků a kosmetiky, na Ústavu chemie přírodních látek a na Ústavu chemického inženýrství. Od roku 2015 již není rtg. difrakční technika na VŠCHT pouze doménou Ústavu chemie pevných látek a Laboratoře rtg. difraktometrie a spektrometrie. Na Ústav anorganické chemie (prof. Zdeněk Sofer a Dr. Jan Luxa) byl zakoupen velký rtg. práškový difraktometr Bruker D8 Discoverer a tři malé stolní difraktometry Bruker D2 Phaser. Používají se pro fázovou analýzu práškových materiálů a pro *in-situ* elektrochemická měření v bateriích.

Autor děkuje všem svým kolegům za jejich připomínky směřující ke zlepšení textu, zvláště pak pamětníkovi dob dávno minulých, Ing. Vlastimilu Seidlovi, CSc., který zemřel v prosinci 2023. Jemu je tento článek věnován.

LITERATURA

1. Kašpar J.: *Dějiny mineralogie na Vysoké škole technické v Praze*. Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. Oddíl fakult anorganické a organické technologie. Praha 1959.
2. Bauer J.: *Mineralogické sbírky Vysoké školy chemicko-technologické v Praze*. Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. G 23. Mineralogie. Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1988.
3. Koloušek D. a kolektiv: *Mineralogické poklady VŠCHT Praha* (Bauerův průvodce po mineralogické sbírce). Nakladatelství VŠCHT Praha, Praha 2024.
4. Dobiášová L., Těšínská E., Valvoda V., Kužel R.: *Mater. Struct.* 21(3), 8 (2014).
5. Schätz M., v knize: *Historie výuky chemie. Osobnosti a události*, str. 71. Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2002.
6. Dvořáčková V., Lorencová I., v knize: *Zaostřeno na chemii*. Kapitoly z historie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, str. 143. Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2022.
7. Seidl V.: *Co předcházelo dnešnímu Ústavu chemie pevných látek VŠCHT v Praze*. Nebublikovaný text. Klatovy 2020.
8. Seidl V.: *Bulletin Asociace českých chemických společností, Osobní zprávy* 29(2) (1998).
9. Mrázek Z., Táborský Z.: *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte* (dnes *J. Mineral. Geochem.*) 11, 520 (1981).
10. Bauer J.: *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze*. Praha: Národní muzeum 2(1), 171 (1994).
11. Seminář zaměřený na mineralogické vědy k uctění 101. výročí narození prof. Jaroslava Bauera. Strahovský klášter, Praha 2021.

B. Kratochvíl (*Department of Solid State Chemistry, University of Chemistry and Technology, Prague, Czech Republic*): **History of Crystal Structure Solutions at the Department of Solid State Chemistry, University of Chemistry and Technology Prague**

The history of X-ray crystal structure solutions at the Department of Solid State Chemistry, UCT Prague, is described. The history is presented in three chapters: The beginnings and time of Professor Jan Kašpar (1945–1973), The history in the years 1974–1989, The history in the years 1990 to the present.

Keywords: X-ray crystal structures, Department of Solid State Chemistry, University of Chemistry and Technology Prague



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.

MONTESSORI PŘÍSTUP VE VÝUCE CHEMIE NA NIŽŠÍM STUPNI VÍCELETÉHO GYMNÁZIA: MOŽNOSTI IMPLEMENTACE VYBRANÝCH PRVKŮ V KLASICKÉ ŠKOLE

MICHALA OPATOVÁ^a a PETR DISTLER^{b,c}

^a Gymnázium Duhovka, Ortenovo náměstí 1274, 170 00 Praha 7, ^b Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta UK, Albertov 6, 128 00 Praha 2, ^c Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Břehová 7, 115 19 Praha 1, Česká republika
petr.distler@natur.cuni.cz

Došlo 14.3.23, přijato 7.12.23.

V článku je představena koncepce výuky chemie na nižším stupni víceletého gymnázia včetně možné integrace chemie do přírodních věd. Cílem článku je představit učitelům prvky montessori pedagogiky, které lze implementovat do výuky chemie na klasických školách. Popisované zásady jsou doplněny ukázkami konkrétních materiálů (např. StudyGuide, sebehodnocení, zadání skupinové práce) včetně shrnutí dílčích výhod i možných úskalí při zavádění inovací. Pozornost je věnována popisu fází výuky pro rozvoj znalostí a klíčových kompetencí žáků, individuální a skupinové práce a poskytování zpětné vazby, práce s heterogenní skupinou žáků nebo zdůvodnění dostatečného prostoru pro procvičování a osvojování učiva.

Klíčová slova: výuka chemie, montessori pedagogika, integrovaná tematická výuka, vzdělávání heterogenní skupiny žáků

1. Alternativní školství

Chemie a přírodní vědy obecně patří dlouhodobě mezi nejméně oblíbené předměty, mezi nimiž chemie zaujímá první příčku^{1,2}. S tím přímo souvisí nízký počet žáků, kteří si chemii zvolí k dalšímu studiu na střední nebo vysoké škole. Tento handicap se snaží překonat nejrůznější projekty zaměřené na pestrou výuku a moderní pedagogické směry. Mezi populární metody takových projektů patří například implementace badatelsky orientované a projektové výuky³ nebo využití informačních technologií⁴ ve výuce. Zároveň existuje stále více alternativních škol s odlišnou koncepcí výuky, tedy i s jiným způsobem výuky chemie. Označení alternativní pochází z latinských slov „alter“ (jiný) a „nativus“ (přirozený), tedy jiná volba toho, co je běžné, klasické⁵. Mezi nejběžnější typy alternativních škol patří daltonské, waldorfské nebo montessori. Mezi společné znaky těchto směrů patří například využívání aktivizačních a komplexních metod výuky, zaměření na dítě (pedocentrismus) a jeho všestranný rozvoj, jiné hodnocení žáků a způsob organizace výuky⁶. Připomeňme, že i pro alternativní školy zapsané v Rejstříku škol a školských zařízení platí povinnost koncipovat výuku dle příslušných rámcových vzdělávacích programů (RVP).

2. Montessori pedagogika

Profesorka Maria Montessori byla italská antropoložka, lékařka a pedagožka. Pozorovala děti v dětských domovech a přišla s nápadem, že děti mohou ve škole dělat to, co je potkává i doma. Zároveň jim nechala možnost vybírat si práci, která je momentálně zajímavá, podpořila je v bádání i učení díky připraveným pomůckám. Tato myšlenka je patrná v montessori školách i nyní, žáci mají připravené prostředí a možnost volby, čemu se budou věnovat, menší závislost na učiteli, posílení spolupráce mezi žáky, jasně daná pravidla práce nebo věkovou smíšenost. Učitel je zde partnerem, který pomáhá, aby dítě vše zvládlo samo⁶. Po montessori pedagogice je v zahraničí velká poptávka, ale i u nás již není neobvyklé mít alespoň jednu montessori školku v malém městě, montessori školu ve městě větším či víceleté montessori gymnázium v Praze; celkem je v ČR 159 montessori škol^{7,8}.

V tomto příspěvku se zaměříme na montessori vzdělávání, konkrétně na popis výuky chemie s cílem sdílet funkční prvky nižšího stupně víceletého česko-anglického Gymnázia Duhovka, a poskytnout tak inspiraci pedagogům klasických škol, kteří mohou vybrané prvky implementovat do své výuky. To je ve shodě s obecným trendem, že se vybrané prvky alternativní pedagogiky postupně začleňují i do výuky na klasických školách.

3. Vzdělávací oblast Člověk a příroda na nižším stupni osmiletého montessori Gymnázia Duhovka

V *Základech přírodních věd* (prima, 6. ročník) se učí 3 hodiny týdně přírodopis v prvním pololetí a ve druhém pololetí stejný počet hodin zaměřených na zeměpis. Hlavním cílem předmětu *Základy přírodních věd* je tedy seznámit se s tématy a poté rozvíjet orientaci v přírodovědném prostředí, využívat odborné pojmy a vyzkoušet si metody pozorování v praxi. Předmět bývá ke konci roku zakončen terénním cvičením, kde si žáci vyzkouší praktické úkoly v přírodě. Mimo tento předmět mají žáci týdně jednu hodinu fyziky. Cílem jednohodinové fyziky je seznámení s novým vědním oborem, žáci se postupně učí provádět jednoduché experimenty, vést si protokol o laboratorní práci a pomocí experimentování popisovat tělesa a děje. V neposlední řadě slouží fyzika v primě jako příprava a základ pro *Přírodní vědy*. Dalším záměrem této koncepce je maximální aktivní zapojení žáka do procesu vzdělávání a přenášení zodpovědnosti za proces učení i na žáka.

V sekundě (7. třída) a tercii (8. třída) probíhá výuka ve smíšené skupině napříč třídami. Žáci mají 6 hodin *Přírodních věd* a 2 hodiny *Zeměpisu* týdně; vybraná témata se vyučují i v anglickém jazyce. Ve skupině bývá zpravidla 15 žáků, což odpovídá půleným hodinám na klasické škole. Na Gymnázium Duhovka se žáci setkávají s chemií v předmětu *Přírodní vědy* (rozvrhováno zpravidla jako 4+2, tedy čtyři vyučovací hodiny jeden den a dvě hodiny jiný den, výjimečně 2+2+2). Žáci mají během školního roku možnost si jednou za cca šest týdnů vybrat téma z chemie, biologie a fyziky (vždy 2 témata na předmět), v druhém roce si vybírají z druhé poloviny témat. Každý žák tedy splní všechna témata určená pro sekundu i tercii, ale v pořadí, které si sám zvolí (tab. I). V rámci sekundy a tercii (*Přírodní vědy*) a kvarty (*Chemie*) je probráno všechno učivo a splněny očekávané výstupy dle RVP pro základní vzdělávání (ZV) pro chemii. Pro učitele toto časové rozvržení znamená možnost mít ucelený a zároveň intenzivní blok, který umožňuje věnovat se danému tématu více do hloubky během kratšího časového úseku.

Tabulka I

Témata v předmětu *Přírodní vědy*

Chemie	Biologie	Fyzika
Chemické reakce	Tajemství rostlin	Elektron a foton na cestě za světlem
Humans and carbohydrates	Animalia	The ball is on your court
Atomy, spojte se	Svět v ohrožení	Properties of materials
Periodic table	Změna je život	Síla ve vzduchu a vodě

V rozvrhu jsou alokovány i hodiny v laboratoři (Gymnázium Duhovka má jednu laboratoř pro výuku chemie (obr. 1) a jednu pro výuku fyziky a biologie). Každé téma je proto prozkoumáno teoreticky a současně i prakticky.

Například v rámci průřezového tématu *Environmentální výchova* je u témat z prvního řádku tab. I kladen důraz na vzájemné vztahy napříč předměty. U tématu *fotosyntéza*, které bude ještě zmíněno, se jedná o snahu o pochopení souvislostí a přesahů napříč předměty, včetně přesahů, jako je globální oteplování nebo potravinová bezpečnost.

Ve smyslu kombinovaného přístupu k integraci přírodních věd jsou v kvartě (9. ročník) přírodní vědy rozděleny na předměty *Chemie*, *Biologie* a *Fyzika*, čímž se mění i přístup k výuce (např. jiný způsob hodnocení – klade se stejný důraz na znalosti a na průběžnou práci; v prvních třech letech je větší důraz věnován průběžné práci žáků). V kvartě žáci pokračují rozšířením anorganické a organické chemie, proberou přírodní látky (základy statické biochemie) a v závěru celek „*Chemie a společnost*“. Hodinové dotace jsou shrnuty v tab. II. Minimální časová dotace pro vzdělávací oblast *Člověk a příroda* je dle RVP ZV 20 hodin, disponibilními dotacemi byla na Gymnázium Duhovka posílena o dalších pět vyučovacích hodin týdně.

Tabulka II

Předměty oblasti *Člověk a příroda*

Předmět	Prima	Sekunda	Tercie	Kvarta
Základy přírodních věd	3	–	–	–
Fyzika	1	–	–	2
Přírodní vědy	–	6	6	–
Zeměpis	–	2	2	–
Chemie	–	–	–	2
Biologie	–	–	–	1



Obr. 1. Laboratoř chemie

4. Výuka chemie v rámci předmětu Přírodní vědy

Možná jste si položili otázku, jak je možné, že výuka chemie v sekundě nezačíná běžnými tématy, jak jsou nejčastěji uvedeny v učebnici (např. vlastnosti látek, částicové složení látek atd.), ale žák se může poprvé setkat např. s tématem „Chemické reakce“. Přesto žáci tento způsob výuky úspěšně zvládají. Mezi předpoklady úspěchu patří: a) žáci mají pečlivě připravené učební prostředí, dopředu vědí, jaké výstupy se od nich očekávají, jaké jsou cíle tématu, co mají znát, čemu mají rozumět; b) žáci pracují v heterogenní skupině (žáci sekundy a tercie), v důsledku čehož se méně porovnávají mezi sebou (v porovnání s prací v čistě homogenní skupině) a funguje mezi nimi vrstevnické učení (zkušenější terciáni zpočátku pomáhají sekundánům) a spolupráce a poskytování si zpětné vazby; c) učitel pro žáky připraví motivační úvod, uvede příklady reakcí z běžného života a postupně rozšiřuje téma o odborné pojmy, žáci se během intenzivního bloku naučí pracovat s prvky periodické tabulky, se kterými lze zapsat jednoduché rovnice a hlavně vyzkoušet si i laboratorní pokusy zaměřené na reakce.

Harmonogram výuky plyne ze StudyGuide, který má žák od začátku každého bloku k dispozici (ukázka je na obr. 2 pro téma „Atomy, spojte se“). Ve StudyGuidu má žák plán, které aktivity je nutné splnit, co si může vybrat za další aktivity k hlubšímu prozkoumání tématu, jaká laboratorní cvičení ho čekají (LAB I–III: sopka, čištění mincí v solném roztoku, příprava a vlastnosti CO₂) a co se bude hodnotit. Postupně se plní jednotlivé části (řádky) StudyGuide. Díky vyplněným částem StudyGuide žák ví, jakou část práce/tématu má již hotovou, kde se právě nachází a co ho ještě čeká, což mu pomáhá organizovat jeho vlastní učení.

Hodina (nové téma) začíná vždy lekcí (viz dále 1. fáze výuky), po které následuje individuální/skupinová práce na pracovních listech (PL), laboratorní práce a volitelné aktivity na další procvičení/rozšíření učiva.

Název projektu: **Atomy, spojte se**

Předmět: **Chemie**

Jméno studenta/ky: _____

Blok č.: _____ Školní rok: _____ Vyučující: _____

Závěrečná fáze projektu	Závěrečný test /0,5		Hodnocení za celý projekt /0,6		
	Minitest ze sloučenin /0,2		Kontrola portfolia /0,2		
	Minitest z prvků /0,2		Ostatní / 0,1 - 0,2		
Skupinová práce	viz samostatné zadání				
Úvodní fáze projektu		L5_Co je opak kyselin?	PL5	Závěrečné opakování	V ₅
		L4_ Jsou kyseliny opravdu kyselé?	PL4	Experiment ke skupinové práci	V ₄
		L3_ Jak vznikají oxidy?	PL3	LAB III	V ₃
		L2_ Co jsou halogenidy?	PL2	LAB II	V ₂
		L1_ Jak se atomy spojují?	PL1	LAB I	V ₁
	Můj prostor	Lekce	Povinné úkoly		Volitelné úkoly (vyber si podle časových možností)
			Samostatná práce		

Obr. 2. Ukázka StudyGuide pro téma „Atomy, spojte se“

Důležitým principem montessori výuky je i možnost volby, která posiluje vnitřní motivaci žáků. Ve StudyGuide vidíte pět volitelných úkolů (poslední sloupec). Ty si žáci mohou vybrat (většinou vypracují tři z pěti připravených). Cílem těchto aktivit je upevnění látky. Tento přístup, tedy dostatečný důraz na procvičení látky, se snaží propagovat i poslední revize RVP ZV, v rámci které je uvedeno, že žáci často „nemají dostatečný prostor si probrané poznatky osvojit, pochopit v souvislostech a aplikovat v reálných situacích. To vede k tomu, že žáci nezvládnou probírané látky skutečně porozumět“⁹. Další položka StudyGuide *Můj prostor* znamená, že si žák napíše otázku, která ho napadla během lekce, nebo pojmy, o kterých slyšel v prezentaci. V *Závěrečné fázi* je uvedeno, za co budou žáci hodnoceni a jakou váhu bude známka mít. Nechybí písemné testování znalostí, při kterém se klade důraz na pozitivní zpětnou vazbu. V testu se primárně označují správné odpovědi a žáci mají v rámci rozboru testu prostor přijít na to, jak měla vypadat správná odpověď. Pokud mají zájem, mohou si test napsat znovu. Ústní zkoušení se nevyužívá z mnoha důvodů (např. nezapojení se všech žáků, využití času pro užitečnější činnosti, stresová situace pro žáka). Minitesty jsou důležité z důvodu průběžného ověřování, zda žáci látku porozuměli. *Kontrola portfolia* znamená, zda žák vypracoval všechny povinné aktivity, zkontroloval je a systematicky je uložil do desek portfolia. Pod ostatním si můžete představit například aktivitu žáků v hodině či vypracování domácího úkolu. Tzv. portfolium obsahuje kromě zmíněného StudyGuide zápisky z lekcí, pracovní listy, které si podle svého tempa žák vypracovává, protokoly a další pomocné materiály.

Učitelé *Přírodních věd* mají přehled, co se v jiných blocích probírá v chemii, biologii a fyzice, proto při výkladu mohou připomenout žákům problematiku mezipředmětově – např. reakce fotosyntézy spojit s biologií a projevy živých organismů. Na konci školního roku mají žáci badatelský den, kdy pracují v heterogenních skupinách na daném tématu, aplikují získané znalosti a dovednosti a v závěrečné třetině dne prezentují své výstupy spolužákům a dalším zájemcům. Příklad takového tématu je „*Jak barva jídla ovlivňuje naši chuť?*“, v němž propojí znalosti zejména z chemie a biologie a připraví i ukázkou jídel v netradičních barvách. Přínos takového výstupu je jak v rovině akademické – shrnutím dosavadních znalostí a dovedností, tak v rovině sociální – spoluprací, komunikací nebo tréninkem prezentačních dovedností. Výstupem na konci dvouletých *Přírodních věd* je i závěrečný test z probraných témat (všechny předměty, převážně uzavřené otázky) a praktická zkouška (žák si vylosuje učitele, a tím jeho předmět; ten má pro žáka připravené různé úkoly (znovu si žák losuje) a vypracuje úkol, který následně ústně prezentuje). To přináší uzavření tematického celku jak pro žáka z hlediska zopakování si informací a prokázání laboratorních dovedností, tak i pro učitele v podobě zpětné vazby, co si žák dlouhodobě osvojil. Pro žáky bývají kromě projektové výuky organizovány i exkurze, v rámci kterých dochází k propojení probraných témat (nejčastěji např. čistírna odpadních vod nebo Techmánie).

5. Fáze výuky a doporučení pro jejich úspěšnou realizaci

Pro výuku (nejen) *Přírodních věd* je typická třífázová výuka:

- úvodní lekce (výklad),
- individuální a skupinová práce žáků,
- závěrečná reflexe.

1. fáze: Úvodní lekce (výklad)

Po seznámení s cíli dané hodiny/bloku následuje úvod k tématu, který vede frontálně učitel za účelem předání znalostí a principů (tzv. lekce, na obr. 2 značena písmenem L, např. *L1 Jak se atomy spojují?*). Názvy lekcí jsou zpravidla formulovány otázkou, aby se žák už v úvodu zamyslel nad možnou odpovědí, nebo mohou otázky posloužit následující hodinu pro zopakování. Lekce trvá zpravidla 15 až 20 minut a během ní jsou žáci pasivní a přijímají informace předávané učitelem, zapisují si poznatky do sešitů (notebooků, tabletů). Během této doby by žáci neměli klást otázky, aby nenarušili souvislý projev učitele a soustředění spolužáků, ale jsou vedeni k tomu, aby si je poznamenali a ptali se po skončení lekce (buď co potřebují znovu vysvětlit, nebo reagovat konkrétními dotazy na rozšiřující výklad).

První fáze musí být kvalitně připravená, ať už formou poutavého vyprávění, prezentace, ukázkou dokumentu, demonstračním pokusem, nebo textem. Během této fáze jsou poskytnuty potřebné informace k pochopení a dalšímu studiu tématu. Důležitá je didaktická analýza – tedy vybrat skutečně to důležité pro další aktivity a chápání souvislostí a vyřadit část učiva, která se učí „setrvačností jen ze zvyku“. Na druhou stranu nesmí být lekce pro žáky zdlouhavá, je třeba pracovat s krátkou pozorností a zároveň musí být dostatek času na aktivity žáků ve fázi druhé. Až po této fázi nastupuje individualizace výuky.

2. fáze: Individuální a skupinová práce žáků

Cílem 2. fáze bloku je práce s rozšiřujícími informacemi k lekci, ověření teoretických poznatků nebo procvičení a naučení daného tématu. V této fázi jsou již žáci aktivní, pracují individuálně v pracovních listech (jednotně pro všechny žáky), nebo ve skupině (nejčastěji o čtyřech žácích) na řešení zadaného úkolu (v učebně, v laboratoři, v prostorech školy nebo při vhodných příležitostech i v terénu). Žáci zapisují výsledky a kontrolují si je pomocí klíče v případě pracovních listů, nebo zapisují svá zjištění do laboratorního protokolu. Mají možnost poradit se s učitelem. Učitel se zároveň soustředí na formativní hodnocení žáků (např. s využitím účinných otázek, zpětné vazby, rubrics nebo portfolia), které žákům pomáhá dosáhnout lepších výsledků a hlavně je každému žákovi individuálně zdůvodněno, proč a jak může něco vylepšit. Učitel je zde v pozici konzultanta. Opět je nezbytná náročná kvalitní příprava všech materiálů (pracovní listy, klíče, návody na laboratorní práce, volitelné práce atd.). V této fázi mohou žáci vytvářet pomůcky, např. laminováním kartiček (značky prvků), drobnými pracemi s tavící pistolí

(zejména ve fyzice), tvorbou didaktických her na procvičení učiva (deskových i online).

Hlavní výhodou tohoto uspořádání je individuální tempo žáků, možnost volitelných aktivit, spolupráce při skupinové práci a rozvíjení kompetence k učení (zejména cíleným plánováním učebního procesu a jeho vyhodnocováním). Při skupinové práci bývají přítomni dva žáci sekundy a dva žáci tercie. Během vrstevnického učení je třeba dbát na základy psychohygieny, tedy nepřetěžovat žáky častým „učením“ mladších spolužáků a starší žáci nepřebírají roli učitele, jak ji známe z klasické výuky. Nevýhodou může být malá sebekázeň, žákem nevhodně nastavený time management, krátkodobá znalost probíraného bloku, neorganizovanost vlastního portfolia. Proto ve 3. fázi následuje sebehodnocení, aby sám žák reflektoval, co mohl udělat lépe, aby příště dosáhl lepších výsledků a byl se svým výkonem více spokojený.

3. fáze: Sdílení zjištěných informací a reflexe práce

V rámci poslední fáze následuje sdílení výsledků práce žáků (ať už ve větších skupinách, nebo centrálně pro celou třídu). Žáci během této fáze prezentují své výsledky před ostatními spolužáky, obhajují své názory doložené zjištěním při práci se zdroji nebo z měření. Dostávají zpětnou vazbu od spolužáků i od učitele. Poté následuje shrnutí bloku, např. každý žák řekne nebo zapíše, co si zapamatoval/dozvěděl nového a může doplnit, co pro něj bylo náročné a v čem se mu práce dařila.

Velká skupinová práce na konci tématu

Po absolvování všech lekcí a vypracování povinných úkolů žáci pracují na velké skupinové práci (ukázka na

obr. 3). Společně diskutují nad tématem, mohou tvořit myšlenkové mapy, trénovat stanovování hypotéz, jejich ověřování z různých zdrojů i realizovat experimentální práci, argumentaci, chápání v souvislostech a v závěru skupinové práce i prezentační dovednosti. V časovém plánu si žáci rozvrhnou práci (např. co udělají kterou hodinu). Učitel je v pozici hodnotitele a moderátora, kdy vyzývá ostatní ke zpětné vazbě nebo k řízení diskuse.

Po závěrečných výstupech jsou žáci navedeni k (sebe)hodnocení, většinou písemně každý sám vyplní hodnocení a pak se sejdou členové skupiny a porovnávají výšečové diagramy (obr. 4), diskutují nad výsledky a důvody, proč rozdělili podíl práce mezi své spolužáky daným způsobem, a zároveň hodnotí i svou vlastní individuální práci (obr. 5). Například se žák ohodnotí 90 %, napíše, co se mu povedlo (pochvala) a za co si procenta snížil (kde vidí prostor pro zlepšení). Vzájemné hodnocení a sebehodnocení při závěrečných výstupech zabere přibližně 10 minut. V počátku je třeba žáky vést k dovednosti vzájemného hodnocení a sebehodnocení, například poskytováním nedokončených vět, které žáci doplňují. Příkladem takových vět může být: „*Výborný nápad byl..., Já na tvém místě bych..., Oceňuji, že...*“

Pro tento způsob práce je nutné pravidelné vzdělávání a sebevzdělávání učitelů v oblasti odborné, didaktické i montessori pedagogice. Důraz je kladen na teorii i praxi. I na montessori školení je zapotřebí si prvky vyzkoušet na sobě a diskutovat o jejich cílech a využití s lektory i kolegy. Při první realizaci s žáky se nemusí vše povést, proto je důležité si vést poznámky o tom, jak příště uchopit aktivitu jinak. Pomáhá také návštěva hodin kolegů a poskytování si zpětné vazby ze vzájemných hospitací.

PřV Chemie Skupinová práce – zadání

Cíl: Vytvořit ve skupině prezentaci na téma chemické reakce

Časový plán: _____ rozlosování do skupin
 _____ nápady na téma skupinové práce a nahlášení vyučující
 _____ tvorba myšlenkové mapy
 _____ hledání informací ve zdrojích a psaní si zápisků
 _____ příprava prezentace
 _____ zkouška vaší prezentace nanečisto
 _____ výstupy skupinových prací (datum:.....)

Ve skupině jsem dohromady s:

Naše téma:

Jak bude vypadat naše prezentace? (kolik slidů, grafika,...)

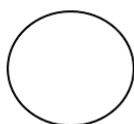
Jak si naplánujeme práci a kdo bude mít jakou funkci?

V prezentaci nesmí chybět název, úplná jména členů skupiny, zjištěné informace, obrázky, na konci otázky pro spolužáky a správně citované zdroje. Minimální výstup je na 5 min. Chceme přidat ještě něco dalšího?

Obr. 3. Zadání skupinové práce (vynechány volné řádky, běžný formát A4)

Vlastní hodnocení skupinové práce

Nakreslete koláčový diagram, který znázorňuje podíl práce každého člena vaší skupiny v %.



Obr. 4. Hodnocení podílu příspěvku ke skupinové práci

Vlastní hodnocení individuální práce

Odhodnoťte se, jak jste individuálně pracovali za celý blok: %

Co byste vyzdvihli:

Co mohlo být lepší:

Obr. 5. Ukázka sebehodnocení při individuální práci na konci tématu

6. Závěr

V článku byla představena výuka chemie na nižším stupni montessori Gymnázia Duhovka a nastíněn přínos jednotlivých aktivit a postupů pro rozvoj znalostí a klíčových kompetencí žáků. Mezi prezentované prvky patřila důležitost možnosti volby (jak při výběru témat, tak i aktivit na procvičení učiva), klady práce s heterogenní skupinou žáků (kterou mohou znát učitelé např. z volitelných kroužků), dopředu představený plán učiva, cíle a kritéria hodnocení (StudyGuide), logické provázání třířázkové výuky, možnosti formativního hodnocení během skupinové a individuální práce nebo zadávání postupně náročnějších úkolů (větší skupinová práce, badatelský den, výstup po dvouleté výuce), tzv. gradovaná výuka. Velmi důležitý je i princip, že i při integrované výuce přírodních věd nemusí být jejich integrace úplná, ale lze propojit jen části předmětů dle vhodných témat a možností školy z hlediska personálního obsazení a prostorového uzpůsobení.

V případě implementace vybraných prvků z článku v klasické škole doporučujeme zaměřit se prvně jen na jeden prvek a ten zkusit aplikovat do praxe, případně si ho upravit podle svých potřeb a potřeb žáků. Další prvky doporučujeme přidávat později, protože jak učitel, stejně tak i žáci si musí na nové výukové prvky a změny ve výuce zvyknout. Závěrem je třeba zdůraznit, že je důležité, aby zařazení vybraných aktivit dávalo smysl učitelům, jejich přínos byl jasný žákům a zapadal do vzdělávací koncepce školy. Změny mohou být náročné, odměnou však budou spokojenější a pro chemii zapálenější žáci.

LITERATURA

1. Rychtera J., Bílek M.: *Kritická místa kurikula chemie na 2. stupni základní školy I*. Západočeská univerzita v Plzni, Plzeň 2020.
2. Kubiátko M., Balatova K., Fancovicova J., Prokop P.: *Eurasia J. Math., Sci. Technol. Ed.* 13, 2539 (2017).
3. European Commission, Directorate-General for Education, Youth, Sport and Culture (2019), *Key competences for lifelong learning*, Publications Office,

Luxembourg 2019. <https://data.europa.eu/doi/10.2766/569540>, staženo 4. 1. 2023.

4. Teplá M., Teplý P., Šmejkal P.: *Int. J. STEM Educ.* 9, 65 (2022).
5. Průcha J.: *Alternativní školy a inovace ve vzdělávání*. Portál, Praha 2004.
6. Rýdl K.: *Principy a pojmy pedagogiky Marie Montessori*. Public History, Praha 1999.
7. <https://www.montessoricr.cz/skoly-a-skolky/mapa-a-vizitky>, staženo 13. 1. 2023.
8. www.duhovkagymnazium.cz/, staženo 5. 1. 2023.
9. <https://www.msmt.cz/file/53197/>, staženo 22. 1. 2023.

M. Opatová^a and P. Distler^{b,c} (^a Duhovka High School, Prague, ^b Department of Chemistry Education, Faculty of Sciences, Charles University, Prague, ^c Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University, Prague, Czech Republic): **Montessori Approach in Chemistry Teaching at the Lower Level of an Eight-Year High School: Possibilities of Implementing Selected Elements in a Classical School**

The article presents the concept of teaching chemistry at the Montessori grammar school, including the possible integration of chemistry into the natural sciences class. The goal of the paper is to introduce to teachers elements of Montessori pedagogy that can be implemented in chemistry teaching at classical schools. The described principles are supplemented with examples of specific materials (e.g. StudyGuide, self-assessment, group work assignments), including a summary of the advantages and disadvantages in the implementation of innovations. The next focus is on describing the phases of learning for developing pupils' knowledge and key competencies, individual and group work and providing feedback, working with a heterogeneous group of learners or justifying the sufficient space for practice and learning.

Keywords: chemistry teaching, Montessori pedagogy, integrated thematic education, heterogeneous grouping



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.

Ze života chemických společností

Heyrovského přednáška 2023

I v prosinci 2023 jsme si připomněli jak výročí narození prof. Jaroslava Heyrovského (20. 12. 1890), tak i výročí udělení jeho Nobelovy ceny (10. 12. 1959) za polarografickou metodu analýzy uspořádáním Heyrovského přednášky pořádané každoročně Katedrou analytické chemie PŘF UK ve spolupráci s Ústavem fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Odbornou skupinou analytické chemie a Odbornou skupinou elektrochemie České společnosti chemické a firmou Metrohm ČR, v posledních letech pod záštitou děkana PŘF UK prof. RNDr. Jiřího Zimy, CSc. a Divize analytické chemie Evropské chemické společnosti. V prosinci 2023 byla přednesením této přednášky poctěna RNDr. Veronika Ostatná, Ph.D., vedoucí výzkumné skupiny katalytického vylučování vodíku na biomakromolekulách a strukturálního rozpoznávání glykanů v glykoproteinových biomarkerech z oddělení Biofyzikální chemie a molekulární onkologie Biofyzikálního ústavu Akademie věd České republiky v Brně. Její vynikající přednáška na téma „Elektrochemické metody jako nástroje analýzy proteinů a jejich komplexů“ byla důstojnou připomínkou průkopnických prací prof. Heyrovského nejen vzhledem k její kvalitě a mimořádně aktuálnímu vědeckému zaměření, ale i vzhledem k důslednému používání rtuťových elektrod, které jsou v poslední době bohužel spíše opomíjeny.

Dr. Ostatná (ORCID 0000-0001-5721-1608) patří k předním světovým odborníkům v oblasti elektrochemic-

kého chování biomakromolekul na rtuťových elektrodách a v této oblasti více než důstojně navazuje na průkopnické práce prof. Emila Palečka. Je autorkou více než 75 publikací v renomovaných mezinárodních časopisech s více než 2500 citacemi bez autocitací a H-indexem 29. Absolvovala celou řadu zahraničních pobytů na renomovaných pracovištích v Argentině, Německu, USA či v Belgii, ale neváhala se zdokonalovat i na špičkových českých a slovenských pracovištích (Ústav fotoniky a elektroniky AV ČR v Praze u prof. Homoly či Ústav chemie Masarykovy univerzity v Brně u prof. Trnkové). Svě vynikající znalosti předává i studentům bakalářského, magisterského i doktorského studia. Její kvality potvrzuje i řada významných ocenění počínaje Cenou pro mladé vědecké pracovníky Biofyzikálního ústavu AV ČR v roce 2006 přes Cenu Otto Wichterleho v roce 2010 až po Cenu AV ČR za publikaci v časopise s nejvyšším impakt faktorem v roce 2018. Rád bych využil této příležitosti a požádal všechny kolegy z naší chemické komunity, kteří mají kladný vztah k českému jazyku, k české chemii a české elektroanalytické chemii obzvláště o přípravu odborných článků pro náš časopis. Jsem přesvědčen, že většina renomovaných kolegů s kvalitními vědeckými výstupy se nemusí bát současné trochu špatně pochopené Q-mánie a může si dovolit publikovat i v rodném jazyce a v národním časopise, který z pochopitelných důvodů nebude nikdy v nejvyšších kvartilech.

Jiří Barek
předseda výboru Odborné skupiny
analytické chemie ČSCH



Foto: Dr. Ostatná a prof. Berek při předávání diplomu o Heyrovského přednášce

27. ročník celostátní soutěže o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie „O cenu Karla Štulíka 2024“

Již 27. ročník soutěže o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie **O cenu Karla Štulíka 2024** úspěšně proběhl 31. ledna 2024 na Katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze na Albertově pod záštitou děkana PŘF UK prof. RNDr. Jiřího Zimy, CSc. Považují za svou milou povinnost nejprve poděkovat kolegům z katedry (jmenovitě prof. RNDr. V. Vyskočilovi, Ph.D., doc. RNDr. K. Nesměrákovi, Ph.D., RNDr. J. Sobotníkové, Ph.D., RNDr. J. Fischerovi, Ph.D. a paní Marii Datkové a paní Janě Povýšilové) za dokonalou organizaci soutěže a vytvoření tradiční přátelské a tvůrčí atmosféry, kterou si tato soutěž určitě zaslouží. I letos se sešla řada kvalitních příspěvků (celkem 13 soutěžních prací z nejrůznějších oblastí mo-

Sponzoři a partneři soutěže



derních analytických metod reprezentujících kvalitní pedagogickou a vědecko-výzkumnou práci v oblasti analytické chemie na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze, Univerzitě Karlově, Masarykově univerzitě v Brně a Univerzitě Palackého v Olomouci). Náš dík patří pochopitelně i těmto univerzitám za kvalitní výchovu studentů analytické chemie a podporu jejich účasti na naší soutěži. Nakonec právě výchova kvalitních absolventů analytické chemie by měla být hlavním cílem příslušných kateder analytické chemie a škol i v době rostoucího ekonomického tlaku na upřednostňování vědecké práce před pedagogickou. Dle nepsaných pravidel odborná porota reprezentovala všechny zúčastněné vysoké školy, takže letos pracovala ve složení prof. RNDr. Jiří Barek, CSc. (předseda), doc. RNDr. Petr Barták, Ph.D., doc. Ing. Katarína Hroboňová, Ph.D., prof. RNDr. Přemysl Lubal, Ph.D., RNDr. Lukáš Richtera, Ph.D., Ing. Radmila Řápková a prof. RNDr. David Sýkora, Ph.D. Všem jejím členům rovněž patří mé poděkování za obětavou práci. Můj největší dík však patří soutěžícím studentům reprezentujícím v tom nejlepším slova smyslu „rising stars in analytical chemistry“, za příkladnou práci ve prospěch české analytické chemie. Je to jistě příjemné zjištění, že u nás vyrůstají mladí talentovaní analytičtí chemici schopní produkovat excelentní vědecké výsledky.

**1. místo získala**

Bc. Dominika Bezdeková (Ústav chemie PŘF MU Brno) za práci *MALDI-2 MS zobrazování izomérů lipidů lišících se polohou dvojité vazby v biologických vzorcích tkaniv.*

**2. místo získal**

Mykyta Starovoi (Katedra analytické chemie FaF UK v Hradci Králové) za práci *Vysokoteplotní LC-MS metoda pro bottom-up proteomické analýzy se sníženým výskytem artefaktů.*

**3. místo získali**

Bc. Jakub Harvalík (Ústav analytické chemie VŠCHT Praha) za práci *Reduktivní elektrochemické štěpení sulfonimidů jako přímá cesta k sulfonamidům.*



Bc. Aryna Paulenka (Ústav chemie PŘF MU Brno) za práci *Využití monolitického enzymatického reaktoru v dvourozměrné chromatografii.*

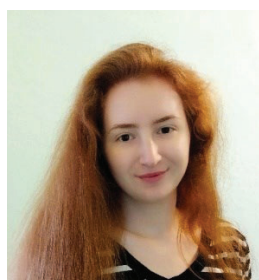


Bc. Kateřina Pražáková (Ústav analytické chemie VŠCHT Praha) za práci *Lipidomická analýza makrofágů pomocí LC-MS.*

Zvláštní cenu poroty pro studenty bakalářského studia získali



Marek Beneš (Ústav analytické chemie VŠCHT Praha) za práci *Studium degradace nové psychoaktivní látky pomocí elektrochemických a spektroskopických metod.*



Tereza Polášková (Katedra analytické chemie PřF UP Olomouc) za práci *Stanovení prvkových nečistot v bylinných přípravcích.*

Zvláštní cenu firmy Metrohm ČR za nejlepší práci v oblasti elektroanalytické chemie získala



Bc. Johanka Jarošová (Katedra analytické chemie PřF UK Praha) za práci *Pevná bismutová kapková elektroda – nový nástroj pro voltametrické stanovení elektrochemicky redukovatelných organických sloučenin.*

Zvláštní cenu firmy Nicolet CZ za nejlepší práci v oblasti molekulární spektroskopie získal



Matyáš Garnol (Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha) za práci *SERS studie chloramfenikolu adsorbovaném na stříbrném povrchu.*

Jsem rád, že stejně jako loni jsou v poli vítězů důstojně zastoupeny studentky našich škol, což odráží evidentně rostoucí význam žen v oblasti moderní analytické chemie.

A na závěr velké poděkování Ing. Radmile Řápkové, technické redaktorce časopisu Chemické listy, a prof. RNDr. Vlastimilu Vyskočilovi, Ph.D., vedoucímu redaktoru našeho časopisu, za přípravu zvláštního elektronického



Foto: Ocenění letošní soutěže O cenu Karla Štulíka 2024. Zleva: Mykyta Starovoit, Dominika Bezdeková, Aryna Paulenka, Kateřina Pražáková a Jakub Harvalík

ho čísla časopisu Czech Chemical Society Symposium Series (<http://www.ccsss.cz/>) věnovaného letošnímu ročníku této soutěže. A pochopitelně poděkování všem partnerům a sponzorům soutěže, jejichž loga jsou uvedena v záhlaví tohoto článku, za jejich podporu, bez které by tato bezesporu zajímavá a pro analytickou chemii nesmírně užitečná soutěž nemohla proběhnout.

A na závěr bych rád oznámil, že v příštím roce proběhne tato soutěž ve středu 29. ledna 2025 opět na Katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze na Albertově v souvislosti s oslavami 100. výročí založení této naší nejstarší katedry analytické chemie na našem území.

Jiří Barek
předseda výboru Odborné skupiny analytické chemie
České společnosti chemické



13. ročník soutěže Cena Metrohm 2024

Navzdory složité situaci v ekonomické, vysokoškolské i vědecko-výzkumné oblasti úspěšně proběhl již 13. ročník této soutěže inspirujícím způsobem katalyzující zájem mladých vědecko-výzkumných pracovníků o moderní analytické metody, bez nichž si nelze vůbec představit kvalitní fungování moderní společnosti

v oblasti environmentální, kvality potravin, medicínální, farmaceutické a v řadě dalších. Slavnostním vyvrcholením této soutěže bylo vyhlášení jejích vítězů na semináři firmy Metrohm „Moderní elektroanalytické metody“, který proběhl na Katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy dne 7. 2. 2024 pod záštitou prorektora VŠCHT Praha prof. Pavla Matějky a děkana PřF UK prof. Jiřího Zimy. Zde je namístě zdůraznit mimořádný význam a dopad této chvályhodné iniciativy firmy Metrohm ČR zvláště v době, kdy v hodnocení různých pracovišť převládají módní scientometrická kritéria a poněkud upozaďován je význam té či oné vědecké disciplíny či metody pro život naší společnosti a veškeré populace. A považují za nutné připomenout, že provádět jakýkoliv výzkum či vývoj v oblasti přírodních, technických, zemědělských, lékařských či environmentálních věd bez analytické chemie je jako operovat pacienta bez potřebného osvětlení. A je na místě rozhodně poděkovat firmě Metrohm ČR, která u nás reprezentuje nejznámějšího výrobce proslulých a dnes nejen elektroanalytických přístrojů nepostradatelných právě při výše uvedených procesech, za všechny její aktivity směřující k zvýšení atraktivity analytické chemie pro studenty nastupující na vysoké školy, což je v bytostném zájmu všech chemicky orientovaných vysokých škol i vědecko-výzkumných institucí.

I v tomto 13. ročníku byly uděleny tři ceny (po 10 000 Kč) pro mladé analytické chemičky/chemiky do 35 let za nejlepší vědeckou publikaci v oblasti elektroanalytické chemie, jedna cena (10 000 Kč) v oblasti UV-Vis-NIR spektroskopie a Ramanovy spektrometrie a jedna cena (10 000 Kč) v oblasti kapalinové chromatografie iontových a polárních látek (10 000 Kč). Dále byla udělena jedna Cena firmy Metrohm za celoživotní přínos k rozvoji elektroanalytické chemie (20 000 Kč).

V rámci tohoto slavnostního semináře byly předneseny kvalitní odborné přednášky podtrhující mimořádný význam analytické chemie i fascinující roli firmy Metrohm při jejím neustálém rozvoji.

Úvodní přednáška věnovaná památce prof. Karla Štulíka přednesená prof. Ivanem Švancarou na téma „Vybrané kapitoly z elektroanalýzy s uhlíkovými pastovými a bismutovými elektrodami“ podala zajímavý odborný i historický pohled na tuto tematiku. Rovněž další přednášky demonstrovaly vynikající možnosti vybraných analytických metod včetně jejich omezení, která si zaslouží pozornost vědecko-výzkumných pracovníků v příslušných oblastech. Jmenovitě se jednalo o přednášky Dr. Hromadové (ÚFCH JH AV ČR Praha) „Přenos náboje molekulou: základní kámen molekulární elektroniky“, prof. Švece (FaF UK Hradec Králové) „Možnosti a omezení monolitních stacionárních fází v chromatografii“, Ing. Bertoka (Chemický ústav Slovenské akademie vied Bratislava) „Sladký kód v tekuté biopsii“ a PharmDr. Nemeškalové (VŠCHT Praha) „Iontová chromatografie (IC) – od počátků do současnosti“.

Ani letos neměla sedmičlenná odborná porota reprezentující analytické chemiky z předních analytických pracovišť lehkou práci, avšak nakonec vybrala z celkem 23 přihlášených publikací z osmi vysokých škol či ústavů Akademie věd ČR následující vítězné práce:

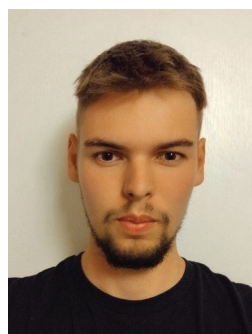
Cenu Metrohm 2024 za nejlepší publikaci mladého chemika v oblasti elektroanalytické chemie získala/ získal:



Ing. Tereza Bautkinová z VŠCHT Praha za práci „Introducing titanium hydride on porous transport layer for more energy efficient water electrolysis with proton exchange membrane“ v prestižním časopise *Journal of Power Sources* 565, 232913 (2023).



Ing. Tatiana Galicová z Biofyzikálního ústavu a z Masarykovy Univerzity v Brně za práci „Interaction of lectin *Sambus nigra* with sialylated trisaccharides in presence of osmolytes. Chronopotentiometric sensing“ v prestižním časopise *Bioelectrochemistry* 152, 108457 (2023).



Martin Šikula z Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského za práci „Spectroelectrochemical sensing of reaction intermediates and products in an affordable fully 3D printed device“ v prestižním časopise *Analytica Chimica Acta* 1267, 341379 (2023).

Cenu Metrohm 2024 za nejlepší publikaci mladého chemika v oblasti kapalinové chromatografie pro separaci iontových látek získala:

Mgr. Anna Kosmáková z Přírodovědecké fakulty (Ústav chemie) Masarykovy Univerzity Brno za práci „Characterization of hybrid organo-silica monoliths for possible application in the gradient elution of peptides“ v prestižním časopise *Journal of Separation Science* 2023, 2300617 (2023).



Cenu Metrohm 2024 za nejlepší publikaci mladého chemika v oblasti UV-Vis-NIR a Ramanovy spektrometrie získal:

Ing. Ivan Kopal z VŠCHT Praha za práci „Time dependent investigation of copper colloids SERS-activity“ v prestižním časopise *Materials Today Communications* 35, 105722 (2023).



Cenu firmy Metrohm za celoživotní přínos k rozvoji elektroanalytické chemie naprosto zaslouženě získal na základě jednomyslného rozhodnutí poroty **prof. Ivan Švancara** (Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice) za excelentní výsledky výzkumu a využití uhlíkových pastových a bismutových elektrod.



Stejně jako v minulých letech jsem nesmírně rád, že společné úsilí historické Univerzity Karlovy, Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR a VŠCHT Praha na straně jedné a moderní firmy Metrohm reprezentující špičkovou a dnes nejen elektroanalytickou instrumentaci na straně druhé v příjemné a účinné spolupráci s řadou dalších institucí, jejichž loga jsou uvedena v záhlaví tohoto článku, nepochybně vede k rostoucí kvalitě i významu této užitečné soutěže a k podpoře špičkového výzkumu v oblasti elektroanalytické chemie, Ramanovy spektrometrie a iontové chromatografie a k lepšímu se postavení české analytické chemie na mezinárodní scéně. A z toho bychom měli mít radost všichni.

Stejně jako v předchozích letech lze bližší informace o této akci i o dalších akcích zajímavých pro nejširší analytickou komunitu lze nalézt na odkazu <https://1url.cz/@metrohm>.

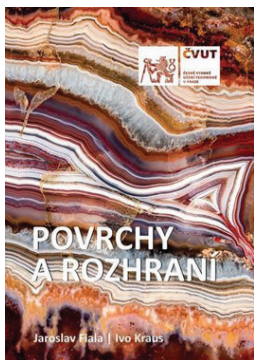
Informace o bohatém portfoliu firmy Metrohm a jejich nesmírně užitečných analytických aktivitách lze nalézt na www.metrohm.com/cs-cz včetně informací o Demonstrační laboratoři firmy Metrohm na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze na Albertově. Řadu zajímavých informací lze nalézt i na webových stránkách Odborné skupiny analytické chemie ČSCH (<https://osanal.csch.cz>) či našeho časopisu. Jakékoliv další informace o aktivitách rozsáhlé české komunity analytických chemiků ochotně poskytně autor těchto řádků.

*Jiří Barek
předseda výboru Odborné skupiny analytické chemie
České společnosti chemické*

Akce v ČR a v zahraničí

Rubrika je k dispozici na webu na adrese <http://csch.cz/akce/seznam/>.

Recenze



Jaroslav Fiala a Ivo Kraus:
Povrchy a rozhraní

3. rozšířené vydání, Česká technika – nakladatelství ČVUT, Praha 2023
580 stran
ISBN 978-80-01-07197-7

Recenzovaná publikace je 3. vydáním stejnojmenného titulu zkušených a renomovaných autorů Jaroslava Fialy a Ivo

Krause. První vydání vyšlo v roce 2009 a mělo 299 stran, druhé vydání v roce 2016 již obsahovalo 402 stran a 3. vydání má 580 stran. Od 2. vydání jsou součástí knihy také biogramy průkopníků fyziky povrchů a rozhraní, přičemž počet zařazených osobností stoupl ve 3. vydání z 34 na 62 osobností. Prudce rostoucí rozsah knihy je důkazem rychle se rozvíjejícího oboru, ale i snahy autorů vložit do textu co nejvíce poznatků. Autoři díla jsou fyzici a rtg. krystalografové, takže jejich pozornost se pochopitelně upírá především do fyziky, krystalografie a materiálového inženýrství se zřejmou snahou pokrýt i chemické partie – např. heterogenní katalýzu, adsorpci, a materiálové disciplíny – např. jevy na kontaktních površích a jejich mazání (tribologie). Povrchy a rozhraní jsou ovšem obecné a složité fenomény, které prostupují většinu fyzikálních, chemických, ale i biologických a dalších dějů a je otázkou, zda je vůbec možné je vysvětlit všechny. Např. buněčné membrány jsou typickými reprezentanty biopovrchů *par excellence*, na kterých probíhají fundamentální biologické, ale i farmakologické procesy. Těm se kniha věnuje jen velmi okrajově, protože jinak by její rozsah překročil rozumnou míru. Na druhé straně téma povrchy a rozhraní se v české literatuře odhodlali poprvé zpracovat právě Fiala s Krausem, ale ani současná světová literatura tímto titulem nijak nehýří, snad systematicky pouze Butt H.-J., Graf K., Kappl M.: *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley VCH, Weinheim 2006. Zajímavou informací je, že v letošním roce vyjdou na VŠCHT Praha skripta: Lhotka M., Fíla V., Bernauer B., Bernauer M., Hnát J.: *Reaktivita a struktura povrchů pevných látek*, která budou ilustrovat chemický pohled na danou problematiku. Zpět ale k recenzované knize. Jaroslav Fiala a Ivo Kraus její obsah rozdělili do sedmi kapitol: Struktura

a vlastnosti (200 stran), Diagnostika (64 stran), Materiály a technologie (78 stran), Tření, opotřebení a mazání kontaktních povrchů (28 stran), Reaktivita rozhraní (58 stran), Vazebná funkce rozhraní (18 stran) a Biogramy průkopníků fyziky povrchů a rozhraní (100 stran). K tomu lze poznamenat snad jen velký rozsah první kapitoly vzhledem ke zbytku. Z pohledu chemického recenzenta je drobným nedostatkem nerespektování chirálních center při kreslení vzorců stereoizomerů (viz např. obr. 1.229). Jinak je učebnice bezpochyby povedeným dílem, do které autoři vložili svoje hluboké znalosti a pedagogické zkušenosti vysokoškolských profesorů. Nejenom fyzici, kterým je kniha určena především, ale i chemici v ní naleznou zajímavý zdroj informací. Nelze opomenout i vtipně a nevtrávně napsanou reklamní předmluvu prof. Petrem Haušildem, proděkanem FJFI ČVUT v Praze. Učebnici lze určitě doporučit k zakoupení všem přírodovědně a technicky orientovaným čtenářům právě proto, že se snaží zvolené téma zobecnit a provázat přes řadu disciplín.

Bohumil Kratochvíl



Kamil Wichterle,
Marek Večeř:
Přenosové děje

Vydala VŠCHT Praha 2023,
264 stran, cena 300 Kč.
ISBN 978-80-7592-168-0

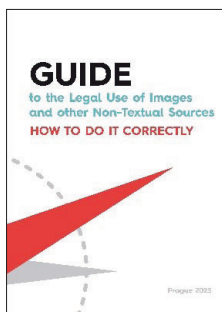
Od roku 1968, kdy byl vydán český překlad monografie „*Přenosové jevy: Sdílení hybnosti, energie a hmoty*“ od R. B. Birda, W. E. Stewarta

a E. N. Lightfoota, uplynula již dlouhá doba, ve které nebyla podobná obsáhlá publikace zpracovávající tematiku transportních procesů v českém jazyce publikována, s výjimkou knihy *Úvod do proudění tekutin a sdílení tepla* od H. Steidla, L. Neuzila, I. Fořta a J. Vlčka (1975) a vícekrát vydaných obsáhlých skript J. Šestáka a F. Riegera *Přenos hybnosti tepla a hmoty* (první vydání 1993). Vznikla tak jistá mezera na knižním trhu a z ní plynoucí požadavek na vznik nového textu zpracovávajícího téma transportních jevů. Tohoto úkolu se ujala autorská dvojice Kamil Wichterle a Marek Večeř z VŠB-TUO, která sepsa-

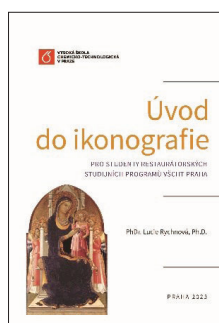
la knihu s názvem *Přenosové děje* vydanou vydavatelstvím VŠCHT Praha v roce 2023. Na první pohled se jedná o knihu poměrně útlého rozsahu – čítá 261 číslovaných stran. Přes tento malý rozsah kniha plně pokrývá celou tematiku přenosových dějů běžně uváděnou v textech podstatně většího rozsahu, navíc autoři dokázali zahrnout do textu i potřebné matematické partie (byť ve velmi zkrácené podobě) a historické poznámky o osobnostech, které k poznání problematiky přenosových dějů významně přispěly. Dosáhli toho uspořádáním textu způsobem odlišným od uspořádání běžného v textech, které možno označit za klasické, ve kterých jsou po úvodních částech pojednávajících o obecných přístupech k bilancování extenzivních veličin odděleně pojednávány problematiky přenosu hybnosti, přenosu energie, resp. tepla a problémy přenosu hmoty. Autoři posuzované publikace popisují přenosové děje spíše dle druhu či povahy mechanismu přenosu s až následným akcentem na druh přenášené veličiny. Dosahují tak do značné míry sjednocujícího pohledu na přenosové děje, byť za cenu určitých potíží s pochopením textu, které mohou čtenáře potkat. Text je psán moderním jazykem, v některých případech však poněkud nejednoznačným, který vyžaduje od čtenáře vysokou míru soustředění a koncentrace a i dosti značné výchozí znalosti problematiky a souvislostí mezi jejími částmi. Posuzovaná kniha se asi nestane úvodní učebnicí pro studenty – začátečníky, ale spíše textem pro pokročilejší studium a čtenářovo další rozjímání a uvažování. Přesto autoři zasluhují za jejich autorský počín uznání a respekt.

Pavel Hasal

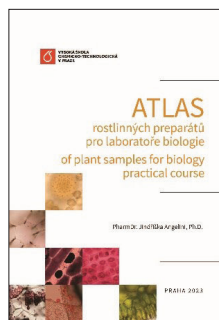
Skripta vydaná vydavatelstvím VŠCHT Praha v roce 2023



Guide to the Legal Use of Images and other Non-Textual Sources – How to do it Correctly
Eva Dibuszová a kol.
Vydala VŠCHT Praha 2023,
61 stran.
ISBN 978-80-7592-175-8



Úvod do ikonografie
Lucie Rychnová
Vydala VŠCHT Praha 2023,
112 stran, cena 300 Kč.
ISBN 978-80-7592-225-0



Atlas rostlinných preparátů pro laboratoře biologie/Atlas of plant samples for biology practical course
Jindřiška Angelini
Vydala VŠCHT Praha 2023,
138 stran, cena 350 Kč.
ISBN 978-80-7592-233-5



Konzervování archeologických nálezů
Klára Drábková a kol.
Vydala VŠCHT Praha 2023,
216 stran.
ISBN 978-80-7592-164-2

Zákony, které ovlivní život chemiků

- 341/2023 Sb. Vyhláška o stanovení výše základních sazeb zahraničního stravného pro rok 2024
345/2023 Sb. Vyhláška o uveřejňování formulářů pro účely zákona o zadávání veřejných zakázek a náležitostech profilu zadavatele
350/2023 Sb. Nařízení vlády, kterým se mění nařízení vlády č. 71/2013 Sb., o podmínkách pro ocenění výsledků

- výzkumu, experimentálního vývoje a inovací, ve znění pozdějších předpisů
371/2023 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů
413/2023 Sb. Zákon, kterým se mění zákon č. 262/2006 Sb.,

- zákoník práce, ve znění pozdějších předpisů, a zákon č. 281/2023 Sb., kterým se mění zákon č. 262/2006 Sb., zákoník práce, ve znění pozdějších předpisů, a některé další zákony
- 459/2023 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 84/2008 Sb., o správné lékárenské praxi, bližších podmínkách zacházení s léčivými v lékárnách, zdravotnických zařízeních a u dalších provozovatelů a zařízení vydávajících léčivé přípravky, ve znění pozdějších předpisů
- 10/2024 Sb. Nařízení vlády, kterým se mění nařízení vlády č. 481/2012 Sb., o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních, ve znění pozdějších předpisů

- 13/2024 Sb. Vyhláška o požadavcích na jakost balených vod a o způsobu jejich úpravy
- 27/2024 Sb. Sdělení Ministerstva vnitra o opravě tiskové chyby v zákoně č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách)
- 52/2024 Sb. Nařízení vlády, kterým se mění nařízení vlády č. 463/2013 Sb., o seznamech návykových látek, ve znění pozdějších předpisů
- 54/2024 Sb. Zákon, kterým se mění zákon č. 133/1985 Sb., o požární ochraně, ve znění pozdějších předpisů

pad

Zprávy

ORLEN Unipetrol rozsáhlou investicí v kralupské rafinérii za půl miliardy korun snižuje svoji uhlíkovou stopu

Tisková zpráva



Skupina ORLEN Unipetrol ve svém výrobním závodě v Kralupech nad Vltavou zahájila realizaci rozsáhlé investice zaměřené na rekuperaci tepla spalín. ORLEN Unipetrol očekává od tohoto projektu, který zařadil mezi pět svých nejdůležitějších strategických iniciativ, snížení produkce emisí až o 15 kt ročně a současně zvýšení flexibility kralupské rafinérie včetně posílení její energetické soběstačnosti. Jednotka má být dokončena v polovině roku 2025. Investice přesáhne úroveň půl miliardy korun. Výstavba rekuperační jednotky je dalším konkrétním krokem skupiny ORLEN Unipetrol na cestě k emisní neutralitě, které chce skupina dosáhnout nejpozději v roce 2050.

Projekt je zaměřen na využití odpadního tepla spalín na výrobu napájecí vody za znovuvyužití turbínového kondenzátu získaného kondenzací vysokotlaké páry, která pohání turbíny, které slouží jako pohon klíčových zařízení jednotky fluidního katalytického kraku v kralupské rafinérii. Po odstranění nežádoucích látek, kyslíku a úpravě pH se kondenzát pomocí tepla spalín ohřeje na požadovanou teplotu. Upravenému kondenzátu se ve finální fázi pomocí

vysokotlakých čerpadel zvýší tlak na potřebnou hodnotu, čímž dostane napájecí vodu o potřebných parametrech. Tato horká vysokotlaká napájecí voda slouží pro výrobu páry potřebné pro pohon parních turbín. Cílem tohoto procesu je efektivní využití vody a tepelné energie. Maximálním využitím tepla ze spalovacího procesu se docílí zvýšení energetické efektivity a efektivity provozu.

„Zvyšování energetické efektivity provozu a snižování naší uhlíkové stopy je jedním ze základních pilířů naší strategie. Do roku 2050, kdy chceme ve skupině ORLEN docílit emisní neutrality, máme v plánu řadu dalších neméně významných investic, které povedou k efektivnějšímu využití energie v našich provozech. Investice do opětovného využívání tepla ze spalín patří mezi klíčové strategické iniciativy společnosti,“ uvedl **Maciej Romanów, člen představenstva skupiny ORLEN Unipetrol.**

Zajímavostí investice v kralupské rafinérii je instalace speciálních polymerových výměníků odolných vůči působení kyseliny, což je důvodem jejich využití pro tuto aplikaci. Inovativní technologie výměníků ve variantě „plyn-kapalina“ je v současnosti v rafinérském průmyslu poměrně novou technologií. Tento koncept využití výměníků v rámci rekuperační jednotky byl vymyšlen a vyvinut zaměstnanci ORLEN Unipetrolu a v rafinérském průmyslu bude unikátním řešením. Hlavním cílem je maximalizace využití vyprodukovaného tepla a zvýšení energetické efektivity procesu související se snížením produkce emisí.

Skupina ORLEN Unipetrol, která chce do roku 2030 snížit svou uhlíkovou stopu o 25 % oproti roku 2020, investuje do „zelených“ projektů a digitalizace více než 35 miliard korun. Plně emisní neutrality chce dosáhnout nejpozději do roku 2050. Klíčovými oblastmi transformace skupiny je dekarbonizace, snižování energetické nároč-



nosti, intenzifikace využití obnovitelných zdrojů, rozvoj biopaliv a vodíku, recyklace v rafinářském i petrochemickém segmentu a digitalizace.

Podpořme rozmanitost: IUPAC Global Women's breakfast

Je obecně platnou skutečností, že funkční tým sdružuje lidi s různými dovednostmi a schopnostmi tak, aby měl vysoké kolektivní znalosti a nalézal tedy snadněji inovativní řešení. Za touto škálou různorodosti pak v souvislosti s vědeckými projekty samozřejmě můžeme hledat odlišné expertízy jednotlivců, ale podstatným faktorem je i různý věk, pohlaví či kulturní zvyklosti.

A právě podpora rozmanitosti (Catalyzing Diversity in Science) se v letošním roce stala podtitulem celosvětové události *IUPAC Global Women's Breakfast*. Tato akce, často zkracovaná na *GWB*, je snahou organizace IUPAC pomoci ženám, které by chtěly působit ve vědě, ale v daných kulturních podmínkách čelí kvůli svému pohlaví těžkostem. Přestože se zdá, že toto je téma jen pro rozvojové země, kde ženy nemají bezpochyby často stejné příležitosti ke vzdělávání jako muži, podíváme-li se do statistických čísel, zjistíme, že i v prostředí České republiky je podpora žen ve vědeckém působení na místě.

Z dokumentu „Zaostřeno na muže a na ženy 2023“ vydaného Českým statistickým úřadem můžeme vyčíst, že mezi absolventy přírodních věd a matematiky je zastoupení žen na úrovni 63 %. Mnohdy se ale tyto ženy z různých důvodů rozhodnou, že opustí výzkumnou dráhu, a na pozici výzkumnice tak pracuje už jen 33 % žen. Jak vyplývá z dat soustředěných v rámci evropského projektu Trigger, do kterého byla zapojena i VŠCHT Praha, ještě menší podíl žen najdeme na pozicích docentek, profesorek, vedoucích ústavů a fakult a ve vědeckých radách. Nutno podotknout, že tato čísla dlouhodobě kolísají jen zanedbatelně. Zbytečně tak přicházíme o potenciál, který by nás jako společnost mohl posunout dál.

Poměrně okatě se nabízí vysvětlení, že hlavním důvodem odchodu žen do jiných oblastí je v České republice jejich tradiční pečovatelská role. Žena totiž často pomáhá ostatním členům rodiny se zajištěním jejich potřeb a náročná práce ve výzkumu se stává těžko slučitelnou s běžným rodinným provozem.

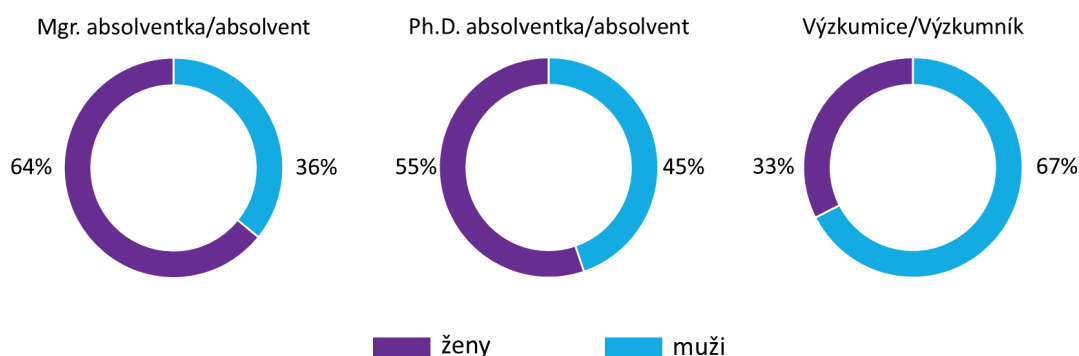
GWB je skvělou příležitostí, jak představit veřejnosti vědkyně, které se naopak touto cestou vydaly a jejich příběhy tak mohou snižovat pro ostatní pomyslnou bariéru. V letošním roce bylo zaregistrováno 420 událostí spadající do výzvy *GWB*, z nichž dvě se konaly v České republice. V Praze se do organizace pustila Vysoká škola chemicko-technologická, zatímco v Brně realizoval setkání Ústav analytické chemie AV ČR (http://www.iach.cz/export/sites/uiach/.content/galerie-souboru/Letak_GWB_2024_WEB.pdf). Přestože *GWB* nemá předepsanou formu, oba čeští pořadatelé nabídli příchozím obdobný formát – seminář, na němž vystoupilo několik pozvaných vědkyň, které upřímně promluvily o své životní a profesní dráze. Podělily se i se svým pohledem na působení žen ve vědě a své zkušenosti s projekty zaměřené na jejich podporu. Více o proběhlých *GWB* je k dohledání na <https://osiupac.csch.cz/>.

Takovéto akce snad vytvoří postupně dostatečné podmínky, které pomůže rozptýlit ženám obavy o jejich schopnostech skloubit rodinný a pracovní život a dodá dostatek kuráže, aby využily neustále empatičtějších podmínek grantových agentur k vedení vlastních výzkumných projektů.

Termín pořádání *GWB* se každoročně mění a je tedy dobré sledovat webové stránky <https://iupac.org/gwb/>. Doposud byl vždy termín stanoven na únor, aby podpořil Mezinárodní den žen a dívek ve vědě, který od roku 2015 neměnně připadá na 11. února.

Celý text v anglické verzi je uveden na www.chemicke-listy.cz/files/2024_04.pdf.

*Anna Týčová a Věra Dosedělová, Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i., Brno
Jan Merna,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze*



Obr. 1. Grafické znázornění zastoupení žen a mužů v přírodních vědách a matematice



Foto: Řečnice vystupující při příležitosti GWB na setkání v Brně. Zleva – RNDr. Miroslava Šťastná, Ph.D., doc. RNDr. Zdeňka Lososová, Ph.D., Mgr. Markéta Holá, Ph.D., Mgr. Hana Polášek-Sedláčková, Ph.D., Ing. Monika Wikarská a Mgr. et. Mgr. Tamara Jačisko Nasri. Foto: Jan Badin

IUPAC (Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii)
Světová autorita v oblasti chemického názvosloví, terminologie, standardizačních metod a dat, které publikuje formou doporučení, technických zpráv, vydáváním časopisů a vytvářením databází. Podporuje vědecké konference a oceňuje excelentní vědce. Mezi základní hodnoty IUPAC patří inkluзивita a podpora rozmanitosti ve všech formách. Jednou z aktivit je proto i pořádání *IUPAC Global Women's Breakfast*.



Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i. (UIACH)

Zaměřuje se na výzkum analytických a bioanalytických mikro/nano metod a metod pro stanovení stopových koncentrací látek. Dominantním tématem je i vývoj přístrojové techniky uplatnitelných v dalších vědních disciplínách.



Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (VŠCHT)

Patří mezi největší středoevropské instituce zaměřené na výuku a výzkum v oblastech technické chemie, chemické a biochemické technologie, materiálového a chemického inženýrství, potravinářství a výživy a životního prostředí.

Aprílový klub

Co s benzinem E10 v sekačkách? Neskladovat, nebo použít stabilizátor

autor: bma

iDNES.cz rubrika Magazíny/hobby

odstavec:

A co vysokooktanová paliva

Často se řeší, zda by některá vysokooktanová paliva nebyla vhodnou náhradou za benzin s 10 % biolihu. Například Verva 100 má sice také označení E10, ovšem neobsahuje ethanol. Namísto toho obsahuje ethyl-tetrabutyl-

-ether, který se sice z ethanolu vyrábí, ale nemá jeho škodlivé vlastnosti.

Zdroj: https://www.idnes.cz/hobby/zahrada/benzin-e10-zahradni-technika-aditiva-skladovani.A240129_212651_hobby-zahrada_bma, staženo 1. 2. 2024

Komentář: Chudák pětivazný kyslík...

Petr Holý



VŠCHT připravena na AI

VŠCHT je dlouhodobě připravena na aplikaci a rozvoj „umělecké“ inteligence a pro tento účel vyhradi-

la prozřetelně i největší posluchárnu v budově A s kapacitou 160 posluchačů a nejmodernější projekční technikou.

pad

Osobní zprávy



Ing. Ladislav Cvak, Ph.D. pěťasedmdesátníkem

V tomto roce oslaví organický syntetik Dr. Cvak svoje hranaté narozeniny. Pochází z Vysočiny a svá vysokoškolská studia absolvoval na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Tam také později získal doktorát z organické chemie přírodních látek, pod vedením doc. Jana Staňka. Láďu vždy přitahovaly přírodní látky, a to jak jejich izolace, tak příprava semisyntetických derivátů pro farmacii. A tak v roce 1977 zakotvil, i se svou ženou Marcelou, v Galeně v Opavě. Bez nadsázky lze tvrdit, že se tam stal otcem mnoha výrob API a většina jeho postupů běží dosud. S jeho jménem je spojena i řada přírodních látek, izolovaných z léčivých rostlin nebo fermentační půdy. Mezi nejvýznamnější určitě patří námelové alkaloidy. Nově izolované alkaloidy pojmenoval po své mateřské firmě – ergogalin – a po svém spolupracovníkovi – ergosedmin (NMR spektroskopista Dr. Petr Sedmera) – a konečně jeho kolegové po něm pojmenovali i nový alkaloid – ergoladin. Mezi další látky, které prošly jeho rukama, patří imunomodulátory – cyklosporin, takrolimus a mykofenolát mofetylu používané při transplantacích, nebo taxol a jeho deriváty užívané v onkologii a mnoho dalších. Za svůj dosavadní profesionální život publikoval 65 vědeckých prací a je autorem 60 patentů, vesměs užívaných ve výrobě. V roce 1999 byl spolueditorem monografie o námelových alkaloidech – Ergot, kterou vydalo nakladatelství Harwood Academic Publishers v sérii Medicinal and Aromatic Plants – Industrial Profiles.

Láďa pracoval v Galeně, resp. Tevě až do roku 2021, stále v jedné továrně a dokonce v jedné laboratoři, ale ve třech firmách. Galena byla od roku 1993 součástí americké společnosti Ivax, tam jeden čas zastával i pozici ředitele výzkumu a vývoje API, a od roku 2006 továrnu převzala izraelská farmaceutická společnost Teva. V současnosti pracuje ve farmaceutické společnosti Mihulka.

Dr. Cvak je nositelem řady významných ocenění, a to v rámci globální Tevy či České společnosti chemické.

Láďa ovšem není pouze firemní technolog zavřený ve své laboratoři nebo na provozu. Velmi rád a dobře přednáší, takže působí jako externí vyučující na Farmaceutické fakultě Univerzity Karlovy a aktivně se zúčastňuje odborných akcí, v poslední době např. Konference o vývoji, výrobě a kontrole léčiv 2023. Dr. Cvak se nevyhýbá ani spolkové činnosti, byl členem předsednictva České společnosti chemické a je členem Hlavního výboru České společnosti průmyslové chemie.

Kromě rozsáhlých profesionálních zájmů je Láďa aktivní běžkař a zanícený turista a také si vyzkoušel i kolečkové inline brusle. Je ve skvělé životní a zdravotní pohodě. Ať Ti to Láďo ještě dlouho vydrží.

Bohumil Kratochvíl, Alexandr Jegerov, Luboš Markovič

K životnímu jubileu RNDr. Evy Julákové, CSc.

Považujeme za nanejvýše vhodné připomenout právě na stránkách našeho časopisu významné životní jubileum paní doktorky Evy Julákové, která svými znalostmi, důsledností, redaktorskou vytrvalostí a nezlomností, a někdy až neskutečným „puntičkářstvím“ zcela zásadním způsobem ovlivnila psaní odborných chemických publikací v českém jazyce.

Paní doktorka Eva Juláková (rozená Hrabánková) se narodila na pražských Vinohradech. Po středoškolských studiích na tehdejší jedenáctiletce na Náměstí Jiřího z Lobkovic se v roce 1961 stala posluchačkou analytické chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy, kterou úspěšně absolvovala v roce 1966. V letech 1966–1969 následovala vědecká aspirantura na Katedře analytické chemie PřF UK pod vedením prof. Doležala a prof. Berana, kteří v té době bezesporu patřili k nejvýraznějším osobnostem české analytické chemie a úspěšně přenesli část své pozitivní tvrdohlavosti na svoji aspirantku. V letech 1969–1970 absolvovala postdoktorandský pobyt u prof. George Guibaulta na Louisiana State University, New Orleans, který v té době představoval absolutní světovou špičku v oblasti elektroanalytické chemie. Z tohoto období pochází i její cenné, dodnes citované práce o enzymových elektrodách, z nichž práce

v Anal. Chem. 42, 1779 (1970) dosáhla více než 100 citací. V letech 1970–1972 pracovala na PřF UK, následně v letech 1972–1975 ve Státním ústavu pro kontrolu léčiv a poté v letech 1975–1991 v Nakladatelství technické literatury SNTL. Zde v redakci chemické literatury pod vedením pana doktora Alexandra Schütze naplno rozvinula své redaktorské schopnosti (podle vlastního tvrzení z toho, co se od pana doktora naučila, žije dodnes, včetně snahy řídit se jeho naprosto neochvějnou slušností a noblesou), které úspěšně používala i v následujících letech v soukromém vydavatelství Informatorium. V letech 1993–2002 pracovala v Grantové agentuře ČR. Ani po odchodu do důchodu ale nepřestala spolupracovat na vydávání chemické literatury, a tak od roku 2002 pracuje jako externí redaktorka vydavatelství VŠCHT Praha, kde se podílela na přípravě řady základních učebnic i četných monografií a přehledových publikací.

Já osobně (JB) jsem se s Evou poprvé setkal v roce 1972, když nám na semináři Katedry analytické chemie na PřF UK, který se i před více než padesáti lety konal vždy v úterý od 14.00 hodin v posluchárně CH2 na Albertově, přednášela o svých výsledcích získaných při pokrytí pracovní elektrody dámskou silonovou punčochou. A již tehdy mě zaujalo její nadšení pro analytickou chemii a její kultivovaný a jazykově dokonale přednes. Později jsem se s ní setkával stále častěji, zejména při spisování různých učebních textů, kdy byla velmi přísným a nesmlouvavým recenzentem a korektorem. (Eva mi jistě promine, když se přiznám, že těchto jejích vlastností jsem si začal opravdu vážit až později.) Své obrovské znalosti a zkušenosti v oblasti redigování odborných textů shrnula v úžasné monografii *Jak prezentovat odborné výsledky: Průvodce pro autory, lektory, studenty i začínající redaktory technické literatury* (1. vydání VŠCHT, Praha 2015, 2. upravené vydání VŠCHT, Praha 2023), která by neměla chybět v knihovně každého, kdo se chystá napsat odborný text v chemické oblasti. A na závěr své části tohoto příspěvku bych rád Evě popřál hodně chuti a energie do další práce pro českou chemii, a aby i nadále zůstala výborným pomocníkem (a trochu i užitečným postrachem) pro všechny autory chemické literatury. A pochopitelně „hlavně to zdravíčko“.

Druhý z autorů tohoto textu (KN) se s paní doktorkou Julákovou seznámil nejprve nepřímo, prostřednictvím jí redigovaných textů ze zmíněného Nakladatelství technické literatury. Z nich mne jako středoškolského studenta fascinovala zejména objemná *Analytická příručka*, jejíž čtvrté vydání jsem si jako začínající analytický chemik neváhal obstarat a dodnes je součástí odborné části mé knihovny. Osobně jsem se s paní doktorkou seznámil až o několik let později, při některé z jejích návštěv na mateřské Katedře analytické chemie PřF UK, na níž jsem mezi tím zakotvil i já. Když se v druhém polovině roku 2016 začalo mezi českými analytiky jednat o možném překladu vhodné učebnice analytické chemie, který hodlalo vydat nakladatelství VŠCHT Praha v rámci své edice základních chemických učebnic, byla přirozeně jako odborná redaktorka vybrána právě paní doktorka Juláková. A tím se naše vzájemné

styky rozšířily ze společenských i na pracovní a nabraly na značné intenzitě. Jako editor českého překladu zvolené *Analytické chemie* autorů Douglase A. Skooga a Donalda M. Westa jsem se, spolu s kolegy, kteří se na překladu podíleli, s paní doktorkou po bezmála dva roky pravidelně scházel nad překladem. Její bohaté a mnoha lety redaktorské práce vybroušené znalosti a zkušenosti v editování chemických textů výrazně přispěly jak k odborné, tak jazykové a stylistické kvalitě textu. Navíc paní doktorka koordinovala i součinnost s nakladatelstvím, sazeči a tiskárnou, takže bez jejího nadšení a nasazení by kniha v říjnu 2019 nespátřila světlo světa. Přestože jsme při překladu někdy (jen v duchu, protože před dámou se to nesluší) vyjadřovali s jejími četnými návrhy nespokojenost, nakonec jsme zhusta uznali jejich oprávněnost a výtečnost. Zkušenost, kterou jsme díky této spolupráci získali, nám bezesporu je a zůstane užitečná i pro další profesní život. Vedle toho jsme paní doktorku poznali jako velmi vzdělanou dámu, jejíž intelektuální výlety do jiných oblastí než analytická chemie nás bezesporu obohatily. Proto bych jí rád na závěr své části příspěvku poděkoval za její práci pro českou analytickou chemii a ze srdce popřál hodně zdraví a spokojenosti do dalších mnoha let a rovněž ještě spoustu redigovaných textů.

Jiří Barek, předseda Odborné skupiny analytické chemie ČSCH

Karel Nesměrák, Katedra analytické chemie PřF UK

Ján Garaj, 90ročný



Na Slovensku aj v Česku dobre známy slovenský vedec, analytický chemik prof. Ing. Ján Garaj, DrSc., sa dožíva pozoruhodného životného jubilea. To je príležitosť pripomenúť si jeho životnú cestu z pohľadu najbližších spolupracovníkov. Ján Garaj sa narodil 11. 3. 1934 vo Važci na Liptove. Po skončení základnej školy prešiel na Gymnázium M. M. Hodžu v Liptovskom Mikuláši, kde sa od začiatku prejavil jeho vzťah k chémii, získal aj pracovné návyky pre štúdium na Slovenskej vysokej škole technickej v Bratislave. Chémiko-technologickú fakultu (CHTF) SVŠT absolvoval v roku 1958, kde postupne obhájil kandidátsku (1963) a doktorskú dizertačnú prácu (1976). V roku 1967 sa stal docentom a v roku 1977 profesorom analytickej chémie. V rokoch 1958 až 1972 pôsobil na Katedre anorganickej chémie a v rokoch 1972 až 1997 na Katedre analytickej chémie CHTF, ktorú viedol 19 rokov. Jeho manažérske schopnosti mu umožnili reštrukturalizovať katedru vo vedeckej aj pedagogickej činnosti. Cieľavedomou personálnou prácou dbal na odborný rast pracovníkov a to aj s využitím Hamiltonovej nadácie, ktorej bol koordinátorom pre Slovensko. V rámci tejto nadácie sa uskutočnilo

14 pobytov zameraných na separáciu látok na západoeurópskych univerzitách. Smerovanou publikačnou činnosťou zaradil katedru medzi popredné pracoviská na fakulte aj mimo nej.

Na CHTF SVŠT zastával prof. Garaj funkciu prodekan (1969 až 1971) a dekana (1985 až 1987), následne v rokoch 1989 až 1990 rektora SVŠT. Angažoval sa vo viacerých mimoškolských inštitúciách. V rokoch 1987 až 1988 bol podpredsedom Slovenskej komisie pre vedecko-technický a investičný rozvoj a v rokoch 1987 až 1990 ako člen korešpondent ČSAV a SAV bol členom predsedníctva SAV. Po odchode z SVŠT pôsobil ako prorektor Univerzity Alexandra Dubčeka v Trenčíne. Od roku 2009 je emeritným profesorom Slovenskej technickej univerzity v Bratislave. V pedagogickej a vedecko-výskumnej činnosti sa prof. Garaj orientoval na analytickú chémiu, chémiu koordinačných zlúčenín a štruktúrnu analýzu. V tejto súvislosti absolvoval študijné pobyty na Ústave pre výskum štruktúry Akadémie vied v Berlíne, na Technickej univerzite v Göteborgu a Kalifornskej univerzite v Davise. Trvale prednášal v základnom štúdiu i na špecializácii Analytická chémia. Ako vedúci autorského kolektívu sa podieľal na tvorbe dvoch učebníc analytickej chémie, úspešne viedol desiatky diplomantov a vedeckých aspirantov, bol členom a predsedom komisií pre obhajoby kandidátskych a doktorských prác v odboroch analytická chémia a anorganická chémia, členom Slovenskej komisie pre vedecké hodnosti pre chemické vedy (1984 až 1989).

Prof. Garaj bol vždy uznávanou vedeckou osobnosťou vo vedných odboroch Analytická chémia a Anorganická chémia doma aj v zahraničí. Pod jeho vedením sa riešil rad výskumných úloh štátneho plánu výskumu, najmä v oblasti vzťahu zloženia, štruktúry a vlastností látok. V tomto smere mal dobré kontakty a spoluprácu s českou vedeckou obcou. Aktívne organizoval tiež výskumnú spoluprácu s praxou. Od roku 1985 bol koordinátorom hlavnej úlohy štátneho plánu výskumu „Stopová analýza a charakterizácia tuhých látok“ s orientáciou na mikroelektroniku a stopovú analýzu. Pod vedením prof. Garaja s podporou Hamiltonovej nadácie sa v 80. rokoch organizovala séria konferencií Pokroky analytickej chémie v praxi s medzinárodnou účasťou, ktorá pokračuje aj v súčasnosti.

Prof. Garaj sa dlhodobo angažoval tiež v Slovenskom metrologickom ústave ako člen Vedeckej rady ústavu. V rokoch 1970 až 1999 bol delegátom Slovenskej chemickej spoločnosti v Divízii analytickej chémie vo Federácii európskych chemických spoločností (dnes EuChemS), členom EURACHEM a predsedom odbornej skupiny EURACHEM Slovakia, ktorej je dnes čestným predsedom. Významná a rozsiahla je činnosť prof. Garaja vo funkcii vedúceho posudzovateľa a predsedu Technického výboru pre akreditáciu chemických laboratórií v rámci Úradu pre normalizáciu, meranie a skúšobníctvo SR. Práca prof. Garaja bola ocenená viacerými uznávaniami a vyznamenaniami (štátne vyznamenania „Za vynikajúcu prácu“ v roku 1983 a „Za zásluhy o výstavbu“ v roku 1987, Strieborná a Zlatá medaila SVŠT, Zaslúžilý učiteľ v roku

1984), podnikovými medailami za spoluprácu s praxou, Zlatou medailou Slovenskej chemickej spoločnosti (1999) a Medailou Dobroslava Prístavku za celoživotnú prácu v odbore analytická chémia a pre Slovenskú chemickú spoločnosť (2022). Čestným členom SChemS je od roku 2014.

Prof. Garaj bol a je osobnosťou, ktorá má trvale príkladný vzťah k študentom i spolupracovníkom a požíva veľkú úctu a autoritu akademickej obce aj spoločenskej praxe. Popri množstve mimoškolských aktivít svoj zápal pre prácu a dosahovanie výsledkov dokázal prenášať na iných. Takmer na dennej báze vedel nájsť čas na aktiváciu a pomoc v potrebách pracovníkov jeho katedry a to spravidla vysoko ľudským až priateľským prístupom. Prof. Garaja charakterizuje osobná skromnosť až uzavretosť popri schopnosti hospodárne narábať s časom. Roky sa rád a pravidelne vracia do rodného Važca, aby počas aktívne trávenej dovolenky načerpal sily v prírode a pri zveľaďovaní obydľia. Rovnako ako bol vždy snaživým vedúcim pracovníkom, je starostlivý aj v rodine. Pri príležitosti životného jubilea ďakujeme prof. Garajovi za podporu a prajeme mu veľa síl a zdravia, spokojnosti a radosti v osobnom živote.

*Ján Labuda a Ivan Špánik
Ústav analytickej chémie
Slovenskej technickej univerzity v Bratislave*

Vzpomínka na RNDr. Jitku Doležalovou



Po dlhých nemoci zemřela naše spolupracovnice a kamarádka RNDr. Jitka Doležalová.

Narodila sa 23. května 1943 v Praze. Maturovala na Jedenáctileté střední škole v roce 1960, neúspěšně se ucházela o studium medicíny, proto nastoupila do zaměstnání v knihařské dílně. Ke knihám měla celý život velmi blízko, sama byla vášnivá čtenářka, otec Jitky byl vynikající restaurátor starých knih. V roce 1962 nastoupila jako laborantka na Katedře organické chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy u doc. Václava Horáka, o dva roky později přešla mezi „cukráře“ do skupiny doc. Miloslava Černého. Současně dálkově studovala organickou chemii a studium úspěšně ukončila. O rok později rozšířila svoji diplomovou práci věnovanou syntéze fluo-

rovaných derivátů 1,6-anhydrohexos na práci rigorózní. Po úspěšné obhajobě zůstala mezi cukráři a podílela se dále na výzkumném programu skupiny. Byla dobrým duchem laboratoře, kromě vlastní experimentální práce se starala o chod laboratoře, zásobování i pořádek. Neocenitelná byla její pomoc při přípravě rukopisů publikací.

Změny po roce 89 se výrazně dotkly i Přírodovědecké fakulty, kde bylo nutné obměnit obsazení důležitých oddělení děkanátů. Jitka po delším váhání přijala nabízenou funkci vedoucí osobního oddělení, zůstala tam až do ledna 1993. Potom přešla do nově vznikající Grantové agentury ČR jako vedoucí hospodářského oddělení Kanceláře GA ČR.

Jitka byla velmi společenský člověk, ráda organizovala setkání s přáteli i večírky cukrářské skupiny, kde se uplatnila i jako skvělá kuchařka. Jitka byla vždy laskavá, výborná kamarádka a spolehlivá spolupracovnice. Taková zůstane i v našich vzpomínkách.

Tomáš Trnka



Zemřel Ing. Vlastimil Seidl, CSc. (1927–2023)

Na Silvestra 2023, pozdě večer, se uzavřel život významného českého rtg. krystalografa, Ing. Vlastimila Seidla, CSc. Narodil se 9. 10. 1927 v Koutu na Šumavě a dožil se úžasných 96 let. Patřil k druhé generaci průkopníků rtg. krystalografie v Česku a byl vrstevníkem Alana Linka, Vladimíra Synečka a Josefa Loubu.

Celý svůj profesionální život strávil na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze, kterou vystudoval v roce 1951, ještě jako student se v roce 1947 stal asistentem a posléze vedoucím Rentgenometrické laboratoře Centrálních laboratoří VŠCHT Praha. Spolu s prof. Jaroslavem Bauerem na VŠCHT Praha zavedl metodiku rtg. fázové analýzy a po 2. světové válce uvedl do chodu první rtg. práškové difraktometry. Ing. Seidl byl žákem a asistentem tehdejšího rektora a vedoucího Katedry mineralogie, prof. Jana Kašpara. Na tuto dobu Ing. Seidl vzpomínal, že když velmi aktivní prof. Kašpar zakládal ústavy Akademie věd (Ústav geochemie a nerostných surovin, 1960, a Ústav experimentální mineralogie a geochemie, 1972), tak administrativně přesouval pracovníky Katedry do ČSAV a pak zpátky na Katedru a pak do nově založených Centrálních laboratoří VŠCHT Praha (1984), tak on stále seděl na Katedře v té samé místnosti a za stejným pracovním stolem, akorát se mu měnil zaměstnavatel. V letech 1967–1969 Ing. Seidl absolvoval odbornou stáž na Dalhousie University v kanadském Halifaxu, na kterou často vzpomínal. Zde studoval aplikaci rtg. záření ke stanovení 3D struktury pyrochloru a jim příbuzných minerálů. Na VŠCHT se mimo servisní práce, spočívající ve

vyhodnocování rtg. difrakčních dat dodaných vzorků, věnoval hydrotermální syntéze zeolitů a jejich charakterizaci pomocí rtg. difrakce. Jeho práci charakterizovala systematicnost, zaujetí a plné nasazení. Životním spolupracovníkem Ing. Seidla byl již zmíněný prof. Bauer, který byl o 7 let starší, a odborná veřejnost znala ve spojení s rtg. krystalografií a mineralogií spíše jeho, ale tím se Ing. Seidl nikdy netrápil. Velmi si vážil obou, jak prof. Kašpara (1908–1984), tak prof. Bauera (1920–1995). Sám osobně se nikdy nikam netlačil, byl životní optimista, přátelský člověk, vždy ochotný pomáhat kolegům. Doma večer říkával: „Dobrou noc a pevnou naději“, což dokonale platí i pro dnešek. U studentů byl pověstný svým velkým svazkem klíčů v kapse, kterými při chůzi neustále chrastil. Za zmínku také stojí jeho dlouholetý tandem s rtg. laborantem Karlem Blabolilem. V roce 1993 odešel Ing. Seidl z VŠCHT Praha do důchodu a zbytek života strávil v Klatovech, v kruhu svojí rodiny. Kontakt s ním se tak omezil na e-mailovou korespondenci a díky svojí fenomenální paměti nám velmi pomáhal upřesňovat a řadit události z let dávno minulých, např. v prezentacích pro seminář k nedožitým 100 letům prof. Bauera (2020).

Při pohledu na dožitý věk Ing. Seidla nezbyvá než parafrázovat hlášku Hogofoga z filmu Limonádový Joe: ... rtg. záření užívané dlouhodobě v malých dávkách neškodí v jakémkoliv množství a je zdraví prospěšné...

Bohumil Kratochvíl, Jaroslav Maixner, David Koloušek a Ivana Hajičová



Za docentem Karlem Holadou

Didaktika chemie je obor, jehož jedním z hlavních cílů je nejen příprava budoucích učitelů chemie, ale také předávání zájmu a nadšení pro výuku chemie na základních a středních školách. Není mnoho didaktiků chemie, kteří by to dokázali s takovým zaujetím a po tak dlouhou dobu, jako tomu bylo u doc. RNDr. Karla Holady, CSc., který nás 9. ledna 2024 ve věku nedožitých 89 let opustil. Připomeňme si alespoň několika slovy cestu od jeho počátků k pedagogovi a badateli, po stránce odborné a lidské respektovanému studenty i kolegy.

Doc. Holada se narodil 30. 3. 1935 ve Velimi. Po absolvování obecné školy, gymnázia v Kolíně a následně Pedagogického gymnázia v Brandýse nad Labem vystudoval Vysokou školu pedagogickou v Praze a byl promován učitelem biologie–chemie. Na počátku své pedagogické dráhy působil jako středoškolský profesor těchto předmětů na gymnázium v Kolíně a částečně také na základní škole ve Velimi.

Počátkem 60. let minulého století začal doc. Holada působit na Pedagogickém institutu v Brandýse nad Labem

a od roku 1964 se stal odborným asistentem Katedry chemie (nyní Katedry chemie a didaktiky chemie) na Pedagogické fakultě Univerzity Karlovy (PedF UK).

Jeho počáteční působení na Katedře chemie PedF UK bylo zaměřené nejen na didaktiku chemie, ale i na analytickou chemii, kterou tehdy intenzivně studoval. Z politických důvodů po roce 1970 mu však nebylo umožněno v tomto oboru dále působit. Podařilo se mu pouze vykonat na Přírodovědecké fakultě UK rigorózní zkoušku a získat titul RNDr. s doporučením, aby se nadále zaměřil pouze na didaktiku chemie. V tomto oboru se mu po různých průtazích podařilo stát kandidátem pedagogických věd až v roce 1988 a docentem didaktiky chemie na PedF UK až po sametové revoluci v roce 1990.

Doc. Holada přes řadu překážek, které mu období let 1970–1990 přinášelo, zůstal věrný svému předsevzetí být učitelem, tedy doslova učitelem učitelů a na fakultě působil i nadále. Jeho největší přínos byl tedy bezesporu v přípravě učitelů chemie na Pedagogické fakultě UK, kde vždy patřil mezi velmi oblíbené učitele. Po roce 1989 zastával na této fakultě i funkci proděkana, byl prvním přímo zvoleným předsedou Akademického senátu a vedl Katedru chemie a didaktiky chemie.

Od vzniku Odborné skupiny pro výuku chemie České společnosti chemické (nyní OS chemického vzdělávání ČSCH) v této skupině aktivně působil a v 90. letech minulého století byl předsedou výboru této odborné skupiny ČSCH.

V jeho profesních zájmech dominovaly specifické činnosti učitelů chemie a jejich žáků: experimentování, modelování, vizualizace, elementarizace a edukační hry. Jeho publikační činnost zahrnuje stovky textů od příspěvků na konference, odborné články, studijní materiály pro studenty učitelství i učitele až po skripta a učebnice pro všechny úrovně školského systému. Výrazné bylo i jeho působení v tvorbě učebních pomůcek pro výuku chemie včetně edukačních filmů, z nichž některé mají chráněné vzory a patenty. Založil a vedl také referátový časopis Informační bulletin pro výuku chemie a přes 50 let pečoval o publikační činnost autorů se zaměřením na výuku chemie a didaktiku chemie svou obětavou prací pro časopis *Biologie-chemie-zeměpis* (dříve *Přírodní vědy ve škole*).

Výrazně se také podílel na vzniku chemické olympiády, jejích celostátních kol a přípravě i realizaci 1. mezinárodní chemické olympiády, která se konala v Československu v srpnu 1968.

Za aktivní pedagogickou a odbornou činnost se dostalo doc. Holadovi řady domácích i zahraničních ocenění, např. Pamětní medaile PedF UK v roce 2016, pozvání na hostování v rámci Evropského týdne pro vědeckou a technickou kulturu v Kodani v roce 1995, zvané přednášky na mezinárodních seminářích o vzdělávacích médiích při mezinárodních filmových festivalech ve Zlíně aj.

Náš kolega a přítel doc. RNDr. Karel Holada, CSc. odešel, v myslí však zůstane vzpomínka na významného pedagoga, badatele a kolegu.

*Hana Čtrnáctová a Martin Bílek
za výbor Odborné skupiny chemického vzdělávání ČSCH*

Zemřela první dáma chromatografie



Dne 22. února 2024 nás ve věku nedožitých 97 let opustila prof. RNDr. Eva Smolková-Keulemansová, DrSc., jedna z nejvýznamnějších osobností české chromatografické komunity, vynikající učitelka, obdivovaná kolegyně, dobrá přítelkyně a také laskavá a obětavá matka, babička a prababička. Není možné na pár řádcích postihnout celý lidský život, přesto nám dovoďte pár vzpomínek. Narodila se 27. dubna 1927 v Libni, kde absolvovala základní školu a poté začala navštěvovat gymnázium ve Vysočanech. Po strašných válečných letech a pobytu v několika koncentračních táborech a následném několika-měsíčním léčení ve Švédsku se v listopadu 1945 vrátila do Československa, dokončila gymnázium a poté úspěšně absolvovala Přírodovědeckou fakultu Univerzity Karlovy. Měli jsme to štěstí znát paní profesorku více než 50 let a za tu dobu jsme ji neviděli rozčilenou či rozhněvanou, vždy byla usměvavá, vyrovnaná a klidná. Bylo to obdivuhodné i vzhledem k tomu, co musela prožít v krutých válečných letech. Vždy měla radost i z těch nejdrobnějších úspěchů a nezatočila se jí hlava ani z těch opravdu velkých úspěchů, které by většině jiných lidí hlavu zamotaly. A určitě měla radost z toho, že i její dcera se úspěšně etablovala v oblasti moderních chromatografických metod. Přednášky paní profesorky byly zajímavé hlavně proto, že z nich přímo číselo radost z toho, o čem mluví, a láska k tomu, co dělá a přednáší. S lehkostí a klidem sobě vlastním zvládala i složité organizační a řídicí úkoly, které na ni často dopadaly. Stejně dobře jako na nás působila i na řadu zahraničních kolegů velmi zvučných jmen, což jí otvíralo dveře k mimořádně zajímavé spolupráci se špičkovými zahraničními pracovišti. Z této spolupráce jsme profitovali i my, nejprve jako studenti a později i jako její kolegové. Byly to právě tyto kontakty, které nám jako studentům umožňovaly již na počátku sedmdesátých let tehdy zcela neobvyklé studentské výměny se špičkovou nizozemskou Technickou univerzitou v Eindhoven. Její

úžasný cit pro nové věci v analytické chemii a zejména v oblasti separačních metod z ní udělal skutečnou první dámu chromatografie. Tímto čestným titulem jí poctili právě její zahraniční spolupracovníci – evropské i světové špičkové kapacity v této vědní oblasti. Vybuďovala tým zaměřený na moderní separační metody, stala se první profesorkou analytické chemie v tehdejší Československu, vychovala desítky diplomantů a doktorandů. Její průkopnické studie v oblasti využití cyklodextrinů v separačních metodách se natrvalo zapsaly do historie již stoleté Katedry analytické chemie na PřF UK. A dobré jméno této katedry na mezinárodní scéně je jistě její nehybnoucí zásluhou díky jejím výjimečným odborným, organizačním a zejména lidským kvalitám. I po odchodu do důchodu aktivně působila v České společnosti chemické a zejména v její Odborné skupině chromatografie a elektroforézy. Všichni jsme obdivovali její úžasnou paměť a přesvědčivost jejích veřejných vystoupení, když v létě roku 2021 přebírala prestižní Nernstovu-Cvětovu cenu

Evropské společnosti pro separační vědy. Paní profesorka často říkala, že je třeba v každém, i tom smutném, dni najít něco hezkého, kvůli čemu stálo za to ten den prožít. A snad i pro nás při vzpomínce na ni tou hezkou věcí může být skutečnost, že jsme měli to štěstí s ní žít, spolupracovat, radovat se z jejích úspěchů a vážit si jí pro její hezké lidské vlastnosti, pro její schopnost pomoci, vytvářet příjemnou atmosféru a pomáhat překonávat i ty méně hezké dny. Bude nám moc chybět a vždy na ni budeme rádi vzpomínat. Čest její památce.

*Jiří Zima, děkan PřF UK
František Švec, Farmaceutická fakulta Univerzity
Karlovy v Hradci Králové
Václav Kašička, předseda Odborné skupiny
chromatografie a elektroforézy ČSCH
Jiří Barek, předseda Odborné skupiny analytické
chemie ČSCH*

Výročí a jubilea

Jubilanti ve 3. čtvrtletí 2024

Uveřejněno se souhlasem jubilujících.

80

prof. Ing. Jan Tříška, CSc., (12.7.), Centrum výzkumu globální změny AV ČR, České Budějovice
prof. RNDr. Tomáš Trnka, CSc., (20.7.), PřF UK Praha
doc. Mgr. Václav Richtr, CSc., (19.8.), Západočeská univerzita Plzeň
prof. RNDr. Vlastimil Kubáň, DrSc., (27.8.), Brno
prof. RNDr. Milan Potáček, CSc., (4.9.), PřF MU Brno
RNDr. Ivan Hladík, (10.9.), Praha
Ing. Petr Mamula, CSc., (10.9.), Praha
MUDr. Oldřich Sojka, (20.9.), Plzeň

75

RNDr. Zdeněk Svatoš, (28.5.), Praha
doc. Ing. Bohumil Bernauer, CSc., (24.7.), VŠCHT Praha
doc. Ing. Vladimír Tomášek, CSc., (13.9.), VŠB-TU Ostrava
doc. RNDr. Tomáš Elbert, CSc., (20.9.), ÚOCHB AV ČR Praha

65

Ing. Václav Kozmík, CSc., (27.9.), VŠCHT Praha
doc. RNDr. Renata Mikulíková, Ph.D., (19.7.), VUT Brno

60

prof. Ing. Dr. Ivan Švancara, (5.7.), Univerzita Pardubice
prof. Dr. RNDr. David Sýkora, (7.9.), VŠCHT Praha

Srdečně blahopřejeme

Zemřelí členové Společnosti

prof. Ing. František Buňka, Ph.D., zemřel 18. listopadu 2023 ve věku 45 let.
doc. Ing. Milan Wurst, DrSc., zemřel 23. listopadu 2023 ve věku 94 let.
Ing. Radomil Adámek, zemřel 27. prosince 2023 ve věku 94 let.
prof. RNDr. Eva Smolková Keulemansová, DrSc., zemřela 27. února 2024 ve věku nedožitých 97 let.

Čest jejich památce

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

nabízí pro akademický rok 2024/2025

DOKTORSKÉ STUDIJNÍ PROGRAMY

(standardní doba studia 4 roky)

- Analytická chemie
- Anorganická chemie
- Anorganická technologie
- Biochemie
- Ekonomika a management podniků s procesními výrobami
- Fyzikální chemie
- Chemické a procesní inženýrství, specializace Environmentální inženýrství; Chemické inženýrství
- Chemie a technologie anorganických materiálů
- Inženýrství energetických materiálů
- Organická chemie
- Organická technologie
- Povrchové inženýrství

Všechny nabízené doktorské studijní programy je možné studovat v prezenční i kombinované formě. Přihlášky k doktorskému studijnímu programu musí být doloženy písemným souhlasem potencionálního školitele s návrhem tématu disertační práce, životopisem, potvrzením o zdravotní způsobilosti, doklady o dosaženém vzdělání.

Přihlášku lze podat buď elektronicky na adrese <http://eprihlaska.upce.cz> nebo na standardním formuláři „Přihláška ke studiu na vysoké škole v ČR“.

Termín přihlášek: 31. května 2024

www.zivotjechemie.cz

OBSAH**ÚVODNÍK**

Letošní lahodné výročí	181
B. Kratochvíl	

REFERÁTY

Vylučovací či size exclusion chromatografii je již šedesát let	182
---	-----

F. Švec

Endohedrání fullereny: Od exotických chemických vazeb po molekulární obvody	190
--	-----

A. Jaroš a M. Straka

Oxidativní potenciál: Nový indikátor toxicity aerosolu	195
---	-----

H. Cigánková a P. Mikuška

Prudký odvar z vrbové kůry	202
-----------------------------------	-----

M. Jurášek, L. Opletal a P. Drašar

Metody stanovení a predikce trvanlivosti potravinářských výrobků	211
---	-----

I. Šístková a H. Čížková

CONTENTS**EDITORIAL**

This Year's Delicious Anniversary	181
B. Kratochvíl	

REVIEW ARTICLES

Size Exclusion Chromatography Has Been Around for Sixty Years	182
--	-----

F. Švec

Endohedral Fullerenes: From Exotic Chemical Bonding to Molecular Circuits	190
--	-----

A. Jaroš and M. Straka

Oxidative Potential: A New Indicator of Aerosol Toxicity	195
---	-----

H. Cigánková and P. Mikuška

Strong Willow Bark Brew	202
--------------------------------	-----

M. Jurášek, L. Opletal, and P. Drašar

Methods for Determining and Predicting Shelf Life of Food Products	211
---	-----

I. Šístková and H. Čížková

BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL SOCIETIES

**Historie řešení krystalových struktur na Ústavu
chemie pevných látek VŠCHT Praha** 223
B. Kratochvíl

**Montessori přístup ve výuce chemie na nižším
stupni víceletého gymnázia: Možnosti implementace
vybraných prvků v klasické škole** 228
M. Opatová a P. Distler

History of Crystal Structure Solutions 223
**at the Department of Solid State Chemistry,
University of Chemistry and Technology Prague**
B. Kratochvíl

Montessori Approach in Chemistry Teaching 228
**at the Lower Level of an Eight-Year High School:
Possibilities of Implementing Selected Elements
in a Classical School**
M. Opatová and P. Distler

Ze života chemických společností 234
Akce v ČR a v zahraničí 239
Recenze 239
Zákony, které ovlivní život chemiků 240
Zprávy 241
Aprílový klub 243
Osobní zprávy 244
Výročí a jubilea 249

From the Chemical Societies 234
Meetings Calendar 239
Book Reviews 239
Laws that could Influence Life of Chemists 240
News 241
Club of Jokes 243
Personal News 244
Anniversaries and Jubilees 249

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 118 (2024), čís./no. 4 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 148, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 134 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT Praha, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Rady vědeckých společností ČR, Akademie věd ČR, Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUČÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: V. Vyskočil • REDAKTORI/EDITORS: J. Barek, E. Benešová, P. Drašar, P. Holý, P. Chuchvalec, M. Jurášek, Z. Kolská, B. Kratochvíl, J. Masák, J. Podešva, P. Šmejkal; Bulletin: P. Drašar; Webové stránky: R. Liboska, V. Vyskočil • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTORI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA, ČR) • TECHNICKÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: K. Bláha, L. Červený, E. Dibuszová, L. Grubhoffer, J. Hanika, Z. Havlas, M. Hof, Z. Hostomský, J. Káš, M. Koman, P. Konvalinka, J. Kotek, J. Koubek, J. Málek, P. Matějka, K. Melzoch, V. Pačes, M. Pospíšil, V. Růžička, P. Slaviček, I. Stibor, J. Zima, T. Zima • 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, 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. +420 221 082 383, e-mail: chem.spol@csvts.cz, chem.ekonom@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://www.chemicke-listy.cz> • TISK: TG TISK s.r.o., 5. května 1010, 563 01 Lanškroun • SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 • Cena výtisku 180 Kč, roční plné předplatné 2024 (12 čísel) 1810 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 900 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 96 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 73 EUR (doručování via SCHS), 96 EUR + poštovné (individuální doručování), ceny jsou uvedeny včetně DPH • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG • Pokyny pro autory najdete na <http://www.chemicke-listy.cz>, zkratky časopisů podle Chemical Abstract Service Source Index (viz <http://cassi.cas.org/search.jsp>) • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Molekulární námět na obálce (Světlem aktivovaný komplex ruthenia vázaný na DNA kvadruplex, McQuaid K. T. a spol.; <https://www.rcsb.org/structure/5ls8>): M. Štětina • Dáno do tisku 26.3.2024.

Chemistry Europe Fact Sheet

16 chemical societies, **15** European countries,
over **75,000** chemists.

Family of high-quality scholarly chemistry journals,
covering a very broad range of disciplines.

Journals:
www.chemistry-europe.org

Societies:
[www.chemistryviews.org/
chemistry-europe-member-societies/](http://www.chemistryviews.org/chemistry-europe-member-societies/)

Evaluate, publish, disseminate, and amplify the
scientific excellence of chemistry researchers
from around the globe in high-quality publications.

Supports its members at every stage of their careers
as they strive to solve the challenges that impact
humankind.

Values integrity, openness, diversity, cooperation,
and freedom of thought.

Hub: www.chemistry-europe.org

Association

Mission

3 per year, free

Newsletter



**Chemistry
Europe**

Science
news
magazine

ChemistryViews

What is happening in
the global chemistry
community

Strong focus on the people
behind the science.

www.chemistryviews.org/register/

www.chemistryviews.org

Fellows
Program

Award

Recognizes members for their outstanding
achievements and contributions and their
service to at least one member society.

www.chemistryviews.org/fellows/

Recognizes outstanding contributions to chemistry.

Includes prize money of EUR 10,000
and a certificate

Open to individuals worldwide, regardless of
their affiliation with *Chemistry Europe* societies.
www.chemistryviews.org/chemistryeuropeaward/



@ChemEurope

Hub:

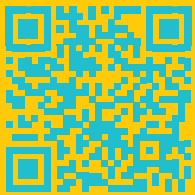
www.chemistry-europe.org



[linkedin.com/company/
chemeurope/](https://linkedin.com/company/chemeurope/)

3, 2, 1 ... done! gels < 3 mins

Making ready-to-use SDS-PAGE gels in less than three minutes is now a thing. With **mPAGE® Lux Casting System**, you can say farewell to conventional methods and their time consuming, manual steps for gel creation. **That's fresh.**



SigmaAldrich.com/mPAGELux



The life science business
of Merck KGaA, Darmstadt,
Germany operates as
MilliporeSigma in the U.S.
and Canada

Millipore®

Preparation, Separation,
Filtration & Monitoring Products