

Informace o nebezpečnosti chemických výrobků jako základní nástroj reklamy

Motto: co bylo dřív zdravé, je nyní škodlivé, to co je teď uváděno na trh, je neobyčejně zdravé (a dražší).

V zavádění chemických výrobků na trh je možné pozorovat jev, který označuji názvem opakovaně zpochybňující cykly. Probíhají takto:

Zavedení: Na trh je uveden výrobek charakterizovaný jako ideální a zcela neškodný.

Zpochybnění: Ukáže se, že výrobek není tak zcela neškodný, jak se zdálo.

Závěr: Je konstatováno, že výrobek je škodlivý, je zakázán nebo nahrazen jiným, zpravidla dražším.

Reklama: Kupujte nový výrobek, je ideální a zcela neškodný.

Příklad zpochybňujícího cyklu a jeho komerčního využití: prodej balené vody

V USA na konci minulého století ustavili komisi špičkových vědců, jejímž úkolem bylo určit, jaký výsledek technických věd nejvíce prodloužil věk obyvatel Spojených států. Výsledkem jednání komise bylo, že lidský věk nejvíce prodloužilo zavedení chlorované vody. V současné době se uplatní zpochybnění. Moderní analytická chemie prokazuje, že v chlorované vodě mohou být těkavé organické deriváty chloru vznikající při chloraci, například chloroform, které jsou zdraví škodlivé. Tento objev vděčí za svoji existenci současné úrovni analytické chemie. Při využití moderních analytických metod je možné prokázat přítomnost všeho ve všem. Reklama toho využila a přesvědčila část obyvatel o tom, že voda z vodovodu je zdraví škodlivá, a že základem ochrany zdraví je donášení tzv. balené vody. (Zde bych chtěl uvést skutečnost, že dosažitelnost chlorované vody je pro velkou část populace této planety jen nedosažitelným snem.)

Důvody k donášení balené vody

Zde je ovšem nutno uvést, že argument doporučující donášení do bytu balenou vodu k pití jako prostředek ochrany před případným obsahem těkavých organických derivátů chloru je zavádějící. Pokud jsou ve vodě těkavé organické sloučeniny chloru, jejich riziko není v tom, že vodu pijeme, ale v tom, že je voda v domácnosti používána ve velkých množstvích k praní, mytí, úklidu a vaření. Při těchto operacích se z vody uvolňují těkavé látky a jsou vdechovány osobami v domácnosti. Vůbec nejnebezpečnějším procesem je sprchování v uzavřené koupelně. Při sprchování teplou vodou se z vody uvolňují těkavé organické látky a jsou sprchující se osobou vdechovány.

Tvůrčí síla přírody

V této souvislosti bych chtěl upozornit na tvůrčí mechanismy přírody, která, ještě ve fázi vývoje lidské společnosti, kdy informace o těkavých organických sloučeninách chloru nebyly známy, obdařila některé lidské jedince ochran-

ným instinktem proti působení těkavých organických derivátů chloru ve vodě. Jistá část obyvatel, zpravidla starší muži, nepijí vůbec vodu a nesprchují se. Ale současně byla jistá část obyvatel vybavena již předem ochranným instinktem, který jí umožňuje se smířit se skutečností, že je nutné, za velké peníze a s vynaložením organizačního úsilí, donášet do domácnosti vodu. Část populace, zpravidla ženy, když přimějí muže, aby domů nosil balenou vodu, mají hřejivý pocit, že muž konečně dělá také něco pro rodinu a nechodí jen do práce a do restaurace.

Šance pro chemický průmysl

Chemický průmysl využil problém k vytvoření nového odvětví, kterým je výroba PET láhví.

Důsledky používání PET láhví na životní prostředí jsou samozřejmě negativní. Nezodpovědní občané láhve pohazují v životním prostředí. Láhve plavou na vodě, v noci se smrští, ráno praskají, jak se vzduch v nich roztahuje. Proto byl vytvořen systém tříděného sběru, který část občanů respektuje. Sebrané láhve jsou přepracovány. Tento systém je nyní zpochybňován s tím, že z hlediska ochrany životního prostředí by bylo účinnější PET láhve zálohovat a vracet k opětovnému umytí a naplnění. Jsem toho názoru, že část obyvatel bude stejně pohazovat PET láhve do životního prostředí. Ale jsem přesvědčen, že příroda je na tuto situaci připravena a vytvořila skupinu obyvatel, kteří budou o životní prostředí pečovat tím, že budou vyhledávat zálohované láhve, nosit je do sběrnny, kde zálohy vymění za alkoholické nápoje.

Pohled pamětníka

Jako starší člověk jsem byl svědkem zpochybňujících cyklů pro řadu látek a procesů. Pamatuji doby, kdy bylo sádlo zdravé, ale byl problém jej sehnat. Máslo bylo základem zdravé výživy, ale byl problém jej sehnat. Nyní je sádlo i máslo nezdravé, protože ohrožují naše zdraví tím, že obsahují cholesterol, PCB, DDT, HCH, případně i dioxiny. Vyvíjejí se postupy, jak ze sádlá vyrábět bionaftu. Zdravé je, v současné době, tyto přírodní tuky nahradit chemicky upravenými hydrogenovanými rostlinnými oleji. Toto konstatování jistě není konečné. V budoucnosti moderní analytická chemie a biochemie prokáže, ve spolupráci s výrobcí nových produktů, že tyto hydrogenované rostlinné oleje obsahují stopy katalyzátorů, herbicidů, insekticidů, dusičnanů z hnojiv, a že v nich jsou tuky nesprávné molekulární konfigurace, a že je tedy nutné si kupovat nové produkty na trhu, které jsou optimální. Možná, že novým bezpečnějším produktem bude bio-sádlo a bio-máslo produkované zvířaty pěstovanými v bio-režimu, která budou krmena bio-pšenicí, bio-bramborami a napájena bio-vodou. K hnojení bude používán jen bio-hněj. Pamatuji doby, kdy bylo opalování zdravé. Dnes je vstup

na sluneční záření rizikovým úkonem. Způsobili to chemici, kteří vyráběli sloučeniny označované komerčním názvem Freony (v České republice Ledony), které byly na trh uvedeny jako ideální pracovní náplně chladniček, ideální hnací plyny sprejů a ideální napuchadla pro výrobu pěnových plastů. Ukázalo se, že tyto sloučeniny patrně poškozují ozonovou vrstvu atmosféry. Proti riziku slunečního záření je nutné se chránit tím, že se natíráme směsí chemických sloučenin, označovanou jako „UV-filtry“. Je pravděpodobné, že většina uživatelů „UV filtrů“ nemá představu o tom, co je ozonová vrstva. Hlavní je, že kupují kosmetické ochranné prostředky.

Závěr

Zpochybňovací cykly nás budou v budoucnosti ovlivňovat stále, se snahou, abychom se chovali trzně, to jest, abychom kupovali produkty doporučené reklamou. Jsem rád, že naši prapředci vynalezli uzení masa, které je

z tradičních důvodů i nyní povoleno. Kdyby někdo vynalezl uzení masa v současné době, žádný hygienik by ho nepovolil. Možná, že jej jednou také zakáží a doporučí kupovat bio-hamburgry.

V jednom se však nenechám zviklat. A to, když se objeví informace, že je pivo nezdravé, a že by mělo být nahrazeno syntetickými zdravými chemickými nápoji obohacenými vitaminy nebo balenou vodou s příchutí, bez příchutě, s bublinkami nebo bez nich, s obsahem minerálů, nebo naopak zcela bez minerálů. Zůstanu pevný. Vím své. Pivo zachránilo mnoho lidských životů. Byly doby, kdy každý, kdo se napil vody, dostal úplavici, cholera nebo tyfus či jinou nemoc. Pivo bylo relativně sterilní. Navíc jsem zjistil, že se při pití piva v restauraci dozvím řadu zajímavých informací, a že při sezení u televize mi pivo pomáhá vyrovnat se s agresivní reklamou, jejíž pseudovědecké formulace bych bez piva jen obtížně snášel.

Josef Horák

ZAHRADA (vyžádané příspěvky)

JAK ZVLÁDAT OHROMNÝ RŮST POZNATKŮ A ZNALOSTÍ V CHEMII

Už delší dobu jsme svědky trvale se stupňující rychlosti růstu znalostí a vzniku nových oblastí v přírodních vědách; oblasti molekulových věd se to týká nadmíru intenzivně. Je to o to svízelnější, že překryv nejen molekulových věd, ale celé členité oblasti chemie s fyzikou a biodisciplínami je veliký. Držet myšlenkový kontakt s tímto rozmachem je už dlouho nejen časově náročné, ale navíc i myšlenkově často velmi obtížné; pro mnohé se to stává zcela nemožné.

Redakce Chemických listů ve snaze usnadnit svým čtenářům krok za krokem (či spíše krůček za krůčkem) komplikovanou a nedosti přehlednou situaci zvládat, pozvala pro začátek více než tucet zkušených chemiků k napsání krátkých, informativních, poučných a vzdělávacích příspěvků z oblasti jejich badatelství. Jsme toho názoru, že základní a trefné poučení od zasvěceného a znalého zatím nic nemůže nahradit. Může jít jak o výstižnou poznámku k celé oblasti autorova zájmu, tak o vybrané úzké, ovšem aktuální téma, které je autorům blízké.

Aby se vše neminulo účinkem, požádali jsme autory velmi naléhavě, aby usilovali o krátký, velice průhledný text, takový text, kterému by rozuměl nadšený oktáván, ale též ne lhostejný chemik ve středním věku, pracující v oblasti zcela jiné a vzdálené předmětu sdělení.

Příspěvky nebudou uveřejňovány pravidelně, ale tak, jak do redakce dorazí a my je upravíme k obrazu výše uvedenému. To proto, že není nic obtížnějšího než k určitému termínu vypáčit z autora slibovaný rukopis. Nicméně, abychom zdůraznili vzdělávací poslání těchto příspěvků, zřídíme k tomuto účelu novou rubriku nazvanou „Zahrada“. Do této rubriky budeme zařazovat i pozvané příspěvky světově respektovaných chemiků (na základě osobních kontaktů).

Závěrem zbývá pozvat všechny příslušníky chemické komunity, aby neváhali nabídnout redakci Chemických listů témata, o nichž by byli připraveni napsat sdělení vyhovující rysům výše uvedeným a pomohli nám zajistit i zahraniční příspěvky.

Bohumil Kratochvíl a Rudolf Zahradník

VODA, SAMÁ VODA

PAVEL JUNGWIRTH

*Ústav organické chemie a biochemie, Akademie věd České republiky a Centrum pro biomolekuly a komplexní molekulové systémy, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6
pavel.jungwirth@uochb.cas.cz*

Došlo 15.12.07, přijato 9.1.08.

Klíčová slova: voda, molekulová struktura, fázové přechody, anomálie, autoionizační reakce

Obsah

1. Úvod
2. Anomálie vody
3. Molekulová struktura vody
4. Vodní mýty
5. Vodní otázky
6. Závěr

1. Úvod

Z doby dětských her si dobře vzpomínám, že když se člověk poslepu blížil k cíli, volali na něj „přihořívá“, zatímco jinak to byla „samá voda“. Jako děti jsme tak správně rozpoznali alespoň dva ze čtyř Aristotelových prvků (což jsou oheň, země, vzduch a voda), přičemž oheň jsme spojovali s něčím vzrušujícím, zatímco voda byla ten nudný element všude okolo. Dnes už nejen vím, že voda není prvek, ale také že je cokoli, jen ne nudná. O vzrušení, které nám přináší studium vody a vodných roztoků na molekulové úrovni, je i tento článek. Při jeho psaní jsem se inspiroval jak výsledky vlastního bádání, tak i četbou přehledných článků a monografií, z nichž vyniká půvabná a i pro laika dobře srozumitelná kniha “H₂O A Biography of Water” od britského popularizátora vědy Philipa Balla¹.

2. Anomálie vody

Voda je zvláštní látka s neobvyklým chováním. Kdyby se nevyskytovala všude kolem nás a my ji tak nebrali za vzor kapaliny, musely by nás její anomálie okamžitě praštit do očí. Je jednou z mála látek, která se, alespoň v mírném podnebném pásu, běžně vyskytuje ve všech třech skupenstvích – kapalném, plynném i tuhém. To ještě není anomálie, zvláštní ale je, že tuhá fáze vody (led) má menší hustotu než kapalná. Kdyby se voda chovala jako spořádané kapaliny a neměla maximum hustoty při 4 °C, místo

bruslení bychom o Vánocích sbírali kapry brodice se vodou na povrchu odspodu zamrzlých rybníků. To ale není jediná anomálie vody; doposud jich bylo rozpoznáno přes šedesát². Kromě hustotního maxima v kapalně fázi je to např. neobvykle vysoký bod tání a varu, velká tepelná kapacita a dielektrická konstanta, se kterou souvisí fenomenální schopnost vody rozpouštět ionty solí.

Navíc je voda jako jedna z mála kapalin schopna autoionizace (autolýzy) podle reakčního schématu: $\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$. Byť je tato reakce silně endogenní s ΔG zhruba 80 kJ mol^{-1} , je zodpovědná za konečnou hodnotu pH neutrální vody. Jak známo, je tento záporný dekadický logaritmus aktivity (tj. zhruba řečeno koncentrace) hydroxoniových iontů $\text{H}^+(\text{aq})$ roven sedmi, neboli každá asi šestisetmiliontá molekula vody je rozložena na ionty. Autoionizační reakce je vratná a většina takto vzniklých iontů ve zlomku vteřiny rekombinuje. Jen občas se vzniklé ionty oddělí a putují po řetězci vodních molekul s průměrnou dobou života kolem 70 mikrosekund³. Pro představu, autoionizační „nehoda“ se každé vodní molekule přihodí zhruba dvakrát denně.

3. Molekulová struktura vody

Přesvědčení, že voda je dále nedělitelný Aristotelovský prvek, se začalo hroutit koncem 18. století, kdy francouzský chemik Lavoisier rozložil vodu na vodík a kyslík při průchodu páry rozžhavenou hlavní pušky. Ve stejné době se také ukázalo, že je možné syntetizovat vodu zapálením vodíku za přítomnosti kyslíku. Zakladatel moderní atomové teorie Dalton předpověděl, že látkový poměr vodíku a kyslíku ve vodě je 1:1, což nebyl vzhledem k omezené přesnosti tehdejších experimentů tak špatný odhad. V roce 1814 upravil švédský chemik Berzelius tento poměr na konečných 2:1 a zavedl pro vodu označení H^2O , odkud už je jen krůček k dnešní notaci H_2O .

Od znalosti chemického vzorce vody je ještě dlouhá cesta k porozumění struktury její molekuly. Ze střední školy víme, že molekula vody má nelineární geometrii s úhlem H-O-H rovným $104,5^\circ$. Ale proč má vodný úhel právě tuto hodnotu? K pochopení je třeba si uvědomit, že molekula vody není zahnutý rovinný útvar, jak by se na první pohled mohlo zdát. Je to spíše prostorový čtyřstěn, kde střed tvoří atom kyslíku, dva rohy atomy vodíku a zbylé dva volné elektronové páry na kyslíku. Úhel H-O-H v pravidelném čtyřstěnu by byl $109,5^\circ$; v molekule vody je tento úhel o pět stupňů menší díky vzájemnému odpuzování mezi volnými elektronovými páry, což tlačí vodíky mírně k sobě. Kromě struktury je ještě třeba znát rozložení náboje v molekule vody. Kyslík se svými volnými elektronovými páry přitahuje elektronovou hustotu z vodíků; dva vrcholy čtyřstěnu jsou tedy záporné a druhé dva kladně nabitě. Takové prostorové rozložení náboje se navenek chová jako dipól, který pro izolovanou molekulu vody nabývá hodnoty 1,9 Debye¹.

Díky nerovnoměrnému rozložení náboje se voda neprojevuje jako jednoduchá kapalina (např. kapalný argon).

Molekuly vody spolu interagují především prostřednictvím elektrostatických sil, kdy kladně nabitý pól jedné molekuly přitahuje záporně nabitý pól druhé. Tato interakce se nazývá vodíková vazba⁴, a protože čtyřstěn má čtyři vrcholy, každá molekula vody se může podílet na stejném počtu těchto vazeb. Přitom ve dvou z nich vodík nabízí a ve dvou přijímá. Vodíková vazba je směrová a poměrně silná (asi dvacetkrát silnější než disperzní interakce mezi dvěma atomy argonu). Navíc polarizuje vodní molekuly, které se na ní podílí, takže průměrný dipólový moment vzroste ve vodě o 40 % proti plynné fázi.

Čtyři směrové vodíkové vazby na každou molekulu vody umožňují při teplotách pod 0°C vznik perfektně uspořádané hexagonální mřížky, tak jak ji známe z ledu či sněhových vloček. Při vyšších teplotách se však vlivem tepelného pohybu molekul jejich dlouhodobě uspořádaní zhroutí a ani s nejbližšími sousedy už nemá molekula vody čtyři, ale v průměru jen zhruba 3,5 vodíkové vazby. Díky tomu se molekuly mohou dostat k sobě o kousek blíže, proto má voda větší hustotu než led¹.

4. Vodní mýty

Složitá struktura vodíkových vazeb je příčinou mnoha vodních anomálií. To může svádět k představě, že ve vodě je možné takřka cokoli – a čas od času vědci tomuto pocitu podlehnou. Je jen málo oblastí vědeckého zájmu, které jsou opředeny více mýty než voda. Některé z nich jsou velmi úporné a drží se v povědomí veřejnosti dlouho poté, co byly zcela zpochybněny seriózními vědeckými studiemi.

V polovině 60. let se v tehdejší Sovětské svazu objevily první zprávy o tzv. polyvodě. V úzkých kapilárách se za určitých okolností nad sloupcem normální vody vytvářela vrstva s neobvyklými vlastnostmi – s větší hustotou, bodem varu kolem 200°C a zdánlivě polymerní strukturou. Podobné experimenty byly záhy zreprodukovány i na Západě, kde také vymysleli mediálně chytlavý název polyvoda⁵. V časopise Nature dokonce vyšlo vážně míněné varování, aby s ní vědci zacházeli s maximální opatrností, protože i jen kapka polyvody by mohla proměnit veškerou vodu na Zemi v hustou rosolovitou břečku⁶. Co se týče seriózních studií, záhy se ukázalo, že pozorované vlastnosti tzv. polyvody způsobují příměsi, které se uvolňují z kapilár. To byl konec polyvody ve vědeckých kruzích, byť lze čas od času v obskurních časopisech pozorovat pokusy o její vzkříšení.

S polyvodou a s výše zmíněným varováním souvisí i mýtus o existenci krystalické struktury vody při pokojové teplotě a normálním tlaku. Umělecky byla tato představa nejlépe ztvárněna v skvělé vědecko-fantastické knize Kolíbka od Kurta Vonneguta (jehož bratr byl mimořádně seriózní badatel, zabývající se ledem celou svou vědeckou kariérou). Kniha pojednává o vysokoteplotním ledu č. IX, jehož únik z rozbité zkumavky a následný kontakt s vodou způsobí zamrznutí všech zemských vodních zdrojů a konec lidské civilizace. Pravdou je, že led má kromě formy,

kerou důvěrně známe ze zimních radovánek či z mrazáku (hexagonální led č. I), ještě nejméně sedm známých modifikací s odlišnou krystalovou strukturou. Ty vznikají z hexagonálního ledu překrystalizováním za extrémních tlaků tisíců až miliónu atmosfér a je vědeckým faktem, že některé jsou stabilní i při teplotách vyšších než 0 °C (cit.¹). Ne však při normálním atmosférickém tlaku, kdy takový led okamžitě roztaje, takže o konec civilizace zamrznutím se příliš bát nemusíme. Spíše bychom se měli obávat o osud jiné zvláštní krystalové modifikace vody, tzv. klatrátů⁷. To jsou pravidelné molekulové „klece“, které vznikají za vysokých tlaků kolem rozpuštěných nepolárních molekul. Na mořském dně je takto např. vázáno ohromné množství metanu, který by se při malém zvýšení teploty mohl uvolnit do atmosféry a dramaticky tak přispět ke skleníkovému efektu.

Další velmi rozšířený mýtus se týká paměti vody. V roce 1988 vyšel v Nature článek, který ukazoval, že krevní buňky reagovaly na protilátky i v roztocích, které byly extrémně zředěné⁸. Dokonce tak, že pravděpodobnost nalezení ve zkumavce byť jen jediné molekuly protilátky se prakticky rovnala nule. Z toho autoři usoudili, že voda si musí pamatovat na molekuly rozpuštěné látky, které v ní před zředěním byly a jakýmsi způsobem se do ní „otiskly“. Tyto výsledky se však později nepodařilo zreprodukovat dokonce ani v laboratoři autorů. Navíc spektroskopické studie s použitím ultrarychlých laserových pulzů přesvědčivě ukázaly, že díky termálnímu pohybu molekul vody je jejich „paměť“ extrémně krátkodobá a nepřesahuje zlomek miliardtiny sekundy⁹. Přesto v lidové fantazii, živě nejruznějšími šarlatány, žije voda s dlouhodobou pamětí dál pod nejrůznějšími, často komerčními názvy.

Z trochu jiného soudku je příběh o studené fúzi. Pozemské zásoby vody v sobě skrývají nezměrné množství energie, které lze uvolnit termojaderným slučováním. K tomu se hodí zejména těžší isotopy vodíku – deuterium a tritium, kterých je na Zemi tolik, že by v principu mohly zajistit energetické potřeby lidstva na dlouhá tisíciletí, navíc bez uvolňování skleníkových plynů. Problémem zůstává, že technologii termojaderné fúze zatím zvládli pouze vojáci ve formě vodíkové bomby. K mírovému využití je třeba v reaktoru udržet vodík nebo jiná lehká jádra při extrémních teplotách a hustotách dostatečnou dobu, aby jaderná reakce vydala více energie, než se do ní vložilo. Ač se o to vědci usilovně snaží už více než padesát let v magnetických nádobách či pomocí laserů, praktické řešení je stále v nedohlednu. Do této situace přišla jako blesk z čistého nebe v roce 1989 zpráva z univerzity v Utahu, že termojaderné fúze bylo dosaženo za normálních laboratorních podmínek elektrolýzou těžké vody pomocí palladiových elektrod¹⁰. Na tiskové konferenci, která odstartovala jejich efemérní slávu, američtí vědci Pons a Fleischmann zveřejnili dva důkazy pro jev, který nazvali studená fúze – z elektrochemické cely se uvolnilo více energie, než do ní bylo vloženo a byly z ní vyzařovány neutrony, které se při jaderném slučování uvolňují. Problémem bylo, že oba efekty byly na hranici měřitelnosti a později se je už nepodařilo zreprodukovat¹⁰. Lákavá představa laciné výroby

energie studenou fúzí v jednoduché elektrochemické cele se tak brzy odebrala do říše snů a vědci se pokorně vrátili k experimentálně extrémně náročným a drahým pokusům, které snad jednou z „horké“ fúze udělají praktický zdroj energie pro lidstvo.

5. Vodní otazníky

Fakt, že řadu za vlasy přitažených představ o vodě je dnes věda spolehlivě schopna poslat do oblasti mýtů, ještě neznamená, že všemu okolo vody rozumíme a že nás už nemůže překvapit. Spíše naopak, voda ještě skrývá celou řadu záhad, na jejichž vědeckém objasnění si zatím více či méně úspěšně vylamujeme zuby. Problémem je, že přes obrovský pokrok v experimentálních, zejména spektroskopických technikách a ve výpočetních metodách kvantové chemie a molekulově dynamických simulací stále ještě o vodě přesně nevíme jednu zásadní věc. Totiž jak se elektronová struktura molekuly vody a její interakce se sousedními molekulami H₂O či rozpuštěných látek projeví při makroskopických, kolektivních vlastnostech vody a vodných roztoků se všemi pozorovanými anomáliemi. Mohuli parafrázovat francouzského spisovatele Antoine Saint-Exupéryho, neumíme ještě pořádně ze znalosti cihel (molekul vody) a malty (mezimolekulových interakcí) pochopit katedrálu (vodu či vodný roztok).

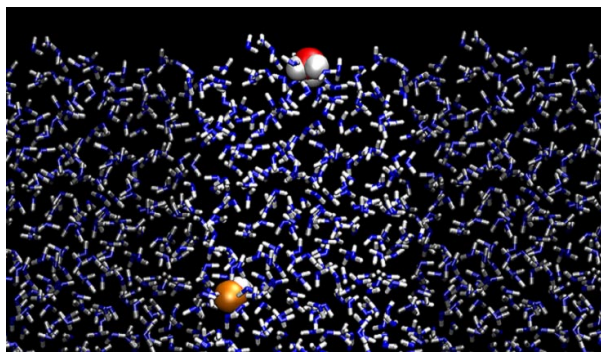
Jedním z projevů naší omezené znalosti struktury vody je, že se dodnes nejsme schopni úplně shodnout, kolik vodíkových vazeb připadá na molekulu vody. V ledu je to jednoduché, neboť perfektní hexagonální mřížce odpovídají přesně čtyři. V řídké páře je to také snadné, drtivá většina molekul H₂O je izolovaných a vodíkové vazby tudíž nevytváří. Jak to ale přesně je v kapalně vodě? Obvyklá představa, založená na spektroskopických a rozptylových měřeních a na molekulových simulacích je, že v kapalině má každá molekula vody jen o trochu méně vodíkových vazeb než v ledu (v průměru zhruba 3,5, jak jsme již zmínili výše). Před několika lety se ale v časopisu Science objevila studie, která pomocí rentgenovské spektroskopie a kvantových výpočtů vyvozovala, že v kapalině má každá molekula H₂O v průměru jen dvě silné vodíkové vazby¹¹. Pokud by tato představa byla správná, mělo by to dalekosáhlé důsledky. Molekuly se třemi či čtyřmi vodíkovými vazbami mohou vytvářet podobně jako v ledu třídimenzionální síť, zatímco molekuly s dvěma vodíkovými vazbami jsou schopny tvořit pouze řetízky nebo kruhy. Takovou strukturu známe z kapalin, jejichž molekuly v principu mohou tvořit pouze dvě vodíkové vazby a které mají odlišné vlastnosti než voda, jako třeba alkohol. Výše zmíněná rentgenovská studie o vodě vzbudila velký rozruch a inspirovala celou řadu nových experimentů a výpočtů. Ty však v drtivé většině ukazují, že klasická představa o vodě s více než třemi vodíkovými vazbami na molekulu a třídimenzionální strukturou je správná a učebnice pravděpodobně není třeba opravovat¹². Pes je zřejmě zakopán v tom, že vodíkové vazby, striktně řečeno, není možné měřit, a je proto třeba pro ně přijmout operativní definici.

V současnosti se zdá, že autoři rentgenovské studie použili příliš přísné kritérium pro vodíkovou vazbu, což je možný důvod, proč jim jejich počet vyšel tak malý.

Další velký otazník kolem vody se týká hypotetické souvislosti mezi podchlazenou kapalinou a přehřátou amorfní fází (vodní analogií skla). Analogická otázka přechodu z taveniny do skla se řeší i u jiných materiálů. Pokud voda není v kontaktu s možným krystalizačním jádrem, jakým mohou být stěny nádoby či zrnko prachu, nemrzne při 0 °C, ale je jí možné podchladiť až na –38 °C (cit.¹). Tato nestabilní fáze, která při dotyku nebo zatřesení okamžitě mrzne, má vlastnosti mnohem bližší kapalně vodě než ledu a kapičky podchlazené kapaliny se běžně vyskytují například v mracích. Na druhou stranu při depozici vodní páry na velmi chladnou podložku (při teplotách pod –140 °C) vzniká také nestabilní fáze zvaná amorfní pevná voda, která má podobnou strukturu jako podchlazená kapalina, ale o mnoho řádů větší viskozitu. V tom se podobá krystalickému ledu, na který se samovolně přemění při zahřátí nad cca –120 °C. Pokud je ale amorfní pevná voda jen mikroskopické množství, je možné ji opatrně ohřát až na zhruba –70 °C. Odtud je už jen krůček k podchlazené kapalině, a vědci proto doufají, že se jim jednou povede projít celý teplotní interval bez krystalické, ledové fáze. Voda se tomu ale zatím úspěšně vzpírá. Jedním z možných důvodů je, že nekystalická voda by mohla podle teoretických předpovědí kolem –45 °C nabývat neobvyklých, singulárních vlastností, jako je např. obrovská tepelná kapacita nebo naopak velmi malá kompresibilita¹.

Poslední vodní hádanka, kterou zmíním, se týká povrchových vlastností vody a roztoků. Díky silným vodíkovým vazbám mezi molekulami vody se voda usilovně snaží minimalizovat svůj povrch, na kterém vzniká velmi silné pnutí, tzv. povrchové napětí. Pokud do vody přidáme látku, která s ní interaguje slaběji než molekuly vody mezi sebou, je taková látka vytlačena na povrch, kde sníží povrchové napětí. Notoricky známým příkladem jsou detergenty, kde tento efekt nejen umožňuje lépe umýt zamaštěné talíře, ale i vytvářet pěnivé bubliny. Naopak, rozpustíme-li ve vodě látku, která s ní interaguje silněji než molekuly vody mezi sebou, povrchové napětí vzroste. Takto se chovají anorganické soli (včetně NaCl) a zásady. Klasická teorie říká, že ionty solí jsou proto odpuzovány z povrchu, na kterém by měly zůstat jen molekuly vody¹³. Dnes se ukazuje, že situace je složitější a že některé anorganické ionty, jako např. chlorid, bromid, či jodid, se přesto mohou na povrchu vody adsorbovat¹⁴.

A co když do vody žádnou sůl nepřidáme? Pořád ještě zbývají hydroxoniové a hydroxidové ionty vznikající samovolně autolýzou vody. Velmi kontroverzní je otázka, jak se tyto ionty chovají na povrchu vody. Téměř všichni vědci, studující tento problém, se dnes shodnou, že jeden z přirozených vodních iontů má tendenci se adsorbovat na povrch vody. Komunita koloidních chemiků je na základě makroskopických elektroforetických a titračních měření přesvědčena, že jde o hydroxidové anionty¹⁵. Teoretičtí a fyzikální chemici zase na základě molekulových výpočtů, spektroskopických experimentů a měření povrho-



Obr. 1. „Snímek“ ze simulace molekulové dynamiky, ukazující vodní vrstvu s povrchovým hydroxoniovým kationtem a podpovrchovým hydroxidovým aniontem

vého napětí usuzují, že na povrchu vody se adsorbují hydroxoniové kationty¹⁶. Takový „snímek“ z molekulové simulace s povrchovým iontem H_3O^+ a podpovrchovým OH^- je na obr. 1. Nelze vyloučit, že pravdu mají oba tábory. Celá povrchová vrstva je totiž elektroneutrální, takže pokud se zcela na povrchu adsorbují např. kationty, budou se hned pod ním akumulovat anionty. Jako badatelé, kteří tento problém zkoumají, tak možná připomínáme slepce z indické pohádky, kteří z různých stran osahávají slona. Ten, který se dotýká choboty, volá „had“ (hydroxonium), zatímco druhý, který drží ocas, tvrdí „koště“ (hydroxid).

Výskyt anorganických iontů na povrchu vody není jen akademickým problémem. Jedním z praktických důsledků je empiricky dobře známý, ale na molekulové úrovni dosud ne zcela vysvětlený fakt: na mořské hladině se při lámání vln tvoří pěna, zatímco na (čistých!) sladkovodních jezerech tomu tak není¹⁷. V čisté vodě se totiž rozpuštěné bublinky vzduchu rychle spojují, což zabraňuje vzniku pěny. Sůl naopak spojování bublin brání, a proto se krátkodobě na slané vodě pěna tvoří, byť není zdaleka tak bohatá a stálá, jako když se použijí detergenty. Teoretické výpočty ukazují, že adsorpce některých solných iontů na povrchu bublin je možným vysvětlením tohoto efektu¹⁸. Záhadou zůstává, jak tato adsorpce, odehrávající se v tenounké, nanometrové povrchové vrstvičce, může ovlivnit spojování bublin, při kterém praská vodní vrstva více než stokrát širší. Faktem je, že podobné dlouhodobé interakce byly pozorovány, byť ne zcela uspokojivě vysvětleny, i mezi dvěma tenkými destičkami, oddělenými submikrometrovou vrstvou vody. Jako teoretici zde bezpochyby máme ještě hodně práce.

6. Závěr

Voda má pro lidstvo a pro život na Zemi obecně zcela zásadní praktický význam jako univerzální biologické rozpouštědlo. Dostupnost kvalitní vody je jedním z rozhodujících činitelů ekonomického rozvoje a politologové předpovídají, že mezinárodní konflikty příštích deseti

tiletí nebudou o ropě, ale o vodě. Voda má ale v lidské kultuře také význam duchovní. V křesťanské tradici voda očišťuje a dokonce je možné ji proměnit ve víno. Při tak zásadní důležitosti pro lidstvo je proto možná překvapivé, kolik toho o vodě z více prozaického, vědeckého pohledu ještě nevíme. Na nás, kteří tuto komplexní a v mnoha směrech anomální substanci zkoumáme, mohou někdy až padat chmury, jak je to s naším poznáním pořád „samá voda, samá voda“, i když občas, pravda, v našich laboratořích a výpočetních střediscích „přihořívá“.

Centrum pro biomolekuly a komplexní molekulové systémy je podporováno MŠMT (grant č. LC512).

LITERATURA

1. Ball P.: *H₂O A Biography of Water*. Weidenfeld & Nicolson, London 1999.
2. Chaplin M.: *Water Structure and Science*, <http://www.lsbu.ac.uk/water/>, staženo 30.11.2007.
3. Geissler P., Dellago C., Chandler D., Hutter J., Parrinello M.: *Science* 291, 2121 (2001).
4. Jeffrey G. A.: *An Introduction to Hydrogen Bond*. Oxford University Press, Oxford, 1997.
5. Willis E., Rennie G. K., Smart C., Pethica B. A.: *Nature* 222, 159 (1969).
6. Donahoe F. J.: *Nature* 224, 198 (1969).
7. Dec S. F., Bowler K. E., Stadterman L. L., Koh C. A., Sloan E. D.: *J. Am. Chem. Soc.* 128, 414 (2006).
8. Bonini S., Adriani E., Balsano F.: *Nature* 334, 559 (1988).
9. Omta A. W., Kropman M. F., Woutersen S., Bakker H. J.: *Science* 301, 347 (2003).
10. Close F.: *Too Hot to Handle: The Race for Cold Fusion*. Princeton University Press, Princeton 1991.
11. Wernet P., Nordlung D., Bergmann U., Cavalleri M., Odellius M., Ogasawara H., Naslund L. A., Hirsch T. K., Ojamae L., Glatzel P., Pettersson L. G. M., Nilsson A.: *Science* 304, 995 (2004).
12. Head-Gordon T., Johnson M. A.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103, 7973 (2006).
13. Onsager L., Samaras N. N. T.: *J. Chem. Phys.* 2, 528 (1934).
14. Jungwirth P., Tobias D. J.: *Chem. Rev.* 106, 1259 (2006).
15. Beattie J. K.: *Lab Chip* 6, 1409 (2006).
16. Buch V., Milet A., Vacha R., Jungwirth P., Devlin J. P.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 104, 7342 (2007).
17. Craig V. S. J., Ninham B. W., Pashley R. M.: *Nature* 364, 317 (1993).
18. Marcelja S.: *J. Phys. Chem., B* 110, 13062 (2006).

P. Jungwirth (*Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Water, Water All Around**

Water is a strange substance with a very unusual behavior. Given its importance and omnipresence it is surprising how much we still do not know structural and dynamic properties of water at the molecular level. The review starts with describing in detail the molecular structure of water. Based on this picture of water with atomic resolution, most notorious myths concerning water are discussed, such as polywater, water memory, and cold fusion. The review concludes with several water puzzles, which have not been fully solved yet. These problems concern the number of hydrogen bonds per water molecule in the liquid state, possible connections between supercooled water and amorphous solid water, and interfacial properties of water and aqueous electrolytes.



Prof. Aubrey Jenkins received his degrees at the University of London (B.Sc. in 1948, Ph.D. in 1950 and D.Sc. in 1961). He began his professional career in industry. Since 1964, he has been affiliated with the University of Sussex (Senior Lecturer 1964, Reader 1968, Professor 1971, Dean of the School of Molecular Sciences 1973–1978, Emeritus Professor 1992–). He was or is a member of numerous British and international societies, organisations and editorial boards associated with chemistry. His activities focus on macromolecular science, mostly on radical and (the mis-named) group-transfer polymerisations and copolymerisations. He published 139 research papers, authored, co-authored or edited eight books and contributions to books. Since 1971, he has become a frequent visitor to Czechoslovakia and established fruitful professional contacts and personal friendships with many Czech and Slovak scientists, mainly at the Institute of Macromolecular Chemistry of the Academy of Sciences of the Czech Republic.

editors

REACTIVITY IN CONVENTIONAL RADICAL POLYMERISATION

AUBREY JENKINS

*University of Sussex, BRIGHTON, Sussex, U.K.
polygon@vixens.eclipse.co.uk*

Key words: radical polymerisation, copolymerisation, radical copolymerisation, reactivity ratios, patterns of reactivity

Introduction

For the last 10 years or so, interest in radical polymerisation has mainly been focussed on techniques involving additives which form complexes with polymer radicals reversibly, producing systems with novel properties, such as narrow molecular-weight distributions¹. The IUPAC-recommended name for this phenomenon is Controlled Reversible-Deactivation Radical Polymerization. Nevertheless, conventional methods of radical polymerisation continue to be employed for an enormous industrial output of plastics, so the mechanisms of the reactions responsible for these well-known processes remain of serious interest, especially at the research level. These mechanisms will be the main concern of the present paper.

Reactivity in conventional radical polymerisation is principally concerned with reactions between monomers or transfer agents (jointly termed “substrates”), on the one hand, and radicals on the other. Radical polymerisation is a chain reaction but the word “chain” is confusingly used in two different ways: it can refer to the *kinetic chain*, *i.e.*, the nature of the mechanism, and it can also mean the *polymer molecule* which is the end-product. It is therefore always necessary to check whether it is a kinetic chain or a molecular chain which is being discussed. There is also the question of interactions between radicals but these are

diffusion-controlled processes, which will be discussed only briefly here.

The basis for the study of reactivity in radical polymerisation was laid in the 1940s (ref.²), and no significant development occurred until about 1960, when a tentative revision was attempted³. But in the 1990s (50 years after the initial work in the field) a major advance was made which improved the accuracy of prediction of radical polymerisation reactivity to a great extent⁴. To appreciate the present position, it will be necessary to begin by reviewing, briefly, the early work in order to provide an adequate background.

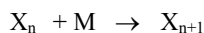
The monomers mentioned above are typically mono- or di-substituted ethenes (ethylenes) which can be represented by the formulae $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{Y}$ and $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Y})\text{Z}$, respectively. The group Y may be one of many things; a phenyl ring (as with styrene), an acid or ester residue (as in the case of methyl acrylate), a cyano group (for acrylonitrile), *etc.*; Z is usually, but not necessarily, a methyl or other alkyl group.

To establish the symbolism usually used to describe radical polymerisation, let us consider the simplest case, the polymerisation of a single monomer or *homopolymerisation*.

Radicals have to be generated to initiate the process; the action of heat or light or high-energy radiation on monomer molecules occasionally causes initiation but, in by far the majority of instances, a substance (the *initiator*) is added which undergoes fission as a result of heat or light, generating *primary radicals*, *i.e.*, radicals which do not contain units derived from the monomer. Primary radicals add to monomer molecules to produce *polymer radicals*, which add to (typically a great many) more monomer molecules; interaction between two polymer radicals or between one polymer radical and a molecule of a transfer agent brings the polymer-building process to an end. It is assumed that the reactivity of a polymer radical is independent of the number of monomer units incorporated.

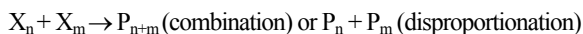
The Propagation Reaction

The heart of the polymerisation process is the propagation step, in which a polymer radical reacts with a monomer molecule (M) to produce a new polymer radical containing one more monomer unit than its predecessor, thus:



where X_n is actually $\sim\text{CH}_2 - \text{C}^*(\text{H})\text{Y}$ in which the symbol \sim (to the left of the formula) denotes the remainder of the structure of the polymer radical, *i.e.*, all the monomer units already incorporated (the number of which is represented by the subscript n), plus an end-group derived from the initiation process, and C^* indicates the site of the unpaired electron on the new radical. Obviously, this is kinetically a chain reaction, propagated by radicals with one radical consumed and another formed in each step.

Sooner or later the kinetic chain is brought to an end by *either* termination



or by radical transfer with a transfer agent. Transfer agents are compounds that can donate an atom to a polymer radical, thus terminating the growth of that molecule but liberating a new small radical in the process. If tetrachloromethane is chosen as the transfer agent, the transfer process can be represented by the equation

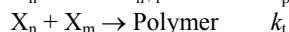
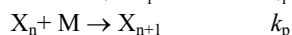
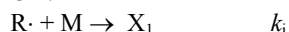
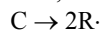


As the number of radicals does not change as a consequence of a reaction of this type, the rate of polymerisation is unaffected.

In the early years of polymerisation studies, it was assumed that radicals were such reactive bodies that they would react indiscriminately with any molecule they encountered but, as will be seen presently, this is a completely false view; radicals display very significant selectivity towards substrates, and this is the basis for quantitative studies of reactivity in radical polymerisations.

Homopolymerisation

If a monomer M polymerises by a radical mechanism initiated by the homolytic breakdown of an initiator C, the conventional reaction scheme for the chain process is as follows, where X_n represents a polymer radical and R· a primary radical (derived directly from the breakdown of the initiator). The component reactions, with their rate constants, are as set out below.



If the rate of initiation = I , the rate of reaction is readily shown to be

$$-d[\text{M}]/dt = k_p[\text{M}](I/k_i)^{1/2}$$

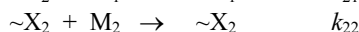
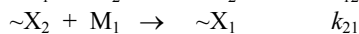
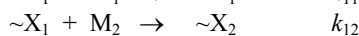
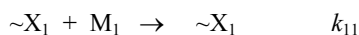
By measuring the rate of reaction, it is a simple matter to evaluate $k_p/(k_i)^{1/2}$ but the separate determination of k_p and k_t has only recently become a relatively straightforward matter. Although it was, in principle, possible to determine k_t independently, *e.g.*, by the rotating sector⁵ or spatially intermittent illumination⁶ techniques, few such determinations were made until the situation was revolutionised by the work of Olaj and his colleagues⁷, who have shown how k_p can be determined from size-exclusion chromatography studies on the polymer formed. Although one would expect a knowledge of the absolute values of the separate rate constants to be required for an analysis of reactivity, it turns out (as will be seen below) that a great deal can be deduced from *relative reactivities*.

The word “reactivity” has been used above qualitatively but it is necessary to be more specific about what this word means in the present context. In an absolute sense, it means determining the values of the individual rate constants in the kinetic scheme above. It is then possible to make quantitative comparisons to establish the order of reactivity for a given type of participating species, monomer or polymer radical.

Some useful information about reactivity can now be obtained from studies of homopolymerisations but the amount of data available so far is not sufficient for extensive investigation of the controlling factors. By far the most prolific source of reactivity data is copolymerisation; even though this yields assessment of only *relative reactivity*, usually expressed in terms of so-called *monomer reactivity ratios* (defined below), it has provided the basis for a wide-ranging examination of reactivity in polymerisation.

Copolymerisation and the Copolymer Composition Equation

In 1944, three papers were published independently by Mayo & Lewis⁸, Wall⁹, and Alfrey & Goldfinger¹⁰, all seeking to establish the relationship between the composition of a binary mixture of monomers (M_1 and M_2) and that of the resulting copolymer. An assumption implicit in their derivations was that the reactivity of a polymer radical depends only on the nature of its terminal unit, and for this reason the group of four propagation reactions represented in this scheme is known as the *Terminal Model*. Each propagation step has its own velocity constant k_{ij} , where i denotes the nature of the terminal unit on the radical while j identifies the monomer; thus, k_{12} is the velocity constant for the addition of a radical terminating in a unit derived from M_1 to a molecule of M_2 . The four possible propagation steps in a binary copolymerisation (*i.e.*, a reaction involving two monomers) are the following.



The kinetic analysis of such a process is usually based on the assumption of the rapid attainment of a constant concentration of propagating radicals due to a balance being reached between the formation of radicals from the initiator and the bimolecular radical termination.

It is a simple matter to deduce, on the basis of this stationary-state assumption, that the relative rates of consumption of monomers M_1 and M_2 are given by the following equation.

$$-d[M_1]/-d[M_2] = \frac{[M_1]\{r_{12}[M_1] + [M_2]\}}{[M_2]\{r_{21}[M_2] + [M_1]\}} \quad (1)$$

where $r_{12} = k_{11}/k_{12}$ and $r_{21} = k_{22}/k_{21}$. The parameters r_{12} and r_{21} were originally called *monomer reactivity ratios* by Mayo & Lewis⁸, but they are now usually known simply as *reactivity ratios*. Equation (1) is the classical *copolymer composition equation* because the ratio $-d[M_1]/-d[M_2]$ (denoted below by F) corresponds to the molar composition of the copolymer being formed instantaneously from a monomer mixture containing molar concentrations $[M_1]$ and $[M_2]$ of the components. By dividing the numerator and denominator of the right-hand side of equation (1) throughout by $[M_2]$, one obtains the ratio of the molar quantities of monomer units of types 1 and 2 in the copolymer as a function of the ratio $[M_1]/[M_2]$ ($=f$) in the monomer mixture, thus:

$$F = f(r_{12}f + 1)/(r_{21} + f) \quad (2)$$

The clue to the understanding of behaviour in the system thus resides in the values of the two monomer reactivity ratios. Laboratories interested in this field therefore set about the task of studying radical copolymerisation systems in order to determine the monomer reactivity ratios.

Copolymerisation does not provide the list of absolute rate constants which would be ideal for the analysis of reactivity but it nevertheless furnishes a wealth of data about relative reactivities and this, as explained below, is sufficient for the main purpose. If absolute rate constants for propagation for some monomers are available, many others can be calculated from reactivity ratios.

A most valuable critical tabulation of the known reactivity ratios has been compiled by R. Z. Greenley¹¹; this constitutes a library of data that can form a uniform basis for every chemist interested in studying copolymerisation.

The Basic Monomer Set and the Basic Set of Monomer Reactivity Ratios

In order to arrive at a quantitative picture of the reliability of methods for calculating monomer reactivity ratios, it is useful first to define a "Basic Monomer Set" of reliable experimental data. Thus, the following five monomers were selected for particular study: styrene (S); methyl methacrylate (MM); methyl acrylate (MA); methacrylonitrile (MAN); and acrylonitrile (AN). With the exception of one combination, these monomers have been copolymerised in all possible pairings for the determination of the reactivity ratios. For the sake of consistency,

the figures quoted here are based on Greenley's data.

The Order of Radical and Monomer Reactivities

As mentioned above, it was understood by the 1940s that radicals and monomers did not fall into simple sequences of reactivity; it became clear that reactivity depended, at least partially, on an interaction specific to each radical/substrate pair. Since the *monomer reactivity ratio* $r_{12} = k_{11}/k_{12}$, the order in which monomers react with a given radical is easily established by reference to r_{12} values, because the sequence of k_{12} values is clearly the same as that of $(r_{12})^{-1}$, k_{11} being constant for a given radical. Within the Basic Monomer Set, the r_{12} values show that the broad general descending sequence of monomer reactivity is $S > MM > MAN > AN > MA$ but, towards styrene radicals, the least reactive monomer is styrene itself.

To deduce a similar sequence of reactivity for a variety of radicals towards a given substrate is not so simple, because each radical has its own k_{11} value, and it is necessary to take this into account in calculating k_{12} from r_{12} . Using the following values of $k_{11}/l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for 60 °C: S, 343; MM, 828; MA, 19000; MAN 56; AN, 2458, the general descending order of reactivity of the polymer radicals is $MA > AN > MM > S > MAN$. The values of most of these rate constants were determined a considerable time ago but the development of the pulsed laser has encouraged recent re-evaluations of k_{11} for styrene and methyl acrylate to be made, with the results quoted above.

The Q-e Scheme

As early as 1946 (ref.²), Charles Price, basing his deductions on the data of Mayo & Lewis⁸ and of Alfrey, Merz and Mark¹², was able to conclude that it was not a straightforward matter to codify the reactivity of monomers in radical polymerisation. It was already clear that, while some monomers that undergo homopolymerisation would also readily engage in copolymerisation, others would not; it was also seen that some monomers that would *not* homopolymerise to any appreciable extent would copolymerise without difficulty. Such observations led Price to conclude that the polarity of the double bond in the monomer, arising from the influence of the substituents, Y and Z, was an important factor in deciding the outcome. In fact, Lewis, Mayo and Hulse¹³ had already observed that "there may be a general order of activity of monomers towards radicals which is complicated by the tendency of some pairs to alternate in copolymerisation". It was the "alternating tendency", as it became known later, that focussed attention on the importance of polarity.

A year after the perceptive (but rarely quoted) analysis of reactivity by Price², which highlighted the importance of polarity in radical reactions, Alfrey and Price¹⁴ put

Price's ideas into semi-quantitative, if empirical, form by assuming that, while "general" (*i.e.* thermodynamic) reactivity – the converse of stabilisation – governs reactivity in part (as it must in all chemical processes), there may also be a polar contribution to reactivity resulting from mutual attraction or repulsion between the two reactants, which was attributed to permanent electric charges. Each reactant was allocated a parameter, Q , denoting general reactivity and another parameter, e , denoting the supposed permanent electric charge carried by that entity (radical or molecule). For reaction between a radical (species 1) and a monomer (species 2), the rate constant, k_{12} , was postulated to be related to the four relevant reactivity parameters by the equation below.

$$k_{12} = Q_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2)$$

$$\text{or } \ln k_{12} = \ln Q_1 + \ln Q_2 - e_1 e_2$$

Thus, the monomer reactivity ratios for the copolymerisation of monomers 1 and 2 would be given by the equations

$$r_{12} = (Q_1/Q_2) \exp[-e_1(e_1-e_2)]; \quad r_{21} = (Q_2/Q_1) \exp[-e_2(e_2-e_1)]$$

$$\text{or } \ln r_{12} = \ln(Q_1/Q_2) - e_1(e_1-e_2); \quad \ln r_{21} = \ln(Q_2/Q_1) - e_2(e_2-e_1)$$

Unfortunately, it was necessary to assign entirely arbitrary values for Q and e to one of the monomers; styrene was chosen, and the assigned values were $Q = 1.0$ and $e = -0.8$. It does not seem to have been thought strange that the hydrocarbon, styrene, should carry an electric charge equivalent to 80 % of that borne by an electron.

The Shortcomings of the Q - e Scheme

The originators of the Q - e Scheme were well aware of its imperfections, as is demonstrated by the following quotation from their 1947 paper¹⁴. "The most that can be claimed is that, to a reasonable approximation, the Q - e Scheme permits the codification of copolymerisation results in terms of the Q and e values of the various monomers. Further, the scheme is an empirical method of analysis, the parameters of which are susceptible only to a quasi-theoretical interpretation. It is not a solidly established 'theoretical' equation, in the usually accepted sense of that term. With these reservations, and in full recognition of the fact that a more satisfactory analysis of this problem may be developed in the future, it is the conclusion (of the authors) that the Q - e scheme is of decided utility and is in good harmony with experimental data."

There are four obvious serious objections, in principle, to the basis of the Q - e scheme:

- (i) permanent electric charges are presumed to exist on all the species involved;
- (ii) the polarity of a monomer is presumed to be identical to that of a radical bearing a terminal unit derived from that monomer;
- (iii) dependence of rate constants on the relative permittivity of the medium [expected on the basis of assump-

tion (i)] has not been observed, and
 (iv) the arbitrary nature of the assignment of the parameters for styrene.

The Patterns of Reactivity Scheme ("Patterns")

This approach was based upon (a) rejection of the need to equate polarities of conjugate monomers and radicals (*e.g.*, M_1 and X_1), and (b) on the use of *exclusively experimentally-determined* parameters in place of Q and e , without the necessity of any arbitrary assignment.

The first step was to choose an experimental measure of the "general" reactivity of a radical, *i.e.*, its reactivity in a situation in which polarity may be presumed not to play a role; for this purpose, copolymerisation with styrene was chosen, and the relevant reactivity ratio for this process was written, in logarithmic form, as $\log r_{1S}$. It is implicitly assumed that both styrene monomer and the polymer radical derived from it are unresponsive to polar influences.

If a certain substrate (D, say) was chosen, and the reactivities ($\log r_{1D}$) of a series of radicals from the Basic Monomer Set compared graphically with the corresponding values for the parallel reaction with styrene ($\log r_{1S}$), it was found that the result was a linear plot; if, however, another substrate than styrene was selected as the reference compound, a pattern of points, rather than a straight line resulted. (It was the appearance and utility of this pattern of points that caused the resulting method for the analysis of reactivity to become known as the "Patterns of Reactivity Scheme" or, more succinctly, "Patterns".)

If the new reference compound was relatively non-polar, the departure from the straight line was small but, the more polar the compound, the larger the discrepancy between the pattern and a straight line. Evidently, this discrepancy was a measure of the polarity of the radical derived from species 1 and that of the reference compound, and it was thus necessary to quantify the radical's polar character. Since copolymerisation with styrene can reasonably be regarded as a non-polar reaction, a measure of the polarity of a radical may be obtained by comparison of its reactivity towards styrene and towards a highly polar monomer, *e.g.*, acrylonitrile (denoted by subscript A), *i.e.* $\log r_{1S} - \log r_{1A}$. Thus, both of the polar and non-polar parameters of radical reactivity are, in principle, available from experiment.

It is interesting to note that the electron density on the carbon atom bearing the unpaired electron in a polymer radical, as measured by the chemical shift in the NMR spectrum, correlates well with the polarity parameter proposed here¹⁵.

The least amount of basic data that would permit the use of the scheme would be the monomer reactivity ratios for reaction of the monomers of interest with only acrylonitrile and styrene; it then becomes possible to develop an exceptionally simple and rapid method for the prediction of reactivity ratios through the following equations⁴.

$$\log r_{12} = \log(r_{1S}.r_{S2}) - [\log(r_{AS}.r_{S2}/r_{A2})][\log(r_{SA}.r_{1S}/r_{1A})]/\log[(r_{AS}.r_{SA})]$$

$$\log r_{21} = \log(r_{2S}.r_{S1}) - [\log(r_{AS}.r_{S1}/r_{A1})][\log(r_{SA}.r_{2S}/r_{2A})]/\log(r_{AS}.r_{SA})$$

All the parameters relating to a single participating species have been eliminated from the equations; the value of r_{12} depends, apart from the well-known r_{AS} and r_{SA} , only on four monomer reactivity ratios, each relating to the reaction of *either* monomer 1 *or* monomer 2 with *either* styrene *or* acrylonitrile. The same is true, *mutatis mutandis*, for r_{21} .

At first sight these equations may appear to be rather formidable but inspection reveals that they are extremely easy to use: they contain only reactivity ratios, two of which (r_{AS} and r_{SA}) are common to all systems while the remainder pertain to the separate copolymerisations of monomers 1 and 2 with styrene and acrylonitrile.

If the explicit values of r_{SA} (= 0.38) and r_{AS} (= 0.04) are inserted into this equation, it transforms into

$$\log r_{12} = \log(r_{1S}.r_{S2}) + 0.55[\log(0.04r_{S2}/r_{A2})][\log(0.38r_{1S}/r_{1A})]$$

As an example of the power of this method, these equation have been applied to the copolymerisation of 2-chloro(butadiene) and 2-vinylpyridine, the resulting values of the monomer reactivity ratios being $r_{12} = 4.71$ and $r_{21} = 0.04$, which may usefully be compared with the experimental values (5.19 and 0.06) and the predictions of the *Q-e* scheme (1.07 and 0.07).

Any other monomer, X say, can be used in place of acrylonitrile as the highly polar monomer of reference, in which case A has to be replaced everywhere by X, as in the following equation⁴.

$$\log r_{12} = \log(r_{1S}.r_{S2}) - [\log(r_{XS}.r_{S2}/r_{X2})][\log(r_{SX}.r_{1S}/r_{1X})]/\log[(r_{XS})(r_{SX})]$$

As only a minority of monomers have reported reactivity ratios with acrylonitrile, this device greatly extends the range of monomers to which the Patterns Scheme may be applied; in fact the best monomer for this purpose is probably methyl methacrylate, for which a very substantial amount of data is available and which seems to lead to the most accurate predictions.

Comparison of Calculated and Experimental Values of Monomer Reactivity Ratios

It is not an easy matter to make a meaningful quantitative comparison of the experimental values of monomer reactivity ratios, r_{exp} , with those calculated, r_{calc} , either from the Patterns schemes or the *Q-e* scheme. For present purposes, the index chosen is the percentage discrepancy, pd, defined as

$$pd = 100[r_{exp} - r_{calc}]/r_{exp}$$

Scrutiny of Greenley's listing for data for monomers which

have been studied in binary copolymerisation with acrylonitrile and styrene, and at least one other monomer from methyl methacrylate, methyl acrylate and methacrylonitrile (the remaining members of the Basic Monomer Set), produces a total of almost one hundred and fifty monomer pairs (or almost three hundred monomer reactivity ratios) for which the desired comparison can be made between experiment, on the one hand, and calculation by the Patterns scheme or the *Q-e* scheme, on the other. The resulting mean pd values are 68 for Patterns and 291 for *Q-e* (ref.¹⁶).

Without attaching overmuch significance to the actual mean pd values, it seems safe to conclude that the predictions of either form of the Patterns scheme are much more in line with the experimental data than are those of the *Q-e* scheme and, moreover, all the fundamental deficiencies of the latter scheme are avoided.

Application of the Patterns Scheme to Transfer Reactions

By following parallel logic to the case of copolymerisation, it can be shown⁴ that one would expect the value of a transfer constant to be predicted by the equation

$$\log(C_2)_1 = \log[(C_2)_S/r_{1S}] + (1.43\pi_1)\{\log[0.04(C_2)_A/(C_2)_S]\}$$

Unlike its copolymerisation counterparts, this equation *does* contain a polarity parameter (π_1) relating to a single participant but this can be shown to be related to polymerisation data by the equation

$$\pi_1 = 0.385\log(r_{1A}/0.377r_{1S})$$

When applied to transfer reactions with either styrene or acrylonitrile as the monomer, this equation necessarily reduces to a trivial form, and the test of its validity is its use for reactions of other monomers for which the necessary characteristic quantities are known. With respect to the same monomers and transfer agents as in the previous section, the results obtained show that the mean discrepancy generated in this procedure {not counting the necessarily accurate "predictions" for the reactions of styrene and acrylonitrile, and omitting data for the [methyl acrylate/copper (II) chloride system]} is 79 %.

Summary of Results for Transfer Reactions

The scheme estimates transfer constants to much better than an order of magnitude, indeed the mean discrepancies reported above are remarkably low even though the values of the transfer constants involved are spread over a range of no less than *nine orders of magnitude*, from 1.2×10^{-5} for styrene and toluene to 10 300 for styrene and copper (II) chloride; a modest discrepancy appears to be rather unobjectionable against this background.

The Termination Process

In principle, it would be interesting to understand the chemistry of the interaction of the two radicals involved in the termination reaction which ultimately brings the life of the radicals to an end. Determinations of the rate constants for typical termination put them in the region of $10^8 \text{ l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, comparable with the value expected if the rate of termination were controlled not by any chemical factors but simply by the rate of the diffusion process which brings the radicals close enough to interact with almost zero activation energy¹⁶. Chemical interpretation of the termination process is of little or no significance.

Conclusion

After a very long period during which only semi-quantitative predictions of reactivity could be made, and on a far from satisfactory theoretical basis, it has become possible, through the Patterns Scheme, to deduce useful values of reactivity ratios and transfer constants entirely from a knowledge of experimentally-determined parameters. Unjustified assumptions in the early studies have been eliminated, so that the only limitation resides in the accuracy of the determination of the reactivity ratios reported in the polymer chemistry literature.

REFERENCES

1. Matyjaszewski K., Patten T. E., Xia J.: *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 674 (1997).
2. Price C. C.: *J. Polym. Sci.* **1**, 83 (1946).
3. Bamford C. H., Jenkins A. D., Johnston R.: *Trans. Farad. Soc.* **55**, 418 (1959).
4. Jenkins A. D.: *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **34**, 3495 (1996).
5. Briers F., Chapman D. L., Walters E.: *J. Chem. Soc.* **1926**, 562.
6. O'Driscoll K. F., Mahabadi H.: *J. Polym. Sci.* **14**, 869 (1976).
7. Olaj O. F., Bitai I., Gleixner G.: *Makromol. Chem.* **186**, 2580 (1985).
8. Mayo F. R., Lewis F. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1594 (1944).
9. Wall F. T.: *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 2050 (1944).
10. Alfrey T., Goldfinger G.: *J. Chem. Phys.* **12**, 205 (1944).
11. Greenley R. Z.: *Polymer Handbook*, 4th Edition, p.II/181. Wiley, New York 1999.
12. Alfrey T., Merz E., Mark H.: *J. Polym. Sci.* **1**, 37 (1946).
13. Lewis F. M., Mayo F. R., Hulse W. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1701 (1945).
14. Alfrey T., Price C. C.: *J. Polym. Sci.* **2**, 101 (1947).
15. Jenkins A. D., Hatada K., Kitayama T., Nishiura T.: *J. Polym. Sci.* **38**, 4336 (2000).
16. Jenkins A. D., Jenkins J.: *Macromol. Symp.* **111**, 159 (1996).

A. Jenkins (*University of Sussex, Brighton, Sussex, U.K.*): **Reactivity in Conventional Radical Polymerisation**

The best-known procedure for predicting monomer reactivity ratios in binary radical polymerisation is the so-called *Q-e* Scheme, which was advanced over 50 years ago. This had an unsound theoretical basis and provided results of low accuracy. The present paper describes the application of the Patterns of Reactivity Scheme, which draws exclusively on experimental data (reactivity ratios) for its raw material, and which provides far more satisfactory results.

FIBRINOGEN

ROMAN KOTLÍN a JAN E. DYR

Ústav hematologie a krevní transfuze, U nemocnice 1, 128
20 Praha 2

kotlinr@centrum.cz

Došlo 11.10.07, přijato 5.12.07.

Klíčová slova: fibrinogen, fibrin, koagulace krve

Obsah

1. Úvod
2. Struktura fibrinogenu
3. Biosyntéza fibrinogenu
4. Degradace fibrinogenu
5. Úloha fibrinogenu v organismu
6. Závěr

1. Úvod

Jednou z nejdůležitějších molekul účastnících se koagulace krve je fibrinogen. Fibrinogenu je věnována značná pozornost odborné veřejnosti, neboť fibrinogen, fibrin, či jeho degradační produkty hrají důležitou roli v hemostáze, zánětu, agregaci krevních destiček, angiogenezi, obraně proti virovým infekcím, vasodilataci, vasokonstrukci, buněčné proliferaci, migraci buněk či procesu hojení¹. Důležitou roli hraje však i v patologii některých závažných chorob jako např. dysfibrinogenémie, hypofibrinogenémie, kardiovaskulární choroby, porucha ukládání fibrinogenu v hepatocytech (fibrinogen storage disease), trombózy, plicní embolie a jiné.

V roce 1687 M. Malpighi pozoroval strukturální bázi krevního gelu (výraz gel není úplně přesný při popisu struktury fibrinu, nejpřesněji vystihuje strukturu fibrinu výraz klot, který však nemá v češtině ekvivalent) jako bílou fibrilární látku, kterou nazývá fibrea – touto látkou byl fibrin – polymer vytvořený působením α -trombinu na fibrinogen². W. Hewson (1770) a později R. Virchow (1847) předpokládali, že se tento polymer vyskytuje jako rozkouskovaná látka v plasmě před vytvořením gelu. Existenci fibrinogenu, jakožto prekurzoru fibrinu, poprvé předpověděl v roce 1859 Deni de Commercy, který také dal fibrinogenu jeho název². V roce 1876 se podařilo O. Hammarstenovi poprvé izolovat fibrinogen z koňské plasmy³. Izolace lidského fibrinogenu se podařila až v roce 1946 E. J. Cohnovi⁴. Od té doby je fibrinogen předmětem intenziv-

ního studia. V padesátých a následujících letech byl popsán proces aktivace koagulační kaskády, fyzikální a chemické vlastnosti fibrinogenu, struktura fibrinogenu či proces jeho přeměny na fibrin. Mnoho zajímavého však stále zůstává neodkryto. V tomto článku se pokusíme shrnout dosavadní znalosti o molekule fibrinogenu – především lidského, neboť aktualizovaný přehled ohledně této molekuly v české odborné literatuře stále chybí.

2. Struktura fibrinogenu

Fibrinogen je fibrilární glykoprotein cirkulující v krvi o fyziologické koncentraci 2–4,2 g l⁻¹. Základní fyzikálně-chemické charakteristiky fibrinogenu jsou shrnuty v tab. I. Molekula fibrinogenu je protáhlá, 47,5 nm dlouhá⁵ a 5 až 6 nm široká⁵, o hmotnosti 340 kDa. Fibrinogen je sestaven ze tří párů různých polypeptidových řetězců označovaných $\text{A}\alpha$, $\text{B}\beta$ a γ (označovaného také jako γ_A)⁶. Molekula je bohatě posttranslačně modifikována, četné jsou různé polymorfismy v jednotlivých řetězcích a uplatňují se i rozličné alternativní sestřihy mRNA. Lidský fibrinogen se tedy vyskytuje v milionech neidentických molekul⁷. Nejběžnější forma $\text{A}\alpha$ řetězce je tvořena 610 aminokyselinovými zbytky⁸ a má molekulovou hmotnost 66,5 kDa, forma $\text{B}\beta$ řetězce je tvořena 461 aminokyselinovými zbytky⁸ a má molekulovou hmotnost 52 kDa, a γ řetězce je tvořena 411 aminokyselinovými zbytky⁸ a má molekulovou hmotnost 46,5 kDa. Alternativním sestřihem mRNA, nesoucí informaci o primární struktuře $\text{A}\alpha$ řetězce, vzniká $\text{A}\alpha_E$ řetězec, který nese odlišných 14 aminokyselinových zbytků na C-konci řetězce a unikátní C-terminální rozšíření o 236 aminokyselinových zbytků⁹. Je složen z 847 aminokyselinových zbytků a má molekulovou hmotnost 93 kDa. Molekula fibrinogenu sestavená ze dvou molekul isoformy

Tabulka I
Fyzikálně-chemické vlastnosti fibrinogenu

Parametr	Hodnota
Molekulová hmotnost, kDa	340
Molekulární objem, nm ³	$3,7 \cdot 10^3$
Sedimentační koeficient $S_{20,w}$, s	$7,8 \cdot 10^{-13}$
Parciální specifický objem, cm ³ g ⁻¹	0,72
Absorpční koeficient $A_{280, 1\%}$	15,1
Stupeň hydratace, g/g proteinu)	6
Zastoupení α -helixů, %	33
Isoelektrický bod	5,5

α_E má molekulovou hmotnost 420 kDa a jiné vlastnosti než běžná forma fibrinogenu. Tato forma tvoří 1 až 3 % dominantní formy lidského fibrinogenu, vyskytuje se například podkménem obratlovců, je vysoce konzervativní a nazývá se fibrinogen-420 (cit.¹⁰).

Alternativním sestřihem mRNA nesoucí informaci o primární struktuře γ řetězce vzniká γ' řetězec¹¹, který nese jiné 4 aminokyselinové zbytky na C-konci řetězce a unikátní C-terminální rozšíření o 16 aminokyselinových zbytků. Má tedy celkem 427 aminokyselinových zbytků a molekulovou hmotnost 48,2 kDa (cit.¹²). Molekula fibrinogenu sestavená z isoformy γ a γ' tvoří cca 15 % dominantní formy lidského fibrinogenu¹³. Na isoformu γ' se váže α -trombin a faktor XIII, fibrinová síť má jiné mechanické vlastnosti, je odolnější fibrinolýze a zvýšená koncentrace v krvi je rizikovým faktorem kardiovaskulárních chorob¹⁴.

Jednotlivé řetězce fibrinogenu jsou kódovány geny označovanými *FGA* ($A\alpha$ řetězec), *FGB* ($B\beta$ řetězec) a *FGG* (γ řetězec), které zaujímají přibližně 50 kb regionu chromosomu 4q31.3–4q32.1 (cit.¹⁵). Geny jsou uspořádány v pořadí *FGG*, *FGA* a *FGB*, gen *FGB* v opačné transkripční orientaci¹⁵. Gen *FGA* je sestaven z 6 exonů, gen *FGB* je sestaven z 8 exonů a gen *FGG* je sestaven z 10 exonů¹⁵. Primární struktury jednotlivých řetězců jsou homologní, což předznamenává, že mají stejného předka. Například všechny tři geny mají konzervovány dvě hranice mezi introny a exony, další je stejná pro $B\beta$ a γ řetězec. Předpokládá se, že evoluce tří různých řetězců začala zhruba před miliardou let, kdy se původní gen zduplikoval a vytvořil se $A\alpha$ gen a pre $B\beta$ - γ gen. Před 500 miliony let se pre $B\beta$ - γ gen také zduplikoval a nechal vzniknout genu pro $B\beta$ a genu pro γ řetězec⁶.

V jednotlivých genech se uplatňuje značný polymorfismus, který má za následek, že existují tisíce variant molekuly fibrinogenu lišící se pouze v jednom aminokyselinovém zbytku⁷. Nejznámějšími polymorfismy jsou *FGA* 6534 A/G, kdy alela G je rizikovým faktorem hluboké žilní trombózy¹⁶, *FGB* 455 G/A, kde alela A je opět rizikovým faktorem hluboké žilní trombózy¹⁷ či polymorfismus *FGG* 10034 C/T ovlivňující zastoupení γ' (cit.¹⁸).

Molekula fibrinogenu je bohatě posttranslačně modifikována. Fibrinogen je glykosylován na asparagylu 364 $B\beta$ řetězce¹⁹ a asparagylu 52 γ řetězce²⁰. Sacharidová část je biantennární *N*-acetylglukosaminového typu s proměnlivým zastoupením *N*-acetylneuraminové kyseliny²¹. Nejčastější je sializace jedné z antén. Sacharidová složka hraje důležitou roli v sekreci a rozpustnosti fibrinogenu a vzájemné interakci fibrinových monomerů. Vysoký stupeň sializace, který se objevuje u některých onemocnění, má za následek poruchy v polymeraci fibrinu a vzniku získané dysfibrinogenémie²².

$A\alpha$ řetězec fibrinogenu je fosforylován na serinovém zbytku²³ 3 a serinovém zbytku²⁴ 345. Fetální fibrinogen (fibrinogen novorozenců a malých dětí) je dvakrát více fosforylován na serinovém zbytku 3 než fibrinogen dospělých²⁵. Fosforylace serinového zbytku 3 ovlivňuje interak-

ci mezi α -trombinem a $A\alpha$ řetězcem (zvýšuje vazebné interakce mezi α -trombinem a $A\alpha$ řetězcem)²⁶. Neovlivňuje však rychlost přeměny fibrinogenu na fibrin²⁷. Fosforylace serinového zbytku 345 pravděpodobně ovlivňuje schopnost faktoru XIIIa kovalentně prokřížovat jednotlivé molekuly fibrinu²⁸. Zjistilo se, že po chirurgickém zákroku byla zvýšena fosforylace fibrinogenu, která měla za následek vznik tlustších fibrinových vláken a citlivost na plasmin (enzym štěpící fibrinovou síť *in vivo*) se snížila o 50 % (cit.²⁹).

V γ' řetězci fibrinogenu nalézáme také dva sulfotyrosylové zbytky³⁰, a to na pozicích γ 418 a γ 422. Tyto sulfotyrosyly jsou důležité pro vysokoafinitní vazbu α -trombinu³¹.

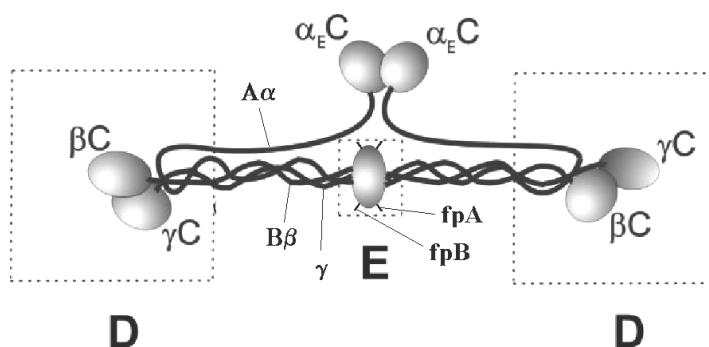
Všech šest řetězců fibrinogenu je pomocí kovalentních a nekovalentních interakcí sestaveno v jednu molekulu. V molekule fibrinogenu nalézáme tři významné globulární domény, které jsou patrné i v elektronovém mikroskopu⁵. V centrální doméně, označované jako E, je soustředěno všech šest *N*-koncových částí jednotlivých řetězců fibrinogenu. Nalézáme zde fibrinopeptidy A (*N*-koncové části $A\alpha$ řetězců, $A\alpha$ 1-16) a fibrinopeptidy B (*N*-koncové části $B\beta$ řetězců, $B\beta$ 1-14). Fibrinopeptidy hrají důležitou roli v procesu přeměny fibrinogenu na fibrin, neboť zabráňují samovolné polymeraci fibrinogenu. Působením serinové proteasy α -trombinu (EC 3.4.21.5) dojde k postupnému uvolnění fibrinopeptidů A a B a odkrytí polymeračního místa.

Ve dvou symetrických koncových (distálních) doménách, označovaných jako D, jsou soustředěny *C*-koncové části vždy tří jednotlivých řetězců fibrinogenu. D domény hrají důležitou roli v polymeraci fibrinu, při kovalentní stabilizaci fibrinu faktorem XIIIa, interakcích s dalšími proteiny, či fibrinolýze. Jsou zde soustředěny γ C (aminokyselinové zbytky γ 151-411) a β C (aminokyselinové zbytky $B\beta$ 207-461) domény, které hrají významnou roli v polymeraci fibrinu a jeho stabilizaci. Centrální doména je s koncovými doménami spojena dvojitě vinutou (coiled-coil) oblastí, která je tvořena převážně α helikálními strukturami. Pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) bylo zjištěno, že dvojitě vinutá struktura je schopna se částečně reverzibilně rozvinout, což molekule fibrinogenu dodává dobré mechanické vlastnosti³².

C-koncová část $A\alpha$ řetězce (aminokyselinové zbytky $A\alpha$ 221-610) tvoří globulární α C doménu, která je velice pohyblivá a v molekule fibrinogenu je směřována zpět k centrální doméně³³. Doména α C hraje důležitou roli při agregaci protofibril, ve struktuře výsledné fibrinové sítě³⁴, vazbě plasminogenu³⁵, tkáňového aktivátoru plasminogenu (tPA)³⁵ či fibronektinu³⁶. Schematický obrázek molekuly fibrinogenu je na obr. 1.

V molekule fibrinogenu se nachází celkem 29 disulfidových vazeb³⁷, které společně s nekovalentními interakcemi drží molekulu fibrinogenu pohromadě (tab. II).

Fibrinogen má několik vazebných míst. V molekule fibrinogenu nacházíme tři vazebná místa s vysokou afinitou pro vápenaté ionty³⁸. Jedno je lokalizováno na centrální

Obr. 1. Schematické znázornění molekuly fibrinogenu (upraveno z cit.⁸³)

Tabulka II

Mezifetěžcové a vnitrořetěžcové disulfidové vazby v molekule fibrinogenu

Vazba	Počet v molekule
A α 47-A α 47	1
A α 461-A α 491	2
A α 64- γ 49	2
A α 180- γ 165	2
A α 55-B β 95	2
A α 68-B β 106	2
A α 184-B β 223	2
B β 231-B β 316	2
B β 241-B β 270	2
B β 424-B β 437	2
B β 110- γ 45	2
B β 227- γ 161	2
γ 34- γ 35	2
γ 179- γ 208	2
γ 352- γ 365	2

ní doméně³⁹ a dvě na distálních doménách⁴⁰ (γ 311-336). Dalších 11–20 vazebných míst pro vápenaté ionty má nízkou afinitu (sem patří i sialové kyseliny cukerných částí molekuly)⁴¹. V centrální doméně nalézáme také dvě vazebná místa pro koncové domény jiných dvou molekul fibrin(ogen)u (A α 17-19) (cit.⁴²). Na koncové doméně je vazebné místo pro interakci s centrální doménou⁴³ situováno na řetězci γ 374-396. Fibrinogen má dále vazebné místo s nízkou afinitou pro α -trombin⁴⁴ (A α 27-50, B β 15-42), vazebné místo s vysokou afinitou pro α -trombin⁴⁴ se nalézá na C-konci γ řetězce (γ 408-427). V molekule fibrinogenu dále nalézáme vazebné místo pro plasminogen⁴⁵ (A α 148-160), tkáňový aktivátor plasminogenu⁴⁵ (γ 312-324, A α 148-160) a krevní destičky⁴⁶ (γ 400-411). V molekule fibrinogenu byla také identifikována vazebná místa pro

adhezivní integriny endotheliálních a jiných buněk⁴⁷ (A α 95-97, A α 572-574, γ 400-411 – RGDS sekvenční), vazebné místo pro ICAM-1⁴⁸ (γ 117-133), VE-cadherin⁴⁹ (B β 15-42) a další vazebná místa (např. pro integrin $\alpha_M\beta_2$, fibronektin, inhibitor aktivátoru plasminogenu typ 1, faktor XIIIa či bakterie).

3. Biosyntéza fibrinogenu

Fibrinogen je syntetizován převážně v jaterních parenchymatických buňkách a sekretován do krevního oběhu, kde má poločas 3,36 dnů⁵⁰. V malé míře je syntetizován i v dalších tkáních, převážně během zánětu, infekce, či poranění. Proces syntézy fibrinogenu se dá rozdělit do několika po sobě jdoucích kroků.

Prvním krokem je syntéza mRNA pro jednotlivé řetězce fibrinogenu. Bylo zjištěno, že hladina jednotlivých mRNA je za normálních i zánětlivých podmínek téměř stejná⁵¹. Promotory jednotlivých genů nejsou homologní, avšak mají mnoho společných rysů⁵². Všechny tři geny mají CAAT vazebný motiv a CTGGGAA motiv, které jsou důležité pro regulaci exprese genů pomocí interleukinu 6 (IL6). Promotory A α a B β řetězců mají tkáňově specifický motiv pro jaterní nukleární faktor 1 (HNF-1), který je nezbytný pro genovou expresi v jaterní tkáni. Promotor γ řetězce má tři CTGGGAA sekvenční důležité pro regulaci transkripce během akutní odpovědi na zánět. Promotory A α a B β řetězců mají také sekvenční odpovědné za regulaci exprese pomocí glukokortikoidů⁵³.

Hladina fibrinogenu v normálním stavu organismu je udržována v rozmezí 2–4,2 g l⁻¹. Doposud není jasné, zda okamžitá koncentrace cirkulujícího fibrinogenu ovlivňuje jeho produkci. Bylo zjištěno, že degradační produkty fibrinu mohou nepřímo ovlivňovat transkripci genů kódujících jednotlivé řetězce stimulací produkce IL6 (cit.⁵³). Jaterní sekrece fibrinogenu je kontrolována především pomocí HNF-1. Během poranění či zánětu dochází vlivem IL6 a glukokortikoidů k zvýšení produkce fibrinogenu játry a produkci fibrinogenu i jinými tkáněmi. Bez zajímavosti není ani fakt, že hladina fibrinogenu se zvyšuje během

těhotenství⁵⁴. Zvýšením exprese jednoho z řetězců fibrinogenu dojde ke zvýšení exprese i dalších dvou a zvýšené produkci fibrinogenu⁵⁵. Jakým způsobem dochází k regulaci zvýšeným množstvím jednoho z řetězců není známo. Je pouze patrné, že regulace exprese všech tří genů je úzce propojena a koordinována. U myši jež nebyly schopny produkovat mRNA pro $A\alpha$ řetězec bylo zjištěno, že exprese ostatních dvou genů nebyla narušena⁵⁶.

Makrofágy a monocyty produkují během zánětlivé reakce interleukin 6 (IL6), který ovlivňuje míru exprese mnoha proteinů včetně fibrinogenu. Jakým způsobem ovlivňuje produkci $A\alpha$ a $B\beta$ řetězců, není doposud jasné. Je známo pouze to, že regulace se účastní promotorová sekvence CTGGGAA. Na krysím modelu bylo ukázáno, že regulace exprese γ řetězce pomocí IL6 probíhá přes STAT3 (signální transduktor a aktivátor transkripce 3)⁵⁷. Navázáním IL6 či glukokortikoidů na receptor dojde k fosforylaci STAT3 pomocí Jak (Janus kinasa, EC 2.7.10.2) a Tyk2 (Tyrosin kinasa 2, EC 2.7.10.2) kinas. Fosforylovaný STAT3 dimerizuje a prochází do jádra, kde nasedá na promotor a zesiluje transkripci⁵⁸.

Jednotlivé řetězce fibrinogenu vznikají na hrubém endoplasmatickém retikulu a ihned jsou translokovány do lumen endoplasmatického retikula. Jednotlivé řetězce jsou syntetizovány i se signálními sekvencemi, které jsou během translokace limitovanou proteolýzou odštěpeny. Translokace jednotlivých řetězců fibrinogenu probíhá ko-translačně pomocí membránového translokačního kanálu Sec61 (proteinový transportní protein Sec61). Při tomto způsobu translokace je signální sekvence vznikajícího peptidu na ribosomu rozpoznávána pomocí SRP (částice rozpoznávající signál, komplex šesti různých peptidů a 7SL RNA). SRP je navázána na signální část peptidu a ribosom. Tento komplex se váže na SRP receptor, který je v blízkosti kanálu. Poté se SRP uvolní a ribosom se váže na translokační kanál. Energie potřebná pro translokaci se získává z hydrolýzy GTP během translace⁵⁹. Po průchodu do lumen endoplasmatického retikula se dokončuje sbalování jednotlivých řetězců, čemuž napomáhají molekulární chaperony GRP78 (glukosou regulovaný protein 78) a calnexin⁶⁰.

Sestavení molekuly fibrinogenu je postupný proces. Nejprve se vytvoří meziprodukty $B\beta\gamma$ a $A\alpha\gamma$. Vytvoření těchto meziproduktů je umožněno díky hydrofobním interakcím, zprostředkovaným převážně aminokyselinovými zbytky isoleucinu, valinu a leucinu v koncových částech dvojitě vinuté oblasti. Meziproduct $A\alpha B\beta$ se netvoří. Následuje asociace s třetím řetězcem a vytvořením „polomolekuly“ fibrinogenu $A\alpha B\beta\gamma$ (hlavní linií biosyntézy je připojení $A\alpha$ řetězce k $B\beta\gamma$ heterodimeru). Konečným krokem je propojení dvou polomolekul v *N*-koncové oblasti a vytvoření dimerního hexameru⁶¹ ($A\alpha B\beta\gamma$)₂. Správnému sestavení molekuly fibrinogenu napomáhají molekulární chaperony GRP78, GRP94 (glukosou regulovaný protein 94) a calnexin⁶². Vytvoření disulfidových vazeb napomáhá protein disulfid-isomerasa (EC 5.3.4.1). Vytvořený dimerní hexamer je následně fosforylován a glykosy-

lován. Sacharidová složka vzniká v dolicholfosfátovém cyklu. Poté je fibrinogen transportován do Golgiho aparátu, kde je dokončena glykosylace sializací a je sekretován do krevního řečiště. Jedna kompletní molekula fibrinogenu je sestavena za necelých 5 minut^{62,63}. Za fyziologických podmínek jsou sekretovány pouze kompletně sestavené molekuly fibrinogenu.

4. Degradace fibrinogenu

Nadbytečné řetězce a heterodimery fibrinogenu, nesprávně sestavené molekuly a část správně sestavených molekul fibrinogenu (např. u HepG2 buněk⁶⁴ cca 33 %) je degradována. K degradaci jsou využívány různé buněčné mechanismy. Poločasy jednotlivých řetězců fibrinogenu v endoplasmatickém retikulu jsou poměrně krátké, $A\alpha$ a $B\beta$ řetězce mají poločas 1,5 hodiny, γ řetězce mají poločas více než 3 hodiny⁶⁵. $B\beta$ a γ řetězce jsou degradovány v proteasomech, $A\alpha$ řetězce jsou degradovány v proteasomech a lysosomech, $A\alpha$ - γ heterodimery jsou degradovány v lysosomech⁶⁶.

Jednotlivé nevyužitě řetězce $A\alpha$, $B\beta$ a γ jsou transportovány za pomoci Sec61p (součást proteinového translokačního kanálu Sec61) z endoplasmatického retikula do cytosolu, kde jsou označeny ubiquitinem a proteolyticky degradovány v proteasomech⁶⁷. Nejpomaleji jsou degradovány γ řetězce, čímž vzniká v hepatocytech nadbytek γ řetězců⁶⁷.

Heterodimery a část $A\alpha$ řetězců jsou transportovány z endoplasmatického retikula a kyselou hydrolýzou degradovány v lysosomech⁶⁶. Proč je část $A\alpha$ řetězců degradována v lysosomech, není jasné.

5. Úloha fibrinogenu v organismu

Fibrinogen, fibrin a jejich degradační produkty mají několik důležitých úloh v organismu. Nejdůležitější a zároveň nejnámější úlohou fibrinogenu je vytvoření fibrinové sítě během zástavy krvácení. Krevní koagulace je sled přísně regulovaných aktivačních reakcí, jejichž výsledkem je tvorba trombinu, který katalyzuje přeměnu fibrinogenu na fibrinový monomer. Fibrinový monomer následně polymeruje a tvoří síť, která zpevňuje primární hemostatickou zátku vytvořenou krevními destičkami.

Fibrinogen hraje důležitou roli při agregaci krevních destiček. Zde vystupuje fibrinogen jako adhezivní protein, který vážou aktivované krevní destičky přes svůj aktivovaný transmembránový receptor glykoprotein IIb/IIIa (GPIIb/IIIa)⁴⁶. Zachycení aktivovaných krevních destiček na imobilizovaném fibrin(ogen)u je důležitým prvkem hemostázy. Vazba fibrinogenu na GPIIb/IIIa spouští také endocytosu plasmatického fibrinogenu do krevních destiček a jeho uložení v α granulích⁶. Snížené množství, nebo nefunkční GPIIb/IIIa, má za následek vznik krvácivého onemocnění – Glanzmannovy trombastenii⁶⁸. Naopak

velice aktivní GPIIb/IIIa dává vzniknout trombům, které mohou mít vážné následky pro organismus.

Angiogeneze je proces, jehož výsledkem je tvorba nových cév. Růstový faktor fibroblastů 2 (FGF-2) zvyšuje proliferaci endotheliálních buněk, stimuluje migraci a podporuje angiogenezi⁶⁹. Je produkován ve velké míře cévní stěnou v blízkosti poranění a váže se specificky a s vysokou aktivitou na fibrinogen a fibrin, který potencuje schopnost FGF-2 stimulovat proliferaci endotheliálních buněk⁷⁰. Na druhou stranu fragment E inhibuje angiogenezi^{71,72}.

Bylo zjištěno, že degradační produkty fibrin(ogen)u mají přímé četné vasoaktivní účinky zahrnující vazokonstrikci, vasodilataci a zvýšenou cévní permeabilitu⁷³. Fibrinogen se může vázat přímo na ICAM-1 (intracelulární adhezivní molekula 1) endothelií cév a spustit tak signalizační kaskádu vedoucí k syntéze vasoaktivních mediátorů⁷⁴. Má tedy nepřímé vasoaktivní účinky.

Mnoho typů buněk je schopno specificky adherovat a migrovat po fibrinové matrix. Mezi tyto buňky patří např. endotheliální buňky, fibroblasty, makrofágy, buňky hladkého svalstva, keratinocyty či nádorové buňky. Vazba endotheliálních buněk^{75,76} a fibroblastů⁷⁷ je uskutečňována přes integriny ($\alpha_v\beta_3$, $\alpha_v\beta_5$, $\alpha_5\beta_1$) – váží se na RGDS sekvence na molekule fibrinogenu a neintegrinové receptory (VE-Cadherin, ICAM-1, P-selektin, GPIIb)^{78,79}. Během hojení poranění slouží fibrinová síť jako lešení pro buňky migrující do místa poranění, které zajišťují reepitalizaci, vaskularizaci, tvorbu kolagenu a tím obnovu poraněného místa a jeho zahojení⁸⁰. Po infiltraci fibrinové matrix endotheliálními buňkami, začínají indukovat fibrinolýzu a generovat volné radikály. Fibroblasty migrují do poraněného místa po 5 dnech od poranění. Působením fibrinu, PDGF (destičkový růstový faktor), TGF- β (transformující růstový faktor β), fibronektinu proliferují a nahrazují fibrin kolagenem typu I (cit.⁸¹).

Fibrinopeptidy B byly popsány jako chemotaktické látky stimulující migraci neutrofilů a fibroblastů⁸². Tím stimulují zánětlivou odpověď. Účinnost této stimulace je srovnatelná s chemotaktickými účinky leukotrienu E a růstového faktoru odvozeného od destiček (PDGF)⁸². Fragmenty D a E (distální a centrální části molekuly uvolněné fibrinolýzou) stimulují migraci monocytů⁸². Fibrinogen reguluje aktivitu mikrofágů a monocytů a tím hraje významnou roli v udržování rovnováhy mezi zánětem v ráně a opravou tkáně.

Na molekule fibrin(ogen)u se nachází několik sekvencí schopných vázat se na leukocytární integrin $\alpha_M\beta_2$, který je především na povrchu neutrofilů a monocytů⁸³. To umožňuje adhezi monocytů a neutrofilů, a akumulaci imunitní odpovědi v blízkosti poranění.

Fibrinogen hraje roli i při nádorových onemocněních. Některé studie ukázaly, že fibrin(ogen) podporuje adhezi a přežití nádorových buněk v plicích⁸⁴. Bylo také prokázáno, že plicní epitel je schopen produkovat fibrinogen⁸⁵.

6. Závěr

Fibrinogen má v organismu mnoho funkcí, které jsou nezbytné pro přežití. Jako součást koagulační kaskády se účastní procesu zástavy krvácení. Je důležitým faktorem ovlivňujícím zánětlivou odpověď, hojení ran, angiogenezi či migraci a proliferaci buněk. Může se však stát i faktorem ohrožujícím život. Věda nám o fibrinogenu přinesla mnoho důležitých poznatků, ale mnoho práce nás stále ještě čeká. Doposud nejsou jasné veškeré úlohy a procesy, kterých se fibrinogen v organismu účastní. Poznání všech dějů, jichž se fibrinogen účastní, prospěje nejen biochemii, ale především pacientům, kterým by nové informace mohly pomoci v léčení závažných chorob, a to buď přímo spojených s fibrinogenem (trombózy, krvácivé stavy, kardiovaskulární choroby), nebo chorob, u nichž bychom nějakou roli fibrinogenu ani nepředpokládali.

Tato práce vznikla za finanční podpory grantu GA AV ČR, číslo KAN200670701.

LITERATURA

- Herrick S., Blanc-Brude O., Gray A., Laurent G.: *Int. J. Biochem. Cell Biol.* 31, 741 (1999).
- Blombäck B.: *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 936, 1 (2001).
- Hammersten O.: *Zeitschr. Physiol. Chem.* 28, 98 (1899).
- Cohn E. J., Strong L. E., Hughes W. L., Mulford D. J., Ashworth J. N., Melin M., Taylor H. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 68, 459 (1946).
- Hall C. E., Slayter H. S.: *J. Biophys. Biochem. Cytol.* 5, 11 (1959).
- Weisel J. W.: *Adv. Protein Chem.* 70, 247 (2005).
- Henschen-Edman A. H., v knize: *Methods in Protein Structure Analysis.* (Atasi M. Z., Appella E., ed.), s. 435. Plenum Press, New York 1995.
- Henschen A.: *Arkiv Kemi* 22, 397 (1964).
- Fu Y., Weissbach L., Plant P. W., Oddoux C., Cao Y., Liang T. J., Roy S. N., Redman C. M., Grieninger G.: *Biochemistry* 31, 11968 (1992).
- Fu Y., Grieninger G.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 91, 2625 (1994).
- Chung D. W., Davie E. W.: *Biochemistry* 23, 4232 (1984).
- Wolfenstein-Todel C., Mosesson M. W.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 77, 5069 (1980).
- Siebenlist K. R., Mosesson M. W., Hernandez I., Bush L. A., Di Cera E., Shainoff J. R., Di Orio J. P., Stojanovic L.: *Blood* 106, 2730 (2005).
- Mannila M. N., Lovely R. S., Kazmierczak S. C., Eriksson P., Samnegård A., Farrell D. H., Hamsten A., Silveira A.: *J. Thromb. Haemost.* 5, 776 (2007).
- Kant J. A., Fornace A. J., Saxe D., Simon M. I.,

- McBride O. W., Crabtree G. R.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 185, 1 (1985).
16. Carter A. M., Catto A. J., Kohler H. P., Ariëns R. A., Stickland M. H., Grant P. J.: Blood 96, 1177 (2000).
 17. Renner W., Cichocki L., Forjanics A., Köppel H., Gasser R., Pilger E.: Eur. J. Clin. Invest. 32, 755 (2002).
 18. Grünbacher G., Weger W., Marx-Neuhold E., Pilger E., Köppel H., Wascher T., März W., Renner W.: Thromb. Res. 2007, doi: 10.1016/j.thromres.2007.03.007, staženo 5.11.2007.
 19. Iwanaga S., Blombäck B., Gröndahl N. J., Hessel B., Wallén P.: Biochim. Biophys. Acta 160, 280 (1968).
 20. Watt K. W., Takagi T., Doolittle R. F.: Biochemistry 18, 68 (1979).
 21. Townsend R. R., Hilliker E., Li Y.-T., Laine R. A., Bell W. R., Lee Y. C.: J. Biol. Chem. 257, 9704 (1982).
 22. Narvaiza M. J., Fernández J., Cuesta B., Páramo J. A., Rocha E.: Ric. Clin. Lab. 16, 563 (1986).
 23. Blombäck B., Blombäck M., Edman P., Hessel B.: Biochim. Biophys. Acta 115, 371 (1966).
 24. Seydewitz H. H., Kaiser C., Rothweiler H., Witt I.: Thromb. Res. 33, 487 (1984).
 25. Witt I., Müller H.: Biochim. Biophys. Acta 221, 402 (1970).
 26. Maurer M. C., Peng J.-L., An S. S., Trosset J.-Y., Henschen-Edman A., Scheraga H. A.: Biochemistry 37, 5888 (1998).
 27. Witt I., Hasler K.: Biochim. Biophys. Acta 271, 357 (1972).
 28. Seydewitz H. H., Kaiser C., Rothweiler H., Witt I.: Thromb. Res. 33, 487 (1984).
 29. Martin S. C., Ekman P., Forsberg P. O., Ersmark H.: Thromb. Res. 68, 467 (1992).
 30. Henschen A. A.: Blood Coag. Fibrinol. 4, 822 (1993).
 31. Meh D. A., Siebenlist K. R., Brennan S. O., Holyst T., Mosesson M. W.: Thromb. Haemost. 85, 470 (2001).
 32. Brown A. E., Litvinov R. I., Discher D. E., Weisel J. W.: Biophys. J. 92, L39 (2007).
 33. Veklich Y. I., Gorkun O. V., Medved L. V., Nieuwenhuizen W., Weisel J. W.: J. Biol. Chem. 268, 13577 (1993).
 34. Gorkun O. V., Veklich Y. I., Medved L. V., Henschen A. H., Weisel J. W.: Biochemistry 33, 6986 (1994).
 35. Tsurupa G., Medved L. V.: Biochemistry 40, 801 (2001).
 36. Mokogonenko E., Tsurupa G., Ingham K., Medved L.: Biochemistry 41, 7907 (2002).
 37. Henschen A., McDonagh J., v knize: *Blood Coagulation*. (Zwaal R. F. A., Hemker H. C., ed.), s. 171. Elsevier Science, Amsterdam 1986.
 38. Nieuwenhuizen W., Haverkate F.: Ann. N. Y. Acad. Sci. 408, 92 (1983).
 39. Nieuwenhuizen W., Vermond A., Hermans J.: Thromb. Res. 31, 81 (1983).
 40. Dang C. V., Ebert R. F., Bell W. R.: J. Biol. Chem. 260, 9713 (1985).
 41. Dang C. V., Shin C. K., Bell W. R., Nagaswami C., Weisel J. W.: J. Biol. Chem. 264, 15104 (1989).
 42. Olexa S. A., Budzynski A. Z.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 77, 1374 (1980).
 43. Pratt K. P., Côté H. C. F., Chung D. W., Stenkamp R. E., Davie E. W.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 94, 7176 (1997).
 44. Meh D. A., Siebenlist K. R., Mosesson M. W.: J. Biol. Chem. 271, 23121 (1996).
 45. Medved L., Nieuwenhuizen W.: Thromb. Haemost. 89, 409 (2003).
 46. Andrieux A., Hudry-Clergeon G., Ryckewaert J.-J., Chapel A., Ginsberg M. H., Plow E. F., Marguerie G.: J. Biol. Chem. 264, 9258 (1989).
 47. Smith R. A., Rooney M. M., Lord S. T., Mosesson M. W., Gartner T. K.: Thromb. Haemost. 84, 819 (2000).
 48. Altieri D. C., Duperray A., Plescia J., Thornton G. B., Languino L. R.: J. Biol. Chem. 270, 696 (1995).
 49. Bach T. L., Barsigian C., Chalupowicz D. G., Busler D., Yaen C. H., Grant D. S., Martinez J.: Exp. Cell Res. 238, 324 (1998).
 50. Takeda Y.: J. Clin. Invest. 45, 103 (1966).
 51. Crabtree G. R., Kant J. A.: J. Biol. Chem. 257, 7277 (1982).
 52. Fowlkes D. M., Mullis N. T., Comeau C. M., Crabtree G. R.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 81, 2313 (1984).
 53. Fuller G. M., Zhang Z.: Ann. N. Y. Acad. Sci. 936, 469 (2001).
 54. Hellgren M.: Semin. Thromb. Hemost. 29, 125 (2003).
 55. Roy S., Overton O., Redman C.: J. Biol. Chem. 269, 691 (1994).
 56. Suh T. T., Holmback K., Jensen N. J., Daugherty C. C., Small K., Simon D. I., Potter S., Degen J. L.: Genes Dev. 9, 2020 (1995).
 57. Zhang Z., Fuentes N. L., Fuller G. M.: J. Biol. Chem. 270, 24287 (1995).
 58. Horvath C. M.: <http://stke.sciencemag.org/cgi/content/abstract/2004/260/tr9>, staženo 5.10.07.
 59. Osborne A. R., Rapoport T. A., van der Berg B.: Annu. Rev. Cell. Dev. Biol. 21, 529 (2005).
 60. Roy S., Sun A., Redman C.: J. Biol. Chem. 271, 24544 (1996).
 61. Redman C. M., Xia H.: Ann. N. Y. Acad. Sci. 936, 480 (2001).
 62. Yu S., Sher B., Kudryk B., Redman C. M.: J. Biol. Chem. 258, 13407 (1983).
 63. Kudryk B., Okada M., Redman C. M., Blombäck B.: Eur. J. Biochem. 125, 673 (1982).
 64. Yu S., Sher B., Kudryk B., Redman C. M.: J. Biol. Chem. 259, 10574 (1984).
 65. Xia H., Redman C.: Biochem. Biophys. Res. Commun. 261, 590 (1999).
 66. Roy S., Yu S., Banerjee D., Overton O., Mukhopadhyay G., Oddoux C., Grieninger G., Redman C.: J. Biol. Chem. 267, 23151 (1992).
 67. Xia H., Redman C. M.: Arch. Biochem. Biophys. 390, 137 (2001).

68. Nurden A. T., George J. N., v knize: *Hemostasis and Thrombosis*. (Colman R. W., Marder V. J., Clowes A. W., George J. N., Goldhaber S. Z., ed.), s. 987. Lippincott, Philadelphia 2006.
69. Carmeliet P.: *Nat. Med.* 9, 653 (2003).
70. Laurens N., Koolwijk P., De Maat M. P. M.: *J. Thromb. Haemost.* 4, 932 (2006).
71. Brown N. J., Staton C. A., Rodgers G. R., Corke K. P., Underwood J. C., Lewis C. E.: *Br. J. Cancer* 86, 1813 (2002).
72. Staton C. A., Brown N. J., Rodgers G. R., Corke K. P., Tazzyman S., Underwood J. C., Lewis C. E.: *Blood* 103, 601 (2004).
73. Francis C. W., Bunce L. A., Sporn L. A.: *Blood Cells* 19, 291 (1996).
74. Hicks R. C. J., Golledge J., Mir-Hasseine R., Powell J. T.: *Nature* 379, 818 (1996).
75. Sahni A., Francis C. W.: *Blood* 104, 3635 (2004).
76. Suehiro K., Gailit J., Plow E. F.: *J. Biol. Chem.* 272, 5360 (1997).
77. Farrell D. H., Mondhiry H. A.: *Biochemistry* 36, 1123 (1997).
78. Martinez J., Ferber A., Bach T. L., Yaen C. H.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 936, 386 (2001).
79. Ugarova T. P., Yakubenko V. P.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 936, 368 (2001).
80. Greiling D., Clark R. A. F.: *J. Cell Sci.* 110, 861 (1997).
81. Clark R. A.: *Am. J. Med. Sci.* 306, 42 (1993).
82. Skogen W. F., Senior R. M., Griffin G. L., Wilner G. N.: *Blood* 71, 1475 (1988).
83. Lishko V. K., Podolnikova N. P., Yakubenko V. P., Yakovlev S., Medved L., Yadav S. P., Ugarova T. P.: *J. Biol. Chem.* 279, 44897 (2004).
84. Palumbo J. S., Kombrinck K. W., Drew A. F., Grimes T. S., Kiser J. H., Degen J. L., Bugge T. H.: *Blood* 96, 3302 (2000).
85. Guadiz G., Sporn L. A., Simpson-Haidaris P. J.: *Blood* 90, 2644 (1997).

R. Kotlín and J. E. Dyr (*Institute of Haematology and Blood Transfusion, Prague*): **Fibrinogen**

Fibrinogen, a protein from blood plasma, plays a crucial role in blood coagulation, inflammation and wound healing platelet aggregation. Attention is paid to fibrinogen because it is involved in many physiological and pathological processes, some of which may be life-threatening. This review summarizes recent findings about the fascinating macromolecules. The reader finds biochemical, physicochemical and physiological data about fibrinogen structure, biosynthesis and degradation and becomes acquainted with the fibrinogen-to-fibrin pathway.

VŠCHT Praha přijme odborného/vědeckého pracovníka/ci pro laboratoř termické analýzy.

Požadavky:

- vysokoškolské vzdělání v oboru přírodních věd, nejlépe zaměření na anorganickou chemii, zájem o další vzdělávání.

Nabízíme:

- příjemné prostředí a zajímavou práci v moderně vybavené laboratoři,
- příležitost k osobnímu rozvoji,
- pracoviště v blízkosti metra,
- zaměstnanecké výhody (šest týdnů dovolené, pružnou pracovní dobu, příspěvek na stravování, rekreaci, penzijní připojištění, návštěvu kulturních zařízení).

Nástup: dle dohody

Kontakt: Ing. Anežka Veselá, tel. 220 443 839, anezka.vesela@vscht.cz

PLODY *Lonicera caerulea*: PERSPEKTIVNÍ FUNKČNÍ POTRAVINA A ZDROJ BIOLOGICKY AKTIVNÍCH LÁTEK

JAN HEINRICH^a, IRENA ŠVARCOVÁ^b
a KATEŘINA VALENTOVÁ^b

^a WALMARK a.s., Oldřichovice 44, 739 61 Třinec, ^b Ústav lékařské chemie a biochemie, Lékařská fakulta, Univerzita Palackého, Hněvotinská 3, 775 15 Olomouc
kata.valentova@email.cz

Došlo 20.11.07, přijato 4.2.08.

Klíčová slova: *Lonicera caerulea*, zimolez modrý, polyfenoly, biologická aktivita

Obsah

1. Úvod
2. Botanický popis
3. Obsahové látky a jejich biologické účinky
 - 3.1. Sacharidy a proteiny
 - 3.2. Tučky
 - 3.3. Další složky
 - 3.4. Fenolové sloučeniny
 - 3.4.1. Fenolové kyseliny
 - 3.4.2. Flavonoidy
4. Tradiční užití plodů zimolezu modrého a předpokládané účinky na lidské zdraví
5. Závěr

1. Úvod

V rozvinutých zemích, Českou republiku nevyjímaje, dochází v současnosti k výraznému nárůstu počtu lidí, u kterých dochází důsledkem jejich způsobu života k poruchám metabolismu – metabolickému syndromu, který je podkladem řady chronických (civilizačních) onemocnění. Jsou to např. kardiovaskulární a nádorová onemocnění (zejména trávicího ústrojí), diabetes mellitus, alergie, autoimunitní onemocnění, obezita aj. Vedle genetických příčin se na jejich vzniku a průběhu podílí řada dalších vlivů, např. životní styl, nevhodné složení potravy či zhoršující se životní prostředí, zejména v průmyslových a silně urbanizovaných oblastech. Složení denní diety patří mezi důležité faktory, které mohou významně ovlivnit vznik některých chronických onemocnění. Několik epidemiologických studií prokázalo, že vyvážené složení stravy a správné dietní návyky mají statisticky významný pozitivní vliv na zdravotní stav všech věkových resp. rizikových skupin populace. Byla publikována řada údajů prokazujících

cích účinky konzumace vyváženého množství ovoce a zeleniny jako prevence před vznikem mnoha onemocnění¹. V posledním desetiletí vzrostl zájem o funkční potraviny, nutraceutika a doplňky stravy. Bobulovité ovoce je jedním ze zdrojů nutričně významných fytochemikálií². Je bohatým zdrojem kyseliny askorbové a fenolových sloučenin, zvláště pak fenolových kyselin, anthokyaninů a proanthokyanidinů. Tyto sloučeniny poskytují ovoci typické zbarvení a zároveň vykazují příznivý účinek na lidský organismus. Jejich biologická aktivita může snížit riziko vzniku některých nádorových a kardiovaskulárních onemocnění. Byly prokázány jejich protinádorové, antimikrobiální, protizánětlivé a antimutagenní vlastnosti³. *Lonicera caerulea* L. (zimolez modrý, zimolez jedlý) je používána v lidovém léčitelství v Rusku, Číně a Japonsku, ale doposud málo je známá v Severní Americe a v Evropě⁴. V tradiční čínské medicíně se používají květy, poupata, pupeny či jiné nadzemní části *L. japonica* pro své antibakteriální, antipyretické a protizánětlivé účinky při různých infekčních onemocněních^{5–8}. Cílem této práce je shrnout dosavadní poznatky o biologicky aktivních sloučeninách v rostlinách rodu *Lonicera* se zaměřením na plody *L. caerulea*.

2. Botanický popis

Rod *Lonicera* (zimolez) se řadí do čeledi Caprifoliaceae (zimolezovitě), do které dále patří např. rody *Sambucus* (bez), *Viburnum* (kalina, tušalaj) a *Linnaea* (zimolez – nejmilejší rostlina Carla Linného) (cit.⁹). Rod zimolez zahrnuje okolo 180 druhů opadavých nebo stálezelených, keřovitých, popínavých nebo půdopokryvných dřevin, přirozeně se vyskytujících zejména na severní polokouli, nejnižněji je rozšířen v Mexiku, severní Africe, na Jávě a Filipínách¹⁰.

Mnohé z druhů zimolezu jsou pěstovány jako okrasné keře a popínavé rostliny, zejména pro krásu svých květů a plodů. V současné době pouze jediný druh, *L. caerulea*, je pěstován jako ovocný keř s chutnými, modře zbarvenými plody. Ostatní druhy zimolezu mají většinou nejedlé, někdy i mírně jedovaté plody, ve zralosti zbarvené žlutě, oranžově, červeně, modře až černě. Plody zimolezu dozrávají většinou na jaře a v létě a často slouží jako potrava ptákům. Přirozený výskyt, výška keře a barva zralých plodů některých druhů zimolezů jsou uvedeny v tab. I (cit.¹⁰).

L. caerulea L. patří do sekce *Isika* Rehd., podsekce *Caeruleae* Rehd. Rozsah podsekce je již mnoho let předmětem výzkumu a četných diskuzí. Díky rozdílnému chápání definice druhu a rozdílným výzkumným metodám odlišují různí autoři v rámci subsekce až 11 druhů. V současné době převládají tendence zařazovat dosud uváděné druhy *L. altaica*, *L. caerulea*, *L. emphyllocalyx*, *L.*

Tabulka I

Přirozený výskyt, výška keře a barva zralých plodů některých druhů zimolezů¹⁰

Latinský název	Přirozený výskyt	Výška keře v m	Barva zralých plodů
<i>L. albiflora</i> Torr. & Gray	S Amerika	4 (popínavý)	oranžová
<i>L. arizonica</i> Rehd.	S Amerika	–	červená
<i>L. caerulea</i> L.	Evropa – SV Asie	2	tmavě modrá
<i>L. canadensis</i> Batr. ex Marsh.	S Amerika	1,5	oranžová-červená
<i>L. caprifolium</i> L.	Evropa – V Asie	6 (popínavý)	oranžová-červená
<i>L. chrysantha</i> Turcz. ex Ledeb.	SV Asie – Japonsko	4	tmavě červená
<i>L. ciliosa</i> (Pursh) Poir. ex DC.	S Amerika	–	červená
<i>L. conjugialis</i> Kellogg	S Amerika	1,5	červená
<i>L. dioica</i> L.	S Amerika	1,5	červená
<i>L. etrusca</i> Santi	Středozemí	4 (popínavý)	červená
<i>L. flava</i> Sims	S Amerika	2,5	červená
<i>L. fragrantissima</i> Lindl. & Paxton	Čína	2	červená
<i>L. hirsuta</i> Eat.	S Amerika	–	žlutá, červená
<i>L. hispidula</i> (Lindl.) Dougl. ex Torr. & Gray	S Amerika	–	červená
<i>L. interrupta</i> Benth.	S Amerika	–	červená
<i>L. involucrata</i> Banks ex Spreng.	S Amerika	0,9	fialová, černá
<i>L. japonica</i> Thunb.	V Asie	4 (popínavý)	černá
<i>L. korolkowii</i> Stapf	Centrální Asie, Afghánistán, Pákistán	3	světle červená
<i>L. maackii</i> (Rupr.) Herder	Japonsko, Korea, S Čína	5	tmavě červená- černá
<i>L. morrowii</i> Gray	Japonsko	3	žlutá, červená, tmavě červená
<i>L. oblongifolia</i> (Goldie) Hook.	S Amerika	1,5	červená
<i>L. periclymenum</i> L.	Evropa, S Afrika, V Asie	4	
<i>L. reticulata</i> Raf.	JV Čína	3,5	černá
<i>L. ruprechtiana</i> Regel	SV Asie, Čína	6	červená
<i>L. sempervirens</i> L.	S Amerika	–	červená
<i>L. standishii</i> Jacques	Čína	3,5	červená
<i>L. subspicata</i> Hook. & Arn.	S Amerika	2,5	žlutá, červená
<i>L. tatarica</i> L.	J Rusko, Tuzmenistán	4	žlutá, oranžová, červená
<i>L. utahensis</i> S. Wats.	S Amerika	1,5	červená
<i>L. villosa</i> (Michx.) J.A. Schultes	S Amerika	–	modrá-černá
<i>L. xylosteum</i> L.	Evropa, Sibiř, Čína	3	tmavě červená

kamtschatica, *L. pallasii*, *L. stenantha*, *L. venulosa* jako poddruhy v rámci druhu *L. caerulea*¹¹.

Zimolez modrý se původně přirozeně vyskytoval v Evropě a jihovýchodní Asii. Rostliny jsou schopny bez poškození přežít i mrazy s teplotami okolo –46 °C. Keře kultivarů dorůstají během 10 let výšky 1,5–2 m. Listy jsou vstřícné, celistvé, kopinaté až oválné a mohou být ochmýřené nebo holé. Velikost květů je okolo 2 cm, barvy světle

žluté, trubkovitého až trychtýřovitého tvaru. Plody jsou jedlé tmavě modré bobule s protáhlým, nepravidelně válcovitým tvarem, často se slupkou pokrytou voskovým povlakem. Plody pěstovaných kultivarů mohou dorůstat délky více než 2 cm s hmotností pohybující se v rozmezí 1–2 g. Chuť plodů je rozdílná podle kultivaru od hořké (zvláště u brzy plodících kultivarů), přes velmi kyselou až kysele neutrální po trpce-sladkou; semena jsou zanedbatel-

Obr. 1. *L. caerulea* – část rostliny s plody

né velikosti. Keře rozkvétají brzy na jaře a zralé plody se objevují již během května jako vůbec první ovoce u nás, zhruba 2 týdny před dozráváním jahod. Jedna rostlina má výnos okolo 2–3 kg (cit.¹²).

Zimolez modrý byl poprvé botanicky popsán v roce 1894 a první pokusy o pěstování proběhly v severním a východním Rusku v letech 1913–1915. Rozsáhlejší šlechtitelské práce začaly v Rusku v 50. letech minulého století. V polovině 80. let pokračovala v práci na šlechtění M. N. Plekhanová na oddělení ovocných plodin Vavilovova výzkumného institutu v St. Peterburgu¹³. Během posledních 25 let vzniklo v Rusku více než 68 kultivarů, z toho nejméně 60 je komerčně pěstováno. Mnoho z těchto kultivarů bylo od 80. let minulého století rozšířeno do Severní Ameriky¹². V České republice se zimolez modrý vyskytuje již několik desítek let, v posledních asi 15 letech je prodáván pod obchodní značkou Kamčatská borůvka® (cit.¹⁴).

3. Obsahové látky a jejich biologické účinky

Plody *L. caerulea* obsahují 14,6 % sušiny¹⁵, z čehož 14,8 % tvoří rozpustná vláknina¹⁶. Plody *L. caerulea* a jejich šťáva obsahují jako hlavní složky sacharidy, lipidy, proteiny, organické kyseliny, polyfenoly a dále pak jako minoritní složky kyselinu askorbovou (500–700 mg kg⁻¹), vitamín B, hořčík, fosfor, vápník a draslík¹⁷.

3.1. Sacharidy a proteiny

Plody *L. caerulea* obsahují okolo 7,2 % sacharidů. Mezi volnými sacharidy převažují glukosa (3,2 %) a fruktosa (2,9 %), mezi vázanými byly prokázány glukosa (0,8 %), galaktosa (0,2 %) a arabinosa (0,1 %) (cit.¹⁵).

Pozornost si zasluhuje také obsah sacharidů ve vrcholových částech stonků zimolezu modrého, kde převládá

sacharosa s téměř 90% zastoupením z celkového obsahu sacharidů a dále byly nalezeny čtyři další cukry. Zastoupení fruktosy, glukosy, sacharosy, rafinosy a stachyosy se mění v závislosti na klimatických podmínkách a ročním období. Nejvyšší obsah těchto cukrů byl naměřen v lednu, do května jejich množství klesá a následně se opět zvyšuje. Nejvíce se během roku mění množství stachyosy a rafinosy. Od dubna do listopadu je jejich množství téměř zanedbatelné, kdežto v následujícím období jejich zastoupení výrazně roste. Fruktosa a glukosa představují jen malý podíl z celkových cukrů a ani jejich obsah se během roku nemění. Akumulace rafinosy a stachyosy přímo souvisí s tolerancí rostlin vůči nízkým teplotám a vysychání^{18,19}. K sezónním změnám dochází také ve složení proteinů ve vrcholových částech stonků; za odolnost proti mrazu se zdá být odpovědný protein o 42 kDa (cit.²⁰).

3.2. Tuky

Plody zimolezu modrého obsahují 1,52 % lipidů; zastoupeny jsou zejména steroly, triacylglyceroly a fosfatidylcholin (tab. II, cit.¹⁵). Obsah mastných kyselin je necelé jedno procento (0,89 %) hmotnosti plodů; hlavními jsou palmitová (38,2 %), olejová (27,6 %), stearová (14,7 %), myristová (9,2 %), linolová (5,9 %), palmitolejová (2,8 %) a laurová kyselina (1,6 %). 0,46 % váhy plodů tvoří nezmýdelnitelný podíl (steroly, alkoholy a uhlovodíky)

Tabulka II
Lipidová a nezmýdelnitelná frakce *L. caerulea*

Látka	Relativní obsah [%]	Látka	Relativní obsah [%]
Uhlovodíky + steroly	32,0	α-Amyrin	29,6
Triacylglyceroly	27,0	β-Amyrin	24,7
Fosfatidyl cholin	21,0	Stigmasterol	14,8
Volné mastné kyseliny	7,0	Kyselina ursolová	11,5
Kyselina fosfatidová	6,0	Triterpeny	5,3
Fosfatidyl serin + min. fosfolipidy			
Digalaktosyl diglycerol	4,0	Sitosterol	4,9
Fosfatidyl ethanolamin	3,0	Kyselina oleanolová	3,3
		Δ7-Stigmasterol	3,3
		Kampesterol	2,0
		Brasikasterol	0,6

s převládajícím zastoupením α -amyrinu (29,6 %), β -amyrinu (24,7 %), stigmasterolu (14,8 %) a kyseliny ursolové (11,5 %) (cit.²¹). U ursolové kyseliny a jejího 19-hydroxyderivátu kyseliny pomolové byla v mikromolárních koncentracích prokázána schopnost inhibice proliferace a syntézy DNA u lidské promyelocytární leukemické buněčné linie HL-60 (cit.²²). Ursolová kyselina, β -amyrin a glykosid β -sitosterolu inhibovaly v mikromolární koncentraci růst buněčné linie odvozené od rakoviny tlustého střeva HCT 116 a nádoru dřeně nadledvin PC-12 (cit.²³).

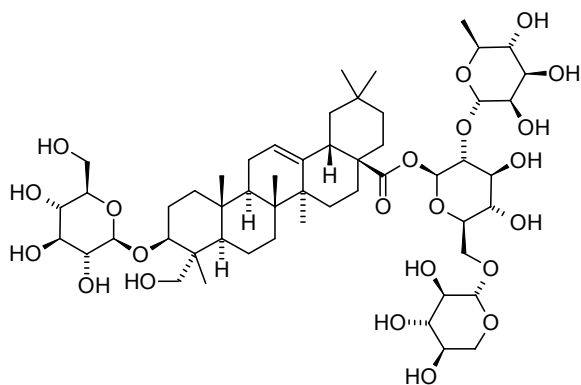
3.3. Další složky

Organické kyseliny (12,2 % sušiny) jsou reprezentovány kyselinou citronovou (3,7 %), jablečnou (18,0 %) a ostatními organickými kyselinami (2,4 %) (cit.²⁴).

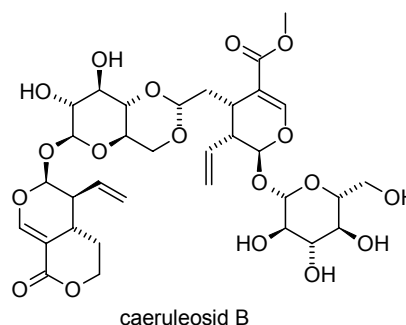
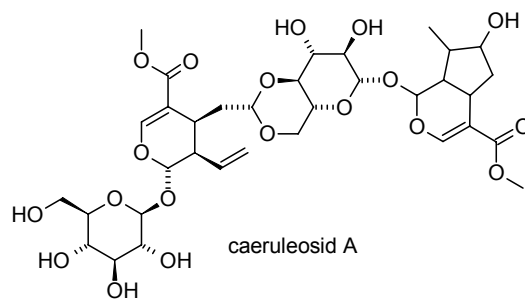
Mimo fenolové sloučeniny^{7,8,25} byly v nadzemních částech *L. japonica* nalezeny další významné látky s předpokládanými zdravými prospěšnými účinky, mezi něž patří saponiny^{5,26–28} a iridoidní glykosidy^{6,29–32}.

Z nadzemních částí *L. japonica* byl izolován triterpenoidní saponin loniceroid C, 3-*O*- β -D-glukopyranosyl hederagenin 28-*O*- α -L-rhamnopyranosyl (1 \rightarrow 2)-[β -D-xylopyranosyl(1 \rightarrow 6)]- β -D-glukopyranosyl ester (obr. 2). Loniceroid C vykazuje protizánětlivé účinky, např. u otoku uší vyvolaného krotónovým olejem u myši²⁶. Směs triterpenoidních saponinů z *L. fulvotomentosa*, z nichž tři byly identifikovány jako fulvotomentosid A, α -hederin a sapindosid B, prokázala u myši protektivní aktivitu vůči hepatotoxickým účinkům paracetamolu²⁷ a kadmia²⁸.

Iridoidy jsou sekundární metabolity odvozené od cyklopentano[c]pyran monoterpenoidů a biogeneticky a chemotaxonomicky tvoří strukturální vazbu mezi terpeny a alkaloidy. Obecně se u těchto látek předpokládá široké spektrum zdravých prospěšných účinků: antihepatotoxické, hypoglykemické, hypolipidemické, protizánětlivé, antivirové, imunomodulační, antispasmodické, antitumorosní a projímavé³³. Iridoidní glykosidy plodů brusinek (*Vaccinium macrocarpon*, *V. oxycoccus*, *V. vitis-idaea*)



Obr. 2. Loniceroid C, saponin z *L. japonica*



Obr. 3. Caeruleosidy A a B, bis-iridoidy v listech *L. caerulea*

a borůvek (*V. myrtillus*) přispívají k charakteristické chuti těchto plodů³⁴. V listech *L. caerulea* se vyskytují tři iridoidní glukosidy, pojmenované caeruleosidy A, B (obr. 3) a C. Tyto sloučeniny jsou tvořeny sekologaninem spojeným přes acetalovou vazbu se sacharidovou částí loganinu či swerosidu. Tyto caeruleosidy jsou první bis-iridoidy, které jsou tvořeny dvěma jednotkami iridoidů spojených acetalovými vazbami^{35,36}.

3.4. Fenolové sloučeniny

Bobulovité ovoce představuje jeden z nejdůležitějších zdrojů fenolových sloučenin jako zdravých prospěšných fytochemikálií. Také plody *L. caerulea* obsahují vysoké množství fenolových sloučenin. Obsah je závislý na stupni zralosti, genotypových odlišnostech, klimatických podmínkách před sklizní, skladovacích podmínkách po sklizni a metodách zpracování sklizeného ovoce²⁴. Na našem pracovišti byla připravena fenolová frakce z *L. caerulea* var. *kamtschatica* (0,4 % z původní hmotnosti čerstvých plodů) obsahující 20,1 % fenolových sloučenin, zahrnujících fenolové kyseliny, flavonoidy a anthokyaniny (18,5 %) (cit.¹⁵).

Fenolové látky jsou nezbytné pro metabolismus rostlin a jsou produkovány jako reakce na poškození vnějšími činiteli. Ve vysokých koncentracích mohou fenolové sloučeniny nebo jejich oxidační produkty reagovat s proteiny, sacharidy a minerály³⁷. Vliv polyfenolů na lidský organismus je obvykle dáván do souvislosti se dvěma účinky: (i) inhibicí některých enzymů, např. xanthinoxidasy či aldosareduktasy a (ii) antioxidační aktivitou^{38–40}. Polyfe-

noly chrání jak další složky potravy (karotenoidy, vitamin C apod.) před oxidací, tak buňky střevního epitelu a enzymy trávicího ústrojí před poškozením volnými radikály.

3.4.1. Fenolové kyseliny

Fenolové kyseliny tvoří zhruba třetinu celkového dietního příjmu fenolových látek. V rostlinných materiálech jsou obsaženy ve volné nebo vázané formě. Jednoduché fenolové kyseliny jsou také produktem štěpení flavonoidů střevní mikroflorou⁴¹.

V nadzemních částech *L. japonica* byly nalezeny protokatechová a chlorogenová kyselina. Již dříve se u těchto látek uváděly hepatoprotektivní⁴² a protinádorové účinky⁴³. Byl prokázán cytotoxický účinek vodného extraktu *L. japonica* a kyseliny protokatechové na buňky HepG2 odvozené od hepatocelulárního karcinomu. Extrakt i protokatechová kyselina byly schopny aktivovat c-Jun N-terminální kinasu (cJNK). Vzhledem k nízké koncentraci protokatechové kyseliny v extraktu se předpokládá synergické působení této kyseliny s dalšími obsahovými látkami⁸.

Obsah fenolových kyselin v plodech zimolezu modrého byl nedávno srovnáván s dalšími plody rostlin ze severovýchodního Polska⁴⁴. Jednalo se o plody zimolezu modrého (*Lonicera caerulea* var. *kamtschatica* Sevest), borůvky (*Vaccinium myrtillus*), ostružiny (*Rubus plicatus*), černého rybízu (*Ribes nigrum*) a muchovníku (*Amelanchier ovalis*). Celkový obsah fenolových sloučenin se pohyboval v rozmezí od 9910±470 u černého rybízu do více než 23 000 mg ekvivalentů (+)-katechinu na kg

sušiny (mg kg⁻¹ DM) plodů muchovníku, borůvek a ostružin. Obsah fenolových látek u zimolezu byl menší (21280±890) než bylo zjištěno v jiných studiích^{45–47}, což může být ovlivněno několika faktory, jako např. varietálními a regionálními rozdíly, stupněm zralosti, stejně jako analytickými postupy při extrakci a kvantifikaci. Celkový obsah fenolových kyselin se pohyboval v rozmezí 2850±140 (plody muchovníku) do 5420±230 mg kg⁻¹ DM (plody zimolezu). Obsah jednotlivých fenolových kyselin, a to jak volných, tak vázaných v esterech a glykosidech je uveden v tab. III (cit.⁴⁴). Na našem pracovišti jsme identifikovali ve fenolové frakci plodů *L. caerulea* var. *kamtschatica* kyselinu chlorogenovou v množství 0,42 % fenolové frakce, což odpovídá 168 mg kg⁻¹ DM, dále kávovou (0,14 %) a ferulovou (0,10 %) a celkový obsah protokatechové, gentisové, rozmarýnové a vanilové kyseliny byl 0,08 % (cit.¹⁵).

3.4.2. Flavonoidy

Flavonoidy jsou polyfenoly, v jejichž struktuře je základním skeletem 2-fenyl-1,4-benzopyron. Rozdíly mezi flavonoidy jsou dány množstvím a pořadím hydroxylových skupin, rozsahem alkylace a glykosylace. Stupeň hydroxylace je určující pro jejich degradaci ve střevě a typ produktů vytvářených střevní mikroflorou⁴⁸.

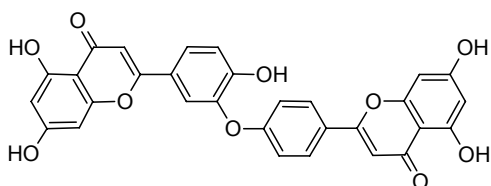
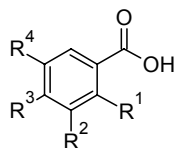
Flavonoly, flavony a flavan-3-oly

V námi analyzované fenolové frakci *L. caerulea* var. *kamtschatica* byl nalezen kvercetin (0,1 % fenolové frakce), jeho 3-glukosid (0,06 %) a 3-rutinosid (0,75 %) a malé

Tabulka III

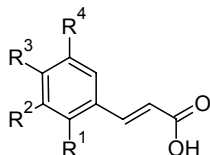
Obsah celkových fenolových kyselin, volných, uvolněných z esterů a glykosidů v plodech zimolezu modrého (mg kg⁻¹ DM)⁴⁴

Fenolická kyselina	Celkový obsah	Volné	Estery	Glykosidy
<i>Deriváty kyseliny hydroxybenzoové</i>				
Gentisová	153,5	1,5	116,8	35,2
Gallová	44,3	0,1	43,8	0,4
<i>o</i> -Pyrokatechová	28,6	–	22,5	6,1
Protokatechová	144,4	2,3	105,2	36,9
Salicylová	1234,9	9,0	824,8	401,1
Vanillová	21,1	–	10,2	10,9
<i>Deriváty kyseliny hydroxyskořicové</i>				
Kávová	598,2	22,4	536,6	39,2
<i>m</i> -Kumarová	2014,5	6,4	1402,0	606,0
<i>p</i> -Kumarová	987,1	23,5	631,7	331,9
3,4-Dimetoxyskořicová	44,2	–	29,9	14,3
Ferulová	36,9	20,7	13,1	3,1
Hydroxycávová	51,9	–	–	46,5
<i>Další fenolické kyseliny</i>				
<i>p</i> -Hydroxyfenylactová	10,3	0,9	9,4	–
<i>p</i> -Hydroxyfenylmléčná	48,3	0,5	29,2	18,6

Obr. 4. Ochnaflavon, biflavonoid izolovaný z *L. japonica*

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
Gentisová	-OH	-H	-H	-OH
Gallová	-H	-OH	-OH	-OH
<i>o</i> -Pyrokatechová	-OH	-OH	-H	-H
Protokatechová	-H	-OH	-OH	-H
Salicylová	-OH	-H	-H	-H
Vanilová	-H	-OCH ₃	-OH	-H

Obr. 5. Deriváty kyseliny hydroxybenzoové



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
Kávová	-H	-OH	-OH	-H
<i>m</i> -Kumarová	-H	-OH	-H	-H
<i>p</i> -Kumarová	-H	-H	-OH	-H
Ferulová	-H	OCH ₃	-OH	-H

Obr. 6. Deriváty kyseliny hydroxyskořicové

množství epikatechinu a apigeninu (obr. 7, cit.¹⁵).

Ochnaflavon (obr. 4), biflavonoid izolovaný z nadzemních částí *L. japonica*, silně inhibuje fosfolipasu A₂ (PLA₂) u potkanů. Zvýšená aktivita PLA₂ je dávana do souvislosti se vznikem nadměrných zánětlivých reakcí, pankreatitidy či revmatoidní artritidy⁴⁹.

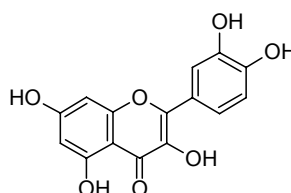
Luteolin izolovaný z *L. japonica* vykázal schopnost indukce apoptózy CH27 buněčné linie odvozené od lidského karcinomu plic, a to cestou aktivace kaspasy-3 i AIF (apoptosis-inducing factor) (cit.⁵⁰). Luteolinem indukovaná

apoptóza linie CH27 může být doprovázená také aktivací specifických enzymů, jako je superoxiddismutasa a katalasa⁵¹. Tyto enzymy jsou schopny zabránit iniciační a promoční fázi karcinogeneze a jejich hladiny jsou u mnoha nádorových onemocnění sníženy^{52,53}.

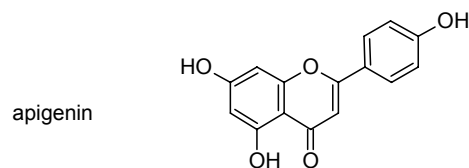
Anthokyaniny

Anthokyaniny představují důležitou skupinu ve vodě rozpustných pigmentů, poskytujících rostlinným pletivům modrou, fialovou a červenou barvu. Barevné vlastnosti jsou dány mj. spojováním do komplexů s vyšší absorbcí světelných vln a vytvářením komplexů s kovy. Ve vodných roztocích existují anthokyaniny v různých molekulárních formách, jejichž dynamická rovnováha závisí zejména na pH roztoku (obr. 8). Červený flavyliový kation převažuje při pH < 2. Při zvyšování pH dochází k rychlé ztrátě protonu za vzniku modré chinoidní struktury. Zároveň mnohem pomalejší hydratace flavyliového kationtu poskytuje bezbarvou hemiketalovou formu, která později tautomerizuje do formy chalkonové⁵⁴. Anthokyaniny se běžně vyskytují glykosylovány; aglykony (anthokyanidiny) se nacházejí v čerstvých rostlinných materiálech jen zřídka⁵⁵. Vyskytují se jako 3-glykosidy a 3,5-diglykosidy vázané s glukosou, rhamnosou, galaktosou nebo arabinosou⁵⁶.

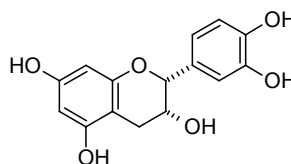
Anthokyaniny a proanthokyanidiny vykazují antibakteriální vlastnosti a schopnost inhibovat adhezi bakterií na stěnách močových cest⁵⁷. Anthokyaniny mají také protizánětlivé a antimutagenní účinky a udržují propustnost cév. Schopnost regulovat propustnost (permeabilitu) kapilár byla základem jejich definice jako vitamínu P. Chrání před hepatitidou A a B a před hepatotoxicitou paracetamolu⁵⁸. Extrakty bobulovitého ovoce bohaté na anthokyaniny jsou



kvercetin

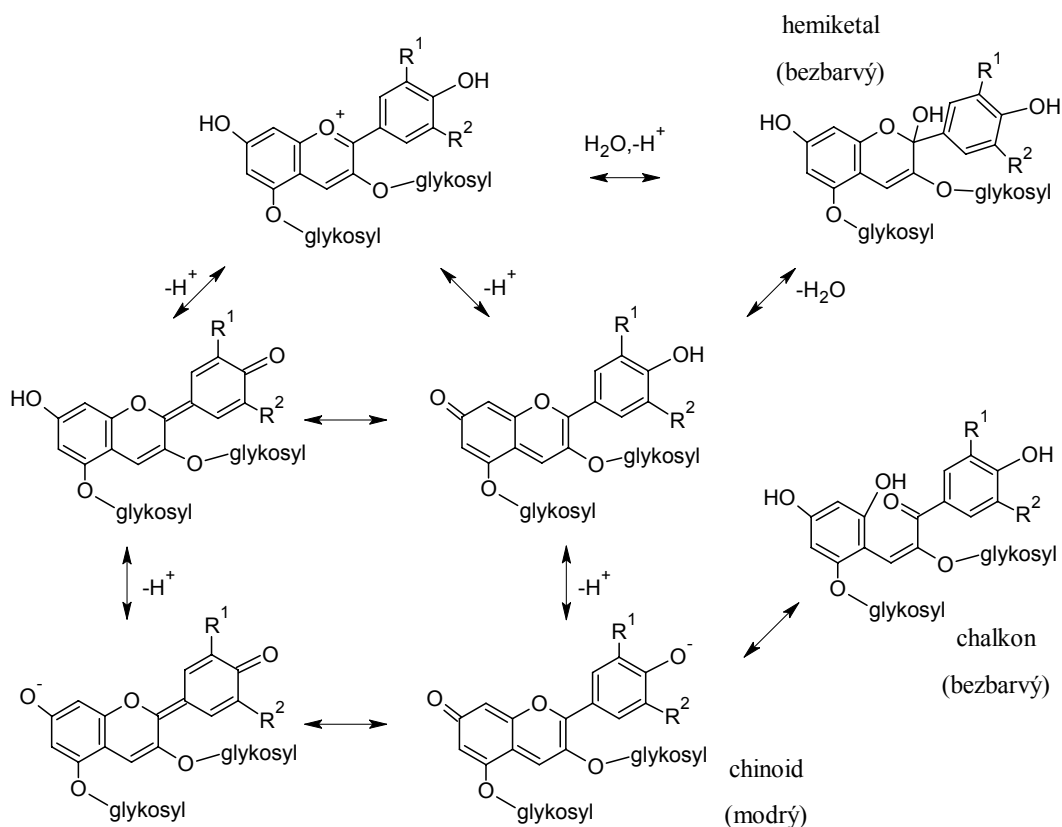


apigenin

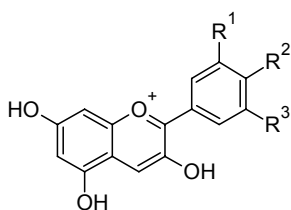


epikatechin

Obr. 7. Chemická struktura a) kvercetinu; b) apigeninu; c) epikatechinu

Obr. 8. Různé formy anthokyaninů ve vodných roztocích v závislosti na pH (cit. ⁵⁴)Tabulka IV
Anthokyaniny analyzované v zimolezu modrém (% celkového množství)

Anthokyanin	Místo sběru, kultivary		
	Oregon, USA, 10 různých kultivarů ⁶²	oblast Bělehradu, Rusko, kultivar neznámý ⁶³	střední Morava, Česká Republika, var. <i>kamtschatica</i> ¹⁵
Kyanidin-3-glukosid	79–88	84,8	60,0
Kyanidin-3-rutinosid	1–11	6,4	7,3
Kyanidin-3,5-diglukosid	2,2–6,4	0	9,9
Peonidin-3-glukosid	2,8–4,5	–	5,8
Peonidin-3-rutinosid	0,3–1,3	–	0,5
Peonidin-3,5-diglukosid	–	–	8,1
Delfinidin-3-glukosid	–	–	1,2
Delfinidin-3-rutinosid	–	–	2,0
Pelargonidin-3-glukosid	0,2–1,0	–	3,3
Pelargonidin-3-rutinosid	–	–	0,1
Pelargonidin-3,5-diglukosid	–	–	0,6



	R ¹	R ²	R ³
Kyanidin	-OH	-OH	-H
Delfinidin	-OH	-OH	-OH
Pelargonidin	-H	-OH	-H
Peonidin	-OCH ₃	-OH	-H

Obr. 9. Strukturální vzorce anthokyanidinů

spojovány se zlepšením symptomů neurologických onemocnění ve stáří a zvýšením rezistence červených krvinek proti oxidačnímu stresu *in vitro*⁵⁹.

Anthokyaniny mají díky přítomnosti hydroxylové skupiny v pozici 3 kruhu C velmi dobré antioxidační účinky a jsou schopny chelatovat kovové ionty (Fe, Cu). Antioxidační aktivita může být zvýšena acylací sacharidových zbytků s aromatickými hydroxykyselinami⁶⁰. Tyto sloučeniny mají vyšší antioxidační aktivitu než vitaminy C a E nebo β -karoten⁶¹.

Tabulka IV uvádí srovnání obsahu anthokyaninů v plodech *L. caerulea* publikovaných v různých pracích. Hlavním nekondenzovaným anthokyaninem je kyanidin-3-glukosid (60–88 %), následovaný kyanidin-3-rutinosidem (1–11 %) a kyanidin-3,5-diglukosidem (0–9,9 %) (cit.^{15,62,63}). Spíše minoritní část anthokyaninů zastupují peonidin-3-glukosid (2,8–5,8 %), peonidin-3-rutinosid (0,5 až 1,3 %) a pelargonidin-3-glukosid (0,2–3,3 %) (cit.^{15,62}). Na našem pracovišti jsme nově objevili v zimolezu modrém poměrně významné množství peonidin-3,5-diglukosidu (8,1 %) a dále delfinidin-3-glukosid (1,2 %), delfinidin-3-rutinosid (2,0 %) a pelargonidin-3-rutinosid (3,3 %) (cit.¹⁵).

4. Tradiční užití plodů zimolezu modrého a předpokládané účinky na lidské zdraví

Původem pochází *L. caerulea* z oblastí Ruska, Číny a Japonska, kde probíhá také nejobsáhlejší výzkum s cílem komerční produkce jejich plodů. Nespornými výhodami zimolezu modrého jsou nejen brzké období sklizně, příjemná chuť a vůně, ale i množství prospěšných účinků na lidské zdraví, především v oblasti působení na aterosklerózu, hypertenzi, choroby gastrointestinálního traktu a bakteriálních infekcí. Biologická aktivita plodů *L. caerulea* je dána zejména vysokým obsahem vitamínu C a fenolových látek⁶⁴. Extrakt z *L. caerulea* vykazuje výrazný protizánětlivý

účinek proti uveitidě potkanů vyvolané endotoxinem. Možný mechanismus je nejspíše založen na jejich schopnosti inhibovat aktivaci NF- κ B a následnou tvorbu prozánětlivých mediátorů TNF- α , prostaglandinu E₂ a NO (cit.⁶⁵).

Anthokyaniny bobulovitého ovoce chrání cévy udržováním jejich permeability, snižují intenzitu zánětlivé odpovědi a agregaci krevních destiček^{66,67}. Bioaktivní sloučeniny *L. caerulea* vykazují *in vitro* schopnost inhibice oxidace lipoproteinů. Naše nedávná studie prokázala snížení oxidačního poškození lidských lipoproteinů vyvolaného měďnatými ionty fenolovou frakcí *L. caerulea* var. *kamtschatica* v podmínkách *in vitro*⁶⁸.

Extrakty barevného ovoce vykazují významné biologické účinky na proces karcinogeneze. Kyanidin a jeho 3-glykosid snižují oxidační poškození DNA lidských lymfocytů *ex vivo*. Kyanidin-3-rutinosid a kyanidin-3-glukosid potlačují metastázy buněk rakoviny plic A579 (cit.⁶⁹). Kyanidin a směs jeho glykosidů snižují růst buněk rakoviny tlustého střeva HCT 116 a HT 29, a to přímo úměrně k jejich dávce⁷⁰. Delfinidin, malvidin a petunidin inhibují proliferaci rakovinných buněk odvozených od různých tkání včetně tlustého střeva, prsu, krve a plic již v mikromolárních koncentracích⁷¹. Peonidin vykazuje inhibiční a pro-apoptický účinek na rakovinné buňky *in vitro*, zvláště pak na metastáze rakoviny prsu⁷². Frakce proanthokyanidinů divoce rostoucích bobulovin vykazují antiproliferační účinky na dva modely rakoviny: androgen-senzitivní (LNCaP) a dokonce i na mnohem agresivnější androgen necitlivou buněčnou linii (DU145) (cit.⁷³).

Mnohé extrakty bobulovin vykazují účinky proti angiogenezi; inhibují expresi růstového faktoru VEGF vyvolanou peroxidem vodíku nebo TNF- α v buněčných kulturách *in vitro* a působí proti angiogenezi u experimentálních zvířat⁷⁴.

Polyfenolové frakce různých rostlin vykazují účinky podobné působení inzulínu snížením hladiny krevní glukosy po příjmu potravy⁷⁵. Hlavní účinek spočívá ve snížení aktivity α -glukosidasy/maltasy. Rozpustné proanthokyanidiny inhibují pankreatickou a žaludeční lipasu a proto mohou být vhodným prostředkem pro léčbu obezity⁷⁶.

5. Závěr

Plody *Lonicera caerulea* jsou perspektivní zdroj zdraví prospěšných látek, které vykazují antiadherenční, antioxidační a chemoprotektivní účinky. Jejich konzumace se jeví jako vhodná prevence vážných chronických chorob, např. nádorových onemocnění, diabetu a srdečně-cévních chorob. *L. caerulea* může být úspěšně pěstována v klimatických podmínkách střední Evropy a být vyhledávanou funkční potravinou obohacující naši dietu.

Tato práce vznikla za finanční podpory grantů MSM 6198959216 a FT-TA3/024.

LITERATURA

1. Coates P. M., Gragg G. M., Cevine M., Moss J., White J. D. (ed.): *Encyclopedia of Dietary Supplements*. Marcel Dekker, New York 2005.
2. Svarcova I., Heinrich J., Valentova K.: Biomed. Pap. Med. Fac. Univ. Palacky Olomouc Czech Repub. *151*, 163 (2007).
3. Gross G. G., Hemingway R. W., Yoshida T. (ed.): *Plant polyphenols 2*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 1999.
4. Huxley A.: *The New Royal Horticultural Society Dictionary of Gardening*. Micmillan, London 1992.
5. Xiang T., Tezuka Y., Wu L. J., Banskota A. H., Kadota S.: *Phytochemistry* *54*, 795 (2000).
6. Kakuda R., Imai M., Yaoita Y., Machida K., Kikuchi M.: *Phytochemistry* *55*, 879 (2000).
7. Peng L. Y., Mei S. X., Jiang B., Zhou H., Sun H. D.: *Fitoterapia* *71*, 713 (2000).
8. Yip E. C., Chan A. S., Pang H., Tam Y. K., Wong Y. H.: *Cell. Biol. Toxicol.* *22*, 293 (2006).
9. Bollinger M.: *Keře*. Ikar, Praha 1998.
10. Dubois J. B., Blazich F.: *Lonicera L.*: <http://www.nsl.fs.fed.us/wpsm/Lonicera.pdf>, staženo 14.4.2007.
11. Naugžemys D., Žilinskaitė S., Denkovskij J., Patamasytė J., Literskis J., Žvingila D.: *Biologija* *53*, 34 (2007).
12. Hummer K. E.: *J. Amer. Pomol. Soc.* *60*, 3 (2006).
13. Plekhanova M. N.: *Acta. Hort.* *538*, 159 (2000).
14. Anonym: <http://www.chovanec.cz/>, staženo 14.2.2007.
15. Svarcova I., Heinrich J., Bednar P., Kren V., Cvak L., Ulrichova J., Simanek V., Valentova K.: *50 Years of the Phytochemical Society of Europe, Cambridge, UK, 11.–14. 4. 2007*, 94.
16. Jin X. H., Ohgami K., Shiratori K., Suzuki Y., Koyama Y., Yoshida K., Ilieva I., Tanaka T., Onoe K., Ohno S.: *Exp. Eye. Res.* *82*, 860 (2006).
17. Thompson M., Chaovanalikit A.: *Acta Hort.* *626*, 65 (2003).
18. Imanishi H. T., Suzuki T., Masuda K., Harada T.: *Sci. Hort.* *72*, 255 (1998).
19. Imanishi H., Kawaguchi T., Suzuki T., Masuda K., Harada T.: *Cryo-Lett.* *20*, 235 (1999).
20. Imanishi H., Takada K., Masuda K., Suzuki T., Harada T.: *Acta Hort.* *626*, 445 (2003).
21. Ulrichova J., Bednar P., Kren V., Valentova K., Heinrich J., Svarcova I., Svobodova A., Reichenbach R., Cvak L., Simanek V.: *3rd International Conference on Polyphenols and Health, Kyoto, Japan, 25.–28.11.2007*, Abstract book (bez editora), str. 165.
22. Wang M. F., Li J. G., Rangarajan M., Shao Y., LaVoie E. J., Huang T. C., Ho C. T.: *J. Agric. Food. Chem.*, *46*, 4869 (1998).
23. Ono M., Koto M., Komatsu H., Igoshi K., Kobayashi H., Ito Y., Nohara T.: *Food Sci. Technol. Res.* *10*, 56 (2004).
24. Shahidi F., Nacz M.: *Phenolics in Food and Nutraceuticals*. CRC Press, Boca Raton 2003.
25. Kumar N., Singh B., Bhandari P., Gupta A. P., Uniyal S. K., Kaul V. K.: *Phytochemistry* *66*, 2740 (2005).
26. Kwak W. J., Han C. K., Chang H. W., Kim H. P., Kang S. S., Son K. H.: *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* *51*, 333 (2003).
27. Liu Y. P., Liu J., Jia X. S., Mao Q., Madhu C., Klaassen C. D.: *Acta Pharmacol. Sin.* *13*, 209 (1992).
28. Liu Y. P., Liu J., Jia X. S., Mao Q., Klaassen C. D.: *Acta Pharmacol. Sin.* *13*, 213 (1992).
29. Kita M., Kigoshi H., Uemura D.: *J. Nat. Prod.* *64*, 1090 (2001).
30. Kumar S., Sati O. P., Semwal V. D., Nautiyal M., Sati S., Takeda Y.: *Phytochemistry* *53*, 499 (2000).
31. Machida K., Sasaki H., Iijima T., Kikuchi M.: *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* *50*, 1041 (2002).
32. Prasad D., Juyal V., Singh R., Singh V., Pant G., Rawat M. S.: *Fitoterapia* *71*, 420 (2000).
33. Dinda B., Debnath S., Harigaya Y.: *Chem. Pharm. Bull.* *55*, 159 (2007).
34. Jensen H. D., Krogfelt K. A., Cornett C., Hansen S. H., Christensen S. B.: *J. Agric. Food. Chem.* *50*, 6871 (2002).
35. Machida K., Asano J., Kikuchi M.: *Phytochemistry* *39*, 111 (1995).
36. Machida K., Kikuchi M.: *Phytochemistry* *40*, 603 (1995).
37. Karakaya S.: *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.* *44*, 453 (2004).
38. Cotellet N.: *Curr. Top. Med. Chem.* *1*, 569 (2001).
39. Firakova S., Jedinak A., Maliar T., Sturdik E.: *Chem. Listy* *100*, 980 (2006).
40. Lachman J., Hamouz K., Cepl J., Pivec V., Sulc M., Dvorak P.: *Chem. Listy* *100*, 522 (2006).
41. Pietta P. G.: *J. Nat. Prod.* *63*, 1035 (2000).
42. Lin W. L., Hsieh Y. J., Chou F. P., Wang C. J., Cheng M. T., Tseng T. H.: *Arch. Toxicol.* *77*, 42 (2003).
43. Chen S. S., Gong J., Liu F. T., Mohammed U.: *Immunology* *100*, 471 (2000).
44. Zaderowski R., Nacz M., Nesterowicz J.: *J. Agric. Food. Chem.* *53*, 2118 (2005).
45. Thompson M., Chaovanalikit A.: *Acta Hort.* *2003*, 65.
46. Kähkönen M., Hopla, A., Heinonen, M.: *J. Agric. Food. Chem.* *49*, 4076 (2001).
47. Chaovanalikit A.: *The 30th Congress on Science and Technology of Thailand, Bangkok, Thailand, 19.–21.10.2004*, Abstract book (bez editora), str. 9.
48. RiceEvans C. A., Miller N. J., Paganga G.: *Free Rad. Biol. Med.* *20*, 933 (1996).
49. Chang H. W., Baek S. H., Chung K. W., Son K. H., Kim H. P., Kang S. S.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* *205*, 843 (1994).
50. Leung H. W., Wu C. H., Lin C. H., Lee H. Z.: *Eur. J. Pharmacol.* *508*, 77 (2005).
51. Leung H. W., Kuo C. L., Yang W. H., Lin C. H., Lee H. Z.: *Eur. J. Pharmacol.* *534*, 12 (2006).

52. Kiningham K. K., StClair D. K.: *Cancer Res.* 57, 5265 (1997).
53. Mates J. M., Aledo J. C., Perez-Gomez C., del Valle A. E., Segura J. M.: *Biochem. Educ.* 28, 93 (2000).
54. McGhie T. K., Walton M. C.: *Mol. Nutr. Food Res.* 51, 702 (2007).
55. Lea A. G. H.: *HPLC in Food Analysis*. Academic Press, London 1988.
56. Copikova J., Uher M., Lapcik O., Moravcova J., Drasar P.: *Chem. Listy* 99, 802 (2005).
57. Howell A. B.: *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 42, 273 (2002).
58. Ali B. H., Mousa H. M., El-Mougy S.: *Phytother. Res.* 17, 56 (2003).
59. Rechner A. R., Kuhnle G., Hu H. L., Roedig-Penman A., van den Braak M. H., Moore K. P., Rice-Evans C. A.: *Free Radical Res.* 36, 1229 (2002).
60. Seeram N. P., Nair M. G.: *J. Agric. Food. Chem.* 50, 5308 (2002).
61. Kowalczyk E., Krzesinski P., Kura M., Szmigiel B., Blaszczyk J.: *Pol. J. Pharmacol.* 55, 699 (2003).
62. Chaovanalikit A., Thompson M. M., Wrolstad R. E.: *J. Agric. Food. Chem.* 52, 848 (2004).
63. Deineka V. I., Sorokopudov V. N., Deineka L. A., Shaposhnik E. I., Kol'tsov S. V.: *Chem. Nat. Compd.* 41, 162 (2005).
64. Bors B.: *Blue Honeysuckle*, http://www.usask.ca/agriculture/plantsci/dom_fruit/articles/blue_honeysuckle.pdf, staženo 17.2. 2007.
65. Jin X. H., Ohgami K., Shiratori K., Suzuki Y., Koyama Y., Yoshida K., Ilieva I., Tanaka T., Onoe K., Ohno S.: *Exp. Eye Res.* 82, 860 (2006).
66. Duthie S. J., Jenkinson A. M., Crozier A., Mullen W., Pirie L., Kyle J., Yap L. S., Christen P., Duthie G. G.: *Eur. J. Nutr.* 45, 113 (2006).
67. Neto C. C.: *Mol. Nutr. Food. Res.* 51, 652 (2007).
68. Svarcova I., Valentova, K., Ulrichova, J., Simanek, V.: *XXIV Xenobiochemicke symposium, Liptovsky Jan, 22.–24.5. 2007, Zbornik prispevkov (Boháčová V., Breier A., Zbyňovská D., ed.), str. 76.*
69. Chen P. N., Chu S. C., Chiou H. L., Kuo W. H., Chiang C. L., Hsieh Y. S.: *Cancer Lett.* 235, 248 (2006).
70. Serraino I., Dugo L., Dugo P., Mondello L., Mazzon E., Dugo G., Caputi A. P., Cuzzocrea S.: *Life Sci.* 73, 1097 (2003).
71. Cooke D., Steward W. P., Gescher A. J., Marczylo T.: *Eur. J. Cancer* 41, 1931 (2005).
72. Kwon J. Y., Lee K. W., Hur H. J., Lee H. J.: *Sig. Transduction Pathways, Pt C, 1095*, 513 (2007).
73. Schmidt B. M., Erdman J. W., Lila M. A.: *Cancer Lett.* 231, 240 (2006).
74. Roy S., Khanna S., Alessio H. M., Vider J., Bagchi D., Bagchi M., Sen C. K.: *Free Radical Res.* 36, 1023 (2002).
75. Broadhurst C. L., Polansky M. M., Anderson R. A.: *J. Agric. Food. Chem.* 48, 849 (2000).
76. McDougall G. J., Dobson P., Smith P., Blake A., Stewart D.: *J. Agric. Food. Chem.* 53, 5896 (2005).

J. Heinrich^a, I. Švarcová^b and K. Valentová^b
^aWalmart Co., Trinec, Czech Republic, ^bDepartment of Medicinal Chemistry and Biochemistry, Faculty of Medicine and Dentistry, Palacky University, Olomouc, Czech Republic): ***Lonicera caerulea*: A Prospective Functional Food and a Source of Biologically Active Compounds**

Purpose of Review

This review deals with the botany and chemical composition of *Lonicera caerulea* L.

(honeysuckle) and the biological activity of its main constituents, focusing on potential health benefits of the berries.

Findings

L. caerulea berries are a rich source of phenolics such as phenolic acids as well as anthocyanins, proanthocyanidins and flavonoids, which show health promoting effects. The consumption of *L. caerulea* berries may prevent chronic diseases such as diabetes mellitus, cardiovascular diseases and cancer, depending on the content of phenolics in the berries.

Conclusions

The potential of *L. caerulea* berries to prevent chronic diseases such as diabetes mellitus, cardiovascular diseases and cancer seems to be related to their phenolics content.

NEBEZPEČÍ CHEMICKÉHO TERORISMU A JEHO NÁSLEDKY

OTAKAR J. MIKA a IVAN MAŠEK

*Vysoké učení technické, Fakulta chemická, Purkyňova
118, 612 00 Brno
mika@fch.vutbr.cz, masek@fch.vutbr.cz*

Došlo 12.6.06, přijato 27.11.07.

Klíčová slova: terorismus, chemický terorismus, následky chemického terorismu, modelování dopadů chemického terorismu

Obsah

1. Úvod
2. Zahraniční zdroje informací o chemickém terorismu
3. Hlavní prostředky chemického terorismu
4. Dostupnost jednotlivých citlivých informací o nebezpečných chemických látkách
5. Zvláštní aspekty nebezpečných chemických látek
6. Modelování dopadů chemického terorismu
7. Závěr

1. Úvod

Chemický terorismus je v současné době „nejlépe a nejsnáze přístupným prostředkem“ ze škály možností chemického, biologického, radiologického a jaderného terorismu, které jsou označovány jako nové hrozby terorismu, nebo jako super-terorismus. Nakonec používání „standardních způsobů terorismu“ jako jsou výbuchy a požáry je možné také považovat za chemický terorismus, neboť jsou pro něj zneužívány nebezpečné chemické látky a přípravky hořlavého a výbušného charakteru, zpravidla využívané v chemickém, petrochemickém a jiném procesním průmyslu.

V definování chemického terorismu je tak možné najít dva poněkud rozdílné přístupy. V širším pojetí může být chemickým terorismem míněno zneužití všech nebezpečných chemických látek a přípravků, v úzkém pojetí je to jen použití a zneužití chemických toxických látek (kde patří dvě hlavní skupiny látek a to otravné látky a průmyslové chemické toxické látky). Autoři tohoto příspěvku se kloní k definování chemického podle úzkého pojetí. Potom může být chemický terorismus stručně definován takto: „Chemický terorismus je použití chemických zbraní nebo pouze použití ničivých náplní těchto zbraní (otravné látky, toxiny, atd.) nebo průmyslových chemických toxických látek proti lidem, zvířatům nebo rostlinám a proti infra-

struktuře společnosti nebo jiným součástí společnosti.“

Prostředky chemického terorismu jsou až překvapivě snadno dostupné a jsou také velmi účinné. K této problematice byly vypracovány různé studie a výzkumné zprávy, které se danou problematikou seriózně a do hloubky zabývají. Předně je to výzkumná zpráva, která byla připravena již v polovině roku 2002 pod hlavičkou Státního úřadu pro jadernou bezpečnost Praha¹ a která jednoznačně upozorňuje na možnosti chemického terorismu, jako hlavního prostředku projevu terorismu skupinami lidí nebo pomatených jedinců k vyvolání řady událostí s katastrofickými dopady, kde by se oběti mohly počítat na stovky až tisíce mrtvých, zasažených a ohrožených osob. Mnohé oběti by mohly mít také významné poškození zdraví s trvalými důsledky. Uvedená zpráva se zaměřuje na možnosti chemického terorismu v České republice.

Základní představa jednotlivých autorů a odborníků o současných a budoucích možnostech přípravy a provedení akcí chemického terorismu je poměrně široce publikovaná v otevřených informačních zdrojích a byla již i v české odborné literatuře dostatečně popsána. V domácích odborných časopisech byly popsány různé případové studie použití sarinu v tokijském metru²⁻⁴, případně se takový podrobný popis nachází v různých jiných publikacích a zdrojích⁵⁻⁷. Formou případové studie byly také popsány některé závažné průmyslové chemické havárie spojené s požárem, výbuchem a únikem toxických látek⁸⁻¹⁵. Výše uvedené případy chemického terorismu a závažné průmyslové chemické havárie (případové studie) by se mohly stát určitým „vzorem nebo návodem“ pro teroristické skupiny, případně pomatené nebo nepřátelsky smýšlející jedince nebo skupiny.

Některé základní možné scénáře chemického terorismu byly také podrobně popsány mimo jiné i v česky psaných zdrojích¹⁶⁻¹⁸ jako základ k vytvoření patřičných doporučených preventivních, represivních, ochranných, záchranných, likvidačních a jiných opatření k zabránění nebo alespoň zmírnění následků a dopadů chemického terorismu. Sestavení možných scénářů chemického terorismu musí obsahovat i spolehlivé modelování možných následků a dopadů chemického terorismu. Celkově to potom umožňuje kvalifikovaně stanovit základní opatření pro rychlou a vysoce účinnou organizaci ochrany obyvatelstva a také životního prostředí.

Značně široké možnosti a kreativita teroristů či pomatených nebo nepřátelsky smýšlejících jedinců může vytvořit mnoho diametrálně různých teroristických scénářů reálně proveditelného chemického terorismu. Lidská společnost respektující demokratické principy a svobodu nebude nikdy dokonale ochráněna a zabezpečena proti teroristickým útokům, a to včetně velmi účinného a výjimečně nebezpečného chemického terorismu.

První odborné zprávy, studie a úvahy o možném spo-

jení terorismu s použitím zbraní hromadného ničení se objevily v českém odborném tisku již v polovině 90. let minulého století^{19–22}. V České republice proběhly v poslední době semináře a konference, které se zabývaly výhradně problematikou chemického a biologického terorismu, jednak v Praze na konci roku 2004 (cit.²³), jednak v únoru 2005 v Ostravě na Vysoké škole báňské – Technické universitě Ostrava, organizované Fakultou bezpečnostního inženýrství²⁴. Mimo to se pravidelně o těchto otázkách jednalo i na konferencích „Medicína katastrof“²⁵ a „Současnost a budoucnost krizového řízení“²⁶ a na jiných konferencích, seminářích a workshopech.

Z pohledu celkového ochrany proti terorismu jako takového se nesmí zapomínat na skutečnost, že nejúčinnějším řešením z hlediska ochrany je důsledná a účinná prevence. Zjednodušeně je pak možno říci, že prevence musí vycházet ze zkoumání podstaty, jevů a příčin terorismu. Pokud poznáme u jednotlivých teroristických hnutí a skupin „kořeny terorismu“, je pak podstatně snadnější připravit možná a nutná protipatření.

2. Zahraniční zdroje informací o chemickém terorismu

V anglosaské literatuře bylo, a je toto téma prezentováno mnohokrát, a v posledních několika letech se tímto tématem zabývaly všechny významné mezinárodní konference, workshopy a symposia zaměřené na problematiku zbraní hromadného ničení, případně přímo na chemický, biologický, radiologický a jaderný terorismus. Mezi ty hlavní se všeobecně počítají následující evropské konference:

- CBW Protection Symposium ve Švédsku²⁷,
- NBC Defence Symposium ve Finsku²⁸,
- Wilton Park Conferences ve Velké Británii²⁹,
- Chemical and Biological Medical Treatment Symposium³⁰.

To jsou vyjmenovány jen hlavní mezinárodní akce tohoto typu konané v Evropě. Za pozornost našich odborníků stojí i důležitá skutečnost, že americká společnost Applied Science and Analysis, Inc. vydává jako dvouměsíčník odborný časopis „The ASA Newsletter“, který je rovněž k dispozici on line na již zmíněné webové stránce³⁰. Kromě odborných článků jsou v tomto odborném a specializovaném americkém časopise v dostatečném, několikaměsíčním předstihu publikovány informace o mezinárodních konferencích, symposiích a workshopech z oblasti chemického, biologického, radiologického a jaderného terorismu. O jednotlivých připravovaných kongresech se zpravidla informuje na stránkách časopisu opakovaně, většinou s větší podrobností s blížící se akcí. Bez zajímavosti není ani skutečnost, že odborný časopis „The ASA Newsletter“ je v současné době distribuován do téměř 120 zemí světa a že přináší velmi cenné odborné články a sdělení. Řada z nich je dostupná na uvedených webových stránkách.

3. Hlavní prostředky chemického terorismu

Typy nebezpečných látek. Mezi prostředky chemického terorismu můžeme zařadit především otravné látky (případně přímo i chemické zbraně), dále pak bezesporu také nebezpečné chemické látky a chemické přípravky, které mohou být toxické, hořlavé, výbušné, případně mají i jiné nebezpečné vlastnosti v souladu se Zákonem o chemických látkách a chemických přípravcích (dále jen Chemický zákon)³¹ nebo jeho poslední novelizací³². Chemický zákon pak charakterizuje i další následující vlastnosti nebezpečných chemických látek: oxidující, zdraví škodlivé, žíravé, dráždivé, karcinogenní, mutagenní, nebezpečné pro životní prostředí, prudce reagující s vodou, při kontaktu s vodou uvolňující jedovatý plyn, apod.

Otravné látky (dříve nazývané rovněž bojově otravné látky) jsou pak vysoce toxické látky, které byly přímo vyvinuty pro vojenské účely, pro zabíjení nebo zneschopnění lidí. Otravné látky z období první světové války jako chlor, fosgen a kyanovodík jsou nebezpečné chemické látky dnes průmyslově používané a jsou proto považované za závažné průmyslové toxické látky, které je poměrně snadné zneužít k chemickému terorismu. To je příklad jisté množiny látek (chlor, fosgen, kyanovodík), kdy vysoce jedovatá látka může být považována jak za otravnou látku, tak i za nebezpečnou průmyslovou toxickou látku.

Otravné látky jsou děleny podle různých kritérií, přičemž nejčastěji používaným dělením je podle působení otravných látek na organismus (tzv. fyziologické dělení otravných látek). Nejnebezpečnější a nejlépe zneužitelné jsou především smrtelně působící otravné látky (nervově paralytické, zpuchýřující, dusivé a všeobecně jedovaté otravné látky). Z hlediska možného zneužití otravných látek se objevuje často i varování, že by se mohla stát dostatečně inspirativní pro teroristy nebo jiné nepřátelské skupiny či jednotlivce tzv. „binární chemická munice“. V binární chemické munici jsou jednotlivé komponenty odděleny a teprve při iniciaci munice, tj. při výstřelu a v průběhu letu jsou tyto komponenty smíchány za vzniku příslušné bojové chemické látky. V současné době je známo pro konstrukci binární chemické munice jen několik rychlých chemických reakcí pro nervově paralytické otravné látky: sarin (5 vhodných chemických reakcí), soman (2 vhodné chemické reakce) a látka VX (taktéž 2 vhodné chemické reakce). Je třeba si uvědomit, že tyto chemické reakce vedoucí ke vzniku výše uvedených otravných látek probíhají až v době letu chemické munice na cíl, a proto musí výchozí komponenty reagovat poměrně rychle (řádově asi 3–5 min), někdy jsou pro tyto chemické reakce používány i katalyzátory.

Pro starší otravné látky, jako jsou sulfidický yperit, lewisit, adamsit nebo dusíkové yperity, nejsou vhodné binární chemické reakce známy, ani hledány. Nelze však vyloučit ani výzkumné a testovací aktivity v tomto směru (např. v soukromých nebo ilegálních laboratořích, apod.). Ač je vývoj nových chemických zbraní a otravných látek zakázán mezinárodní konvencí, není zaručeno, že někde není prováděn utajený výzkum a vývoj těchto významných

prostředků ničení. Dostatečným příkladem je známý případ japonské náboženské sekty, která si v počátku 90. let minulého století vybudovala velmi moderní chemické laboratoře, kde jednak vyrobila sarin a jiné otravné látky, ale také prováděla různé chemické experimenty⁷.

Indikační pomůcky. Bez zajímavosti není ani skutečnost, že již v roce 1981 byla v dřívějším Československu vydána velmi zdařilá a dnes již skoro zapomenutá pomůcka Civilní obrany: CO-51-5 (cit.³³). Tato pomůcka obsahovala 12 hlavních toxických průmyslových škodlivin a bylo možno podle ní provádět rychlé tabulkové vyhodnocování havarijních dopadů po úniků nebezpečných průmyslových toxických látek. V počátku 90. let byla pomůcka (její tabulkové části) převedena do jednoduchých počítačových programů, které se používaly v armádě pro vyhodnocování následků a dopadů závažných chemických havárií a následně pro plánování ochrany vojsk. Její význam může být podtržen i tím, že Slovenská republika tuto pomůcku v polovině 90. let přepracovala, upravila a převzala do své dosud platné legislativy³⁴. Pomůcka CO-51-5 uváděla mezi hlavními nebezpečnými chemickými toxickými látkami následující látky: chlor, amoniak, fosgen, kyanovodík, oxid siřičitý, sirouhlík, sirovodík, chlorovodík, fluorovodík, formaldehyd.

4. Dostupnost jednotlivých citlivých informací o nebezpečných chemických látkách

Dostupnost jednotlivých a podrobných informací a dat o otravných látkách nebo nebezpečných chemických látkách je velmi dobrá. To lze zcela jednoznačně ukázat u otravných látek především na soudobé moderní pomůcce Chem-51-8 z roku 1993 „Vyhodnocování chemické situace“³⁵. V rozsáhlé publikaci jsou uvedeny nejen nejdůležitější toxikologické vlastnosti, ale také řada jiných a významných údajů o otravných látkách a jejich chemických reakcích (fyzikální a chemické vlastnosti, detekce, ochrana osob, odmořování, první pomoc, léčení zasažených osob, atd.).

Je také možné připomenout velmi zdařilou starší odbornou publikaci významného českého vojenského chemika plukovníka Viktora Ettela, který napsal publikaci „Chemická válka“, a to již v roce 1932 (cit.³⁶). Tento literární zdroj příkladně udává 3 podrobné technologické postupy velkokapacitní výroby sulfidického yperitu. Popis je tak podrobný, že je to v podstatě „kuchařka“ výroby yperitu (množství výchozích látek, provozní tlaky a teploty a jiné podrobnosti technologického postupu).

Vědecká literatura. Další podrobné informace o otravných látkách lze snadno získat z neutajované literatury, jako jsou odborné články a statě, popř. patentová literatura. Otravné látky jsou také podrobně popsány v moderní učebnici vojenské toxikologie z poslední doby³⁷. Kromě toho existují mnohé další snadno dostupné česky nebo slovensky psané informační zdroje, které také obsahují mnohdy velmi podrobné údaje o otravných látkách^{38–47}.

Databáze. Ohledně průmyslových toxických látek je to již uvedená a citovaná pomůcka CO-51-5, existují však mnohé volně dostupné, nebo placené databáze nebezpečných chemických látek a chemických přípravků. Dostupná je také obsažná odborná literatura⁴⁸ případně učebnice a skripta toxikologie^{49–51}.

Bezpečnostní datové listy. Významným zdrojem informací o všech nebezpečných chemických látkách je tzv. bezpečnostní list nebezpečné chemické látky – jeho obsah je předepsán zákonem^{31,32} a prováděcími vyhláškami a obsahuje celkem 16 stanovených a přesně požadovaných položek. Podle rozsahu znalostí o jednotlivých nebezpečných chemických látkách bezpečnostní list čítá průměrně kolem 7 až 12 stran vysoce odborného textu s množstvím různých údajů o jedné konkrétní nebezpečné chemické látce nebo přípravku. Navíc musí být tento bezpečnostní list nebezpečné chemické látky nebo přípravku poskytnut každému, kdo takovou látkou manipuluje, používá ji nebo ji přepravuje. Zcela jasným příkladem je pak to, že bezpečnostní list automobilového benzínu musí být poskytnut každému zájemci, kdo si odebírá na čerpací stanici uvedenou nebezpečnou chemickou látku.

5. Zvláštní aspekty nebezpečných chemických látek

V odborné veřejnosti je dostatečně známý proces tvorby směrnice pro prevenci závažných (průmyslových) havárií podle evropských směrnic SEVESO I (1982) a SEVESO II (1996). Aplikace těchto směrnic v České republice a jejich zavedení do technické praxe bylo provedeno zákony o prevenci závažných havárií^{52,53}. Poslední vydání zákona o prevenci závažných havárií vyšlo počátkem roku 2006 s platností od 1. 6. 2006 (cit.⁵⁴). Řada novelizací v tak krátké době jasně svědčí o tom, že celá problematika je složitá a že systémově oblast „prevence závažných havárií“ vyžaduje trvalou pozornost a průběžné zapracování poznatků, závěrů a doporučení z nově vzniklých událostí.

Také je zajímavé a dosti důležité, že ani téměř po 10 letech po vydání směrnice SEVESO II nebyla tato závazná norma doplněna žádnou závaznou metodou pro analýzy rizika (případně jednotlivými samostatnými metodami analýzy rizika pro osoby – hospodářská zvířata – životní prostředí – majetek), natož pak nějakým vhodným softwarovým nástrojem.

Na druhé straně však k tomu Evropská unie vydala několik metodických průvodců (guidelines), které však mají jen doporučující charakter a nejsou pro členské státy Evropské unie, ani pro jednotlivé národní státy, závazné.

Například i v pojetí české a slovenské prevence závažných průmyslových havárií jsou dosti značné obsahové, metodické a procesní rozdíly, které byly již mimo jiné popsány v několika samostatných sděleních^{55–57}.

Analýza rizika chemických výrob. Podle české legislativy je nutné analyzovat a hodnotit havarijní dopady

na osoby, hospodářská zvířata, životní prostředí a majetek. Volba metody analýzy rizika je podle české legislativy na zpracovateli analýzy rizika. Ani poslední novelizace zákona v tom nepřinesla žádnou změnu. To s sebou nese závažný důsledek, že není možné porovnání jednotlivých provozovatelů nebo spíše jejich objektů a zařízení a v nich obsažených nebezpečných chemických látek ani v rámci České republiky (např. v rámci krajů v procesu krizového řízení a havarijního plánování) a ani v rámci jednotlivých podniků v různých zemích jako Česká republika – Slovensko – Polsko, atd. Přitom by bylo bezpochyby užitečné, aby takové korektní srovnání bylo možné. O problematice vhodných metod pro analýzu a hodnocení rizika nebezpečných chemických látek a přípravků byla publikována v domácím odborném tisku řada článků a sdělení^{58–64}, které se nejčastěji zaměřovala na komentář jediné metody analýzy rizika, která byla po úpravách zahrnuta do českého právního řádu formou vyhlášky.

Doprava nebezpečných látek. Zneužití dopravních systémů je také poměrně snadné. Především silniční doprava s přepravou nebezpečných chemických látek (nejen toxických) skýtá možnosti snadné krádeže automobilní cisterny i s nebezpečnou chemickou látkou a její „přistavení“ na vybrané místo s vysokou koncentrací osob. Inicie závažné havárie (u toxických látek jen otevřením ventilu), případně i destrukce nádrže automobilní cisterny výbušninou. Scénáře tohoto typu jsou realizovatelné, což se může rovnat ve svém důsledku skutečné „chemické bombě“.

Ochrana výrobních objektů a skladů. Nová česká legislativa^{53,54} poprvé také stanovuje provozovatelům skupiny A a B nutnost komplexní ochrany objektů a zařízení provozovatelů, kde jsou umístěny nebezpečné chemické látky a přípravky. Tento přístup do jisté míry předběhnul směrnice Evropské unie.

6. Modelování dopadů chemického terorismu

Není pochyb o tom, že je nezbytně nutné provádět modelování (předpověď) různých havarijních situací, případně dopadů chemického terorismu. Tato potřeba vyplývá již ze samotného zákona o prevenci závažných havárií, kde je tato povinnost požadována, a to jak v České, tak i ve Slovenské republice. Zvláštní pozornost se zaměřuje na modelování havarijních dopadů, které přesáhnou „hranici podniku“, případně areálu. Zde je jasné, že modelování havarijních dopadů musí důkladně provést samotný provozovatel, případně odborná firma, kterou si provozovatel najme.

Další potřeba vyplývající z uvedeného zákona⁵⁴ je požadavek modelovat havarijní dopady a zabezpečovat „informovanost obyvatelstva“ v nejbližším okolí provozovatele, jehož havarijní dopady přesáhnou „hranici podniku“ a mohou tak ohrozit nebo i zasáhnout občany mimo areál podniku. Vzhledem k tomu, že v současné době není stanovena žádná závazná norma, jsou tyto výpočty a stanovení prováděna podle různých modelů a různými softwaro-

vými nástroji.

Proč např. nelze stanovit postup modelování havarijních dopadů závažných chemických havárií pomocí prováděcí vyhlášky, čím by se jednotliví provozovatelé stali „srovnatelní“?

V neposlední řadě je možno podtrhnout skutečnost, že operační střediska Integrovaného záchranného systému, případně operační střediska Hasičského záchranného sboru nutně potřebují provádět „aktuální modelování havarijních dopadů“ v době reálně probíhající průmyslové chemické havárie, teroristického útoku, ať již nebezpečnými chemickými látkami a přípravky nebo otravnými látkami. Na místě je otázka, čím jsou prognózy v současné době na těchto střediscích prováděny? Tyto mimořádné události se navíc vyznačují jak nedostatkem informací o dané havarijní události nebo teroristickém útoku, tak navíc zcela jasně probíhají ve značně stresových podmínkách.

Účelnost použití simulačních modelů. Je třeba zdůraznit, že rychlá prognóza šíření škodliviny v atmosféře za použití vhodného modelovacího nástroje a jeho rychlé a správné použití vytvoří předpoklady pro rychlou realizaci ochranných opatření, chránící zdraví a životy obyvatelstva, životní prostředí a majetek.

Je pochopitelné, že je zde také obecná potřeba expertního modelování havarijních následků po proběhlých závažných chemických haváriích, případně teroristických útocích. Pomocí jakých modelovacích nástrojů jsou a budou prováděna hodnocení závažných průmyslových chemických havárií povolány soudními znalci a experty? Je možno předpokládat, že jsou využívány standardní inženýrsko-technické výpočty.

V několika málo domácích odborných pracích^{65–67} se autoři pokusili srovnat tabulkovou metodiku CO-51-5 a moderní softwarové nástroje modelování havarijních dopadů – případně jsou uvedena srovnání jen softwarových nástrojů. Z těchto prací je vidět, že získané výsledky se dosti liší, někdy i řádově. I toto zjištění podporuje myšlenku na vytvoření samostatné a závazné prováděcí vyhlášky, která by se zabývala problematikou stanovení vhodných modelů pro hodnocení možných následků a dopadů průmyslových havárií nebo chemického terorismu.

Simulační matematické modely. Tabulkové modelování pomocí pomůcky CO-51-5 je již překonáno. V současné době je nutno používat moderní modelovací počítačové programy, mezi které patří např. český produkt TerEx (cit.⁶⁸). Na českém trhu však není v současné době dostatek kvalitních domácích modelovacích nástrojů.

Existuje také celá řada zahraničních vysoce kvalitních počítačových modelovacích programů jako například: ALOHA (USA), EFFECTS (Nizozemí), DAMAGE (Nizozemí), PHAST (UK), SAVE (Nizozemí), DOW INDEX MODEL FOR TOXIC (USA), CHARM (USA), DEGADIS (USA), HEGADAS (UK), DENZ/CRUNCH (UK), HASTE (USA), SLAB (USA), TRACE (USA), DRIFT (UK), NBC WARNING (Dánsko), NBC ANALYSIS (Dánsko), H-PACK (USA).

Zahraniční modelovací nástroje jsou pro českého

zákazníka zpravidla obtížně dostupné, a to především pro značně vysoké ceny těchto produktů. V české armádě se pro hodnocení následků chemických zbraní nebo použití otravných látek používala do vstupu České republiky do NATO již uvedená pomůcka Chem-51-8 (cit.³⁵), která je velmi podrobná a vychází ze získaných experimentálních dat měřením v terénu.

Základem současného vyhodnocování (po vstupu České republiky do NATO) je norma STANAG 2103 a na ní navazující standard NATO ATP-45B (připravuje se ATP-45C) s využitím softwarových produktů NBC Warning a nověji NBC Analysis.

Je nutno zdůraznit, že potřeby orgánů státní správy a státních institucí, především pak složek Integrovaného záchranného systému a dalších je jiný než potřeby modelování v armádě. Armádní modelování vychází z předpokladu, že půjde o bojové nasazení chemických zbraní, zatímco složky Integrovaného záchranného systému musí počítat s použitím otravných látek v řádu kilogramů až desítek kilogramů otravných látek. V podstatě se bude většinou jednat o použití otravných látek jako bodového zdroje. Nelze však ani vyloučit, že bohaté a dobře finančně zajištěné teroristické skupiny použijí sofistikované metody, jako aerosolové generátory nebo jiná zařízení na bezpilotních prostředcích, vrtulnících nebo letadlech.

7. Závěr

Jako možný vzor přípravy „metodiky analýzy rizika“ je možné uvést dvě renovované metodiky Mezinárodní agentury pro atomovou energii: IAEA TECDOC 727 (1996) (cit.⁶⁹) a IAEA TECDOC 994 (1998) (cit.⁷⁰), které by se po úpravách mohly stát základem pro požadovanou novou nebo novelizovanou prováděcí vyhlášku zákona č. 59/2006 Sb., (zákon o prevenci závažných havárií). Především první metodika byla s úpravami (ale i s nevhodným zjednodušením a zkrácením) zavedena do české i slovenské legislativy. Navíc je nutno říci, že tato metodika řeší jen problematiku mortality osob, neřeší možnosti zdravotního poškození osob, neřeší poškození hospodářských zvířat, poškození životního prostředí a poškození majetku. Ochrana osob je nutno věnovat prvořadou pozornost⁷¹, ale důležité je také snižování možného zamoření životního prostředí nebezpečnými chemickými látkami a přípravky⁷².

Je nutné vytvořit dostatečný a systematický tlak na kompetentní orgány evropských struktur, aby se rychle vyvinuly vhodné a spolehlivé metody analýzy a hodnocení rizika, včetně jejich včlenění do softwarového nástroje (nástrojů, např. pro ohrožení a zasažení osob, pro ohrožení a zasažení životního prostředí a pro vyhodnocení možných materiálních škod) používaného ve všech zemích Evropské unie.

Důležitá je také klasifikace možných cílů teroristických útoků a podrobné vyhodnocení zranitelnosti osob a infrastruktury⁷³. Chemický terorismus představuje reálnou hrozbu, která provází současné šíření zbraní hromad-

ného ničení s možností, že tyto zbraně, případně pouze jejich hlavní ničivé náplně, získají a následně použijí teroristé, případně pouze budou vyhrožovat jejich použitím⁷⁴.

LITERATURA

1. Autor neuveden: *Chemické látky zneužitelné v rámci chemického terorismu*, Státní úřad pro jadernou bezpečnost, Praha 2002.
2. Mika O., Neklapilová V.: *Sarinový útok v tokijském metru – případová studie*, Sborník konference Medicína katastrof 2001.
3. Mika O., Neklapilová V.: *Vojenské zdravotnické listy* 5, 197 (2001).
4. Mika O., Neklapilová V.: *Časopis* 112 3, 20 (2005).
5. Brackett D. W.: *Svatý teror. Armageddon v Tokiu*. Mladá fronta, Praha 1998.
6. Tu A. T.: *Chemical Terrorism: Horrors in Tokyo Subway and Matsumoto City*. Alaken, Colorado 2002.
7. Policejní zpráva: National Police Agency, Shoten: AUM SHINRIKYO, An Alarming Report on the Terrorist Group's Organization and Activities, Japan 1995.
8. Mika O., Sabo J.: *Časopis* 112 12, 22 (2004).
9. Čahojová L., Mika O.: *APROS 18-19*, 8 (2005).
10. Neklapilová V., Mika O.: *Rescue Report* 2, 4 (2005).
11. Mika O. J., Neklapilová V., Vucinic S., Stojilkovic M. P.: *Vojenské zdravotnické listy* 2, 63 (2005).
12. Kelnar L., Sekulová J.: *Rescue Report* 6, 4 (2004).
13. Mika O. J.: *Průmyslové havárie*. Triton, Praha 2003.
14. Kelnar L.: *Fakta a rozborů katastrofy v Toulouse 21. září 2001*. Sborník mezinárodní požární konference 2004.
15. Kelnar L.: *Rescue Report* 1, 10 (2005).
16. Mika O., Matoušek J., Navrátil T.: *Nové hrozby terorismu: chemický, biologický, radiologický a jaderný terorismus*. ISATech, Pardubice 2003.
17. Matoušek J., Mika O.: *Zpravodaj Institutu ochrany obyvatelstva* 2, 87 (2004).
18. Matoušek J., Mika O., Vičar D.: *Nové hrozby terorismu: chemický, biologický, radiologický a jaderný terorismus*. Universita obrany, Brno 2005.
19. Mika O.: *Mezinárodní politika* 12, 35 (1994).
20. Mika O.: *Výběr statí pro profesní přípravu a rekvalifikaci* 1, 13 (1995).
21. Mika O.: *Výběr statí pro profesní přípravu a rekvalifikaci* 2, 49 (1995).
22. Mika O.: *T95 (Technický magazín)* 9, 24 (1995).
23. Kubátová H., Hejdová J.: *Časopis* 112 12, 25 (2004).
24. Nitra J.: *Časopis* 112 4, 24 (2005).
25. http://www.egozlin.cz/cz_md kf.php, staženo 30. června 2006
26. <http://www.emergency.cz>, staženo 30. června 2006
27. <http://www.asanltr.com/newsletter/03-6/articles/CBWPS.htm>, staženo 25. června 2006
28. <http://www.vtt.fi/nbc/nbc2006-circular-1c.pdf>, staženo 25. června 2006

29. <http://www.wiltonpark.org.uk>, staženo 25. června 2006
30. <http://www.asanltr.com>, staženo 30. června 2006
31. Zákon ČR č. 356/2003 Sb. o chemických látkách a chemických přípravcích.
32. Zákon č. 345/2005 Sb., Novelizace zákona o chemických látkách a chemických přípravcích.
33. Předpis Civilní ochrany: Nebezpečné průmyslové škodliviny, CO-51-5 (FMNO 1981).
34. Vyhláška Ministerstva vnitra SR č. 300/1996 Z.z. o zabezpečení ochrany obyvatelstva při výrobě, přepravě, skladování a manipulaci s nebezpečnými škodlivinami.
35. Předpis Armády České republiky: Vyhodnocování chemické situace, Chem-51-8 (MO 1993).
36. Ettl V.: *Chemická válka*. Vojenský technický ústav, Praha 1932.
37. Patočka J.: *Vojenská toxikologie*. Grada Publishing, Praha 2004.
38. Tomeček I., Matoušek J.: *Analýza bojových otravných látek*. Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1961.
39. Polanský P.: *Chemie a indikace bojových otravných látek*. VAAZ Brno, 1980.
40. Bajgar J.: *Historie používání chemických zbraní a jednání o jejich zákazu*. Vojenská lékařská akademie Jana Evangelisty Purkyně v Hradci Králové, 1996.
41. Mika O.: *Ochrana před zbraněmi hromadného ničení*. Nakladatelství Existencialia, Praha 2004.
42. Florus S., Dvořák T.: *Charakteristika ZHN, nebezpečných škodlivin a zápalných látek, I. část Charakteristika ZHN, Chemické zbraně*. Vysoká vojenská škola pozemního vojska, Vyškov 2002.
43. Kolektiv autorů: *Terorismus a my, ochrana před hrozbou moderní doby*. Computer Press, Praha 2001.
44. Prymula R.: *Biologický a chemický terorismus*. Grada Publishing, Praha 2002.
45. Janásek D., Svetlík J.: *Radiační, chemická a biologická ochrana, Zbraně hromadného ničení*. Žilinská univerzita v Žilině, Žilina 2005.
46. Soukup V.: *Zbraně hromadného ničení*. VAAZ, Brno 1985.
47. Svazarm: *Co má vědět a umět každý občan*. Vydavatelství Naše vojsko, Praha 1987.
48. Marhold J.: *Přehled průmyslové toxikologie*. Avicenum, Praha 1986.
49. Matoušek J., Pícka K.: *Základy obecné a speciální toxikologie*. VUT v Brně, Fakulta chemická, Brno 1996.
50. Jakl A.: *Nebezpečné chemické noxy vojenského prostředí*. Vojenská lékařská akademie, Hradec Králové 1989.
51. Florus S.: *Charakteristika ZHN, nebezpečných škodlivin a zápalných látek, II. část Charakteristika nebezpečných škodlivin a zápalných látek*. Vysoká vojenská škola pozemního vojska, Vyškov 2003.
52. Zákon ČR č. 353/1999 Sb., o prevenci závažných havárií.
53. Zákon ČR č. 349/2004 Sb., o prevenci závažných havárií (úplné znění zákona).
54. Zákon ČR č. 59/2006 Sb., o prevenci závažných havárií.
55. Mika O., Mašek I.: Chem. Listy 96, 99 (2002).
56. Mika O.: *Analýza rizika nebezpečných chemických látek a přípravků*. Sborník konference Krizový management. Univerzita Pardubice, Pardubice 2005.
57. Mika O.: *Prevence závažných průmyslových havárií a analýzy rizika*. Sborník konference Řešení krizových situací ve specifickém prostředí. Technická univerzita, Žilina 2005.
58. Mika O., Mašek I.: *Modelling of Consequences from Accidental Releases of Chemical Warfare Agents*. Sborník mezinárodní konference „Medikobiologické problémy protivolučevy i protivochimické vojny“. St. Peterburg 2004.
59. Fleissig P., Mašek I.: *Možnosti metody analýzy rizik IAEA-TECDOC-727 v procesu havarijního plánování*. Sborník referátů z 3. mezinárodního odborného semináře, Zvolen 2002.
60. Fleissig P., Mašek I., Mika O., Laštovičková E.: *Možnosti metody analýzy rizika IAEA TECDOC-727 v procesu havarijního plánování*. Sborník mezinárodní konference „Řešení mimořádných událostí ve specifickém prostředí. Technická univerzita, Žilina 2001.
61. Mika O. J., Laštovičková E. R.: Zpravodaj CO 3-4, 34 (2000).
62. Mika O. J.: Časopis 112 3, 18 (2002).
63. Mika O. J., Laštovičková E. R., Vacek L.: *Využití metody hodnocení rizik IAEA-TECDOC-727 v rámci plnění zákona č. 353/1999 Sb., o prevenci závažných havárií*. Sborník mezinárodní konference Požární ochrana 2000.
64. Mika O. J.: *Analýzy rizika v procesu prevence závažných havárií*, Sborník konference Medicína katastrof 2002.
65. Melkes V., Dvořák J.: *Stanovení zóny ohrožení při úniku nebezpečných látek*. Sborník z mezinárodní konference Řešení krizových situací ve specifickém prostředí, Technická univerzita, Žilina 2003.
66. Maršálková M.: *Modelování šíření plynných toxických látek při havarijních únicích*. Vysoká vojenská škola pozemního vojska ve Vyškově, Vyškov 2004.
67. Hegerová H.: *Mobilní zdroje rizik v Olomouci a dopady případné havárie s účastí nebezpečných chemických látek na obyvatelstvo a městskou zástavbu*. Vysoké učení technické v Brně, Centrum vzdělávání a poradenství, Brno 2005.
68. <http://www.tsoft.cz>, staženo 20. června 2006
69. IAEA: *Manual of the Classification and Priorization of Risks Due to Major Accidents in Process and Related Industries*. IAEA TECDOC – 727, Vienna 1996.
70. IAEA: *Guidelines for Integrated Risk Assessment and Management in Large Industrial Areas*, IAEA TECDOC – 994, Vienna 1998.
71. Mašek I., Mika O., Zeman M.: *K některým problémům ochrany obyvatelstva proti účinkům vysoce toxických sloučenin*. Sborník 3. mezinárodní konference

- Ochrana obyvatelstva 2004.
72. Mašek I., Miertuš S.: *Technology and Processes for Sustainable Development and Pollution Reduction/Prevention*. Proceedings of ICS-UNIDO Workshop, s. 360. Brno 2002.
73. Veverka I.: *Klasifikace možných cílů teroristických útoků, charakteristika těchto cílů z hlediska zranitelnosti a ohrožení při použití různých technologií a z hlediska dopadů a následků*. Pardubice 2002.
74. Středa L.: *Šíření zbraní hromadného ničení – vážná hrozba 21. století*. Ministerstvo vnitra, Generální ředitelství Hasičského záchranného sboru České republiky, Praha 2003.

O. J. Mika and I. Mašek (*University of Technology, Brno, Czech Republic*): **Danger of Chemical Terrorism and Its Consequences**

The danger of chemical terrorism based both on hazardous chemical substances, such as chemical warfare agents and industrial toxic chemicals is discussed. The article summarizes international experience in this field and informs on four special conferences and symposia in Europe dealing with the topic. Open information sources on dangerous chemicals, prevention of major chemical accidents and the future development are discussed from the historical point of view. The necessity of modelling the consequences of terrorism and major chemical accidents is emphasized. A new approach to complex risk analysis for dangerous industrial chemicals and processes is offered.

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
FARMACEUTICKÁ FAKULTA V HRADCI KRÁLOVÉ
500 05 Hradec Králové, Heyrovského 1203, Česká republika, <http://www.faf.cuni.cz>
tel. +420 (49) 5067111, fax +420 (49) 5210002

**Děkan Farmaceutické fakulty UK v Hradci Králové upozorňuje na vypsání
PŘIJÍMACÍHO ŘÍZENÍ do doktorských studijních programů
pro akademický rok 2008/2009 v těchto oborech:**

- | | |
|------------------------------|---------------------------------|
| – Bioorganická chemie | – Klinická farmacie |
| – Farmaceutická chemie | – Kontrola chemických léčiv |
| – Farmaceutická technologie | – Sociální farmacie-lékárenství |
| – Farmakognosie | – Toxikologie přírodních látek |
| – Farmakologie a toxikologie | – Patobiochemie a xenobiochemie |
| – Gerontofarmacie | |

Přijímacího řízení se mohou zúčastnit absolventi magisterského studia farmaceutických, lékařských, přírodovědných, pedagogických (zaměření chemie nebo biologie) a chemicky či biologicky orientovaných fakult.

Přihlášku a bližší informace lze získat na vědeckém oddělení Farmaceutické fakulty UK v Hradci Králové, tel: 495 067 419, Martina.Tmejova@faf.cuni.cz

Přihlásit se k přijímacímu řízení je možné do **30.4.2008**.

Více informací naleznete na webových stránkách fakulty www.faf.cuni.cz

HUMÍNOVÉ KYSELINY. PŮVOD A ŠTRUKTÚRA

MARIANNA SKOKANOVÁ
a KATARÍNA DERCOVÁ

*Oddelenie biochemickej technológie, Ústav biotechnológie a potravinárstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
marianna.skokanova@stuba.sk*

Došlo 3.5.07, prepracované 16.10.07, prijaté 27.11.07.

Kľúčové slová: humínové kyseliny, humínové látky, imobilizácia, pentachlórphenol, PCP, xenobiotiká

Obsah

1. Úvod
2. Zloženie a štruktúra humínových kyselín (HK)
3. Pôvod, prekursori a frakcionácia humínových látok (HL)
 - 3.1. Humifikácia
 - 3.2. Prekursori HK
 - 3.3. Frakcie HL
4. Záver

1. Úvod

Vedecký výskum humínových látok (HL) a ich využitelné vlastnosti majú dlhú tradíciu v Nemecku, ktorá začala prácou chemika Franza Carla Acharda (1753–1821). Komerčné využitie hnedého uhlia obsahujúceho humínové kyseliny (HK), ktoré sa využívalo v Nemecku v 19. storočí napr. ako farbivý materiál pod označením „Cologne brown“ z oblasti lignitových baní v okolí Cologne a „Kassler brown“, sa stáva opäť aktuálnym aj v 21. storočí, ale v širších aspektoch a možnostiach využitia. V priebehu minulého storočia boli humínové látky využívané najmä v poľnohospodárskom, medicínskom, veterinárnom a environmentálnom sektore. V priebehu posledných desaťročí sú predmetom aj intenzívneho vedeckého záujmu¹.

Humínové látky sú prírodné organické zlúčeniny, ktoré vznikajú chemickým a biologickým rozkladom organickej hmoty (zvyškov rastlín, živočíchov apod.) a syntetickou činnosťou mikroorganizmov. Zdrojom HL pre priemerné využitie sú kaustobility – rašelina, lignit a zoxidované hnedé uhlie, tzv. oxyhumolit². Ako vhodnú surovinu na získanie humínových látok možno použiť

prírodné oxyhumolity s vysokým obsahom humínových kyselín. Prírodné sa vyskytujú aj v niektorých ďalších materiáloch, a to v sedimentoch, zeminách a hnedom uhli. Obsah humínových látok v prírodných matriciach kolíše od stopových množstiev (piesky, íly), cez jednotky percent (3 % v bežných zeminách) až k desiatkam percent (3–10 % v hnedom uhli). Mimoriadne vysoký obsah vykazuje lignit, rašelina a oxyhumolit – až do 85 % (cit.^{3–5}). Pôdne HL sa vo všeobecnosti vyznačujú podobnými vlastnosťami v porovnaní s HL z iných prírodných zdrojov, z výsledkov elementárnych analýz boli zistené iba malé rozdiely v ich zložení a štruktúre⁶.

Humínové látky pozostávajú z humínových kyselín, fulvokyselín a humínu. V tabuľke I je uvedený obsah fulvokyselín a humínových kyselín v jednotlivých prírodných matriciach.

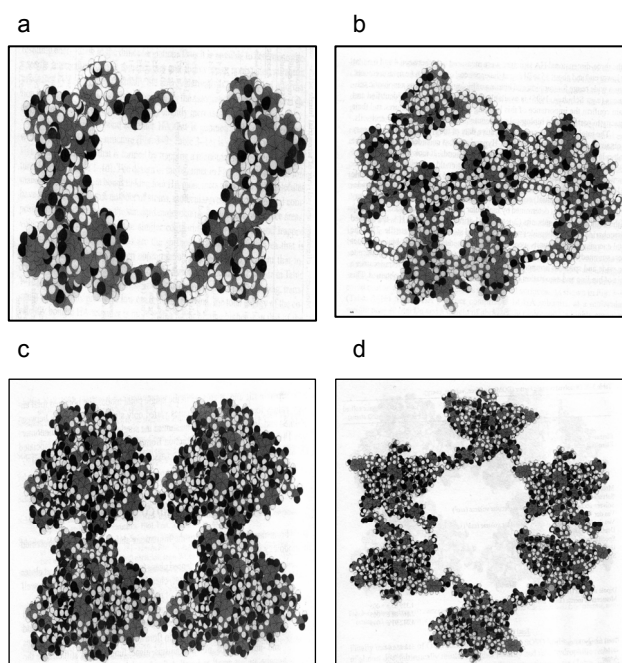
2. Zloženie a štruktúra HK

Molekulová hmotnosť HL sa pohybuje v rozmedzí od 2 do 200 kDa. Sú to látky štruktúrne veľmi zložité a doposiaľ nie úplne presne popísané. V minulosti sa objavilo viacero pokusov predpovedať ich typickú alebo priemernú štruktúru. V súčasnosti, najmä z dôvodu značného pokroku a vývoja metód a postupov používaných na riešenie ich zloženia a štruktúry, existujú početné štúdie zaoberajúce sa touto problematikou^{7–9}. Niektoré z navrhovaných predpokladaných hypotetických štruktúr a konformácií jednej z najdôležitejších frakcií HL – humínových kyselín (HK) – sú uvedené na obr. 1 a 2.

Napriek tomu, že jednotlivé varianty predpokladaných štruktúr HK mali slúžiť na objasnenie chémie humí-

Tabuľka I
Obsah humínových kyselín a fulvokyselín v prírodných matriciach¹

Prírodný zdroj	Obsah humínových a fulvokyselín [%]
Leonardit/humát	40–85
Čierna rašelina	10–40
Sapropelová rašelina	10–20
Hnedé uhlie	10–30
Hnoj	5–15
Kompost	2–5
Pôda	1–5
Kal	1–5
Čierne uhlie	0–1



Obr. 1. Predpokladané štruktúry humínových kyselín⁹: a – dimér, b – trimér, c – tetramér, d – hexamér

nových látok, treba si uvedomiť že poznanie týchto látok je skôr spojené s poznaním vlastností celku ako jednotlivých molekúl⁶.

V dôsledku chemického zloženia (aromatické jadro s alifatickými reťazcami a špecifickým obsahom rôznych funkčných skupín) sú HK schopné viazať polárne i nepolárne zlúčeniny. Zo všetkých funkčných skupín celkovo prítomných v HK sa ako najviac reaktívne javia karboxylové a aromatické, vrátane fenolických^{10,11}. Okrem týchto sú v HK prítomné aj iné skupiny, napr. enolové, chinónové, hydrochinónové, laktónové, éterové a alkoholové, dokonca v menších množstvách môžu byť zastúpené aj dusíkové, sírové a fosforové funkčné skupiny alebo mostíky⁶.

V pôdnom prostredí vytvárajú HK aj organominerálne komplexy^{12,13}, pričom sorpcia HK závisí jednak na type ílového minerálu, ale tiež na chemickej štruktúre HK (funkčné skupiny, stupeň humifikácie, stupeň polymerizácie, stupeň oxidácie). Za hlavný mechanizmus väzobného procesu HK považujú Eglite a Klavins¹⁴ iónovú výmennú reakcie. Hayes a Malcolm¹⁰ zistili, že hodnoty kationovej výmennej kapacity humínových látok sa zvyšujú priamo úmerne s pH hodnotou vodného média. Simpson a spol.¹⁵ zistili pri interakciách modelovej HK na ílový minerál veľmi vysokú afinitu alifatických komponentov a tiež určitú afinitu aromatických častí HK k ílovému povrchu na rozdiel od aminových kyselín viazaných na uhlíkovodíky, ktoré vykazujú veľmi nízku afinitu k ílovému povrchu. Barančíková a spol.¹⁶ študovali závislosť sorpcie kadmia od obsahu HK v pôdnom materiáli. Bola zazname-

naná lineárna závislosť medzi mierou sorpcie tohto ťažkého kovu do pôdy a počtom karboxylových skupín v humínových kyselinách.

Údaje z elementárnych analýz vzoriek HK pochádzajúcich z rozmanitých zdrojov sa odlišujú v elementárnom zložení ako aj reaktivitou¹⁷. Pomery prvkov C/H, C/O a C/N sa rôznia v závislosti od podmienok vzniku HL. Vo všeobecnosti možno povedať, že počas procesu tvorby HK, teda v priebehu humifikácie, sa v nich zvyšuje obsah COOH a C=O skupín, pričom obsah alkoholových a fenolických OH skupín a skupín OCH₃ sa počas tohoto procesu znižuje.

Hlavný rozdiel v obsahu funkčných skupín HK a FK je, že vo FK je prakticky všetok kyslík obsiahnutý v COOH, OH a C=O skupinách, zatiaľ čo v HK väčšia časť kyslíka tvorí štruktúrnú zložku, tzv. „jadro“, čo sú napríklad éterové a esterové väzby. Ďalším rozdielom môže byť fakt, že obsah ketónových C=O skupín je vyšší v FK, kým v HK sa nachádzajú skôr chinónové C=O skupiny⁶.

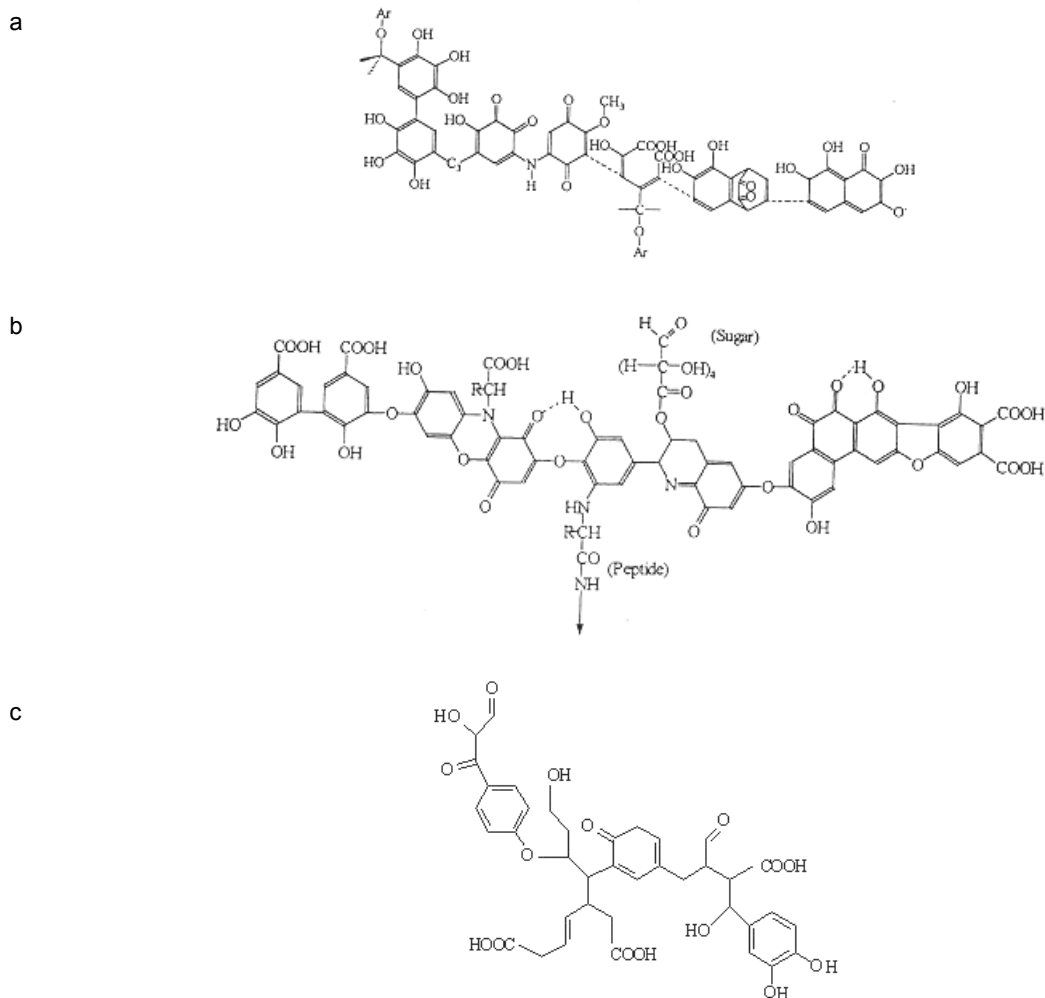
V tabuľke II sú uvedené základné charakteristiky humínových kyselín izolovaných z dvoch prírodných matric, ktoré z hľadiska obsahu HK patria k najbohatším zdrojom, a to lignit a oxyhumolit. Je možné konštatovať, že HK izolované z lignitu vykazujú vyšší obsah takmer všetkých základných prvkov (C, N a O), ako aj vyšší obsah aromatického uhlíka ako HK izolovaná z oxyhumolitu, z čoho vyplýva vyšší stupeň aromaticity (α). Môžeme teda zhrnúť, že HK izolované z lignitu obsahujú viac aromatických štruktúr v porovnaní s HK izolovanými z oxyhumolitu, ktoré sú naopak bohatšie na alifatické reťazce.

Podľa výsledkov získaných Simpsonom a spol.¹⁹ tvoria majoritnú molekulovú štruktúru HL alifatické kyseliny, étery, estery a alkoholy, ďalej aromatické fragmenty odvodené z lignínu a polysacharidy a polypeptidy s relatívne nízkou molekulovou hmotnosťou do 2000 Da.

Z pohľadu reaktivity humínových látok resp. humínových kyselín majú značnú schopnosť interagovať s takmer všetkými zlúčeninami a štruktúrami v ich prirodzenom okolí (organické a anorganické molekuly, minerálne ióny ako aj minerálne a mikrobiálne povrchy)²⁰.

3. Pôvod, prekursori a frakcionácia HL

Počas minulého storočia bol výskum pôvodu humínových látok veľmi populárnou oblasťou. Napriek tomu, že presný mechanizmus vzniku HL dodnes nie je úplne objasnený, boli vyformované tri hlavné teórie (obr. 3). Prvou bola teória, že HL boli odvodené z lignifikovaných pletív rastlinných zvyškov, druhá uprednostňovala mechanizmus zahrňujúci chinóny a tretia teória podporovala vznik HL z jednoduchých cukrov, pričom v tejto poslednej teórii mali prebiehať reakcie medzi redukujúcimi cukrami a aminokyselinami za vzniku hnedých dusík obsahujúcich polymérov. Tieto procesy sú všeobecne známe ako „Millardove reakcie“ (cit.⁶).



Obr. 2. Štruktúry molekúl humínových kyselín podľa rôznych autorov: a – Flaig (1960), b – Stevenson (1982), c – Stein a spol. (1997), (cit.⁶)

Tabuľka II

Základné charakteristiky humínových kyselín izolovaných z lignitu¹⁸ a oxyhumolitu

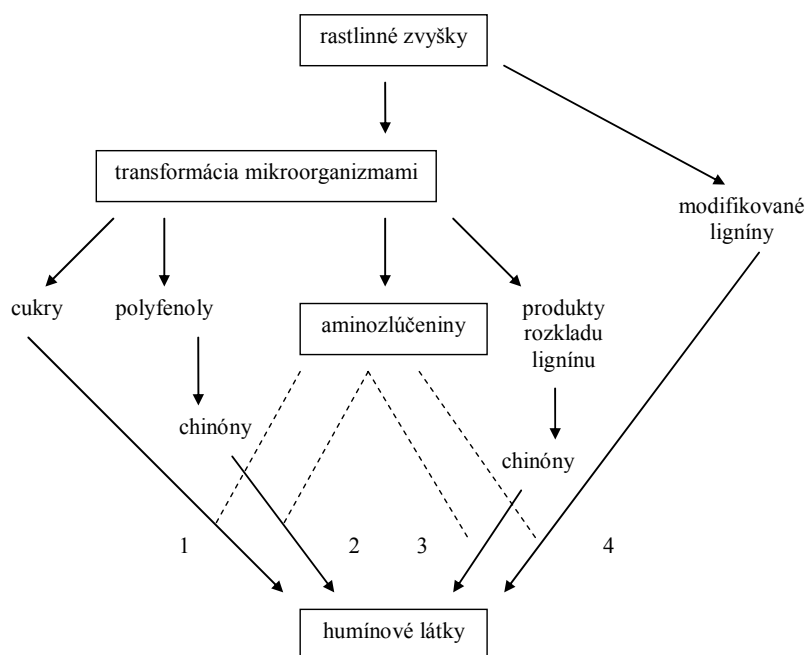
HK (zdroj)	Parameter								
	C [at. %]	H [at. %]	N [at. %]	O [at. %]	COOH [meq g ⁻¹ HK]	E ^{1%} ₆	C _{alif} [%]	C _{arom} [%]	α [%]
HK (lignit)	51,1	28,8	1,1	19,0	4,5	28,7	34,7	44,0	55,9
HK (oxyhumolit)*	43,6	38,3	0,8	17,3	–	–	45,0	39,0	46,4

* Skokanová M., nepublikované výsledky

Pôdny organický materiál je odvodený z pôdnej biomasy a striktné povedané pozostáva zo živého a tiež mŕtveho organického materiálu. Je to najdôležitejšia časť v pôde a už v dávnych dobách vzbudzovala pozornosť poľnohospodárov, pretože určuje fyzikálne, chemické a biologické vlastnosti pôdy²¹. Z agronomického hľadiska sa organická hmota delí na aktívnu (labilnú) a stabilnú. Do

aktívnej časti patria rastlinné zvyšky, biomasa a nehumusové látky, ktoré nie sú pútané na minerálne zložky, a zároveň je táto časť aj zdrojom živín (N, P, S) pre rast rastlín. Stabilná zložka (humus) slúži na zásobovanie rastlín živinami a je dôležitá pre dlhodobú rovnováhu v pôde^{22,23}.

Mŕtvy organický materiál nazývaný humus (latinský názov pre pôdu alebo vegetáciu), je akceptovaný pre tieto



Obr. 3. Mechanizmy vzniku humínových látok: Aminozlúčeniny syntetizované mikroorganizmami reagujú s modifikovaným lignínom (4), chinónmi (2, 3) a redukujúcimi cukrami (1), čím sú tvorené tmavo sfarbené látky, (cit.⁶)

mítve rezíduá mnohými vedcami dodnes. Rozložiteľná čierne-sfarbená organická hmota v pôde definovaná ako humus je alkalicky extrahovateľná. Niektorí autori navrhovali, aby sa termín humus zamenil za termíny nehumínový materiál a humínový materiál⁹. Termín nehumínové materiály sa začal používať ako náprotivok k čierne-sfarbenej humínovej hmote, kde zaraďujeme fulvokyseliny a farebné rozkladné materiály organického pôvodu. K nehumínovej hmote patria materiály, ktoré vznikli rozkladom pozostatkov rastlín a iných organizmov, sú to uhľohydráty, aminokyseliny, proteíny, lipidy, vosky, nukleové kyseliny, lignín a mnohé ďalšie organické zlúčeniny. Táto časť humusu obsahuje vo všeobecnosti všetky látky syntetizované rastlinami a ostatnými pôdnymi organizmami. Tieto zlúčeniny sú väčšinou ďalej degradované a rozkladané a sú hlavným zdrojom pre syntézu a vznik humínovej frakcie pôdy. Tieto procesy sa súborne nazývajú humifikácia.

3.1. Humifikácia

Proces, v ktorom vznikajú humínové látky – humifikácia, zahŕňa množstvo biochemických reakcií. Úzko súvisí s organickým a dusíkovým cyklom v environmente. Existujú dve teórie vzniku humínových látok⁹, ktoré sa líšia v tom, ako sa prvotné a základné látky využívajú v syntéze humínových látok. Jedna teória je založená na depolymerizácii biopolymérov vedúcej k vzniku humínových látok. Ďalšia teória uvažuje o polymerizácii malých molekúl, uvoľnených po kompletnom rozklade biopoly-

mérov, za vzniku humínových látok. Všetky teórie súhlasia s tým, že materiál pre vznik humínových látok je väčšinou rastlinného, ale aj živočíšneho pôvodu. Hayes a Malcom¹⁰ tvrdia, že stupeň depolymerizácie závisí od obsahu kyslíka a humifikácia by bola spomalená v anaeróbných podmienkach. Je pravda, že veľké množstvo kyslíka je potrebné na oxidačné reakcie, ale vyvstáva otázka, či nedostatok kyslíka inhibuje humifikačné procesy. Vlhké pôdy sú totiž bohaté na humínové látky, ale sú tam prevažne anaeróbne podmienky.

Tvorba humusu pozostáva z troch základných fáz²⁴:

1. V podmienkach priaznivých teplôt, vlhkosti a prevzdušnenia existuje veľmi silná činnosť aeróbných baktérií, ktoré rozkladajú organickú hmotu na jednoduché zložky (CO_2 , H_2O , NH_3 , oxidy, aj.) – dochádza k mineralizácii a humus sa veľmi rýchlo rozkladá.
2. Počas obmedzeného prístupu vzduchu – anaeróbných podmienok – dochádza k nedostatočnej oxidácii, kyslej reakcii prostredia. Navyše ak pôsobí nízka teplota a vysoká vlhkosť, dochádza k premene organickej hmoty, tzv. rašelineniu alebo uhoľnateniu. Ide o nedokonalý rozklad organických zvyškov, je to vlastne enzymatický a biochemický proces spôsobený najmä anaeróbnymi baktériami, čoho výsledkom sú humínové a ulmínové látky tmavohnedo-čiernej farby s vysokým obsahom uhlíka.
3. Samotná humifikácia je proces prevažne anaeróbný, súbor prevažne enzymatických a biochemických pochodov, pri ktorých sa z medziproduktov rozkladu tvoria tzv. humínové látky. Pomer obsahu uhlíka

k dusíku je 1:10, majú hnedú až čiernohnedú farbu a vlastnosti koloidov. Humifikácia sa uskutočňuje mineralizáciou východiskových látok, nikdy nezhumifikuje všetka organická hmota:

- článkom tvorby HL je kondenzácia štruktúrnych jednotiek, ku ktorej dochádza oksyločením fenolov cez fermenty typu fenoloxidáz vedúcim k tvorbe chinónu a vzájomnej reakcii chinónov s aminokyselinami a peptidmi,
- záverečnou fázou je polymerizácia (polykondenzácia). Tá je reverzibilným procesom a preto je nutné, aby bol produkt z prostredia odvádzaný, inak môže dôjsť k rozpadu už vytvorených kondenzátov (napr. pri nadbytku vody v pôde),
- optimálne podmienky sú periodické vlhčenie a vysychanie, striedanie aeróbných a anaeróbných procesov.

Obsah humusu je hodnotou relatívne stálou v pôdnych klimatických podmienkach v danej oblasti. Bolo preukázané, že uhlík v HK je starý 750 rokov, vo FK 420 rokov a v humínoch 2400 rokov²⁵.

3.2. Prekurzory HK

Prekurzory humínových látok sú lignín, fenoly a polyfenoly, chinóny, proteíny a aminokyseliny, uhľovodíky, lipidy, steroly a steroidy, nukleové kyseliny, rast podporujúce látky ako aj xenobiotiká.

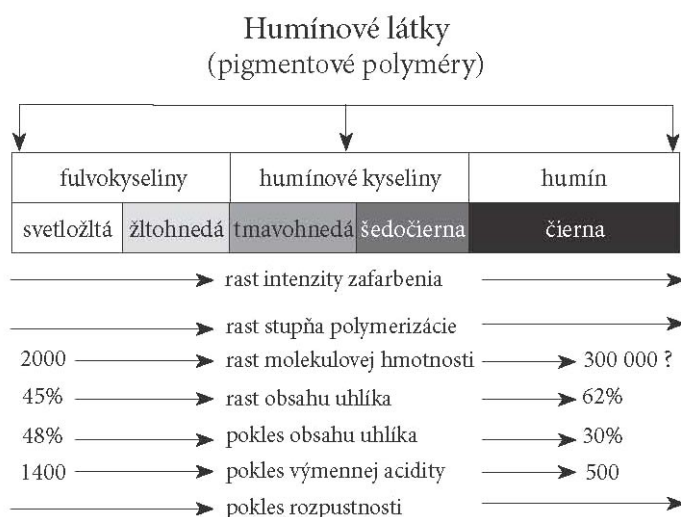
Fenoly a polyfenoly môžu byť odvodené z dvoch zdrojov, z rozkladu lignínu a zo syntetickej činnosti mikroorganizmov⁹. Biodegradácia lignínu môže viesť k produkcii polyfenolov a fenolov. U niektorých druhov húb (*Basidiomycetes*, *Ascomycetes*) bola zistená schopnosť

atakovať lignín, zlúčeninu, ktorá je vo všeobecnosti veľmi rezistentná k mikrobiálnemu rozkladu. Tieto mikroorganizmy atakujú lignín pomocou extracelulárnych enzýmov z fenoloxidázovej skupiny, ktorú môžeme rozdeliť na dva základné typy enzýmov, tyrozinázu a lakkázu. Mikrobiálne fenoly ako prekurzory humínových látok sú produkované aj mikroorganizmami. Existuje široká škála fenolických a hydroxy-aromatických kyselín, u ktorých je známe, že ich syntetizujú mikroorganizmy z nearomatických uhľovodíkových zlúčenín. Mnoho húb, aktinomycét a baktérií bolo identifikovaných ako schopných syntetizovať jednoduché fenoly a komplexné polyfenoly. Jedným z takýchto mikroorganizmov je aj baktéria *Rhodococcus erythrophylis* CCM 2595, ktorá disponuje schopnosťou degradovať fenolické zlúčeniny a bola vybraná ako modelový prokaryotický organizmus v sorpčných experimentoch humínových kyselín na povrchu týchto bakteriálnych buniek²⁰. Avšak táto schopnosť bola zatiaľ lepšie charakterizovaná u húb a aktinomycét než u baktérií²².

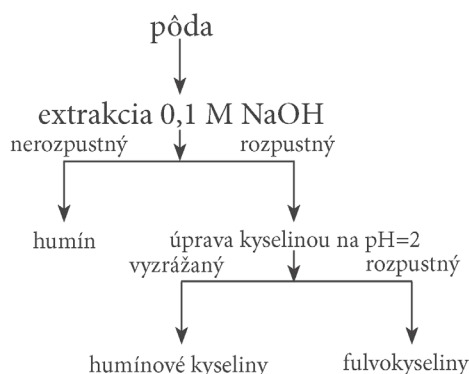
3.3. Frakcie HL

Humínové kyseliny reprezentujú spolu s fulvo kyselinami a humínom tri základné frakcie humusu (obr. 4), ktoré tvoria jeho podstatnú časť. Humínové kyseliny však patria medzi najdôležitejšie frakcie humifikovanej pôdnej organickej hmoty, pretože na rozdiel od fulvo kyselín a humínu, ktoré sa podieľajú asi 8 % na celkovom kolobehu uhlíka, podiel humínových kyselín je až 16 % (cit.²⁶).

Humínové látky predstavujú komplex organických zlúčenín rozpustných v hydroxidoch, soliach a organických rozpúšťadlách. Charakteristickou črtou humusových látok je ich heterogénnosť, podmienená prítomnosťou zložiek na rozličnom stupni humifikácie humusotvorného



Obr. 4. Najdôležitejšie vlastnosti a rozdelenie humínových látok (upravené podľa cit.³)



Obr. 5. Schéma extrakcie humínových látok z pôdy, rašeliný alebo z iných prírodných matric, upravené podľa cit.⁹

materiálu s nerovnakým chemickým zložením²³.

Humínové látky definujeme ako zmes amorfných, polydisperzných zlúčenín žltej až hnedočiernej farby. Sú heterogénnou skupinou prírodných organických molekúl s komplikovanou polymérnou štruktúrou a tvoria neoddeliteľnú súčasť pôdnej a vodnej organickej hmoty. 60–80 % celkového organického uhlíka v pôde sa vyskytuje vo forme humínových kyselín. 50–75 % rozpustnej organickej hmoty vo vode pozostáva z fulvo a humínových kyselín²⁰. Humínové zlúčeniny sú hydrofilné, kyslé a majú veľkú molekulovú hmotnosť, dosahujúcu od niekoľko stoviek po tisíce atómových jednotiek (Au) alebo daltonov. Pochádzajú z rozkladu organických frakcií, vzniknutých reakciou nazývanou humifikácia (časť 3.1.) a väčšinou sú získavané z pôdy alebo iných prírodných zdrojov pomocou extrakcie, frakcionácie a izolačných procedúr so zásaditými a kyslými roztokmi (obr. 5).

Frakcionácia pôdnej organickej hmoty (POH) môže byť uskutočnená podľa viacerých metód, biologicky, chemicky a fyzikálne²⁷, avšak pátranie po vhodných extrakčných činidlách je stále prioritnou otázkou v oblasti humínových látok. Ideálne činidlo by malo odstrániť z materiálu prakticky všetok humínový materiál bez ovplyvnenia fyzikálnych a chemických vlastností jeho jednotlivých frakcií. Počas posledných desaťročí bolo vyvinutých a odskúšaných niekoľko užitočných procedúr s rôznou účinnosťou. Napriek testovaniu veľkého množstva extrakčných činidiel, vodný roztok NaOH stále zostáva najbežnejšie používaným a kvantitatívne najúčinnjším činidlom na extrakciu HL z rozličných zdrojov. Najmodernejšími v súčasnosti využívanými metódami sa stávajú gély a chromatografické kolóny s aktívnym uhlím²⁸.

Humínové kyseliny (HK) tvoria najkvalitnejšiu zložku humusových látok. Sú to polyméry tmavohnedej až čiernej farby. Ich základnou jednotkou sú aromatické mikrojadrá fenolického alebo chinoidného typu, na ktoré sa prostredníctvom mostíkov typu (-O-, -NH-, -N-, -S-, -CH₂-) napájajú v bočných reťazcoch funkčné skupiny. V jadre sa môžu nachádzať benzén, furán, naftalén, antracén, pyridín a iné. Funkčné skupiny sa môžu vyskytovať v tvare: -COOH, -OH, -NH₂, -CH₃, -SO₃H, C=O, -OCH₃,

-PO₃H₂.

Fulvokyseliny (FK), ako aj ich soli (fulváty), sa v pôde najčastejšie vyskytujú v adsorbovanej forme. S oxidmi železa a hliníka vytvárajú organominerálne zlúčeniny²⁹. Majú charakteristické žlté sfarbenie (fulvus = žltý), sú menej kondenzované ako humínové kyseliny, sú rozpustné vo vode a v zriedených kyselinách. Sú charakteristické najmä pre kyslé pôdy²⁵. Vďaka svojim vlastnostiam, najmä obsahu kyslých funkčných skupín, sú známe ako najreaktívnejšia frakcia HL vo vodnom prostredí³⁰.

Humíny (H) sú humusové látky nerozpustné v alkalických roztokoch. Sú kondenzovanejšie a silnejšie dehydrované ako humínové kyseliny. Sú to karbonizované organické látky, ktoré sú pevne viazané na minerálny podiel vody a nedajú sa získať ani mnohonásobnou extrakciou alkáliami z dekalcinovanej pôdy²³. Humíny sú spolu s humusovým uhlím (HU) podľa niektorých autorov v podstate HK pevne viazané na minerálny podiel pôdy, podľa iných prameňov sa jedná o silne karbonizovanú organickú hmotu charakterizovanú ako nerozpustné HK. Vykazujú vysoký stupeň kondenzácie a polymerizácie, nehydrolyzujú a podľa Najmra stratili funkciu pravého humusu. Dusík H a HU obsahuje 20–30 % z celkového dusíka v pôde²⁵.

4. Záver

Napriek tomu, že humínové kyseliny sú predmetom záujmu výskumu viac ako sto rokov, množstvo dôležitých informácií o týchto látkach nie je stále známych a ich chemická štruktúra nie je do súčasnosti úplne vyriešená. Štruktúra prírodných humínových kyselín je vhodná pre sorpčné, iónovo-výmenné a biodegradačné procesy. Keďže ako prekurzory HK sú uvádzané aj xenobiotiká, javia sa ako potenciálne vhodné aj na detoxifikáciu kontaminantov prítomných v životnom prostredí, ktoré sa tam dostali predovšetkým ako základné zložky dlhodobo používaných pesticídov. Táto problematika ako aj interakcie HK s kontaminantmi sú predmetom druhej časti príspevku.

Zoznam skratiek

HK	humínové kyseliny
HL	humínové látky
FK	fulvokyseliny
OMK	organo-minerálny komplex
PCP	pentachlórfenol
POH	pôdna organická hmota
H	humín
HU	humusové uhlie

LITERATÚRA

1. <http://www.humintech.com/>, stiahnuté 26.3.2007.
2. Antoňová B., Kozler J., Novák J., Kubiček J., Horová D., Vondrová I.: ChemZi 1, 256 (2005).

3. Veselá L., Kubal M., Kozler J., Innemanová P.: Chem. Listy 99, 711 (2005).
4. Klučáková M.: *International Scientific Conference: Humic Substances in Ecosystems 5, Duszyniki Zdroj 2003*. Proceedings, str. 39.
5. Kučerík J., Pekař M., Klučáková M.: Petrol. Coal 45, 58 (2003).
6. <http://www.fch.vutbr.cz/home/kucerik/frame1.htm>, stiahnuté 20.5.2007.
7. Klučáková M., Pekař M.: J. Polym. Mater. 20, 145 (2003).
8. Klučáková M., Pekař M.: J. Polym. Mater. 20, 155 (2003).
9. Tan K. H.: *Humic Matter in Soil and the Environment: Chemical Composition of Humic Matter*. Marcel Dekker, New York 2003.
10. Hayes M. H. B., Malcolm R. L., v knihe: *Humic Substances and Chemical Contaminants*, (Clapp C. E., Hayes M. H. B., Senesi N., Bloom P.R., Jardine P. M., ed.), s. 3. Soil Science Society of America, Madison 2001.
11. Szpoganicz B., da Silva M. R., Gomes A. P. N., Fernandes A. N., de Sierra M. M. S.: *13th Meeting of the International Humic Substances Society, Karlsruhe, Germany 2006*. Proceedings (Frimmel F. H., Abbt-Braun G., ed.), s. 353.
12. Burdon J.: Soil Science 166, 752 (2001).
13. Schulten H. R., v knihe: *Humic Substances and Chemical Contaminants*, (Clapp C. E., Hayes M. H. B., Senesi N., Bloom P.R., Jardine P. M., ed.), s. 73. Soil Science Society of America, Madison 2001.
14. Eglite I., Klavins M.: *11th International meeting of the Humic Substances Society: Humic Substances: Natures's most versatile materials, Boston 2002*. Proceedings, s. 264.
15. Simpson A., Kingery W., Foan E., Hatcher P.: *11th International meeting of the Humic Substances Society: Humic Substances: Natures's most versatile materials, Boston 2002*. Proceedings, s. 447.
16. Barančíková G., Brečková V., Dluhoš J.: Rostl. Výroba 43, 107 (1997).
17. MacCarthy P., v knihe: *Humic substances: Structures, Models and Functions* (Ghabbour E. A., Davies G., ed.), s. 19. Royal Society of Chemistry, Cambridge 2001.
18. Barančíková G., Klučáková M., Madaras M., Makovníková J., Pekař M.: Humic Substances in the Environment 3, 3 (2003).
19. Simpson A. J., Kingery W. L., Hayes M. H. B., Spraul M., Humpfer E., Dvorstsak P., Kesserbaum R. M., Godejohann M., Hofmann M.: *10th International meeting of the Humic Substances Society, Toulouse, France 2000*. Proceedings, s. 1109.
20. Feifíčová D., Čejková A., Masák J., Siglová M., Jirků V.: *Third European Bioremediation Conference, Crete, Chania, Greece 2005*. Proceedings (Kalogerakis N., ed.), s. 143.
21. Tan K. H.: *Environmental Soil Science*. Marcel Dekker, New York 2000.
22. Stevenson F. J.: *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley&Sons, New York 1994.
23. Stanovič R.: *Dizertačná práca*. Slovenská poľnohospodárska univerzita, Nitra 2004.
24. <http://wwwold.fle.czu.cz/~web/studium>, stiahnuté 25.1.2007
25. http://www.af.mendelu.cz/external/relay/agrochem/multitexty/html/agrochemie_pudy/OL_humifikovane.htm, stiahnuté 23.8.2007.
26. Passo N., Peuravouri J., Lehtonen T., Pihlaja K.: Environ. Int. 28, 173 (2002).
27. Olk D. C., Gregorich E. G., Farenhorst A., Hayes M. H. B., Paul E. A., Simpson M. J.: *13th Meeting of the International Humic Substances Society, Karlsruhe, Germany 2006*. Proceedings (Frimmel F. H., Abbt-Braun G., ed.), s. 21.
28. Schnitzer M., Khan S. U.: *Humic Substances in the Environment*, s. 9. Marcel Dekker, New York 1972.
29. Scheffer F., Schachtschabel P.: *Lehrbuch der Bodenkunde*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1989.
30. Estevez da Silva J. C. G., Pereira C. C. C., Antunes M. C. G., Rodrigues P. M. S. M.: *13th Meeting of the International Humic Substances Society, Karlsruhe, Germany 2006*. Proceedings (Frimmel F. H., Abbt-Braun G., ed.), s. 889.

M. Skokanová and K. Dercová (Department of Biochemical Technology, Institute of Biotechnology and Food Science, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic): **Origin and Structure of Humic Acids**

Humic acids are a major part of naturally occurring organic humic substances. They can be isolated from several natural matrices (soil, peat, oxyhumolite, and lignite) where they occur in different amounts. Humic acids are amorphous mixtures of reactive aromatics with phenolic and carboxylic groups. They are used in agriculture, medicine, and environment protection.

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

PROTEÍNOVÉ ČIPY PRI ŠTÚDIU EXPRESIE CYTOKÍNŮV NA NÁDOROVOM MODELE – OPTI- MALIZÁCIA PRÍPRAVY VZORIEK

JÁN STRNÁDEL^{a,b}, MILOSLAV KVERKA^c,
HANA REISNEROVÁ^b, JANA HLUČILOVÁ^a,
DUŠAN USVALD^a, DANIELA PLÁNSKÁ^a,
PETR VÁŇA^a, FRANTIŠEK JÍLEK^b, LUCA
VANNUCCI^{a,c} a VRATISLAV HORÁK^a

^a Ústav živočišné fyziologie a genetiky Akademie věd České republiky, v.v.i., Rumburská 89, 277 21 Liběchov, ^b Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6, ^c Mikrobiologický ústav Akademie věd České republiky, v.v.i., Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4
neoplasma_9@post.sk

Došlo 20.3.07, prijaté 27.9.07.

Klíčové slová: proteínové čipy, cytokíny, matricový efekt, mikroprostredie nádoru, sarkóm potkana Lewis

Úvod

V období posledných desiatich rokov došlo k prudkému rozvoju metód, umožňujúcich štúdium expresie génov a mapovanie génových mutácií pomocou tzv. „DNA čipov“ na úrovni genómu^{1–3}. Pozornosť biochemického, biomedicínskeho a klinického výskumu sa však čoraz viac sústreďuje na štúdium proteínov alebo celkového proteínového profilu – proteómu⁴. K realizácii informácie o zvýšenej expresii génov dochádza práve cez proteíny, z nich niektoré majú potenciál stať sa biomarkermi patologických procesov napr. pri nádorových chorobách. Výskum na úrovni proteómu podnietilo aj poznanie, že zvýšená expresia génov v mnohých prípadoch nekoreluje so zvýšenou expresiou kódovaných proteínov⁵. Základnou technikou proteomiky, používanou pri charakterizácii rozdielov v expresii proteínov, stále zostáva dvojrozmerná gélová elektroforéza (2D PAGE). Niektoré nedostatky tejto metódy (časová náročnosť, problémy v reprodukcií výsledkov, nemožnosť prenosu výsledkov priamo do klinického testu) viedli k vývoju metód, založených napríklad na princípe dvojrozmernej HPLC chromatografie⁶, či hmotnostnej spektrometrie, kombinovanej s tzv. proteínovými čipmi. Príkladom je SELDI TOF-MS (Surface-Enhanced Laser Desorption/Ionisation Time-of-Flight

Mass Spectrometry)⁷ – rýchla a extrémne citlivá metóda, ktorá je schopná vytvoriť a porovnať proteínový profil pacientov a zdravých jedincov a takto identifikovať viacero navzájom korelujúcich biomarkerov. Citlivosť a výpovedná hodnota takejto analýzy potom umožňuje stanoviť diagnózu pre niektoré nádorové ochorenia takmer v 90 % (cit.⁸).

Výhody detekcie viacerých proteínov v rámci jedného experimentu pomocou proteínových čipov je možné využívať aj bez nákladnej prístrojovej techniky (laserové ionizačné zariadenie, hmotnostný spektrometer). Na trhu sa objavujú proteínové čipy, tvorené pevnou fázou [sklo, plast, PVDF (polyvinylidenfluorid) alebo nitrocelulózová membrána] s naviazaným spektrom protilátok proti rozličným antigénom, prítomným v biologických vzorkách (sérum, plazma, slzy, mozgomiešny mok, moč, tkanivový exudát, nádorové tkanivo)⁹. Protilátky proti jednotlivým cytokínom sú viazané (imobilizované) na pevnú fázu adsorpciou alebo pomocou chemickej väzby na dvoch (duplety), troch (triplety) prípadne aj štyroch miestach naraz. Súbor protilátok potom vytvára na povrchu pevnej fázy mapu, s presne lokalizovateľnou polohou naviazaného antigénu. Prítomnosť, či neprítomnosť antigénov vo vzorke sa detekuje pomocou zmesi sekundárnych protilátok, značených biotínom. Po inkubácii so streptavidín-peroxidázovým komplexom a následne s chromogénnym, či chemiluminiscenčným substrátom je možné detekovať signál vizuálne (pri použití chromogénneho substrátu) alebo pomocou expozície na fotografický film, či chemiluminiscenčným detektorom. Rozdiel v expresii proteínov medzi vzorkami indikujú zmeny vo veľkosti a intenzite škvŕn (tzv. „spotov“) na definovaných miestach proteínového čipu. Densitometrická analýza pomocou rozličných softvérových produktov napr. voľne dostupného programu ImageJ (National Institute for Health, USA)¹⁰ umožňuje tieto zmeny porovnávať a semikvantitatívne hodnotiť.

Existuje viacero modifikácií proteínových čipov – usporiadanie využívajúce systém dvoch protilátok na imobilizáciu a detekciu antigénu (analógia so sendvičovým usporiadaním protilátok v testoch ELISA) je označovaný ako „antibody array protein chip“. Medzi jeho výhody patrí citlivosť pre daný súbor antigénov, pohybujúca sa v oblasti koncentrácií rádovo 10^{-12} g ml⁻¹. Citlivosť v tejto oblasti, spolu s možnosťou sledovať zmeny v expresii viacerých proteínov v jednom experimente predurčuje použitie metódy na detekciu malých signálnych proteínových modulátorov imunitného systému – cytokínov.

Cytokíny sú hlavnými protagonistami v procese imunitnej odpovede na infekciu a nádor¹¹. Fyziologicky sú prítomné a účinné už pri koncentráciách 10^{-12} g ml⁻¹ krvi. Cytokíny nepôsobia jednotlivo, ale v kaskáde na seba navzájom nadväzujúcich interakcií. Zmena v expresii jedného cytokínu indukuje zmeny v expresii ďalších cytokí-

nov. Sledovať zmeny viacerých parametrov naraz je dôležitým krokom k pochopeniu a vysvetleniu vzájomných interakcií v rámci zložitej cytokínovej siete.

Použitie proteínových čipov na detekciu zmien v hladinách viacerých cytokínov v jednej vzorke je preto logické. Experimentátor sa pri práci s nimi môže stretnúť s niektorými nežiadúcimi javmi, vyplývajúcimi zo samotnej povahy vzoriek, z postupu ich izolácie a uskladnenia a z prítomnosti interferujúcich zložiek. Jedným z významných nežiadúcich efektov je tzv. „matricový efekt“ (matrix effect), ktorý je definovaný ako súbor nežiadúcich interakcií zložiek vzorky, nepriaznivo ovplyvňujúcich detekciu analytu. V prípade metód založených na detekcii a kvantifikácii analytov pomocou protilátok je jedným z najčastejšie sa uplatňujúcich efektov tzv. efekt proteínovej matrice vzorky. Vo vzorke s vysokým obsahom proteínov dochádza k sterickej blokácii interakcie antigénov s protilátkou, imobilizovanou na pevný povrch. Analyt je prítomný, ale nedochádza k jeho interakcii s protilátkou. Inkubácia na trepačke (kedy dochádza k premiešavaniu vzorky), spolu s vhodným riedením vzorky (ktoré zníži viskozitu, ale zároveň nenariedi analyt vo vzorke pod detekčnú hladinu metódy) môže pomôcť odstrániť tento problém, resp. ho minimalizovať. Optimálne riedenie vzoriek, pri ktorom sa dosiahne najvyšší pomer signál/šum si však musí pre každý typ vzorky určiť samotné pracovisko. Druhým významným nežiadúcim javom je prítomnosť endogénnych peroxidáz. Proces optimalizácie získavania, prípravy a úpravy vzorky teda výrazne ovplyvňuje výsledok celého stanovenia a je kľúčovým krokom pri práci s proteínovými čipmi.

Cieľom tejto práce je preto prezentovať optimalizovaný protokol na šetrnú extrakciu cytokínov z nádorového tkaniva a úpravu vzoriek (nádorové lyzáty a séra) pred detekciou na proteínových čipoch typu „antibody array“. Protokol vznikol na základe skúseností z Laboratória biologickej onkológie ÚŽFG v Liběchove a v spolupráci s MBÚ AV ČR v Prahe.

Experimentálna časť

Metódou proteínových čipov sme mapovali expresiu 19 cytokínov v krvnom sére a lyzátoch z nádorov (sarkómov) na potkanoch línie Lewis.

Krvné sérum

Krv na izoláciu séra sme pokusným zvieratám odoberali z chvostovej žily do polypropylénovej skúmavky (skúmavky z polystyrénu nie sú vhodné kvôli adsorpcii proteínov na povrch skúmavky), množstvo odobranej krvi bolo cca 1,5 ml. Krv sme nechali vydržať 1 hodinu pri laboratórnej teplote. Hodinový interval postačuje na výťažnosť cca 0,4–0,7 ml séra z 1,5 ml krvi. Dlhšia doba zrážania nie je potrebná, ani vhodná kvôli novej degradácii vzorky. Po centrifugácii (1100 × g, 4 °C, 10 min) sme

sérum zbavené krvného koláča opätovne centrifugovali pri rovnakých podmienkach. Ku vzorkám sme pridali azid sodný vo finálnej koncentrácii 0,2–0,4 % na inhibíciu aktivity endogénnych peroxidáz (koncentrácia azidu sodného bola optimalizovaná na základe inhibičného efektu na aktivitu peroxidáz, určenú meraním absorbancie chromogénneho substrátu). Takto ošetrované sérum sme alikvotovali a uložili pri –80 °C až do analýzy.

Nádorové lyzáty

V celkovej anestézii sme vykonali excíziu nádorov, ktoré vznikli po podkožnej aplikácii buniek, izolovaných zo sarkómu, objaveného na jednom jedincovi laboratórneho potkana línie Lewis¹² na našom pracovisku. Vzorky s rozmermi 1×1×1 cm sme fixovali na korkovú podložku, následne celé zaliali kryoprotektívnym médiom (Jung tissue freezing medium) a zmrazili v tekutom dusíku. Následne sme ich preniesli a uschovali pri –80 °C alebo priamo spracovali na sériové kryorezy hrúbky 8–10 μm (Leica CM 1850 cryocut) pri teplote –25 °C. Cca 100 kryorezov z každej vzorky sme preniesli do polypropylénovej skúmavky, v ktorej sme ich zaliali 1 ml vychladeného lyzačného pufru (50 mM Tris, pH 7,4, 250 mM NaCl, 5 mM EDTA, 50 mM NaF, 1 mM Na₃VO₄, 1% Triton X-100, Sigma). Tesne pred použitím sme do lyzačného pufru pridali zmes inhibítorov proteáz (Complete Protease Inhibitor Tablets, Roche) a 1 mM PMSF (phenylmethylsulfonyl fluoride, Roche). Samotnú extrakciu proteínov sme uskutočnili pri 0 °C na ľade počas 30 min s občasným vortexovaním vzorky. Následne sme extrakty centrifugovali 15 min pri 4 °C (12 000 × g). Táto procedúra viedla k prečisteniu vzorky. (V prípade použitia vzoriek melanómov, napr. myšacej nádorovej línie B16 alebo vzoriek melanómov miniprasiat línie MeLiM, viedol tento postup k úplnému vyčisteniu vzorky a odstráneniu melanínu z pigmentovaných nádorov).

Lyzáty z niektorých nádorov môžu byť značne hemoragické a vykazujú vysokú koncentráciu interferujúcich látok s peroxidázovou aktivitou. Keď sme k takémuto lyzátu pokusne pridali chromogénny, prípadne chemiluminiscenčný substrát pre peroxidázu, zaznamenali sme vysoký signál (pre niektoré vzorky až 1,5–3,5 jednotiek absorbancie pri vlnovej dĺžke 450 nm pre TMB substrát). K odstráneniu tohto javu a inhibícii zložiek s endogénnou peroxidázovou aktivitou sme opätovne použili azid sodný (0,8–1,5 %). Pred samotnou detekciou pomocou proteínových čipov sme nádorové lyzáty ekvilibrovali t.j. upravili na rovnakú koncentráciu celkových proteínov v každej vzorke. Celkovú koncentráciu proteínov sme stanovovali pomocou kitu (BCA Protein assay kit, Pierce). Na základe výsledkov sme vzorky upravili na rovnakú hodnotu koncentrácie proteínov riedením pomocou vzorkového pufru, priloženého ku každej sade proteínových čipov. Zvýšenie signálu pre daný cytokín(y) v porovnaní s kontrolnou vzorkou takto skutočne reflektuje vyššiu expresiu cytokínov (analógia s ekvibráciou vzoriek pri SDS-PAGE).

Detekcia cytokínov

Na detekciu cytokínov v krvnom sére a nádorových lyzátov sme použili proteínové čipy firmy RayBiotech (USA). Ide o produkt pod názvom „RayBio Rat Cytokine Antibody Array“. Sada obsahuje proteínové čipy, tvorené nitrocelulóзовou membránou s presne lokalizovanými oblasťami naviazaných protilátok proti 19 potkaním cytokínom. Každý cytokín detekuje protilátka na dvoch paralelne pod sebou ležiacich miestach na čipe. Sadu ďalej tvorí súbor pufrovacích roztokov na riedenie vzoriek a premývanie medzi jednotlivými inkubáciami, zmes detekčných protilátok značených biotínom a koncentrovaný roztok komplexu streptavidín-chrenová peroxidáza.

Signál sme detekovali pomocou chemiluminiscenčného detektora LAS-1000, je možné ho však detekovať aj expozíciou na film, podobne ako pri metóde SDS-PAGE. Obrazové súbory boli spracované pomocou programu ImageJ (National Institute for Health, USA)¹⁰, voľne dostupnom na Internete.

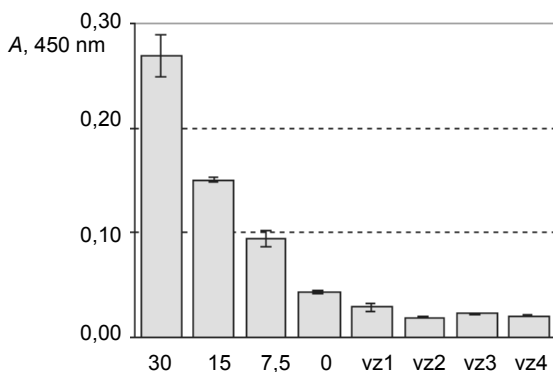
Výsledky a diskusia

V práci uvádzame postup izolácie cytokínov z nádorov pomocou extrakcie z kryorezov. Táto metóda je síce časovo náročnejšia ako bežné postupy s homogenizátormi, na druhej strane však umožňuje šetrnejšie spracovanie vzorky, čo môže mať vplyv na väčšiu výťažnosť cytokínov. Okrem toho je možné sériové rezy, pripravené z rovnakej oblasti nádoru, z akej sa pripravuje lyzát, histologicky spracovať a konkrétne cytokíny a bunky, ktoré ich produkujú, detekovať aj imunofluorescenčne značenými protilátkami. Táto metóda teda umožňuje komplexne a detailne študovať mikroprostredie nádoru („tumour mic-

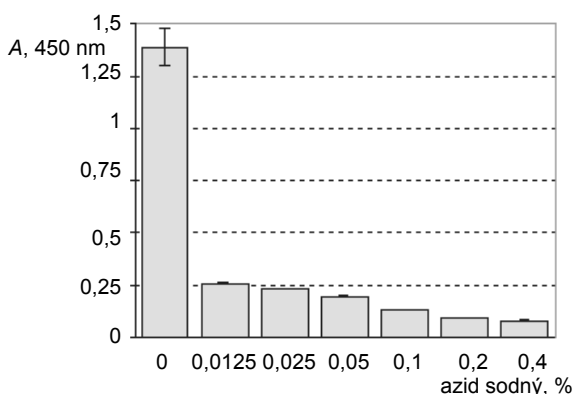
roenvironment“).

Veľmi dôležitým aspektom pri príprave vzorky je optimálne riedenie – v komerčných ELISA kitoch a uvedených proteínových čipoch sa doporučené riedenie pohybuje v rozmedzí 2–10krát, nie je však univerzálne. Pri skúšaní vhodného riedenia vzorky je možné pozorovať paradoxný jav – so zvyšujúcim sa riedením sa zvyšuje signál pre analyt až po určitý inflexný bod, kedy dochádza k poklesu signálu v dôsledku veľkého riedenia a dosiahnutia podprahových hodnôt detekcie. Dáta, demonštrujúce efekt proteínovej matrice boli získané pomocou komerčného ELISA kitu na detekciu IFN-gamma (interferón gama) na spektrofotometri TECAN SUNRISE (Schöller) pri vlnovej dĺžke 450 nm, po zastavení reakcie 1 M H₂SO₄ (obr. 1). Absorbancia vzoriek je nižšia ako absorbancia prislúchajúca nulovej koncentrácii analytu (koncentracii 0 pg ml⁻¹ v kalibračnej čiare). Tento zdanlivo nezmyselný výsledok je spôsobený vysokou koncentráciou proteínov vo vzorke, ktoré znemožňujú kontakt antigénu s protilátkou a zároveň pôsobia ako blokačný roztok. Nešpecifická väzba sekundárnej protilátky, prípadne komplexu streptavidínu s peroxidázou na plast je potom nižšia, ako v prípade nulovej koncentrácie štandardu v kalibračnej čiare. S týmto javom sa často stretávajú pracovníci, používajúce metódu ELISA na detekciu a kvantifikáciu niektorých proteínov v biologických vzorkách. V mnohých prípadoch môže byť efekt proteínovej matrice príčinou nepoužiteľnosti údajov, nameraných pomocou drahých ELISA detekčných súprav, rovnako ako „antibody array“ proteínových čipov. Vhodné riedenie vzoriek je preto kľúčovým krokom pri detekcii cytokínov pomocou týchto dvoch metód. Optimálne riedenie pre naše vzorky séra bolo 1:8 (vzorka : vzorkový pufo), pre nádorové lyzáty 1:7 (lyzát : vzorkový pufo).

Vzorky séra i lyzátu z nádorového tkaniva často vy-

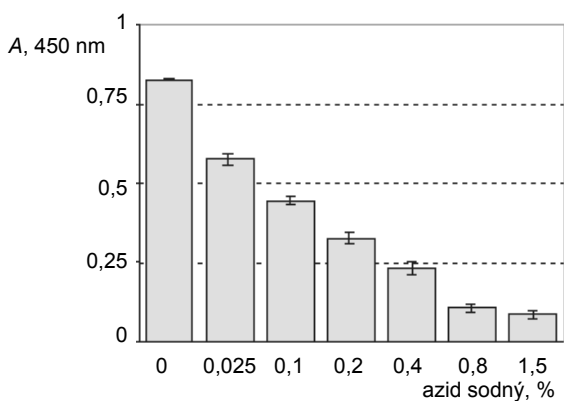


Obr. 1. **Demonštrácia tzv. efektu proteínovej matrice** (protein matrix effect). Neriedené vzorky séra 1–4 vykazujú paradoxne nižšiu hodnotu absorbanie, ako je hodnota pre 0 pg ml⁻¹ v kalibračnej čiare (zobrazené posledné štyri hodnoty). Namerané údaje sú z analýzy interferónu-gama pomocou metódy ELISA, pracujúcej na rovnakom princípe, ako proteínové čipy

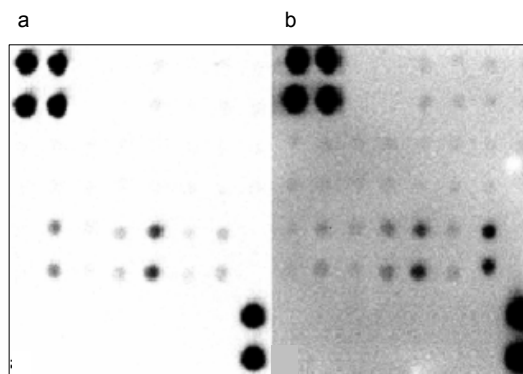


Obr. 2. **Aktivita endogénnych peroxidáz a myeloperoxidáz vo vzorke séra potkana línie Lewis s indukovaným nádorom, meraná pred pridaním (0 %) a po pridaní rôznych koncentrácií azidu sodného.** Dostatočný inhibičný účinok má azid sodný v oblasti 0,2–0,4 %. Absorbancia meraná po zastavení reakcie 1 M H₂SO₄ pri 450 nm

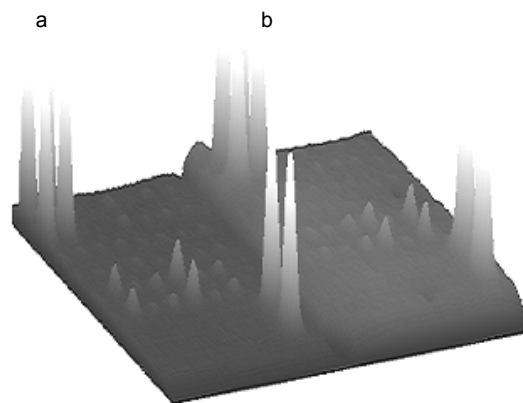
kazujú vysokú aktivitu endogénnych peroxidáz a myeloperoxidáz. Ich prítomnosť vo vzorkách znižuje citlivosť detekcie antigénu zvyšovaním nešpecifického signálu pozadia a znížením pomeru signál/šum. „Cytokine antibody array“ proteínový čip rovnako ako ELISA a iné imunodetekčné techniky využívajú peroxidázové konjugáty na detekciu naviazaného antigénu. Prítomnosť zložiek s endogénnou peroxidázovou aktivitou vo vzorke je teda nežiadúca, pretože nepriaznivo ovplyvňuje samotné stanovenie. Prídavok azidu sodného vo vhodne zvolenej koncentrácii môže pomôcť odstrániť tento problém. Testovali sme inhibičnú aktivitu azidu sodného na endogénne peroxidázy pomocou merania zmien absorbancie pri 450 nm (substrátom, indikujúcim mieru aktivity peroxidáz bol TMB) pre rozličné koncentrácie azidu sodného. Optimálna finálna koncentrácia azidu pre vzorky séra bola určená v rozsahu 0,2–0,4 %, pre nádorové lyzáty sa pohybovala v rozmedzí 0,8–1,5 %. Ďalšie zvyšovanie koncentrácie azidu sodného, pridávaného do vzoriek, nie je žiadúce, pretože pri nedokonalom premytí počas analýzy na proteínovom čipe hrozí inhibícia detekčnej peroxidázy. Na dosiahnutie požadovanej koncentrácie sme azid sodný pridávali do vzoriek zo zásobného 20% roztoku. Pre ilustráciu je prítomnosť endogénnych peroxidáz (detekovaná prídavkom chromogénneho substrátu pre peroxidázu – TMB) a následná inhibícia ich aktivity pomocou azidu sodného uvedená na obr. 2 a obr. 3. Ako prídanie azidu sodného vo vhodnej koncentrácii ovplyvní výsledok stanovenia pomocou proteínového čipu je markantné z obr. 4. Po prevedení intenzít signálu vzoriek, pozitívnych kontrol a pozadia do formátu 3D píkov je táto situácia ešte zreteľnejšia (obr. 5). Použitie azidu sodného v uvedených nízkych koncentráciách je výhodné aj kvôli jeho konzervačným účinkom na vzorky (bežne sa používa na konzervovanie protilátok a štandardných proteínov).



Obr. 3. Inhibičný účinok azidu sodného na endogénne peroxidázy a myeloperoxidázy v nádorovom lyzáte, meraný na základe poklesu absorbancie chromogénneho substrátu pre peroxidázu (TMB). Dostatočná inhibičná koncentrácia azidu bola v oblasti 0,8–1,5 %



Obr. 4. Porovnanie intenzity pozadia a pomeru signál/šum na dvoch vzorkách nádorových lyzátov na dvoch proteínových čipoch; a) s prídavkom azidu sodného (1,5 %), b) bez prídavku azidu sodného. Obrázok invertovaný v programe ImageJ



Obr. 5. 3D mapa dvoch proteínových čipov s vyobrazenými píkmí intenzít signálov pre jednotlivé cytokíny. Vzorka na proteínovom čipe „b“ má zreteľne vyššie pozadie (nešpecifický signál), oproti situácii pozorovanej na čipe „a“, kde sa na detekciu použila vzorka (lyzát z nádoru), ošetrená prídavkom azidu sodného (1,5%). Spracované v programe ImageJ

Záver

V tejto práci prezentujeme optimalizáciu prípravy vzoriek séra a nádorových lyzátov na štúdium cytokínov pomocou techniky „antibody array“ proteínových čipov. S ohľadom na možnú degradáciu cytokínov vo vzorkách nádorov sme navrhli postup ich izolácie priamo z kryorezov pri zníženej teplote počas celej extrakcie. Pomocou údajov, získaných technikou ELISA, pracujúcou na rovnakom princípe ako „antibody array“ čip, sme demonštrovali efekt proteínovej matrice vzorky, ktorý nepriaznivo ovplyvňuje samotné stanovenie cytokínov vo vzorkách s vysokým obsahom proteínov. Dokázanú prítomnosť endogénnych peroxidáz a látok s peroxidázovou aktivitou vo vzorkách sme inhibovali prídavkom azidu sodného vo vhodne zvolených (po sérii titrácií) koncentráciách.

Proteinové čipy v usporiadaní „cytokine antibody array“ predstavujú techniku, vhodnú na multiparametrovú analýzu niektorých cytokínov, uplatňujúcich sa v rôznych fyziologických i patologických procesoch. Laborať biologie nádorů ÚŽFG AV ČR, v.v.i. v Liběchove využíva túto techniku na štúdium interakcie sarkómových buniek s imunitným systémom počas progresie a pri spontánnej regresii nádorov u potkanov línie Lewis.

Táto práca vznikla s podporou grantov GAČR 524/04/0102, 523/03/H076 a 310/03/H147, GA AV ČR IAA600450601 a IAA500200510, Výzkumného záměru ÚŽFG AV ČR v. v. i. č. AV OZ50450515, č. AV OZ50200510, MSM 6046070901 a NPVII 2B06130.

Zoznam použitých skratiek

2D PAGE	two-dimensional polyacrylamide gel electrophoresis (dvojrozmerná gélová elektroforéza)
MeLiM	Melanoma-bearing Libechov Minipigs (melanóm nesúce miniprasiatka z Liběchova)
PVDF	polyvinylidenfluorid
SDS PAGE	Sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis (SDS gélová elektroforéza)
TMB	tetramethyl benzidine (tetrametylbenzidín)

LITERATÚRA

- Schena M., Shalon D., Davis R. W., Brown P. O.: *Science* 270, 467 (1995).
- Lockhart D. J., Winzeler E. A.: *Nature* 405, 827 (2000).
- Shyamsundar R., Kim Y. H., Higgins J. P., Montgomery K., Jorden M., Sethuraman A., van de Rijn M., Botstein D., Brown P. O., Pollack J. R.: *Genome Biol.* 6, 404 (2005).
- Srinivas P. R., Verma M., Zhao Y., Srivastava S.: *Clin. Chem.* 48, 1160 (2002).
- Varambally S., Yu J., Laxman B., Rhodes D. R., Mehra R., Tomlins S. A., Shah R. B., Chandran U., Monzon F. A., Becich M. J., Wei J. T., Pienta K. J., Ghosh D., Rubin M. A., Chinnaiyan A. M.: *Cancer Cell* 8, 393 (2005).
- Skalníková H., Kovářová H., Moos J., Filová V., Halada P.: *Chem. Listy* 99, 952 (2005).
- Issaq H. J., Veenstra T., Conrads T. P., Felschow D.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 292, 587 (2002).
- Bhattacharyya S., Siegel E. R., Petersen G. M., Chari S. T., Suva L. J., Haun R. S.: *Neoplasia* 6, 674 (2004).
- Haab B. B.: *Mol. Cell. Proteomics* 4, 377 (2005).
- <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, stiahnuté 13.3. 2007.
- Dranoff G.: *Nat. Rev. Cancer* 4, 11 (2004).
- Morávková A., Málek O., Pokorná E., Strnádel J., Hradecký K., Horák V.: *Folia Biol. (Praha)* 51, 159 (2005).

J. Strnádel^{a,b}, M. Kverka^c, H. Reisnerová^b, J. Hlučilová^a, D. Usvald^a, D. Plánská^a, P. Váňa^a, F. Jílek^b, L. Vannucci^{a,c} and V. Horák^a (^a *Institute of Animal Physiology and Genetics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Liběchov*, ^b *Czech University of Life Sciences, Prague*, ^c *Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Protein Chips in Cytokine Expression Study on Tumour Model: Optimization of Sample Preparation**

Background and Objectives

Two-dimensional SDS PAGE (sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis) coupled with mass spectrometry is still a mainstream approach to analysing multiple protein expression levels. The requirement for some sophisticated devices and the lack of quantitative measurements for low-abundant proteins (e.g. cytokines) greatly limit its broad application. Cytokines present in the pg/ml levels in non-stimulated biological samples are traditionally detected by ELISA. We used a cytokine antibody array, a highly sensitive protein chip, for simultaneous detection of multiple cytokine expression levels in rat sarcoma lysates and serum samples.

Material and methods

We present here an optimized protocol for preparation and handling of tumour tissue lysates in protein chip detection. The sarcoma samples were processed at low temperatures to prevent cytokine degradation. Tumour cryosections (8–10 mm) were used for extraction of cytokines. The addition of NaN₃ destroyed a high endogenous peroxidase activity, which may interfere with protein chip assay and decrease the signal/noise ratio. The data for the protein matrix effect from sandwich ELISA can also affect the protein chip detection. The optimal dilution of samples must be found to prevent pitfalls due to the non-optimal signal-to-noise ratio. This also enables recovery of low amounts of cytokines from difficult samples.

Results

We report optimized procedures for extraction, sample handling, inhibition of endogenous peroxidase activity and prevention of the protein matrix effect in serum and tumour lysates by detection of cytokine expression using the cytokine antibody array protein chip.

CHEMICKÝ PRŮMYSL

APLIKAČNÍ MOŽNOSTI SAZÍ CHEZACARB[®] VYRÁBĚNÝCH V UNIPETROL RPA

**TOMÁŠ HERINK, STANISLAV RAŠKA,
FRANTIŠEK NEČESANÝ a PETR KUBAL**

*Unipetrol RPA, s.r.o. 436 70 Litvínov - Záluží 1
tomas.herink@chemopetrol.cz*

Došlo 15.11.07, přijato 27.11.07.

Klíčová slova: saze, uhlík, elektrovedivé kompozity, sorbenty, pigmenty, UV stabilizátory

1. Úvod

Saze je obecný název pro skupinu produktů, které lze zjednodušeně charakterizovat jako látky s obsahem amorfního uhlíku nad 97 %. Saze nacházejí široké uplatnění v mnoha odvětvích průmyslové chemie a používají se zejména v gumárenském průmyslu při výrobě pneumatik, kde se využívá jejich ztužujících vlastností. Gumárenský průmysl spotřebuje asi 90 % veškeré produkce sazí. Zbytek produkce sazí se využívá asi z 1/3 v plastikářském průmyslu, kde saze plní funkci např. stabilizátorů UV, antioxidantů nebo upravují elektrovedivostní, elektromagnetické či teplotněvodivostní charakteristiky plastů a pryží. Pro jejich schopnost pigmentace jsou dále saze hojně využívány při výrobě tiskařských inkoustů, barev a laků nebo k barvení plastů a pryží. Díky rozvinuté porézní struktuře jsou rovněž využívány jako nosiče katalyzátorů nebo pro své dobré sorbční vlastnosti např. k záchytům plynných polutantů ve spalovacích odpadech.

Saze se obvykle kategorizují podle způsobu jejich výroby¹ jako retortové, acetylenové, kanálové, lampové nebo termické. Nejstarším a nejprimitivnějším typem sazí jsou tzv. lampové saze, které byly využívány po staletí už od dob starověkého Egypta jako pigmenty. Již v 19. století byly průmyslově vyráběny ze zemního plynu tzv. kanálové saze, které byly uplatňovány především v gumárenských aplikacích a jako pigmenty. V současnosti se jako suroviny pro výrobu kanálových sazí používají především dehty. Od počátku 20. století jsou velkoobjemově vyráběny acetylenové, termické a především retortové saze. Retortové saze zastupují téměř 90 % veškeré produkce a nacházejí široké uplatnění hlavně v gumárenství a jako pigmenty.

Mezi světové výrobce sazí² patří Cabot Corporation, Columbian Chemicals Co., Continental Carbon Co., Degussa či Sid Richardson Carbon. Na evropském trhu mají významné postavení především Degussa AG, Columbian

Chemicals a Cabot Europe. Celkový přehled světové produkce sazí je uveden v tabulce I.

Největší světové výrobní kapacity jsou soustředěny v Severní Americe a Asii, naopak Střední východ a Afrika produkují saze ve velmi malých objemech. V České republice je výroba sazí koncentrována především do společnosti CS Cabot, která vyrábí retortové saze využívané především v gumárenském průmyslu a také do společnosti Unipetrolu RPA.

2. Výroba uhlíkatých substrátů ve výrobnách Unipetrol RPA

Společnost Unipetrol RPA, s.r.o. produkuje vedle ryze rafinérských a petrochemických produktů také vodík. Vodík je ve společnosti využíván pro různé hydrorafinace v procesech zpracování ropy, dále v procesech hydrokrakování ropných zbytků a v neposlední řadě k syntéze amoniaku. Vodík je v Unipetrolu produkován procesem tzv. parciální oxidace, ve kterém se působením směsi kyslíku a vodní páry při vysokých teplotách okolo 1300 °C štěpí ropné zbytky jako např. vakuové zbytky destilace ropy nebo zbytky z procesu termického krakování. Hlavními produkty procesu parciální oxidace jsou pak vodík, syntézní plyn a oxid uhličitý. Syntézní plyn je využíván v procesu hydroformylace na výrobu *n*-butanolu, isobutanolu a 2-ethylhexanolu a oxid uhličitý na výrobu močoviny reakcí s amoniakem.

Jako vedlejší produkt procesu parciální oxidace vznikají vedle odplynů obsahujících kyanovodík, amoniak, sulfan a také saze. Saze tvoří přibližně 2 hm.% produkce parciální oxidace. Ve vlastním procesu zpracování produktů jsou saze zachycovány za kotlem na odpadní teplo výpárkou do vody, čímž vzniká tzv. sazová voda.

Tabulka I
Světové kapacity výroby sazí²

Země	Kapacita [mil tun rok ⁻¹]	Podíl na výrobě [%]
Severní Amerika ^a	2,4	28
Jižní Amerika	0,5	6
Západní Evropa	1,5	17
Japonsko	0,8	9
Asie	2,0	24
Ostatní ^b	1,3	16
Celkem	8,5	100

^a Zahnuje Mexiko, ^b zahrnuje východní Evropu, Afriku a Střední východ

Vzniklá sazová voda s obsahem 7–15 g l⁻¹ sazí se dále v Unipetrolu zpracovává ve výrobně Chezacarb na několik typů uhlikatých substrátů, které nesou společný obchodní název CHEZACARB®. Principem výroby je izolace uhlíku ze sazové vody pomocí granulárního benzínu, kdy intenzivní homogenizací dochází k přenosu uhlíku z vodné do organické fáze, tedy k přechodu suspenze voda-uhlík na suspenzi benzin-uhlík, a to ve formě uhlikatých granulí. Uhlikaté granule se v následujících provozních postupech zpracují na hotový výrobek uhlikatý substrát CHEZACARB®. Poměr obou medií je závislý zejména na obsahu uhlíku a na fyzikálně-chemických vlastnostech sazové vody a granulárního benzínu.

Výrobky CHEZACARB® jsou rozlišeny dle kvalitativních vlastností a způsobu použití. Konečné kvalitativní parametry a způsob následného využití produktů CHEZACARB® lze ovlivnit faktory, které zahrnují samotný proces parciální oxidace, úpravu sazové vody a finální výrobu v jednotce Chezacarb. Jedná se zejména o následujícími faktory:

- typ a kvalita zpracovávané suroviny,
- provozní podmínky parciální oxidace, především poměry velikostí nástřiků surovina/kyslík/pára,
- úprava sazové vody, např. oxidací,
- přidavek speciálních komponent během vlastní výroby.

Cílenou volbou uvedených faktorů a nastavením podmínek v systému procesů parciální oxidace, úpravy sazové vody a úpravy sazí v jednotce Chezacarb může společnost Unipetrol RPA vyrábět uhlikaté substráty, které lze využít jako sorpční či kompozitní materiál. Produkty CHEZACARB® typu EKO lze využít v environmentální oblasti pro sorpci v kapalně i plynné fázi a výrobky CHEZACARB® typu KOMPOZITY jako součásti plastů a pryží, či jako pigmenty.

3. Fyzikálně-chemické vlastnosti sazí Chezacarb®

Struktura

V zásadě jsou saze tvořeny elementárním uhlíkem, který má však mnohem méně uspořádanou strukturu než např. grafit. Saze neexistují jako diskrétní částice, ale během výrobního procesu se kulovité částice sazí nazývané též primární částice shlukují neboli agregují do podoby řetězců nebo klastrů. Tyto agregáty jsou pak nejmenšími jednotkami sazí a definují tzv. primární strukturu. Primární struktura je charakterizována základními charakteristikami jako je velikost primárních částic, velikost povrchu, velikost a vlastní struktura agregátů a chemické „složení“ povrchu sazí. Tyto charakteristiky předurčují další vlastnosti sazí, jakými jsou adsorbční vlastnosti, hustota, elektrická vodivost, absorpce UV záření či viditelného světla.

Povrch

Nejdůležitější vlastností sazí je velikost jejich primárních částic a s ní související velikost povrchu. Velikost

primárních částic popisuje velikost individuálních kulových částic, které tvoří primární strukturu. Velikost částic se stanovuje elektronovým mikroskopem a platí, že čím menší částice, tím větší je velikost jejich povrchu. Velikost povrchu částic je zpravidla vyjadřována pomocí adsorbce dusíku (ASTM D6556). Velikost částic sazí se pohybuje v rozmezí 10 až 100 nm, velikost povrchu částic od 20 do 1500 m² g⁻¹. Obecně platí, že malé částice sazí s vysokým povrchem jsou tmavší, mají vyšší viskozitu a nižší smáčivost, jsou obtížněji dispergovatelné, mají vyšší vodivost a dobře adsorbují UV záření.

Textura

Další velmi významnou charakteristikou sazí je struktura a velikost agregátů. Rozměr a složitost (komplexnost) struktury agregátů je dána počtem kulových primárních částic sazí, které se shlukují během výrobního procesu. Vysoce komplexní struktura sazí se skládá z rozvětvených řetězců s mnoha sekundárně vytvořenými prostory v agregátu, naopak málo rozvinutá struktura agregátů představuje menší shluky kulových částic, a tedy menší prostor uvnitř agregátu. Struktura agregátu není závislá na velikosti částic a je zřejmé, že pro stejně velké částice existují agregáty se zcela odlišnou strukturou. Struktura agregátů je stanovována tzv. dibutylftalátovou adsorbci – DBF (ASTM D2414). Rozvinutější struktury mají vyšší hodnoty textur DBF, neboť vytvářejí uvnitř struktury vyšší prostor a naopak. Obecně platí, že saze s rozvinutější a komplexnější strukturou jsou snáze dispergovatelné, mají nižší smáčivost, vyšší elektrickou vodivost a vyšší viskozitu.

Vlastnosti povrchu

Povrchové chemické složení sazí je neméně významnou vlastností. Na povrchu sazí se vyskytují chemisorbované komplexy obsahující kyslík, jako jsou karboxylické, chinonické či fenolické skupiny. Tyto kyslík obsahující skupiny mohou významným způsobem ovlivnit např. chemickou reaktivitu, smáčivost, katalytické vlastnosti sazí, elektrickou vodivost apod. Množství chemisorbovaných kyslíkatých skupin se stanovuje měřením tzv. ztráty sušením, kde je měřena hmotnost před a po zahřátí sazí nad teplotu 950 °C.

Fyzikálně-chemické vlastnosti produktů CHEZACARB® vyráběných v Unipetrol RPA jsou uvedeny v tabulce II.

Z tabulky vyplývá, že se jedná vesměs o produkty s vysokým měrným povrchem částic a vysoce rozvinutou strukturou. S ohledem na oblast použití a požadované vlastnosti produkuje společnost Unipetrol tři druhy EKO sorbentů a tři druhy kompozitů.

Vlastnosti EKO sorbentů

CHEZACARB® EKO SH je modifikovaný sorbent, který se vyznačuje vysokým specifickým povrchem a široce rozvinutou porézni strukturou vhodnou pro rozsáhlou oblast sorpčních procesů, zvláště však pro sorpční a asanační procesy prováděné ve vodné fázi. Vysoce hydrofilní

Tabulka II
Fyzikálně-chemické vlastnosti produktů CHEZACARB®

Znak jakosti	CHEZACARB®					
	EKO SH	EKO S	EKO B	A+	A	B
Měrný povrch adsorpcí dusíku, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	–	–	min. 800	815–1005	min. 800	min. 800
Jódová adsorpce, mg g^{-1}	950–1200	950–1200	950–1250	1010–1140	900–1200	950–1250
DBF absorpce, ml / 100 g	370–450	370–450	380–460	365–395	340–420	380–460
pH hodnota	6,5–9	6,5–9	6,5–9,5	7,0–9	6,5–9	6,5–9,5
Ztráta sušením, %	–	max. 1	max. 0,8	max. 0,3	max. 0,8	max. 0,8
Obsah popela, %	max. 1,5	max. 1,7	max. 1,7	max. 0,35	max. 0,9	max. 1,7
Obsah síry, %	–	–	max. 0,6	max. 0,23	max. 0,5	max. 0,6
Prachové podíly, %	–	–	max. 20	max. 5	max. 15	max. 20
Tvrdost granulí průměrná, g	–	–	–	max. 10	max. 10	–
Tvrdost granulí nejtvrďší, g	–	–	–	max. 20	max. 20	–
Elektrický měrný odpor, Ohm.cm	–	–	max. 150	max. 40	max. 150	max. 150
Zbytek na síť 0,045 mm, ppm	–	–	max. 500	max. 50	max. 500	max. 500
Sypná hmotnost, g l^{-1}	max. 160	max. 160	min. 112	min. 118	min. 115	min. 112
Adsorpce nafty v g g^{-1} vzorku	–	min. 4	–	–	–	–
Stanovení smáčivosti, %	min. 80	max. 2	–	–	–	–
Dusaná sypná hmotnost, g l^{-1}	–	–	–	140–160	–	–
Toluenová extrakce, %	–	–	–	max. 0,1	–	–
Velikost částic pod 0,5 mm, %	–	max. 10	–	–	–	–
Velikost částic (0,5–2,5) mm, %	–	min. 85	–	–	–	–
Velikost částic nad 2,5 mm, %	–	max. 5	–	–	–	–

úprava a přítomnost stopového množství katalyzujících kovů představují vhodnou konfiguraci vlastností sorbentu.

CHEZACARB® EKO S je také modifikovaný sorbent, který se naopak vyznačuje vysoce hydrofobizovaným povrchem a rovněž rozvinutou porézní strukturou vhodnou pro prevenci a likvidaci ropných havárií, zvláště však pro zachycování ropných látek z vodní hladiny, protože není smáčivý a trvale plave na hladině. Vyznačuje se mimořádně vysokou schopností trvale vázat na svém povrchu a v porézní struktuře ropu, topné oleje, pohonné hmoty, mazadla a jiné polární i nepolární kapaliny.

CHEZACARB® EKO B je sorbent, který se vyznačuje vysokým specifickým povrchem a široce rozvinutou porézní strukturou vhodnou pro rozsáhlou oblast sorpčních procesů při čištění spalin a plynů se specializací na záchyt a odstranění halogenovaných a polyaromatických sloučenin, jako jsou polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany (PCDD/F). Obsahuje i stopové množství katalyzujících kovů (vanad, nikl, železo).

Vlastnosti kompozitů

Vzhledem k vlastnostem produktů CHEZACARB® shrnutých v tab. II je zřejmé, že v Unipetrolu vyráběné

druhy uhlíkatých kompozitů patří do skupiny sazí s malými primárními částicemi a vysokým povrchem, a jsou tedy v porovnání s jinými produkty obecně tmavší, mají vyšší viskozitu a nižší smáčivost, vyšší vodivost a dobře adsorbují UV záření.

CHEZACARB® A⁺, A jsou speciální typ elektricky vodivých kompozitních sazí se smluvními kvalitativními parametry, které se vyznačují spojením vysokého měrného povrchu a rozvinuté porézní struktury. Saze se vyznačují prostorově orientovanou krystalickou mřížkou a mimořádně malou velikostí základních částic. Základní částice vykazují vysoký stupeň agregace s možností jejich dispergace do plastů, pryží, laků apod. CHEZACARB® A⁺ lze použít na výrobu plastů a pryží přicházejících do styku s potravinami.

CHEZACARB® B je speciální typ elektricky vodivých kompozitních sazí pro méně náročné aplikace. Saze mají shodné charakteristiky jako typ A⁺ či A, obsahují však zvýšený podíl popela a kovů, což může limitovat jejich uplatnění v aplikacích, kde koncový výrobek přichází do styku s potravinami.

4. Aplikace výrobků CHEZACARB®

Charakteristické vlastnosti výrobků CHEZACARB® předurčují jejich možné aplikace jak v oblasti sorbční, a tedy v technologiích ochrany životního prostředí, tak i jako kompozity pro úpravu vlastností plastů, pryží či jako pigmenty.

4.1. Ekologické aplikace

Stále větší důraz kladený na ochranu životního prostředí zvyšuje potřebu zavádění nových postupů pro likvidaci kontaminovaných odpadů, likvidaci následků poruch, havárií a dalších zdrojů krátkodobého i dlouhodobého znečištění životního prostředí, včetně čištění odpadních a průmyslových vod. Specifické vlastnosti sorbentů řady CHEZACARB® EKO je možné shrnout takto:

- vysoký aktivní povrch $800\text{--}1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$,
- vysoká porozita (90 %) $3\text{--}4,5\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$,
- volné seskupení základních částic o velikosti 2 až 20 nm,
- široké spektrum (velikost) pórů 0,6–10 000 nm,
- aglomerace nebo dispergace základních částic, v závislosti na procesních podmínkách,
- schopnost vytvářet zesíťovanou strukturu základních částic v kompozitech,
- prostorově orientovaná mřížka,
- katalytické a iontovýměnné vlastnosti.

Tyto vlastnosti umožňují jejich přímé využití v environmentálních oblastech a nabízejí řešit širokou škálu ekologických cílů v průmyslové oblasti, jako je zachyt plyných nebo kapalných polutantů.

Záchyt plyných polutantů

Vysoký aktivní povrch, příznivá mikroporézní struktura a nízká sypaná hmotnost sorbentů CHEZACARB® EKO jsou nositeli výrazných účinností v odstranění toxických persistentních látek typů PCDD/PCDF a dalších těkavých organických a anorganických látek ze spalin a kouřových plynů. Použití sorbentů řady CHEZACARB® EKO je aplikováno jako koncový stupeň čištění spalin zvláště ve fluidních technologiích³. Příkladem využití je spalovna komunálního odpadu SAKO Brno, kde je sorbent CHEZACARB® EKO B využíván s účinností vyšší než 95 % a zbytkovou kontaminací pod $0,1\text{ ng m}^{-3}$.

Likvidace ropných havárií

K likvidaci ropných havárií se využívá vysoké nasáklivosti sorbentů řady CHEZACARB® EKO, která činí např. až 6 kg uhlovodíků na 1 kg sorbentu. Sorbent i s naadsorbovanou kapalnou fází je sypký, nelepivý a nedochází ke zpětnému uvolňování kontaminantu. S výhodou lze použít i sorpční panely, kde je sorbent plněn do vaků ze speciálních tkanin. Pro odstranění ropných látek z vodní hladiny je určen sorbent CHEZACARB® EKO S, který se vyznačuje vysoce hydrofobizo-

vaným povrchem a trvale plave na vodní hladině.

Likvidace polotuhých odpadů starých ekologických zátěží

Volného seskupení základních částic a schopnost vytvářet z nich zesíťovanou strukturu v polotuhých a plastických hmotách lze využít také při likvidaci těžkých ropných zbytků a polotuhých odpadů jejich zpracováním na práškové palivo s vysokou výhřevností. Polotuhé odpady a zbytky se mísí obvykle se sorbentem CHEZACARB® EKO B za použití homogenizérů. Homogenizací vzniká práškový produkt (palivo), který je suchý, sypký a nelepivý. Lze jej následně využít přímo nebo zpracovat následně za použití vhodné technologie do požadovaného tvaru.

Čištění technologických zařízení a potrubí

Volná porézní struktura, mikroskopické částice a vysoce hydrofilní úprava sorbentu CHEZACARB® EKO SH umožňují připravit sorbent ve formě vodné suspenze, která má vlastnosti čerpatelné kapaliny. Při proudění této kapaliny asanovaným potrubím nebo technologickým zařízením jsou kontaminující složky sorbovány na povrch sorbentu.

4.2. Kompozitní aplikace

Kompozitní saze CHEZACARB® představují především vysoce vodivý typ speciálních sazí, které se vyznačují spojením extrémně vysokého měrného povrchu a široce rozvinuté struktury v oblasti mikroporozity. Současně vykazují elementární sazové částice i vysoký stupeň agregace. Kompozitní saze se vyznačují prostorově orientovanou krystalickou mřížkou a mimořádně malou velikostí základních částic. Tyto částice jsou schopny vytvářet svým seskupením vodivostní strukturu v plstech, pryžích a dalších kompozitech, aniž by došlo k výrazným změnám jejich reologických vlastností.

Tyto základní vlastnosti kompozitních sazí CHEZACARB® předurčují i hlavní směr jejich aplikačního použití, tj. úpravu elektrické vodivosti téměř všech typů plastických materiálů již při relativně nízkém přídatku sazí, přičemž v úvahu přichází využití modifikací od antistatické úpravy až po vodivou úpravu polymerů.

Další výhodnou vlastností kompozitních sazí CHEZACARB® je vysoká schopnost absorpce záření UV a viditelného spektra, což vymezuje další směr jejich aplikačního použití, tj. jako UV stabilizátorů plastů či jako pigmentů do tiskařských inkoustů, barev a laků nebo k barvení plastů, pryží a tmelů.

5. Závěr

Uhlíkaté kompozity CHEZACARB® vyráběné ve společnosti Unipetrol RPA jsou svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi předurčeny jako vynikající sorbenty, které mohou být s výhodou využity pro celou řadu operací v oblasti ochrany životního prostředí. Jejich vysoký měrný povrch a rozvinutá porézní struktura umožňuje

záchyt polutantů jak v plynné fázi, jakými jsou např. PCDD či PCDF, tak v kapalně či polotuhé fázi. Díky tomu nacházejí produkty CHEZACARB® uplatnění při likvidaci ropných havárií, likvidaci polotuhých odpadů starých ekologických zátěží, čištění technologických zařízení a potrubí nebo záchytu plynných polutantů ve spalovnách odpadů. Ve všech uvedených oblastech ochrany životního prostředí má společnost Unipetrol RPA dlouholeté praktické zkušenosti neboť zaváděla sorbenty CHEZACARB® v chemických závodech a spalovnách na území České i Slovenské republiky.

Kromě sorbčních vlastností využitelných v oblasti ekologických technologií je možné využít produkty CHEZACARB® jako kompozity v aplikacích, kde se uplatňuje vysoká elektrická vodivost, vynikající absorbce UV záření nebo schopnost pigmentace. Zapracováním potřebného množství kompozitních sazí CHEZACARB® do těchto komponent lze vytvořit kvalitativně nové typy materiálů, které jsou vhodné pro širokou oblast nových použití, např. při výrobě nádob pro přepravu hořlavín a výbušnin, obalů a přepravků pro skladování a manipulaci s elektronickými prvky citlivými na poškození elektrickým nábojem, pro výrobu stínících prvků elektrotechnických celků, pro topné elementy, pro výrobu speciálních tmelů a pro řadu dalších aplikací.

LITERATURA

1. Janík M.: Chem. Listy 93, 794 (1999).
2. Aucher J. F., Kalin T., Sakuma Y.: *Chemical Economic Handbook*, SRI International, 2002.
3. Kubal P., Nečesaný F., Jirsa P., Švábík V.: *Konference Aprochem, 16.–18. duben 2007, Hotel Devět skal, Milovy – Sněžné n. Moravou*, sborník, s. 2419.

T. Herink, S. Raška, F. Nečesaný, and P. Kubal
(Unipetrol RPA, Ltd., Litvinov-Záluží, Czech Republic):
Application of Carbon Black Chezacarb™ Produced by the Unipetrol

The methods of production of several types of carbon black are described. They are used in the production of rubber, plastics and paints. Some Chezacarb™ types are used for absorption of pollutants from tail gases of chemical industry and of both municipal and industrial incineration plants. The products are efficient in ecological accidents accompanied by release of oil fractions and in the treatment of old ecological burdens. The products can be also used in cleaning of technological equipment.



Cayman Pharma: www.caymanpharma.cz

Farmaceutická společnost Cayman Pharma s.r.o. se sídlem v Neratovicích hledá vhodného kandidáta na pozici:

Výzkumný a vývojový pracovník

Náplň práce

- provádí syntézy a čištění požadovaných látek
- vyvíjí modifikace známých separačních postupů, zejména preparativní chromatografie
- provádí servisní přípravu analytických standardů a referenčních materiálů pro zajištění výroby a analytické kontroly
- spolupracuje při inovacích technologických procesů syntézy a separace, vypracovává standardní operační postupy
- vyhodnocuje experimenty a připravuje výzkumné zprávy
- navrhuje materiální zajištění řešených úkolů
- podílí se na validaci nových výrob
- ve spolupráci s výrobním úsekem provádí provozní zkoušky

Požadavky

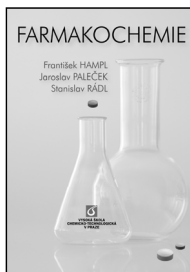
- VŠ chemického zaměření (organická syntéza)
- aktivní znalost anglického jazyka, dobrá znalost práce na PC
- samostatnost, důslednost, zodpovědnost, ochota se dále vzdělávat
- místo vhodné i pro absolventy

Co nabízíme

- finanční ohodnocení odpovídající zastávané pozici a výkonům, uplatnění a rozvoj znalostí a dovedností
- možnost dalšího vzdělávání – odborné konference a semináře, 5 týdnů dovolené a další zaměstnanecké výhody

Kontakt: **Hana Kantuláková**, Cayman Pharma s.r.o., Tel. 315 664 525, Fax. 315 662 500,
hana.kantulakova@caymanpharma.cz

RECENZE



F. Hampl, S. Rádl,
J. Paleček:

Farmakochemie

Vydavatelství VŠCHT, Praha 2007,
450 stran, cena 540 Kč
ISBN 978-80-7080-639-5

Recenzovaná kniha je druhým rozšířeným vydáním stejnojmenné knihy (poprvé vyšla 2002), vzniklé z původních skript „Farmakochemie“ (1997).

Farmakochemie je interdisciplinární obor mezi organickou chemií a biologií, který se zabývá vztahy mezi chemickou strukturou sloučenin a jejich biologickou účinností. Znalosti struktura – účinek se pak využívají ve vývoji nových léčiv pro humánní a veterinární medicínu. Farmakochemie je ovšem také obor, jehož aplikace v praxi se jmenuje výroba léčiv, tedy farmaceutický průmysl. V tomto oboru vědecké poznatky, které se aplikují v praxi, mají zcela konkrétní komerční cenu a ne vždy se publikují. O to obtížnější práci mají pak autoři, kteří hledají relevantní informace.

V úvodních kapitolách knihy jsou jasně definovány základní pojmy a je uvedena přehledná historie oboru. Jsou vysvětleny základní farmakologické pojmy a je stručně vysvětlena interakce léčivé látky s biologickými strukturami organismu. Nejzajímavější úvodní kapitola „4. Vývoj nových léčiv“ přehledně uvádí, jak se z chemické sloučeniny stane léčivá látka (substance) a popisuje i používané metodiky výzkumu a vývoje. Nově je zařazena kapitola „Polymorfie farmaceutických substancí“. V současné době, kdy k originálním přípravkům existuje obvykle několik generik, řadě pacientů vyhovuje někdy buď originální přípravek nebo pouze určité generikum. I když oba tyto léky obsahují stejnou léčivou substanci, tak právě krystalická forma léčivé substance je jedním z určujících faktorů, na kterém závisí účinnost a zejména snášenlivost daného léku.

Základní otázky legislativy jsou uvedeny v kapitole „Registrace léčiv“, jsou rovněž uvedeny i zásady správné výrobní praxe i základy marketingu.

V systematické části jsou léčivé látky řazeny podle indikací. V úvodu každé kapitoly je stručně popsán mechanismus účinku dané skupiny léčiv, dále jsou uvedena konkrétní léčiva a jejich syntéza. V závěru knihy je podrobný rejstřík. Pod čarou jsou uvedeny literární odkazy a vysvětlení původu vzniku medicínských termínů z řeckých a latinských slov. V knize jsou uvedeny přehledně všechny nejdůležitější skupiny léčiv a jejich chemické a farmakologické vlastnosti takže se recenzovaná kniha stává je vlastně přehlednou monografií farmakochemie.

Recenzovaná kniha je vhodná nejen pro chemiky a pro farmaceuty ve výzkumu, vývoji a výrobě léčiv ale

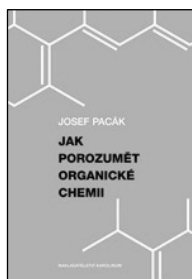
i pro ostatní chemiky a biology. Kniha je rovněž určena vysokoškolským studentům jako základní publikace tohoto oboru a ve studentech středních škol může vzbudit zájem o tento obor.

Zárukou vysoké úrovně a kvality publikace jsou i lektori, PharmDr. Jana Pourová Ph.D. a prof. RNDr. Milan Pour, Ph.D. (Farmaceutická fakulta UK Hradec Králové). Vydání knihy se bohužel nedožil jeden z autorů, prof. Ing. Jaroslav Paleček, CSc., který by v roce 2007, kdy kniha vyšla, oslavil 75. narozeniny. Bezchybné technické zpracování publikace je dílem vydavatelství VŠCHT Praha.

Není bez zajímavosti, že součástí knihy je CD-ROM s její elektronickou verzí, která je obsahově totožná s tištěnou formou publikace. Možnost full-textového vyhledávání umožňuje snadno a rychle se v knize orientovat a neměně rychle dohledat další potřebné informace. Zájemce o koupi této zajímavé odborné publikace odkazují na webovou stránku Vydavatelství VŠCHT Praha (<http://vydavatelstvi.vscht.cz>), kde je možné nahlédnout do demoverze knihy a o jejich kvalitách se na místě přesvědčit.

Stejně jako prof. RNDr. Jiří Patočka, DrSc., z Jihočeské univerzity, který recenzoval prvé vydání, doporučuji knihu všem, kteří se zajímají o léčiva a jejich chemii a příliš neváhat s nákupem, neboť první vydání knihy bylo velmi rychle rozebráno a patrně stejně to bude i s tímto druhým vydáním.

Jan Šmidrkal



Josef Pacák :

Jak porozumět organické chemii

Karolinum Praha, prosinec 2007, brožovaná vazba, 306 str., 2. vydání, doporučená cena 270 Kč.
ISBN 978-80-246-1354-3

Druhé vydání beznadějně rozebraného bestselleru nakladatelství Karolinum, učebnice, jejímž autorem je dlouholetý vysokoškolský profesor organické chemie Josef Pacák, je nakladatelstvím určena studentům gymnázií pro přípravu k maturitě a k přijímacímu řízení na VŠ, středoškolským profesorům, kterým poslouží jako základní literatura pro přípravu a výuku a dalším zájemcům o organickou chemii. Já se domnívám důvodně, že by měla být doporučena i pro počáteční bakalářská studia na vysokých školách, protože studenti, kteří dnes na vysoké školy přicházejí, neumějí ani zlomek jejího obsahu. V první části knihy jsou vysvětlovány základy organické chemie, potřebné pro další studium, včetně ukávek aplikací v každodenní praxi. V druhé, výběrové části jsou některé partie

základní látky doplněny podrobnějším teoretickým výkladem. Velmi cenný je i soubor řešených příkladů, který tvoří třetí část knihy. Obsahem knihy jsou kapitoly: Úvod do organické chemie, Systematická část, Organická chemie kolem nás, Moderní názory na kovalentní vazbu, Vztah mezi fyzikálními vlastnostmi a strukturou, Spontánnost dějů a chemické rovnováhy, Reakce redoxní a acidobazické, Reakční mechanismy, Organická syntéza, Ekologie a organická chemie, Úlohy (300 úloh !!!), Řešení úloh. Pochvala budiž i za obsažný rejstřík.

Pacák ve své řadě učebnic organické chemie ukazuje, že tato oblast lidského poznání má svoji systematiku a krásu, ale i to, že může být veskrze užitečná ale v rukou hlupáků i škodlivá.

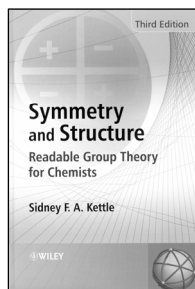
Je řada pedagogů, kterým se zatmí před očima při představě, že učebnice organické chemie má mít méně než 2784 stran. Profesor Pacák je zářným příkladem toho, že napsat takovou učebnici, která pojme základy organické chemie, bude napsána čtivě a přitom bez podstatných chyb a vynechání důležitých součástí na 300 stranách je veskrze možné. Autor však musí chemii sám znát a musí být „pan učitel“. Oboje profesor Pacák splňuje dokonale. Jak píše ve své recenzi paní docentka Klímová: „Studentům i učitelům se vydáním této publikace dostane do rukou netradiční učebnice, jejíž specifita spočívá především v didaktickém zpracování textu. ... Na vysokých školách může být učebnice využita i v dalším vzdělávání učitelů chemie. Text je sepsán přehledně a srozumitelně a navozuje vědomí potřebnosti a užitečnosti chemie pro člověka a okolí.“ A tak to má u učebnice vypadat, ne že se při jejím čtení člověk dusí nudou, neb čtené připomíná telefonní seznam!

Recenzent může málo co dodat. Autor od prvního vydání opravil názvosloví (neb umí i to), pečoval o kulturu vzorců a technická redakce o celkové provedení. A dílo se zdařilo, jak by jinak.

Dá se takové knížce něco vytknout? Stěží, snad jen to, že některé chirální přírodní látky nejsou vždy nakresleny s uvedením konfigurací na stereogenních centrech. To je drobný nešvar, který snad v příštím vydání zmizí.

Knížka, spolu se svým souputníkem ze stejné dílny, knížkou „Reakce organických sloučenin“ (Karolinum, ISBN 978-80-246-1240-9), nesmí chybět v knihovničce kteréhokoliv chemika, ať již je studentem gymnázia, nebo profesorem slovně vysoké školy. Neměla by chybět ani v knihovničkách široké veřejnosti. Za redakci chemických listů dávám pět hvězdiček ***** a ještě je to málo.

Pavel Drašar



Sidney F. A. Kettle :

Symmetry and Structure Readable Group Theory for Chemists

Vydal John Wiley & Sons Inc., třetí
vydání 2007, 426 stran.
ISBN 978-0-470-06039-1

Převládá názor, že symetrie je v chemii téměř uzavřený pojem, jehož rozvoji se věnuje jen minimum lidí. Veškeré potřebné údaje a informace o symetrii objektů (elektronové konfigurace, molekuly a krystaly) jsou dávno součástí aplikačního software (krystalografického nebo spektroskopického), takže uživatel se nemusí příliš zabývat např. charakterovými tabulkami nebo prostorovými grupami. Na druhé straně je však pravda, že základy symetrie by měl ovládat každý chemik, že aplikační software musí někdo vyvíjet a že musí být k dispozici literatura pro zvědavé.

Autor recenzované knihy, prof. S. F. A. Kettle z University of East Anglia, si klade za cíl čtivě vysvětlit chemikům teorii grup symetrie (u nás se stejnou záležitostí zabýval před lety doc. Alexander Muck ve své knize Symetrie krystalů a vibrační spektra látek. SNTL, Praha 1987).

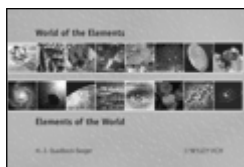
Kettlova kniha obsahuje 14 kapitol a 6 dodatků: 1. Konflikt teorií, 2. Symetrie molekuly vody, 3. Elektronová struktura molekuly vody, 4. Vibrační spektra molekuly vody, 5. Charakterová tabulka D_{2h} a elektronová struktura ethenu a diboranu, 6. Elektronová struktura fluoridu bromičného, BrF_5 , 7. Elektronová struktura molekuly amoniaku, 8. Elektronová struktura některých oktaedrických molekul, 9. Bodové grupy a jejich vztahy, 10. Tetraedrické, ikosaedrické and sférické symetrie, 11. π -Elektronové systémy, 12. Grupová teorie elektronového spinu, 13. Prostorové grupy, 14. Spektroskopické studie krystalů, Dodatek 1. Grupy a třídy: definice a příklady, Dodatek 2. Maticová algebra a teorie grup, Dodatek 3. Charakterové tabulky důležitějších bodových grup, Dodatek 4. Grupa orbitálů π -symetrie atomu fluoru v SF_6 , Dodatek 5. Hermannova-Mauguinova notace, Dodatek 6. Nesymorfnní vztahy v bodové grupě D_2 .

Tento výčet jasně ukazuje, že autor teorii grup vysvětluje především z pohledu spektroskopických aplikací a pouze na doplnění se věnuje i krystalografické (prostorové) symetrii. Výklad látky je velmi pečlivý, dokumentovaný na jednoduchých molekulách, hlavně vodě. Je patrná zřejmá autorova snaha vysvětlit spíše podstatu věci, než systematicky probírat všechny grupy. Do textu jsou často vkládány otázky pro čtenáře, formulovány problémy a konstatovány teorémy. I když výklad záměrně nezabíhá do matematických detailů, je studium teorie grup náročné a autor velmi dobře ví proč svoji knihu opatřil lehce podbíživým podtitulem „čtivá“. Lepší pochopení snad usnadní řada tabulek a grafů.

Kniha je ve svém oboru bezpochyby kvalitním a snad i komerčně úspěšným dílem, o čemž svědčí již její 3. vydání. V textu jsem nenalezl žádné chyby, za drobný nedostatek považuji míchání Schoenfliesovy a Hermannovy-Mauguinovy symboliky při výkladu prostorových grup.

Jistě i u nás si Kettlova kniha najde svůj okruh čtenářů.

Bohumil Kratochvíl



Hans-Jürgen
Quadbeck-Seeger

**World of elements
Elements of the world**

Vydal Wiley-VCH, Weinheim 2007, 111 stran, pevná vazba, cena neuvedena
ISBN 978-3-527-32065-3

Útlá kniha (na odbornou knihu neobvyklého formátu leporela), zaujme při prvním kontaktu bohatým obrazovým doprovodem. Rozhodně se nejedná o učebnici, ale není to ani popularizační kniha o chemii. Čtenáři jsou předkládány především zajímavé informace o jednotlivých chemických prvcích, o historii jejich objevů a jejich specifických chemických a fyzikálních vlastnostech. Autor knihy, v minulosti vedoucí výzkumu BASF (vydání knihy bylo touto firmou sponzorováno) a bývalý prezident Německé chemické společnosti, v ní vykázal široký přehled o oboru i vysokou míru sdělnosti.

Název knihy pregnančně vystihuje její obsah a pojetí. V úvodní partii („World of Elements“) je čtenář informován o historii snah začlenění jednotlivých prvků do formálního organizačního schématu (lineární systém – podle atomové hmotnosti, periodická tabulka).

Autor ukazuje, jak je tato snaha historicky spojena s vývojem představ o struktuře atomů.

Naznačuje v této partii další směry poznání v chemii, ať již je to průzkum nevyzpytatelných změn ve fyzikálně-chemických vlastnostech látek, ke kterým dochází při zmenšování rozměrů jejich částic, příprava materiálů pře-

dem požadovaných vlastností nebo rozvoj molekulární biologie na hranici mezi biologií a chemií. O světlou budoucnost bádání v chemii je postaráno i díky množině více než 30 milionů dosud známých sloučenin z nichž je neustále možno vyhledávat ty, které budou užitečné pro další bytí člověka.

Hlavní těžiště knihy spočívá v kapitole „The Elements of the World“, kde je každému prvku věnována samostatná stať. Jsou zde popsány charakteristické vlastnosti daného prvku, historie jeho objevu, výskyt v přírodě a jeho stěžejní použití. Tato část knihy má ráz minienklopedie a upoutá množstvím barevných fotografií badatelů – objevitelů, nerostů, technických zařízení a procesů majících vztah k danému prvku.

Závěrečná část knihy je věnována zajímavostem souvisejícím s některými prvky a jejich skupinami. Čtenář se tak seznamuje s prvky nezbytnými pro život organismů a jejich úlohou v životních funkcích, s rolí prvků při vývoji kultur a jazyka a je mu předkládán i přehled vybraných „nej-“ zajímavostí spojených s některými z nich. Dozvíme se tak např. že nejvíce tažným prvkem je zlato (1 gram může být protažen do vlákna dlouhého 24 km), nejjedovatějším je beryllium a nejlepším vodičem tepla je uhlík (v modifikaci diamantu).

Je uvedeno nejen zastoupení prvků v zemské kůře a v oceánech, ale i geografická poloha nejvýznamnějších nalezišť a světová produkce jednotlivých prvků.

Publikaci bych doporučil do příruční knihovničky chemika, kde může sloužit jako zběžná informace ze světa chemických prvků, studentovi chemie by pak „slušela“ k rozšíření obzorů spojených se základy obecné chemie. Jedná se o lehkou a zajímavou četbu.

Pavel Chuchvalec

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

pořádají

mezinárodní konferenci „Polysacharidy IV“.

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

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

Uzávěrka přihlášek je 15. září 2008 a uzávěrka zaslání abstraktů příspěvků (přednášek a posterů) je 30. června 2008. Abstrakta budou publikována v Chemických listech č. 9/2008 v českém jazyce a v časopise Stärke/Starch v anglickém jazyce. Předpokládá se zájem účastníků a společností bez odborného příspěvku.

Úvodní přednášky:

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

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

Vložené:

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

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

Je možné zajistit ubytování na kolejích na Jižním městě.

Organizační výbor:

RNDr. Helena Pokorná – Česká společnost chemická

Ing. Alena Vlková – Česká společnost chemická

Ing. Radmila Řápková – Chemické listy

Ing. Anežka Veselá – VŠCHT Praha

Vědecký výbor:

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

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

Prof. Ing. Miloslav Milichovský, DrSc. – Katedra dřeva, celulózy a papíru, Univerzita Pardubice

Prof. Alexander Dandár, DrSc. – Katedra sacharidov a konzervácie potravín, STU Bratislava

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

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

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

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

Kontaktní adresa: Česká společnost chemická, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1,

tel.: 221 082 370, tel/fax: 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz, chem.spol@csvts.cz

PhD studium v oboru „Lékařská chemie a biochemie“ na Ústavu lékařské chemie a biochemie, Lékařská fakulta Univerzita Palackého, Olomouc

PhD studium je určeno pro absolventy vysokých škol, kteří ukončili magisterské studium v některém z oborů chemie – biochemii, molekulární biologii, farmacii, analytické, organické a potravinářské chemii nebo biofyzice a všeobecném lékařství. Ústav lékařské chemie a biochemie LF UP je pracoviště s dobrou tradicí ve studiu biologické aktivity přírodních látek a jejich použití v humánním a veterinárním lékařství, k čemuž jsou využívány citlivé detekční techniky (HPLC, fluorescence, chemiluminescence) včetně specializovaných metodik molekulární biologie (detekce mRNA pomocí RT-PCR, reportérové plasmidy a pod.). Úspěšní absolventi nacházejí uplatnění na akademických, výzkumných a špičkových výrobních pracovištích zdravotnického, biotechnologického a farmaceutického zaměření.

Témata disertací:

1. Transkripčně regulační mechanismy a exprese biotransformačních enzymů ve zdravé a/nebo nádorové buňce
Školitelé: doc. RNDr. Zdeněk Dvořák, Ph.D./Mgr. Jiří Vrba, Ph.D.
2. Toxicita přírodních látek a/nebo léčiv s využitím in vitro metod (buněčné kultury)
Školitelé: prof. RNDr. Jitka Ulrichová, CSc./Ing. Alena Svobodová, Ph.D.
3. Rostlinná chemoprotektiva, výzkum a aplikace funkčních potravin, doplňků stravy a nutraceutik v prevenci chronických onemocnění
Školitelé: prof. MUDr. et RNDr. Vilím Šimánek, DrSc./Ing. Adéla Zdařilová, Ph.D.
4. Studium metabolismu vybraných biologicky aktivních látek, identifikace a stanovení jejich metabolitů v trávicím traktu a vnitřním prostředí savců a/nebo kultur savčích buněk
Školitelé: Mgr. Pavel Kosina, Ph.D./Mgr. Jiří Vrba, Ph.D.
5. Tuková tkáň jako endokrinní orgán – adipokiny jako příčinné ukazatele vzniku metabolických onemocnění hromadného výskytu. Příprava, vývoj a validace diagnostické EIA soupravy na stanovení vybraného adipokinu, stanovení tohoto parametru u vybraných skupin pacientů
Školitel doc. MUDr. David Stejskal, Ph.D.
6. Laboratorní medicína v diagnostice kardiovaskulárních chorob a jejich komplikací nové laboratorní ukazatele postižení KV systému, příprava, vývoj a validace diagnostické EIA soupravy na stanovení vybraného RF a/nebo ukazatele postižení části KV systému, stanovení tohoto parametru u vybraných skupin pacientů. Sledovány budou tři ukazatele postižení – mozku, myokardu a transportu lipoproteidů
Školitel: doc. MUDr. David Stejskal, Ph.D.

Ekonomické zajištění:

Ústav vedle stipendia vypláceného podle předpisu LF UP v prvním roce studia v částce 6 000,- Kč za měsíc, 7 000,- Kč ve druhém a 8 000,- Kč ve třetím roce, nabízí PhD studentům:

- zajištění bydlení v moderním ubytovacím zařízení v ceně cca 3 000,- Kč měsíčně,
- nejméně půlroční pobyt na zahraničním pracovišti na tématice související s disertací,
- půlroční odměny vyplácené z finančních prostředků řešených projektů,
- úvazek ve výši 0,2 po prvním roce úspěšného studia. V případě vynikajících výsledků již po šesti měsících.

Kontaktní adresa:

Podrobnější informace je možné získat na <http://medchem.upol.cz>, nebo osobní návštěvou ústavu v budově Teoretických ústavů LF, Hněvotínská 3, 775 15 Olomouc, tel/fax 585 632 302.

Přihláška ke studiu je na internetové stránce Lékařské fakulty http://www.upol.cz/fileadmin/user_upload/LF/deska_LF/Veda_vyzkum/PRIHLASKA_DSP.doc

Datum přijímací zkoušky bylo stanoveno na 16. června 2008, pohovor se bude konat na Ústavu lékařské chemie a biochemie LF UP.

*Vilím Šimánek
vilim@tunw.upol.cz*

XXI. biochemický sjezd

České společnosti pro biochemii a molekulární biologii
a Slovenské spoločnosti pre biochémiu a molekulárnu biológiu

České Budějovice

14. – 17. září 2008

Předseda sjezdu:

Prof. RNDr. Václav Pačes, DrSc.

Místopředseda sjezdu:

Prof. RNDr. Ján Turňa, CSc.

Předseda vědeckého výboru:

Prof. MUDr. Tomáš Zima

Předseda organizačního výboru:

Prof. MUDr. Radim Černý, CSc.

Organizační sekretariát:

Congress Business Travel, s.r.o.

Lidická 43/66

150 00 Praha 5 - Anděl

Česká republika

tel: 224 942 575

fax: 224 942 550

e-mail: csbmb08@cbttravel.cz

www.csbmb08.cz



Slovenská spoločnosť pre biochémiu a molekulárnu biológiu

Člen IUBMB a FEBS



ČESKÁ SPOLEČNOST PRO
BIOCHEMIÍ A MOLEKULÁRNÍ BIOLOGII



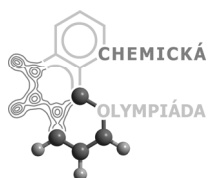
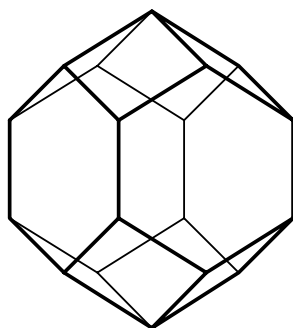


BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 39

Číslo 2



Český komitét
ČKCH
pro chemii

ČSCHI

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING



Obsah Chemické listy 2008, číslo 2 a 3

ČÍSLO 2/2008

ÚVODNÍK	101
REFERÁTY	
Je náhrada ETBE za MTBE výhrou?	102
M. Vošahlíková, K. Demnerová a J. Pazlarová	
Bioetanol: SúčasnÉ trendy vo výskume a v praxi	108
M. Šulák a D. Šmogrovičová	
Slunečnice roční (<i>Helianthus annuus</i> L.) – obsahové látky a biologická aktivita	116
Z. Řeháková, J. Karlíčková a L. Jahodář	
Vývoj novej generácie environmentálnych adsorbentov a biokompozitov na báze prírodných nanomateriálov	124
E. Chmielewska	
Těžké kovy v čistírenském kalu a jejich chování při spalování	131
M. Hartman a O. Trnka	
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY	
Automatizovaný systém kontinuálního sledování aerobního biologického rozkladu látek ve vodním i půdním prostředí	139
P. Dřímál a J. Hoffmann	
GC-MS analýzy přírodních banánových aróm	148
L. Gremeň, P. Moravčíková a P. Fodran	
VÝUKA CHEMIE	
E-Learningový program SLMS CLASS a jeho využití ve výuce chemie na základních a středních školách	152
J. Veřmiřovský a M. Vrkočová	
RECENZE	156
ZPRÁVY	159

ČÍSLO 3/2008

ÚVODNÍK	165
REFERÁTY	
Termoplastické vulkanizáty	166
S. Dubinin a V. Ducháček	
Elektrónový transfer v ampérometrických biosenzoroch	173
V. Polohová a M. Šnejdárková	
Průtoková cytometrie ve výzkumu kvasinek <i>Saccharomyces cerevisiae</i> a její aplikace v praxi	183
J. Novák, G. Basařová, J. Fiala a P. Dostálek	
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY	
Nová metoda charakterizace vápenců používaných v kotlích s fluidní vrstvou pro odsíření spalin	188
P. Buryan, J. Vejvoda, P. Chalupa, M. Maryška, J. Krátký a L. Veverka	
CENA MERCK	
HPLC separace polykarboxylátových derivátů cyklu s využitím bezkontaktní vodivostní detekce	194
A. Hamplová, P. Coufal, Z. Bosáková, F. Opekar a V. Kubíček	
Miniaturizace elektrolytických průtokových cel pro elektrochemické generování těkavých sloučenin v metodě AAS	200
J. Hraníček, V. Červený a P. Rychlovský	
Vliv simulovaného trávení na speciaci prvků v žitných vložkách	205
M. Juříček, R. Koplík a O. Mestek	
Studium komplexace metallakarboranů s cyklo-dextriny pomocí NMR spektroskopie	209
J. Rak, M. Tkadlecová, P. Cígler a V. Král	
Charakterizace sorpčních gelů pro použití v technice difuzního gradientu v tenkém filmu	213
M. Gregušová, B. Dočekal a H. Dočekalová	
RECENZE	218

NEZÁJEM O VYSOKOŠKOLSKÉ STUDIUM NA TECHNICKÝCH A PŘÍRODOVĚDNÝCH OBORECH

MILAN VONDRUŠKA

*Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 762 72 Zlín
vondruska@ft.utb.cz*

Studium technických a přírodovědných oborů je nerosvratelně obtížnější a náročnější než studium humanitních, ekonomických, popř. uměleckých oborů (malé, ale konkrétní faktum: srovnajte propadovost na technických oborech vs. např. propadovost na ekonomických oborech!, vylučování ze studia pro nespěch je přitom potřebný spravedlivý akt s řadou významných pozitiv pro „ozdravování společenských poměrů“).

V žádném případě nejsou příčiny nezájmu na středních nebo vysokých technických školách, ve způsobech výuky nebo v učebnicích, v propagaci apod. To je doslova alibistické přání a pro zasvěcené k smíchu: čím totiž „lépe“, to jest na vyšší úrovni, jsou a budou technické a přírodovědné předměty vyučovány, tím statisticky jsou a za stávajících podmínek i více budou potenciální uchazeči odrazováni od technického studia (tento paradox přesvědčivě dokazuje, jak škodlivě jsou nastavena společensko-ekonomicko-politická pravidla).

Studium technických a přírodovědných oborů „zavání“ prací v továrně, laboratoři nebo dokonce přímo u výrobní linky (jak je to přijatelná perspektiva pro dnešní uchazeče za současných „pravidel hry“, pro něž je typické, že nejnižší „společenskou prestiž“ má právě produktivní práce ve výrobě?!).

Mladí uchazeči o vysokoškolské studium cítí, že studium technických a přírodovědných oborů je v současnosti zřetelně sebediskriminující. Ty tam jsou neustálé připomínky našich rodičů a prarodičů, že mladý člověk se musí něčím produktivním nejprve vyučit, mít svoje řemeslo a že všechny zájmy a touhy si má nechat na svůj volný čas a zábavu. Jsme svědky hrůzostrašných reverzních poměrů: společnost preferuje neproduktivní profesní dráhy, které se tak stávají metou většiny populace (malé, ale konkrétní faktum: čím a jak vysvětlit pokles zájmu i o medicínu, vždy tak prestižní povolání?).

Je nesporné, že technické a přírodovědné studium vyžaduje nejlepší absolventy středních škol. Budoucnost naší země je navíc závislá na vědecko-technickém rozvoji: „blahobyt lze jediné vyrobit“. Věda a technika však vyžaduje „lásku a péči“, tak jak je tomu v Japonsku, USA, Jižní Koreji, Taiwanu a dnes i v Číně (malý, ale vše indikující údaj: na Taiwanu studuje údajně technické a přírodovědné obory téměř 60 % vysokoškoláků, v Jižní Koreji 44 %, nevím, kolik je to v Japonsku?). Jak známo podpora vědy a techniky je u „východoasijských tygrů“ zcela mimořádná a evropské vlády by z ní měly mít doslova strach. Dnešní

úspěšní světoví výrobci nenutí své dělníky používat „větší lopaty“, naopak rozhodující výrobní silou je věda, výzkum a technický rozvoj, zatímco např. v bankách, v pojišťovnách, úřadech státní správy... se nevyrábí ani „rezavý hřebík“. Jak však dopadá konfrontace těchto samozřejmých skutečností se statistikou uvádějící, že prý v Japonsku a v USA připadá na 1000 zaměstnanců cca 10 výzkumníků, v Evropě 3 výzkumníci a u nás jeden výzkumník? Vzhledem ke stávající situaci v naší zemi je evidentní, že by byla nanejvýš potřebná radikální změna žebříčku hodnot a priorit! Už Komenský objevil, že jakákoliv společenská náprava musí začít ve škole u mladé generace.

Technické a přírodovědné VŠ v Česku se potýkají s nedostatkem uchazečů a s jejich v průměru nedostatečnou připraveností a úrovní hezkou řádku let (autor těchto řádků byl poprvé „verbovat“ uchazeče na středních školách asi před 30 lety!). Po roce 1990 se však situace přiostrčila citelným způsobem, protože byla založena celá řada nových fakult, a to vesměs „atraktivních oborů“, takže uchazečů o technické VŠ zřetelně ubývá. „Verbování“ na středních školách nelze jinak než považovat za patologický prvek našeho školství s ohledem na skutečnost, že za zdravých poměrů by uchazeč o technický nebo přírodovědný obor měl mít sám zájem a především motivaci ke studiu a tyto VŠ by si měly vybírat z převisu poptávky. Ať je účel masového zakládání atraktivních oborů jakýkoliv, děje se tak za nepřijatelnou cenu: snižování úrovně vysokých škol, a protože zájem o studium technických a přírodovědných oborů leží na pomyslném žebříčku na posledním místě, dochází tak i k ohrožení samotné existence těchto oborů.

Vysoké školy dostávají peníze od ministerstva školství podle počtu zapsaných studentů. Pravděpodobně je to pro úřednické ekonomy nejpohodlnější. V důsledku takových pravidel hry jsme tak svědky bezprecedentní „honby a boje o duše“, která se všerůzně konkretizuje, např. otevíráním dalších „řekněme ztraktivněných“ nenáročných oborů. Stát tak ovšem představuje prazvláštního zákazníka, který „objednává a kupuje zboží“, které vlastně nepotřebuje, navíc jej nebude mít kam dát a co je vůbec nejhorší, nemá pak peníze na „zboží základní potřeby“. A to vše se navíc děje pod praporem tzv. volného demokratického přístupu mladých lidí ke vzdělání („my přece nemůžeme regulovat směry zájmu mladých lidí o vzdělání“ – jak je vidět, stát nemusí a nepotřebuje regulovat vůbec nic, stačí, když nebude totiž platit obory, které společnost nutně a nezbytně nepotřebuje – na tomto místě by bylo účelné porovnat počty studentů technických a přírodovědných oborů u nás a u asijských tygrů).

Těžko si lze představit více devastující způsob než toto tzv. „financování VŠ podle počtu kusů“! Není třeba velké fantazie ani pro člověka nemajícího se školstvím nic společného, aby si dokázal představit, k jakému sebo-

škozování naší společnosti tento systém vede (jak má např. technická fakulta poté, co se jí podařilo získat alespoň nějaké studenty, vylučovat ze studia ty z nich, kteří evidentně na VŠ nepatří, když tím ohrožuje svou vlastní existenci?). Masové zakládání nových fakult i škol s atraktivními studijními programy zahájené po roce 1990 proto neustalo. Pracovně lze tento vývoj označit jako zvyšování „stupně bulvarizace“ našich VŠ. Zpočátku jsem totiž tyto studijní programy, případně nové fakulty pracovně označoval jako „atraktivní“, posléze jako „populistické“ a nyní jsem dospěl k termínu „bulvární“ vzhledem k evidentní analogii se situací v tisku. Pokud se Vám zdá, že hrubě přeháním, pak se omlouvám s tím, že ve výzkumu se často používá zvětšovacích prostředků a naměřené hodnoty se běžně extrapolují na nekonečno, nulu atp. Je to jak známo proto, aby lépe vynikly trendy, souvislosti atd. Na tomto místě by měl však úplně stačit letmý pohled na pouhý seznam nově založených fakult v naší republice po roce 1990. Velmi relevantním v tomto ohledu je projev prof. RNDr. A. Holého, Dr.Sc., d.h.c., českého chemika světového věhlasu, zveřejněný v Chemických listech¹.

Pokud čtenář přesto nabývá dojmu, že výše uvedené je přehnané, pak jej prosím, ať se zamyslí nad novou skutečností, a to, že některé technické fakulty zrušily od šk.

roku 2004/5 přijímací zkoušky! Další konkrétní skutečnost: Lidové Noviny ze dne 21.5.2004 uveřejnily v článku: „Fakulta láká studenty penězi“ informaci, že Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci se rozhodla zvýšit zájem uchazečů o studium fyziky. Prý zájemcům o studium tohoto obávaného oboru nabízí mimořádné stipendium 5000 Kč. Je nanejvýš potřebné si uvědomit všechny aspekty takového podplácení státními penězi určenými pro jiný účel, a kterých se, jak známo, hrubě nedostává! Na druhé straně lze pochopit tento počín dané fakulty jako zoufalou předsmrtnou reakci.

PS. Tento rozbor nesleduje žádné mrzké ani osobní cíle. Autor se pouze chce vyrovnat se svým svědomím – aby jenom planě „nekritizoval“, ale i něco, byť malého, udělal, jak radí britský politik a filozof Burke Edmund (1729–1797): "No one could make a greater mistake than he who did nothing because he could do only a little"; "All that is necessary for the triumph of evil is that good men do nothing".

LITERATURA

1. Holý A.: Chem. Listy 101, 98 (2007).

Ze života chemických společností


**Ing. Miroslav Bábek
laureátem Ceny profesora
Viktora Ettela za rok 2008**

Představenstvo České společnosti průmyslové chemie se rozhodlo v roce 2007 udělovat vynikajícím technologům Cenu profesora Viktora Ettela. Jejím prvním nositelem se stal laureát národní ceny Česká hlava prof. Ing. Josef Pašek, DrSc. z VŠCHT Praha. V letošním roce ji představenstvo ČSPCH přirkló za celoživotní dílo českému, vlastně československému, dnes již legendárnímu, ale stále aktivně činnému a na slovo vzatému gumárenskému odborníku, panu Ing. Miroslavu Bábkovi ze Zlína.

Prostějovský rodák z roku 1920 po absolvování zemského vyšší reálného gymnázia začal v roce 1939 pracovat u firmy Baťa v Lutoníně. Pracovním táborem procházeli téměř všichni, kteří vytvářeli zálohu pracovních sil pro továrnu ve Zlíně. Odtud přešel laureát k výrobě chloroprenového kaučuku a později se stal gumárenským laborantem v technologické laboratoři Baťova výzkumného ústavu. Tento první kontakt s gumárenskou problematikou se mu stal osudným. Gumárenská technologie mu učarovala a přivedla ho po válce k vysokoškolskému studiu na Chemické fakultě Vysokého učení technického v Brně. Jako inženýr celoživotně zakotvil v gumárenství.

Prošel funkcemi chemika, vedoucího oddělení a odboru ve Výzkumném ústavu gumárenské a plastikářské technologie. Zavádění výroby chloroprenového kaučuku v Československu přineslo s sebou i jeho první knižní publikaci v tehdejší Státním nakladatelství technické literatury – *Svitpren*, která byla tehdy velmi kladně přijata. V dalších letech se ve spolupráci s kolektivem Výzkumného ústavu syntetického kaučuku podílel na vývoji butadien-styrenového kaučuku *Krallex*, jehož výroba byla realizována podnikem Kaučuk v Kralupech nad Vltavou, a jeho zavádění do technické praxe. Později se věnoval problematice výroby technické pryže v oblastech gumárenských surovin, skladby kaučukových směsí, klasifikace a normalizace pryže i zavádění nových technologických postupů do výroby. Získané zkušenosti velmi ochotně předával širší gumárenské veřejnosti na nejrůznějších setkáních v podnicích, národních i mezinárodních sympoziích a konferencích a publikacemi v odborných časopisech. Stal se také spoluautorem dalších monografií, především v tématické řadě *Gumárenské technologie*. V knižní publikaci *Pryž jako konstrukční materiál* zhodnotil své mnohaleté úsilí při vytváření materiálůvých listů pryže v rámci tvorby ČSN i norem ISO, a to jako dlouholetý předseda jednak Stálé komise pro standardizaci gumárenských surovin a technické pryže při Ústavu pro normalizaci a měření, jednak pracovní skupiny Klasifikace pryže při technické komisi č. 45 International Standard Organization (ISO). Dlouhou dobu byl členem státní zkušební komise pro stát-

ní závěrečné zkoušky na Katedře technologie kaučuku a plastických hmot Vysoké školy chemicko-technologické v Praze.

Ve výčtu odborných aktivit Ing. Bábkovi bychom mohli ještě dlouho pokračovat. To by ale několikanásobně překročilo obvyklý rozsah takového sdělení. V této souvislosti však nemohu nepřipomenout, že jen v poslední době se stal iniciátorem výzkumu účinku slunečního (resp. ultrafialového) světla na barevnou stabilitu pryže, což je problematika dosud prakticky neřešená jak v tuzemsku, tak v zahraničí. Zhruba dvouleté studium týmu, jehož vznik pan inženýr podnítil a v němž vedle něho pracovali kolegové z průmyslu i akademické sféry, vedlo ke vzniku původního časopiseckého sdělení publikovaného v roce 2005 v tuzemských Gumárenských listech a přednášky, která vzbudila značný zájem na prestižní světové gumárenské konferenci – International Rubber Conference 2005 – v holandském Maasrichtu.

Ing. Bábek je již půlstoletí aktivně činný také v České společnosti průmyslové chemie. Stál u zrodu její Odborné skupiny pro kaučuk a pryž, jejímž se stal jednatelem a později předsedou, po úpadku její činnosti po roce 1989 stál stejně vehementně u jejího znovuzrození pod hlavičkou Gumárenské skupiny Zlín jakožto místní pobočky ČSPCH. Byl opět jejím prvním jednatelem, zanedlouho ještě garantem vzdělávacích kurzů a dodnes šéfredaktorem Gumárenských listů a vlastně stále jediným jejím skutečným „spiritus agens“. Také proto Cena profesora Viktora Ettela, kterou uděluje právě ČSPCH, panu Ing. Miroslavu Bábkovi právem náleží. Srdečně gratulujeme!

Vratislav Ducháček
za celou česko-slovenskou gumárenskou obec

Podepsána bilaterální smlouva mezi Českou společností chemickou a Maďarskou chemickou společností

Ve dnech 11. a 12. února navštívil Českou společnost chemickou a Ústav lékařské chemie a biochemie LF UP v Olomouci prof. Péter Mátyus, který byl nově zvolen do funkce prezidenta Maďarské chemické společnosti. Prof. Mátyus (nar. 1952) je absolventem Technické univerzity v Budapešti, oboru Syntetická organická chemie. Svou odbornou profesní dráhu věnuje medicíně chemii zaměřené na biologicky aktivní sloučeniny s účinkem na kardiovaskulární a centrálnímu nervový systém, především k chemii pyridazinů. Od roku 1997 je vedoucím Ústavu organické chemie na Semmelweisově univerzitě v Budapešti. Z jeho životopisu jistě stojí za zmínku kromě počtu publikací (více než 110 původních prací a 23 patentů) jeho členství v předsednictvu Evropské federace Medicinální chemie a v „Council of Scientists“ při EU



v Bruselu. Prof. Mátyus je dlouholetým členem Maďarské chemické společnosti, kde je od roku 1999 předsedou Divize organické a medicínální chemie a od října 2007 vystřídal ve funkci prezidenta Maďarské chemické společnosti prof. Alájose Kálmána. Cílem návštěvy prof. Mátyuse byla diskuse o možnostech vzájemné spolupráce a podepsání bilaterální smlouvy mezi naší a Maďarskou chemickou společností. Z obsahu smlouvy vybírám nejpodstatnější část:

„Reciprocal invitational lectureship agreement as follows: Each Society will select and invite a scientist working and residing in the country of the other Society to present lec-

tures. The inviting Society may consider proposals for visitors advanced by the partner Society. Preferably, the invited lecturer should be a member of CSCH or HCS. The visiting scientist shall deliver lectures at one-three different locations in the host country. The preferences of the invited speaker will be considered but the venue(s) will be chosen as a means of enhancing scientific links and building stronger ties between the scientific communities. The inviting Society will organize the lecture tour. Travel expenses are covered by the sending Society. The accommodation expenses (max. 4 nights) will be provided by the host Society. Under this agreement it is recommended for a lecturer to be invited every second year by each country in turn..“

Nad výměnnými přednáškovými pobyty by měly mít garanci místní pobočky nebo odborné skupiny, v letošním roce se organizování ujala olomoucká pobočka, která bude hostit prvního vyslaného přednášejícího z maďarské strany. Smlouva s Maďarskou chemickou společností je tak další bilaterální smlouvou (vedle smlouvy se Slovenskou, Polskou a Rakouskou chemickou společností), která by měla umožnit především mladým vědeckým pracovníkům prezentovat výsledky své práce na zahraničních pracovištích a najít další vazby pro vzájemné spolupráce. Přejme si, ať smlouva není jen pouhou formalitou, ale startem k širší profesní spolupráci.

Jitka Ulrichová

Odborná setkání

Ústřední kolo 44. ročníku Chemické olympiády

Ústřední kolo je pomyslnou nejvyšší metou pro studenty soutěžící v nejobtížnější kategorii Chemické olympiády. V letošním roce se tato akce po 13 letech vrátila do Ostravy, tentokrát na půdu Ostravské univerzity. Ústřední kolo 44. ročníku ChO proběhlo ve dnech 28.1.–31.1.2008 pod záštitou prof. Jiřího Močkoře, rektora OU, prof. Eudovíta Dobrovského, děkana FMMI VŠB-TUO, PhDr. Jaroslavy Wenigerové, náměstkyně hejtmána MS kraje a Mgr. Lubomíra Pospíšila, náměstkyně primátora města Ostravy.

Na Ústřední kolo byli jako tradičně pozváni nejúspěšnější studenti kategorií A a E z jednotlivých krajů. Kategorie A je určena pro studenty třetích a čtvrtých ročníků gymnázií (a odpovídajících stupňů víceletých gymnázií), kategorie E pro stejně staré studenty průmyslových škol s chemickým zaměřením.

Slavnostní zahájení Ústředního kola proběhlo 28. ledna, v 17 hodin v aule PdF OU. Na zahájení vystoupili s krátkými projevy zástupci Moravskoslezského kraje, města Ostravy, České společnosti chemické, Ostravské univerzity, Vysoké školy báňské a sdružení Becario, které se stalo významným partnerem letošního kola. Zahajovací



Foto 1. Praktická část ChO – chelatometrické stanovení Cu a Zn



Foto 2. Vítězné kategorie A: Petr Motloch – Gymnázium ve Frýdku-Místku (vlevo), Jiří Janoušek – Gymnázium v Chrudimi (vpravo)

ceremoniál byl zpestřen představením internetové rozhlasové stanice Leonardo, která se stala mediálním partnerem akce. Po oficiálním zahájení následovala společná slavnostní večeře v radniční restauraci.

Následující ráno byli studenti rozlosováni (soutěžní čísla zaručují anonymitu při opravování) a začala první etapa soutěže – teoretický test. Tato část prověřuje znalosti studentů z hlavních oborů chemie v rozsahu, v jakém se soutěžící měli připravit podle doporučené literatury a předchozích kol soutěže. Na vyřešení všech teoretických problémů měli studenti tři hodiny. Odpoledne se studenti zúčastnili exkurze do Bochemie, která byla zároveň generálním sponzorem akce. Během této doby už porota opravovala teoretickou část. V podvečer se všichni přesunuli do Hornického muzea, kde mohli na vlastní kůži zakusit atmosféru černouhelného dolu. Večeře ve stylové restauraci proběhla v odlehčeném společenském duchu, což po prvním soutěžním dnu ocenili studenti i pedagogové.

Ve středu dopoledne na studenty čekala druhá, praktická část soutěže. Letos měli za úkol stanovit množství mědi a zinku ve směsi a niklu v dalším vzorku pomocí chelatometrické titrace. Po obědě měli studenti kategorií A a E odlišný program. Pro gymnazisty soutěžení už skončilo a odpoledne odjeli na exkurzi na VŠB TUO. Soutěžící v kategorii E odpoledne pracovali na další praktické úloze – identifikaci neznámých kationtů pomocí činidel a vzájemných reakcí. Navečer proběhla beseda s autory úloh, kde studenti mohou říct, jak se jim úlohy líbily a autoři načrtli řešení úloh a zmínili nejčastější chyby. Po večeři se studenti odebrali za kulturou, shlédli v Divadle Jiřího Myrona hru Bambini di Praga. Ústřední komise celý den opravovala praktické úlohy a na večerním zasedání definitivně schválila výsledky a připravila diplomy a ceny pro vítěze.

Další den v devět hodin začalo slavnostní vyhlášení výsledků Ústředního kola. Ke studentům krátce promluvili

zástupci organizátorů, zúčastněných škol a partnerů. O první místo v kategorii A se letos podělili dva studenti s bodovým ziskem 92 bodů – **Jiří Janoušek** z gymnázia v Chrudimi a **Petr Motloch** z gymnázia ve Frýdku-Místku. Na třetím místě se umístil **Petr Stadlbauer** z gymnázia v Litovli s 89 body. Vítězem v kategorii E se stal **Martin Franc** ze SPŠCH v Pardubicích, který získal 83,75 bodu. Zadání i řešení úloh, výsledková listina a další informace o ChO jsou k dispozici na www.chemickaolympiada.cz.

Rád bych za Ústřední komisi a hlavně jménem všech účastníků soutěže rád vyslovil upřímný dík Přírodovědecké fakultě OU a ostravské pobočce ČSCH za perfektní organizaci a zajištění průběhu celé soutěže. Počínaje slavnostním zahájením a vyhlášením výsledků konče běželo vše jako dobře promazaný stroj. Věřte, že superlativy nejsou pouhým mým osobním názorem – neformálně jsem mluvil s mnoha studenty, členy komise a hosty, a ani oni nešetřili slovy chvály. Z vlastní zkušenosti vím, že zorganizování akce podobného charakteru pro více než 100 účastníků je tvrdým oříškem. O to víc mě těší, že Ostravská univerzita nejenže obstála na výbornou, ale pro další roky nastavila pomyslnou laťku skutečně vysoko.

Pro nejlepší studenty kategorie A však soutěžení ještě nekončí. Každoročně se o prázdninách koná mezinárodní nadstavba této soutěže – Mezinárodní chemická olympiáda (IChO). Letošní jubilejní 40. ročník IChO se bude konat 12. – 21. 7. 2008 v Budapešti. Prvních 16 studentů z Ústředního kola bylo pozváno na teoretické výběrové soustředění, které se konalo koncem března na VŠCHT Praha. Nejlepších 8 studentů postoupí do praktického výběrového soustředění, které se koná v dubnu na PřF UK v Praze. Nejlepší čtyři studenti pak pojedou reprezentovat naši republiku na IChO.

*Petr Holzhauser
předseda ÚK ChO*

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



**Inovace v atomové absorpční
a fluorescenční spektroskopii**

Seminář věnovaný inovacím v atomové absorpční a fluorescenční spektroskopii proběhl ve dnech 20. až 21. listopadu 2007, v rámci činnosti Pražského analytického centra inovací (PACI). (Vše o PACI lze najít na stránce <http://www.gacr.cz/PACI.html>).

Cílem semináře bylo seznámit posluchače s novinkami v instrumentaci atomové absorpční spektrometrie (AAS) a s perspektivními přístupy k aplikacím této techniky. Dále byly probrány základy a možnosti využití atomové fluorescenční spektrometrie (AFS).

Vedle zahraničních hostů, Prof. Dr. Yavuz Ataman

(Middle East Technical University, Ankara, Turecko) a Dr. Uwe Heitmann (Institute for Analytical Sciences, Berlin, SRN) přednášeli odborníci z Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i. (doc. RNDr. Bohumil Dočekal, CSc. a RNDr. Jiří Dědina, CSc.), Přírodovědecké fakulty MU v Brně (prof. RNDr. Josef Komárek, DrSc.), Agronomické fakulty Mendelovy zemědělské a lesnické univerzity v Brně (prof. RNDr. Vlastimil Kubáň, DrSc.), Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice (Ing. Tomáš Černošský, CSc.) a Přírodovědecké fakulty UK v Praze (doc. RNDr. Petr Rychlovský, CSc.). Všechny prezentace jsou přístupné na [www stránkách PACI](http://www.paci.cz) – viz výše uvedená adresa.

Jiří Dědina



Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a Státním rozpočtem České republiky.

International Sweet and Biscuits Fair (ISM)

Ve dnech 27.-30.ledna 2008 se konal v Kolíně nad Rýnem Mezinárodní veletrh cukrovinek a trvanlivého pečiva (ISM). Na ploše 110 tis. m² vystavovalo své cukrovinky a trvanlivé pečivo 1675 výrobců ze 70 zemí z celého světa. Na veletrhu bylo možné pozorovat čtyři hlavní směry v sortimentu a obalech čokolády, nečokoládových cukrovinek a trvanlivého pečiva. Tabulkové čokolády a čokoládové cukrovinky jsou prezentovány v elegantních a luxusních obalech, na kterých jsou vkusně kombinovány temné barvy se zlatou. Nečokoládové cukrovinky mají obaly, které využívají motivy z pohádek a televizních seriálů. Třetí skupinou jsou výrobky, které se snaží upoutat křiklavými barvami a náměty. Čtvrtý směr, který se snaží upoutat spotřebitele, spočívá na důrazu, že výrobek patří mezi „organické potraviny“. Pořadatelé veletrhu uspořádali „Organic avenue“, kde řada výrobců prezentovala zejména čokoládu, želé a žvýkačky obsahující různé koření, med a poměrně módní rostliny s léčivými účinky, jako např. merlík chilský a maca. Nečokoládové cukrovinky jsou barveny a ochucovány přírodními barvivy a arómaty. Trvanlivé pečivo má v recepturách suroviny s vyšším obsahem omega-3 mastných kyselin. Zřejmě největším hitem zůstává čokoláda se zvýšeným obsahem kakaových součástí a květinovou vůní.

Některé státy byly prezentovány národními expozicemi, např. polskou expozici tvořilo 62 společností. Českou republiku, která neměla vlastní expozici, zastupovalo 9 společností, z toho je 8 výrobních (Carla spol.s.r.o., Chocoland EURO s.r.o., Čokoládovny Fikar s.r.o., Goldfein CZ s.r.o., Jiří Šašinka-Hors, Mocca spol.s.r.o., Rupa spol.s.r.o. a The Candy Plus Sweet Factory s.r.o.). Velmi



nápaditou a rozsáhlou expozici měly společnosti Carla z Dvora Králové, která je výrobcem plev z kakaového prášku, čokoládových plev a cukrovinek, a Jiří Šašinka-Hors z Hodonína, která je výrobcem rokových cukrovinek a půvabných lízátek. Bohužel návštěvníci nemohli spatřit výrobky závodů patřících společnostem Nestlé a Mars, které se veletrhu nezúčastnily.

Jana Čopíková



Letošní konference a výstava Pittcon 2008 se konala v New Orleans (LA). Pittcon je organizován více než stovkou dobrovolníků a devíti stálými pracovníky. Konference je pořádána pod záštitou the Spectroscopy Society of Pittsburgh (SSP) a the Society for Analytical Chemists of Pittsburgh (SACP). Prvá konference svého jména „Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy“ s prvou výstavou „Exposition of Modern Laboratory Equipment“ byla uspořádána v roce 1950 v Pittsburghu, Pennsylvania. Henry Freiser první ředitel



výstavy zahajoval akci, na které bylo tehdy 14 vystavovatelů, 25 výstavních „budek“, 56 odborných příspěvků a 800 účastníků.

Pittcon 2008 byl zahájen přednáškou The 2008 Pittcon Heritage Award Lecture, přednesenou lékařem, Dr. Leroy Hoodem prezidentem „Institute for Systems Biology“, nositelem 14 čestných doktorátů z univerzit jako Johns Hopkins, UCLA a Whitman College. Pan doktor hovořil v jistém smyslu o molekulárním pohledu na medicínu a bylo to zajímavé.

Dnešní Pittcon je akce, která zahrnuje na dvacet tisíc účastníků a přes dva tisíce „budek“ vystavovatelů. Bohužel letos až do posledního dne měli slabou převahu vystavovatelé, kterých bylo více než polovina. Ve srovnání s předchozími ročníky se zdálo, jako by akce trpěla určitou únavou a jak část kongresová, včetně posterů, tak část výstavní při mnoha příležitostech uvítala většinou aktéry pouze z družstva „herců“. Nicméně tak monumentální akce musí působit zvenčí poněkud komplikovaným dojmem už proto, že takové extrémní množství informací (kromě těch 2000 budek pak 115 přednáškových a 80 posterových sekcí, 118 kursů a 55 symposií) za těch několik dní ani nelze vstřebat. Snad to bylo i tím, že se akce konala v New Orleans, na kterém je stále vidět katastrofu, kterou zažil. Francouzská čtvrť je již vcelku pohledná, ale sami organizátoři nabádali účastníky, že: „pokud se na procházce dostanete až k Dauphine Street, obraťte se a jděte zpět; pokud máte hotel mimo Francouzskou čtvrť a chcete večer někam jít, vezměte si taxík ...“. A na město je to vidět. Pod magistrálou stanují bezdomovci, domy

jsou opuštěné (včetně bývalého magistrátu), kromě mnoha restaurací, bezpočtu prodejen alkoholu, suvenýrů a několika módních obchodů na Canal Street „dole ve městě“ normální obchod téměř nenajdete. A to lidé vidí a trochu jim to vadí.

Během posledních 10 let se vždy více jak 200 redaktorů technických a chemických časopisů a rubrik, přítomných na Pittconu, snaží nalézt na výstavní ploše to nejlepší v nových a výjimečných přístrojích. Jedno z nejdůležitějších kritérií je, že se exponát na výstavě Pittcon vyskytuje poprvé. Pozdě odpoledne vždy ve čtvrtek na závěr výstavy redaktori za zavřenými dveřmi hlasují pro zlatou, stříbrnou a bronzovou „medaili“ pro exponát výstavy. Výsledkem v roce 2008 jsou tři nejlepší, zlatá: Bruker AXS Smart X2S, stříbrná pro NLSIS Melfit One a bronzová pro Bruker AXS X2 Picofox. Zdá se, že společnost Bruker vytěžila maximum i s tím, že mezi nominacemi má ještě Bruker Dalton MALDI-FT-MS Smart Beam. Kromě těchto cen bylo na Pittconu uděleno 13 dalších významných ocenění.

Ocenění si jistě zaslouží i český „matador pittkonů“, společnost DataApex, která jako jediná (již po několikáté) reprezentovala naši republiku. Pokud se týče statistik, je bezesporu zajímavé, že oficielních reprezentantů ČR na celé akci bylo 9, z čehož 6 bylo ze zmíněné společnosti DataApex. To je bída, hlavně stran těch vystavovatelů. Jako by se zdálo, že česká chemie ať již na poli průmyslové chemie, tak na poli akademického výzkumu nemá světu co ukázat.

Pavel Drašar

Členská oznámení a služby

Docenti jmenovaní od 22.5.2007 do 1.3.2008

Doc. Ing. Jan Čermák, CSc.
pro obor organická chemie, VŠCHT Praha/AV ČR

Doc. Ing. Pavel Čičmanec, Ph.D.
pro obor fyzikální chemie, Univerzita Pardubice

Doc. Ing. Alena Hejtmánková, CSc.
pro obor zemědělská chemie, ČZU Praha

Doc. Ing. Lenka Hernychová, Ph.D.
pro obor analytická chemie, MU Brno

Doc. Ing. Richard Hrabal, CSc.
pro obor biochemie, VŠCHT Praha

Doc. RNDr. Oldřich Janiczek, CSc.
pro obor biochemie, MU Brno

Doc. Ing. Rahula Janiš, CSc.
pro obor technologie makromolekulárních látek, UTB Zlín

Doc. Ing. Petr Kačer, Ph.D.
pro obor organická technologie, VŠCHT Praha

Doc. RNDr. Jana Klánová, Ph.D.
pro obor chemie životního prostředí, MU Brno

Doc. Ing. Vladimír Kočí, Ph.D.
pro obor chemie a technologie ochrany životního prostředí, VŠCHT Praha

Doc. Ing. Roman Kubec, CSc.
pro obor chemie a analýza potravin VŠCHT Praha/JU
České Budějovice

Doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
pro obor technologie makromolekulárních látek, UTB Zlín

Doc. RNDr. Michaela Wimmerová, Ph.D.
pro obor biochemie, MU Brno

Doc. Ing. Petr Zámotný, Ph.D.
pro obor organická technologie, VŠCHT Praha

Profesoři jmenovaní s účinností od 5. listopadu 2007

Prof. RNDr. Zdeněk Glatz, CSc.
pro obor biochemie
na návrh Vědecké rady Masarykovy univerzity v Brně

Prof. RNDr. Petr Klán, Ph.D.
pro obor organická chemie
na návrh Vědecké rady Masarykovy univerzity v Brně

Prof. Gerhard Lammel, Ph.D.
pro obor chemie životního prostředí
na návrh Vědecké rady Masarykovy univerzity v Brně

Prof. Ing. Karel Melzoch, CSc.
pro obor biotechnologie
na návrh Vědecké rady Vysoké školy chemicko-
technologické v Praze

Prof. RNDr. Petr Solich, CSc.
pro obor analytická chemie
na návrh Vědecké rady Univerzity Karlovy v Praze

Prof. RNDr. Marie Stiborová, DrSc.
pro obor lékařská chemie a biochemie
na návrh Vědecké rady Univerzity Palackého v Olomouci

Prof. Mgr. Marek Šebela, Dr.
pro obor biochemie
na návrh Vědecké rady Masarykovy univerzity v Brně

Prof. Ing. Ivan Švancara, Dr.
pro obor analytická chemie
na návrh Vědecké rady Univerzity Pardubice

Evropský koutek

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



Vyslanci PACI na zkušené v Oxfordu

Pražské analytické centrum inovací (PACI), projekt financovaný Evropským sociálním fondem a Státním rozpočtem České republiky, je již znám naší chemické veřejnosti (podrobné údaje viz na adrese <http://www.gacr.cz/PACI> a v několika zprávách o aktivitách PACI, publikovaných v Chemických listech¹. Úkolem projektu je napomáhat rozvoji systematických vztahů mezi akademickou a podnikatelskou sférou, rychlé praktické aplikaci výsledků výzkumu, jejich co největšímu komerčnímu zhodnocení a co nejúčinnějšímu návratu finančních prostředků do dalšího rozvoje výzkumu. Na druhé straně by měl i ukazovat cesty podnikatelům k výzkumným institucím vhodným pro řešení jejich inovačních a technologických problémů. PACI je sice specializováno na analytickou chemii, avšak převážná část problematiky je obecná a aplikovatelná na celé široké pole přírodních a technických věd a z nich odvozených praktických aktivit.

Velkou pomocí při aktivitách PACI je společnost ISIS Innovation Ltd. se sídlem v Oxfordu (<http://www.isis-innovation.com/about/index.html>), která soustavně s PACI spolupracuje a jejíž pracovníci již vícekrát navštívili Prahu, přednesli přednášky, účastnili se diskusí a seminářů. Jejich zkušenosti a informace, které poskytují, jsou velmi cenné, protože zatímco západoevropské země urazily již

velký kus cesty k hlubokému propojení výzkumné a podnikatelské oblasti, naše země je stále ještě začátečníkem, který se pokouší o první nejisté krůčky. Je samozřejmé, že celá problematika je neobyčejně široká, a že sebelepší snahy výzkumných a podnikatelských institucí závisejí na obecné atmosféře v zemi, na promyšleném vývoji zákonodárství a na vůli státní moci legislativní a výkonné co nejvíce je podpořit.

Bylo tedy zcela logické, že se dva zástupci Rady PACI vydali na krátkou exkurzi do sídla ISIS Innovation a jejich dojmy lze stručně shrnout takto:

Především je zapotřebí ocenit vstřícnost a ochotu pracovníků ISIS, kteří poskytli mnoho podrobných údajů, demonstrovali způsoby své práce a umožnili prohlídku řady pracovišť. Dále si musíme opravit své základní představy o nejstarší britské univerzitě. Přestože má řadu tradičních rysů v systému svých 34 kolejí, není zdaleka koncentrována na tradiční obory typické pro středověkou školu, ale klade velký důraz na medicínu, exaktní vědy a technologie. V rozvoji ji rovněž pohání tradiční rivalita s univerzitou v Cambridge.

Počátky intenzivních snah o racionální a systematický přístup ke vztahům s praxí a k účinné komercializaci výzkumu lze v celé západní Evropě vysledovat v druhé polovině 80. let 20. století. Proto univerzita v Oxfordu dala vznik společnosti ISIS Innovation v roce 1988. Tato spo-

lečnost je v plném vlastnictví univerzity. Počáteční vývoj ISIS nebyl příliš rychlý a mnoho aktivit naráželo na nepřipravenost legislativního systému, nezkušenost akademických pracovníků v ekonomických oblastech, atd. – tedy to, na co narážíme my nyní. Zlom nastal počátkem roku 1997 a od té doby se společnost rychle rozvíjí po všech stránkách. Dnes je ISIS košatá, má mnoho specializovaných oddělení a výsledky její činnosti jsou impresivní. Zajímavé pozorování pracovníků ISIS: největší problémy v komunikaci s akademickými pracovníky nejsou u humanitních a lékařských oborů, ale u nejteoretičtějších a nejexaktnějších disciplín – vědci nechtějí být rozptylováni životní praxí.

Současná ISIS má řadu specializovaných oddělení, která plní rozmanité úkoly, např.:

- pomáhá akademikům při patentování a licencování výzkumných výsledků a při tvorbě „spin-out“ společností;
- zprostředkovává odborné konzultace mezi podnikatelskou a akademickou sférou;
- organizuje všemožná doškolení pracovníků z praxe;
- přispívá k mezinárodní výměně informací, mezinárodní spolupráci a k výuce studentů středních a vysokých škol z mnoha zemí světa;
- provozuje vědecké parky, kde si lze za přijatelných finančních podmínek na určitou dobu (např. několik týdnů) pronajmout prostory a špičkové přístroje pro vyřešení konkrétního výzkumného či inovačního problému (Navštívili jsme např. Begbroke Science Park, kde jedna budova byla rezervována pro fyzikálně-chemický výzkum povrchů látek a byla dokonale instrumentálně vybavena. Na jednom z mikroskopů právě pracovali studenti střední školy z Nového

Zélandu, kteří byli doma a s mikroskopem komunikovali pomocí internetu);

- organizuje setkání zájmových skupin, přičemž velmi promyšleně zajišťuje i zdánlivé maličkosti; např. i při společenských setkáních usazuje účastníky ke stolům v takových uspořádáních, aby si měli co nejvíce říci;
- široce se zabývá konzultační činností. Za přijatelných finančních podmínek si lze objednat návrh řešení všemožných projektů na komercializaci výzkumu či na řešení inovačních záměrů.

Veskeré tyto aktivity umožňují jak vědcům, tak praktikům a podnikatelům oprostít se od ekonomicko-právnícko-organizačních záležitostí a plně se soustředit na vlastní tvůrčí práci. Vysoká kvalita činnosti ISIS je zaručena kvalitou jejich pracovníků, což jsou jak ekonomové a právníci, tak i lidé vzdělaní ve vědeckých oborech a technologiích a specializovaní na management. Práce je podrobně organizována a na všech je vidět zaujetí pro věc. Vztahy s vedením univerzity jsou jednoznačné a průhledné.

Roční finanční obrat aktivit ISIS se pohybuje v milionech liber, počty patentových a licenčních řízení ve stovkách, nové „spin-out“ podniky se ročně blíží desítkám, atd. Získané finanční prostředky se rychle vrací zpět na výzkumná pracoviště.

Na závěr: exkurse k ISIS byla velmi inspirativní. Navštívení ISIS lze doporučit všem zainteresovaným. Řada konkrétnějších údajů a kontakty na pracovníky ISIS jsou k dispozici u autorů této stručné zprávy.

LITERATURA

1. Štulík K.: Chem. Listy 101, 103 (2007).

Karel Štulík a Karel Volka



Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a Státním rozpočtem České republiky.

Střípky a klípky o světových chemících

Peter Griess

Objevitel arendiazoniových solí, P. Griess, se narodil 6.9.1829 ve vesnici Kirchhosbachu u Kasselu. Otec, sedlák a kovář, chtěl mít jediného syna v rodném hospodářství (ostatní děti brzy zemřely), a proto ho poslal na zemědělskou školu v Beberbecku. Peter vynikal v botanice, ale školu opustil a přešel na průmyslovku v Kasselu. Vysok školská studia zahájil roku 1850 v Jeně, pokračoval v Marburgu a v Mnichově, stále nerozhodnut, čemu se

bude opravdu věnovat. Při tom se oddával bohémskému životu, vyseďoval v krčmách v hlučné společnosti. Dokonce byl v Marburgu odsouzen do vězení za rušení nočního klidu a byl vyloučen na rok ze studia. Otec dlouho vydržoval syna v jeho nekončícím studiu i za cenu odprodeje částí svých polí. Nakonec Peter odešel do zaměstnání v továrně na destilaci dehtu v Offenbachu u Frankfurtu nad Mohanem. Když zde ale nepozorností jednoho zaměstnance vypukl požár, který provoz zničil, Griess se vrátil na univerzitu v Marburgu jako nový člověk, velmi svědomitý

a ukázněný; dokonce se snažil splácet dluhy svého otce. Pod vedením profesora Hermanna Kolbeho konečně – v šestém roce svého studia – získal v Marburgu absolutorium. Roku 1858 se profesor A. W. Hofmann, ředitel Royal College of Chemistry v Londýně, při návštěvě v Marburgu seznámil s Griessovou publikací o reakci kyseliny dusité s 2-amino-4-nitrofenolem a s 2-amino-4,6-dinitrofenolem. Po přimluvě profesora Kolbeho nabídl Hofmann Griessovi místo asistenta. Za měsíc se Griess objevil před londýnským ústavem, ale sluha ho odmítl vpustit. Griess byl totiž oblečen v zelených kalhotách, s hnědým převlečníkem, s červeným šátkem kolem krku a se širokým kloboukem, jaké už v centru Londýna nebylo vidět. V anglicko-německé prudké výměně Griess velmi hlučně pronesl „Ich heisse Griess und bleibe hier!“, což zaslechl profesor Hofmann v sousední laboratoři, přišel a Griess srdečně přivítal. Ještě též den začal Griess pracovat, ačkoliv mu profesor doporučil seznámit se s městem. Griess experimentoval s plným nasazením, dokonce si při jedné nitraci zničil kalhoty, tehdy jediné, co měl. Od té doby pracoval v dlouhé zástěře. V Londýně měl ale potíže s angličtinou a ani anglická kuchyně mu nevyhovovala. Proto chodil do německé pivnice, kde si pochutnával na játrových knedličkách s kyselým zelím a německým pivem. Po třech letech přijal zaměstnání v pivovaru firmy Allsopp and Sons v Burtonu on Trent. Bydlil v obci Stepenhill – od roku 1869 ženat s Luisou Annou Masonovou, dcerou lékaře – a chodil pěšky asi dvě míle do pivovaru. Zde mu zbýval čas na pokračování studia diazoniových solí. Sem patří jejich přeměna na fenoly (dnes Griessova reakce), redukce na areny pomocí ethanolu (1864) a objev azokopulace (např. 4-aminoazobenzen, anilinová žluť – 1866). Studium kopulací k přípravě azobarviv se věnoval řadu let, výsledky hojně publikoval a též patentoval.

Kromě toho Griess určil strukturu jednotlivých diaminobenzenů (1874), což byla záležitost velice pracná. Elementární analýzy nových látek neměl v pivovaru možnost provádět. Proto své vzorky posílal do Drážďan příteli Rudolfovi Schmittovi, spoluautoru syntézy kyseliny salicylové (s H. Kolbem). Griess se Schmittovi revanšoval výborným pivem. Griessovo vědecké dílo, uskutečněné většinou bez spolupracovníků, mělo nemalý ohlas u dalších autorů, kteří pokračovali v průzkumu reakcí diazoniových solí. Byly to zejména přípravy chlor-, brom- a kyanderivátů (T. Sandmeyer), isokyanátů, arensulfonových kyselin a nitroderivátů (L. Gattermann), arylhydrazinů (E. Fischer). Azokopulace pak umožňují výrobu velmi důležitých a stále používaných azobarviv. Roku 1877 obdržel Griess od univerzity v Mnichově (za děkanátu Adolpha Baeyera) čestný doktorát „Propter eximia de Chemia organica merita“.

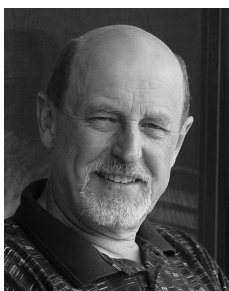
Griess byl ctitelem klasické hudby, hrál na klavír, v Londýně chodil na koncerty. V rodinné zahradě ve Stepenhillu se věnoval pěstování květin. Manželka, matka dvou synů a dvou dcer, zemřela po 17 letech. Griess nepřestal pracovat; na dovolené v jihoanglickém Bournemouthu 29.8.1888, zneklidněn lehkým zápallem plic syna Philipha, usnul a už se neprobudil. Byl pochován v Burtonu on Trent.

LITERATURA

1. Hofmann A. W., Fischer E., Caro H.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 1007 (1891).
2. Hausen J., v knize: *Chemiker Anekdoten*, str. 29. Verlag Chemie, Weinheim 1957.
3. Wizinger-Aust R.: Angew. Chem. 70, 199 (1958).
4. Krätz O. P.: Chem. Exp. Didakt. 1, 163 (1975).

Miloslav Ferles, Eva Mašková

Zprávy



František Švec nositelem ceny Americké chemické společnosti

V dubnu tohoto roku obdržel František Švec, zřejmě jako první Čech, cenu Americké chemické společnosti. Tato prestižní cena mu byla udělena za vývoj nových materiálů pro chromatografii. S jeho jménem

jsou spojeny především monolitické chromatografické kolony, obsahující pórovité polymerní materiály. Použití těchto netradičních materiálů umožňuje dělení např. proteinů, oligonukleotidů a dalších typů biologických analytů. Podrobnou informaci o této aplikaci lze nalézt i v *Chemických listech*¹.

Vyznamenaný obdržel cenu v oboru analytické chemie na základě vysokého ocenění své pionýrské práce

mezi americkými analytiky. Např. prof. Barry L. Karger (ředitel Barnettova ústavu pro chemickou a biologickou analýzu, Northeastern University v Bostonu) poznamenává, že Švecovy monolitické kolony ovlivnily zásadním způsobem rozvoj oboru².

Prof. Švec, někdejší redaktor *Chemických listů*, pracuje v současnosti jako vedoucí vědecký pracovník v „Molekulární kovárně“ (the Molecular Foundry) v Lawrenceově Národní Laboratoři³ a na univerzitě v Berkeley⁴.

Blahopřejeme !

LITERATURA

1. Švec F.: Chem. Listy 98, 232 (2004).
2. <http://pubs.acs.org/cen/coverstory/84/8450cover.html>,

staženo 25.2.2008.

3. <http://foundry.lbl.gov/>, staženo 25.2.2008.

4. <http://socrates.berkeley.edu/~svec/>, staženo 25.2.2008.

Bohumil Kratochvíl



Ministerstvo životního prostředí
Vršovická 65, 100 10 Praha 10
Jakub Kašpar, tiskový mluvčí
tel.: 267 122 040, fax: 267 311 496
jakub_kaspar@env.cz, www.env.cz

Ve Sbírce zákonů byl publikován nový zákon o IRZ (tisková zpráva 12.2.2008)

Pod číslem 25/2008 Sb., byl 12.2.2008 ve Sbírce zákonů (částka 11) publikován zákon o integrovaném registru znečištění (IRZ) a integrovaném systému plnění

ohlašovacích povinností, který přináší novou úpravu fungování IRZ a nový systém ohlašování vybraných údajů z oblasti životního prostředí. Zákon je účinný dnem vyhlášení ve Sbírce zákonů.

Hlavní aktuální změnou, která se dotýká ohlašování údajů za rok 2007 je posunutí termínu pro předání údajů do IRZ do 31.3.2008. Zároveň se ruší možnost žádat prodloužení lhůty pro podání hlášení.

Další informace:

<http://www.irz.cz>

Informace k legislativnímu procesu:

<http://www.psp.cz/sqw/historie.sqw?o=5&T=296>

Znění zákona ve Sbírce zákonů naleznete:

http://www.mvcr.cz/sbirka/2008/zakon_02.html#castka_11

Pro doplňující informace lze kontaktovat přímo Ing. Bc. Jana Maršáka Ph.D., vedoucího oddělení IPPC MŽP, tel.: 267 122 974, e-mail: Jan_Marsak@env.cz.

Aprílový klub

V ústavu se při výbuchu zranil muž Lidové noviny 21. února 2008

JADERNÝ VÝZKUM PRAHA. V areálu Ústavu jaderného výzkumu v Řeži u Prahy se včera odpoledne při explozi zranil šestadvacetiletý muž. „Utrpěl popáleniny prvního stupně,“ sdělila mluvčí středočeské záchranné služby Nina Šeblová. „Muž likvidoval sodík vodíkem a při této práci došlo k výbuchu,“ řekla s tím, že šlo o pracovní úraz. Podle ředitele Ústavu jaderného výzkumu Františka Pazdery se neštěstí stalo v laboratoři Ústavu anorganické chemie a výbuch nijak neohrozil bezpečnost v okolí zařízení. V laboratoři prý nenastal požár a exploze nezpůsobila žádné škody.

František Švec

Dům, který funguje na špenátu či psím trusu

I-dnes přinesl dne 12.12.2007 šokující zprávu, ze které vyjímáme:

„Přírodní trus produkuje metan, plyn, jenž na jednu stranu způsobuje skleníkový efekt, ale zároveň může být využit jako alternativní zdroj energie. Proces je následující: metan se smíchá s uhlíkem a poté zmrazí, čímž se uvolní dusík. Takto vyčištěný plyn již lze použít.“

Petr Kovaříček

Diskuse

Diskuse na téma tuhý nebo pevný nebo tuhý a pevný nebo tuhý, ale ne pevný, neboli nepevný

Zde a v tuto chvíli mohu říci, že v neposlední ba i v poslední řadě chemických publikací se začala asi od 70. let minulého století směřovat přídavná jména tuhý a pevný nebo dokonce nahrazovat tuhý pevným. Je zarážející, že tomuto nežádoucímu vývoji podléhají i celebri-

ty současné chemické společnosti. Uvedu několik absurdit vyplývajících z matení těchto pojmů.

Terminologická necitlivost se projevuje např. při inovovaném pojmenování skupenského stavu skupenství pevné místo tuhé, látky pevné místo dřívějších tuhých. Podvědomě musíme přece vnímat, že tato slova nejsou synonymy, že je mezi nimi rozdíl a že žádné z těchto slov není v našem jazyce zbytečné. S jistou dávkou nostalgie můžeme vzpomínat na nesporné autority prof. Vo- točka, Brdičky a dalších stálic na chemickém nebi, které

respektovaly významový rozdíl mezi slovy pevný a tuhý a na dobu, kdy správná slova měla správný význam.

Pokusím se na několika příkladech přiblížit významový rozdíl slov pevný a tuhý a apelovat na chemickou veřejnost, aby udělala pořádek v základní terminologii.

Jsou chléb, brambory, mrkev, máslo, sýr, sádlo, kámen, cihla, ocel za běžných pokojových i venkovních teplot látkami pevnými nebo tuhými? Nebo lze a nejen v tomto případě, položit rovnítko pevný = tuhý? Logika našeho jazyka by nám měla jednoznačně říci, že kámen a ocel jsou tuhé i pevné, ale máslo, sýr, sádlo, do kterých můžeme zabořit prst, zřejmě pevné nejsou, jsou jen tuhé. Mají i jiné vlastnosti, jsou tvrdé nebo měkké, kujné nebo křehké, ale základní vlastností je, že jsou tuhé. Konstruktivní materiály jsou podle schopnosti odolávat namáhání (např. v tahu, tlaku, ohybu, stříhu) různě pevné, ale všechny jsou tuhé.

Jak potom označit skupenskou přeměnu kapaliny odebráním příslušného skupenského tepla? Jak pojmenovat příslušné skupenské teplo? Na obzoru se rýsuje éra, ve které se bude dosahovat pevného skupenství pevnutím a ne už tuhého tuhnutím, odebráním skupenského tepla už ne tuhnutí, ale snad zpevnění nebo dokonce zpevnutí? Náš slovník se asi obohatí novými pojmy, např. i teplotou pevnutí nebo zpevnění místo zastaralého tuhnutí. Někomu to může připadat absurdní, jinému perspektivní. Co se stane s vodou, když zmrzne? Zpevní nebo ztuhne? Co mám říkat ve výuce, abych byl „in“?

Až budu chtít usmazit řízek a budu hledat v příslušném regálu super nebo hypermarketu zpevněný tuk místo ztuženého, asi nepochodím. Ještě hůře bych dopadl, kdybych zpevněný nebo zpevnutý tuk požadoval na prodáváče obchodu s pultovým prodejem. Možná by i zavolala do příslušného ústavu z obavy, že by mohlo moje zatím neškodné jednání přerůst v nebezpečné, kdyby namítla, že zpevněným tukem nemůže posloužit.

Jsa emeritním učitelem dříve i technologie na našem odborném ústavu, musel jsem uvažovat o úpravě názvosloví ve výuce ztužování tuků. Asi napíši novou učebnici o zpevněování tuků a) hydrogenací, b) proložení ocelovou armaturou nebo karbonovými vlákny, c) oběma způsoby popsanými ad b) a d) dosud tušenými i netušenými zpevněovacími postupy. Výrobky by pak měly nést reklamní slogan: Zpevněnými tuky ke zpevněnému poprsí.

U mého zánovního vozidla zn. Škoda jsem zjistil korozí proděravěný lem zadního blatníku. Vzniklou díru jsem se rozhodl odborně opravit dvousložkovým tmelem. Ale zjistil jsem, že musím koupit nový, protože jsem

kamsi založil složku působící ztuhnutí?, zpevnutí?, zpevnění? nebo obojí? a tužidlo? nebo pevnidlo? se samostatně neprodává. Nevhodné škrtněte.

Diskutovaný diskutabilní (nebo nediskutabilní?) skupenský stav souvisí i jinak s denním životem našeho běžného občana. Kráčeje ráno ulicí Křemencovou do našeho ústavu, hodlají poučit naše studenty o operacích v různých skupenských stavech, ja v důchodu a máje proto v inkriminovaný den dostatek času, stanu v zamyšlení nad zajímavým tvarem a velikostí psího exkrementu. Jsa nažhaven na problém uvedený v nadpisu úvahy, odvážil jsem se dbaje zásad bezpečnosti (potenciální uklouznutí, ne-li pád) a hygieny (není třeba rozvádět) náročného experimentu. Dotýkáje se opatrně špičkou své zánovní obuvi povrchu exkrementu, předběžně odhadnuv jeho sypný (vyměšovací) úhel přibližně přesně na hodnotu $29^{\circ}62'76''$, zjistil jsem opakovaně, že objekt mého zkoumání klade mému experimentálnímu počínání jen málo tuhý odpor, že vůbec pevný není, dá se snadno tvářet a poté svůj tvar tuhý, ne však pevný, podržet. V tu chvíli, v tom místě a v tom čase jsem dospěl k závěru o skupenském stavu předmětu mého bádání. Na základě zkušeností z experimentální práce jsem zjišťoval skupenský stav i dalších hromádek neizometrických tvarů a s jinými sypnými (vyměšovacími) úhly, pokud je svou nepozorností nezničili přede mnou kráčeující chodci omezivší četnost a tím i statistickou spolehlivost mých náročných zkoušek.

Za každou zkušenost se platí. Bylo to i v tomto případě při odstraňování následků experimentu, které kladlo sice málo tuhý, ne však pevný, ale zato odporný odpor.

V diskusi výsledků mého poněkud neobvyklého experimentu, které nemohu ve vsí skromnosti nazvat převratným objevem, i když jsem o něj usiloval, i na základě denními zkušenostmi ověřené, leč neprávem opomíjené skutečnosti, jsem dospěl k závěru, že je třeba rozlišovat význam slov pevný a tuhý a nejen jich. Jak by asi zněla věta v poněkud přeneseném smyslu: Obránci pevnosti kladli tuhý odpor, kdybychom ji vyjádřili slovy: Obránci tuhosti kladli pevný odpor. Tuhá látka tedy může, ale nemusí, být pevná. Předpokladem pevné látky je ale vždy její tuhé skupenství.

Závěrem, jsa již pokročilého věku, je pro mě aktuální otázkou, co se se mnou stane, až to se mnou, jak to zpívá Jarek Nohavica, definitivně sekne? Zpevním (zpevněním) nebo ztuhnu? Uvědomiv si význam těchto slov, už to vím!

*Ing. Ivan Sedlák,
emeritní profesor MŠCH,
Zlatý Ámos XIV. na dobu určitou*

Akce v ČR a v zahraničí

rubriku kompiluje Lukáš Drašar, drasarl@centrum.cz

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

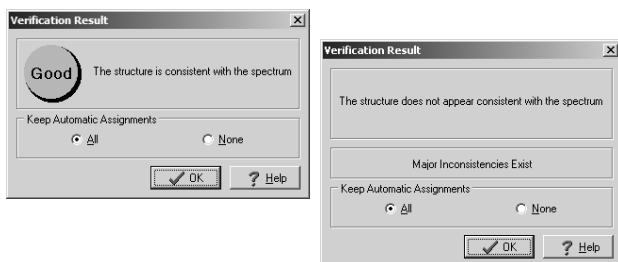
potíže s vyhledáváním na webu, může se o pomoc obrátit na sekretariát ČSCH. Tato rubrika nabyla již tak významného rozsahu, že ji po dohodě přebírají i některé zahraniční chemické společnosti.

Bulletin představuje

Srovnání výhod a nevýhod programů ACD/1D NMR Assistant, ACD/1D NMR Processor a ACD/Labs NMR Predictors

ACD/1D NMR Assistant má řadu výhod: Program byl vyvinut, aby ověřil, zda změřené spektrum látky, jejíž strukturní vzorec předpokládáme, odpovídá struktuře. Program má dále i výhodu prediktorů, je také schopen se učit. V prostředí programu ACD/1D NMR Assistant je možné predikci zdokonalovat dobře interpretovanými spektry (prediction training), ale uživatel nemůže vytvářet vlastní databáze pro „tření“. Pokud je to třeba, je nutno k Assiantu připojit alespoň jednu licenci HNMR Predictor, kde bude možno vytvářet tzv. „prediction training databases“, kterou pak budou moci pro své předpovědi používat všichni uživatelé programu 1D NMR Assistant v rámci dané instalace.

Jde o nejuvhodnější nástroj na potvrzení konzistence mezi strukturou a spektrem. Průzkum mezi uživateli ukázal, že mnoho chemiků dá přednost zjednodušenému výsledku verifikace před množstvím dat či grafů, které musí srovnávat. Opakem je pozice specialistů z oboru NMR. Program ACD/1D NMR Assistant tedy poskytne velmi jednoduchý verifikační výrok:

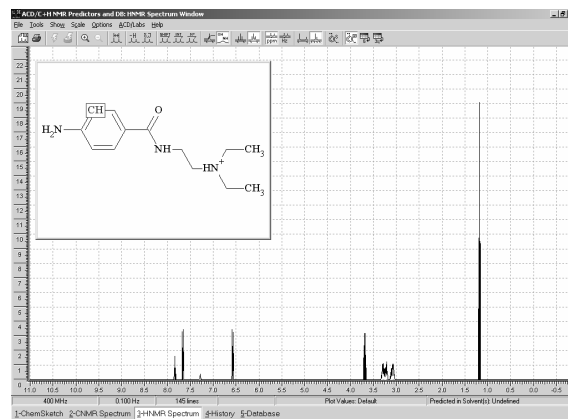


K nevýhodám programu může patřit to, že ačkoliv používá k verifikaci a automatickému přiřazení signálů spektra strukturním prvkům, nezobrazuje předpovězené spektrum a uživatel nevidí kalkulační protokol predikce. Nevýhoda může být i v tom, že prozatím (ve verzi 11) Assistant poskytuje verifikaci pouze u protonových spekter. I když dovoluje import, processing a analýzu ^{13}C spekter.

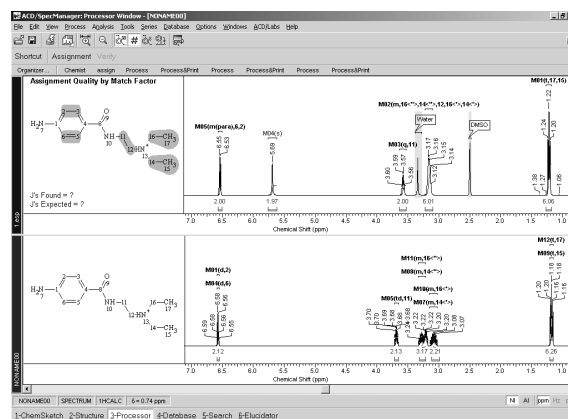
Na straně druhé je pak předností programů ACD/1D NMR Processor + ACD/Labs NMR Predictor to, že obsahují plně funkční balík programů z výše popsaného programu ACD/1D NMR Assistant a navíc řadu dalších funkcí. Software byl vyvinut s cílem ukázat verifikaci přiřazení na úrovni specialisty pracujícího s NMR. Samozřejmě se zavděčí i řadě syntetických či analytických chemiků, kteří mají rádi tradiční kombinaci 1D NMR Processor + Predictor s tím, že jim program ukáže predikované spektrum v rámci evaluace. Uživatelé predikcí pro spektra ^1H and ^{13}C NMR mohou pracovat třemi způsoby

(samozřejmě, pokud mají oba prediktory ACD/HNMR a CNMR):

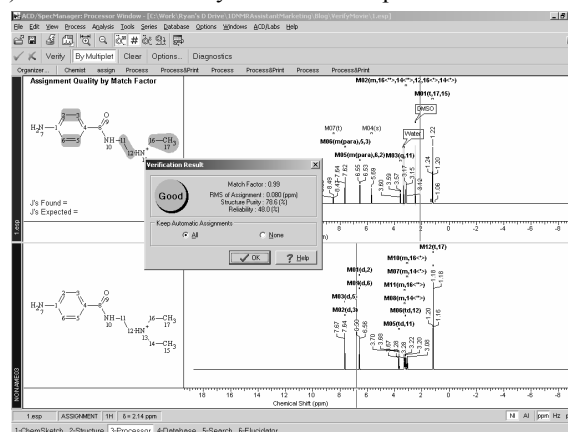
1) Generování predikovaného spektra z předpokládané chemické struktury:



2) Zobrazení experimentálního a predikovaného spektra vedle sebe:

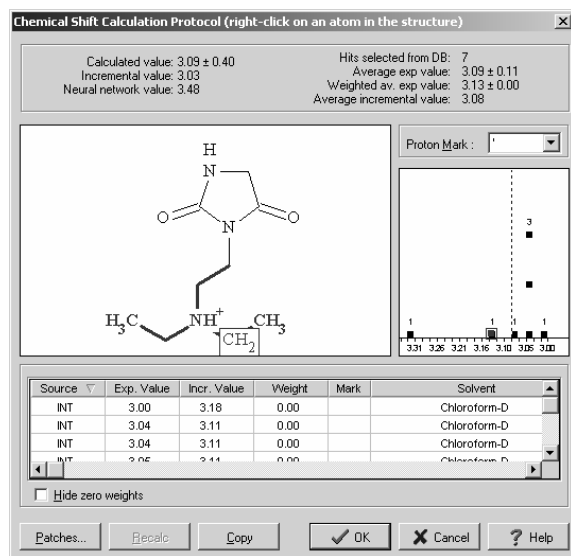


3) Verifikace struktury a automatické přiřazení:



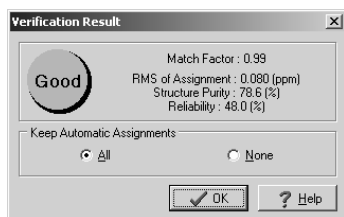
Chemik může dále zobrazit podrobnosti kalkulačního

protokolu (např. aby zjistil, jaké strukturální fragmenty byly porovnávány při predikci, případně aby protokol ovlivnil):



Výhodou je i to, že v prostředí ACD/1D NMR Processor/Predictor může uživatel vytvářet z experimentálního materiálu vlastní databáze pro „výuku“ expertního systému a zlepšení kvality a přesnosti předpovědi.

Nevýhodami může být to, že složité výsledky verifikační mohou být pro obyčejného chemika matoucí:



A na straně druhé je známo z průzkumu mezi odborníky, že existuje značná část specialistů měřících a interpretujících NMR spektra, kteří celá spektra chemikům neradi poskytují.

Obě popsané možnosti však určitě pomohou jak chemikům, tak spektroskopistům v jejich práci.

Pavel Drašar

Internetová encyklopedie Wikipedie

Vážení kolegové,

nabízím účast na projektu volné internetové encyklopedie Wikipedie. Vzhledem k tomu, že chemické stránky na Wikipedii jsou ve velmi špatném stavu a k jejich rozvoji přispívá jen málo lidí, byl bych rád, kdyby se k projektu Wikipedie přidalo více nadšenců. Wikipedie je nezisková organizace, a proto za přispívání do ní nelze očekávat žádné finanční ohodnocení. Přispívání do Wikipedie je pouze vlastní ochota a vůle ve volném čase. Přispíváním do Wikipedie umožňujete jiným lidem, aby se seznámili s problémy, které je zajímají.

Základní informace najdete na webových stránkách www.wikipedia.cz. Na hlavní stránce, v odstavci redakce se dozvíte, jak se na Wikipedii editují články, jak se vytváří, jak se vkládají obrázky a jiná média. Na hlavní stránce Wikipedie je také možné se registrovat.

Pro přispěvatele do chemie jsou na Wikipedii důležité dvě stránky – portál chemie <http://cs.wikipedia.org/wiki/Port%C3%A1l:Chemie>, přispěvatele na něm najde základní problémy, které se v článcích o chemii vyskytují. Druhá důležitá stránka je WikiProjekt Chemie http://cs.wikipedia.org/wiki/Wikipedie:WikiProjekt_Chemie, což je jakýsi hlavní stan chemiků na Wikipedii, v něm se řeší pravidla pro přispěvatele chemie. Pokud se rozhodnete do Wikipedie přispívat, prosím napište své jméno v portálu chemie do odstavce aktivních přispěvatelů.

Na závěr chci předem poděkovat všem, kteří se projektu rozhodnou zúčastnit. V případě, že byste rádi přispívali, ale nemáte čas a máte nějaké vlastní práce z oboru chemie, prosím pošlete mi je a já je na Wikipedii začlením. V případě jakýchkoliv otázek se na mě obraťte, rád zodpovím všechny vaše dotazy.

Kontakty: Ondřej Mangl, http://cs.wikipedia.org/wiki/Wikipedista:Ond%C5%99ej_Mangl,

E-mail: ondra.mangl@gmail.com, icq – 230-127-482

nebo Jiří Janoušek, http://cs.wikipedia.org/wiki/Wikipedista:Ji%C5%99%C3%AD_Janou%C5%A1ek,

E-mail: janousek.jiri@gmail.com, icq – 248-308-190

Ondřej Mangl - ChemistA

Osobní zprávy

Osmdesátiny Ing. Tomáše Míška, DrSc.

Konstatování, že 1. dubna 2008 oslavil osmdesátiny Ing. Tomáš Míšek, DrSc., může řadě z nás připadat jako dobrý aprílový žert. Musím se přiznat, že jsem na nedávnou připomínku Tomášova jubilea, uveřejněnou v letošním prvním čísle Bulletinu, rovněž nevěřicně zíral, ale náhled do jeho curricula nepřipustil dalších pochyb: narozen

1. 4. 1928 v Praze, přesněji ve známém Podolském sanatoriu. Tomášova životní dráha i bohatá profesní kariéra nesporně zasluží připomenutí v této rubrice.

Když už jsem zmínil Podolské sanatorium – tam se jubilant nejen narodil, ale v r. 1934 také málem ukončil svůj nadějný život v důsledku těžkého zápalu plic a pohrudnice. Jenže i u Tomáše platí ono známé, co tě nezabije, to tě posílí, a od té doby na něj byly všechny vážnější

choroby krátké. Ve válečných letech se po kratších gymnaziálních peripetiích ocitl jako učeň chemie ve Výzkumném ústavu cukrovarnickém a měl tam dobrou společnost: na laboratorní kontroly do cukrovarů jezdil spolu s Eduardem Hálou, který se do téhož ústavu uchýlil po uzavření vysokých škol. Po válce dokončil Tomáš gymnázium a v r. 1947 se zapsal na fakultu inženýrství chemie ČVUT. Po dostudování v r. 1952 požádal o aspiranturu u prof. Bažanta, ale úspěšně vykonaná přijímací zkouška mu nebyla mnoho platná (snad důsledek emigrace sestry do USA v r. 1948). Hladce se mu zato povedl nástup na „stáž“ jiného druhu: byl povolán na vojnu se začleněním k oddílům PTP a dostal možnost seznámit se důkladněji s Košicemi, Rajhradem a Ostravou. Po návratu do civilu v r. 1954 nastoupil na inzerát do Výzkumného ústavu chemických a vzduchotechnických zařízení, kde našel velmi dobré podmínky pro svoji výzkumnou i realizační činnost a strávil tam celý svůj profesní život, nejprve ve funkci výzkumného pracovníka, později vedoucího oddělení, pak vedoucího odboru výzkumu a v letech 1990–1992 byl ředitelem pražské pobočky ústavu. Po odchodu do důchodu v r. 1992 působil jako nezávislý poradce v oblasti chemického inženýrství nejen v ČR, ale i v některých sousedních státech.

Při práci ve VÚCHZ absolvoval externí aspiranturu na VŠCHT Praha a ukončil ji v r. 1962 obhajobou vůbec prvního titulu CSc. v oboru chemického inženýrství u nás. Stejný primát mu ostatně patří, pokud jde o velký doktorát: jeho titul DrSc., získaný v r. 1973 na VŠCHT Pardubice (byť až po delších schvalovacích peripetiích), byl opět prvním uděleným v chemickém inženýrství v tehdejší Československu. Tomášova logická snaha o habilitaci na VŠCHT Praha se v politické situaci sedmdesátých let nesečkala na škole s valným ohlasem, a tak mu nezbylo než kráčet životem dál i bez honosných vědeckopedagogických titulů.

Ještě jsem neřekl, že Tomášovou životní láskou byly a jsou (kromě manželky Věry, samozřejmě!) separační procesy, zejména kapalinová extrakce a absorpce. V této oblasti je odborníkem na slovo vzatým, kromě řady odborných článků je autorem nebo spoluautorem čtyř významných anglicky psaných knih nebo kapitol v encyklopediích vydaných v renomovaných zahraničních nakladatelstvích, stejný počet knižních titulů mu byl vydán v českém jazyce (všechny v tehdejší SNTL). Významně se podílel na vývoji komerčně velmi úspěšného ARD extraktoru – více než 100 kusů tohoto zařízení bylo instalováno v průmyslu nebo výzkumných provozech po celém světě. Mezi jeho další úspěšné realizace patří RDA absorbér nebo hydraulický pulzátor pro pulzační extrakční kolony. V letech 1970 až 1996 byl členem mezinárodního komitétu pro vědu a technologii kapalinové extrakce, v r. 1975 mu byla udělena Národní cena za výzkum v oblasti kapalinové extrakce. Slyšel jsem vyprávět, že na jednom semináři o extrakci ve Štýrském Hradci zaznělo „...kdyby měla kapalinová extrakce svého papeže, sídlil by v Praze a jmenoval se Míšek“. Když už jsme u těch historek – pracovní skupina EFCE pro destilaci absorpci a extrakci měla vý-

roční zasedání v Maastrichtu a součástí programu byla i exkurze v místním petrochemickém závodě. Průvodce u jedné aparatury pravil (mimo jiné) „... a toto zde jsou extraktory podle Míška“ a na to se prý ozval vedoucí výpravy „... a my máme toho Míška s sebou!“. Jenže, slyšel jsem také vzpomínat kolegu na to, jak se při ohlášení Tomášovy přednášky na konferenci v Merseburgu ptal jeden účastník druhého, kdože to vlastně ten Míšek je. Odpověď zněla, že je to ten, co umí jezdit na bicyklu pozpátku, což Tomáš předváděl předchozí den o přestávce na univerzitním dvoře. Inu, jeden nikdy neví, čím se vlastně proslavil! Zním rovněž řadu Tomášových přátel, kteří zcela ignorovali jeho teoretické rozborů extrakcí kapalina-kapalina a cenili si výhradně jeho praktických znalostí neméně náročných separačních procesů typu kapalina-pára: vůně slivovice a dalších znamenitých destilátů se prý velmi často linula ze sklepa jeho rekreační chalupy.

Podrobný výčet Tomášových odborných aktivit by vyčerpal prostor rubriky „Osobní zprávy“, proto alespoň stručně. Od r. 1972 vykonával funkci předsedy odborné skupiny chemického inženýrství při Československé společnosti chemické, v r. 1990 pak založil a dlouhá léta byl předsedou České společnosti chemického inženýrství. Za své zásluhy o ČSCHI byl jmenován v r. 2004 jejím čestným předsedou. Neodmyslitelnou součástí aktivit ČSCHI jsou mezinárodní kongresy i národní konference CHISA. Tomáš předsedal mezinárodním kongresům CHISA v letech 1990–2001, ještě dlouho předtím (od r. 1969) byl předsedou výboru vědeckého programu kongresu. V letech 1967–2004 byl rovněž předsedou programové komise národních konferencí.

Navzdory zmíněným problémům s habilitací nikdy nezanevřel na VŠCHT Praha a poctivě jí sloužil v celé řadě funkcí. Po více než 30 let tam zkoušel při státnicích na chemickém inženýrství, byl členem státních komisí pro obhajoby kandidátských a doktorských disertačních prací v oboru a zpracoval desítky oponentních posudků k těmto pracím (stejně funkce ostatně zastával i na STU v Bratislavě). Byl členem vědecké rady FCHI a členem komise pro postgraduální studium v chemickém inženýrství. V r. 1999 byl jmenován členem Správní rady VŠCHT a po dvě volební období byl jejím předsedou. Po zásluze obdržel pamětní medaili FCHI a v r. 2002 mu rektor VŠCHT udělil Votočkovu medaili za mimořádný přínos k rozvoji školy.

Jeho odborné aktivity se neomezovaly jen na VŠCHT Praha – např. v letech 1996 až 1999 byl členem vědecké rady Ústavu chemických procesů AV ČR. Od r. 1972 až dosud je českým delegátem v pracovní skupině pro destilaci, absorpci a extrakci EFCE, v r. 1974 obdržel Hanušovu medaili za zásluhy o chemii, působil nějakou dobu také v redakční radě Chemických listů, v r. 1995 byl zvolen za řádného člena Inženýrské akademie ČR.

Tomáš se netají svými sympatiemi ke staré dobré Anglii – ostatně i vzhledem je to typický gentleman britského stříhu, s konzervativními (v tom dobrém slova smyslu) názory a smyslem pro suchý anglosaský humor. Dovolte, abych mu závěrem svého medailonku popřál za

všechny přátele a kolegy pevné zdraví, rodinnou pohodu, spokojenost a optimismus do dalších let.

Jiří Drahoš



Jubilantka
prof. RNDr. Danuše Sofrová,
CSc.

Když na Přírodovědecké fakultě UK pravidelně potkáváte profesorku RNDr. Danuši Sofrovou, CSc. s její usměvavou tváří, lze jen stěží uvěřit, že tato naše kolegyně oslaví své významné životní jubileum. Ale opravdu, profesorka Danuše

Sofrová oslaví 25. dubna 2008 své sedmdesátiny. Mé vzpomínky na jubilantku sahají do roku 1968, kdy jsem se, s tehdy pro mne neznámou doktorou Sofrovou, setkala jako adept studia chemie (biochemie) při přijímacích zkouškách. Později byla naše setkání osobní i profesní častější a častější.... A trvají dodnes. Snad tento jubilejní příspěvek připomene profesorku Sofrovou i ostatním. Ale začneme od počátku.

Dana Sofrová absolvovala obor biochemie na Přírodovědecké fakultě UK v roce 1961. Ihned poté jako členka katedry biochemie pokračovala ve výzkumné práci založené při práci diplomové a zahájila svou kariéru pedagogickou. Asistentka, odborná asistentka, docentka a profesorka biochemie – to nejsou jen ukázky jejich pedagogických stupňů, ale plně vyjadřují její poctivou práci při výchově studentů Přírodovědecké fakulty UK. Největší díl pedagogické práce Dana odvedla pro studenty oboru biochemie, ale její podíl při výchově středoškolských profesorů, v učitelských kombinacích, jako jsou např. biologie-chemie či chemie-fyzika, je rovněž značný. A v pedagogické činnosti je Dana obdivuhodně aktivní i nyní. Svým působením dovedla k biochemii řadu studentů. A to nejen k biochemii jako studijnímu oboru, ale k biochemii jako vědní disciplíně.

Ve své vlastní badatelské práci se věnovala především různým aspektům procesu fotosyntézy. Z počátku to bylo studium vztahu mezi respirací a fotosyntézou při řešení mezinárodního projektu UNESCO „Člověk a biosféra“, koordinovaném její „učitelkou“ a dlouholetou spolupracovnicí, prof. RNDr. PhMr. Sylvou Léblou, CSc. Dále pak studium vlivu minerální výživy na fotosyntetický aparát, biochemie fotosyntézy se zvláštním zřetelem na autotrofní mikroorganismy a studium vlivu iontů toxických kovů na metabolismus fotoautotrofů. Tyto problematiky již pak profesorka Sofrová řešila v rámci spolupráce se zahraničními i domácími pracovišti, zejména s laboratorii manželů Šetlíkových třeboňského pracoviště AV ČR. V rámci tohoto široce pojatého výzkumu dosáhla i významných výsledků, které byly odměněny uznáním mezinárodní vědeckou komunitou. Jen jako příklad jejího uznání lze uvést její dlouholeté členství v redakční radě časopi-

su Photosynthetica a recenzní činnost pro řadu dalších vědeckých periodik. Při veškeré této činnosti si Dana našla i čas pro prožití šťastných chviliek při poslechu milované hudby při operních představeních a koncertech. Našla si i chvílky pro své „návraty“ do rodného Písku, kulturního a intelektuálního stánku, který ji v mládí formoval.

Vzpomínky se píší v čase minulém. Ale paní profesorka je mezi námi a stále je aktivní. Přednáší v rámci přednášek katedry biochemie, předává cenné zkušenosti diplomantům a bakalářům při jejich prvních krůčcích ve výzkumné práci, recenzuje rukopisy publikací, precizuje požadavky ke státním zkouškám, a mohla bych pokračovat dále. Prostě řečeno, Dana je stále stejná, jak ji známe my, její spolupracovníci a přátelé, a jak si ji pamatují studenti, které vychovala.

Do dalších let přejeme profesorce Sofrové mnoho zdraví, radostí ze života a uspokojení z její celoživotní práce.

Marie Stiborová



Jubileum
prof. RNDr. Marie Tiché,
CSc.

Je pro nás milou příležitostí připomenout, že profesorka RNDr. Marie Tichá, CSc., dlouholetá členka katedry biochemie na Přírodovědecké fakultě UK v Praze, oslaví 18. dubna 2008 významné životní jubileum. Ano, čas „běží“ neúprosně a neuvěřitelně se stává skutkem. Paní profesorka oslaví své sedmdesátiny. Je pro nás, její spolupracovníky, přátele a její studenty z katedry biochemie potěšením poděkovat jí za její poctivou dlouholetou práci pro katedru biochemie i Přírodovědeckou fakultu UK celkově.

Obor biochemie na Přírodovědecké fakultě UK vystudovala Marie Tichá v roce 1961. Již od roku 1964 pak Marie, pro nás, a nejen pro nás, známá spíše pod „druhým“ jménem Inena, patří mezi nejvýznamnější pedagogy a badatele katedry biochemie i celé fakulty. Svou vědeckou dráhu zahájila spoluprací se svým „učitelem“, profesorem RNDr. PhMr. Janem Kocourkem, CSc., při studiu lektinů, interakcí proteinů se sacharidy a funkce sacharidových částí glykoproteinů v rozpoznávacích procesech. Právě v této oblasti dosáhla významných vědeckých výsledků. Je zcela evidentní, že paní profesorka svými výsledky významně přispěla, společně s profesorem Kocourkem a dlouholetým spolupracovníkem, prof. RNDr. Gustavem Entlicherem, CSc., k věhlasu české „lektinářské“ školy ve světové vědě. Této problematice zůstala profesorka Tichá věrná, ačkoliv se její vědecký zájem rozšířil od lektinů na další biochemicky zajímavé glykoproteiny. Je obdivuhodné, že její nadšení pro nalezení strukturálních a funkčních vlastností těchto biomolekul jí vydrželo do současnosti, a že úspěchy při „luštění tajů“ těchto látek

paní profesorka představuje i nyní v řadě publikací v renomovaných vědeckých periodikách. Z téměř 110 původních vědeckých prací jich na 20 publikovala v posledních pěti letech. To je vskutku úctyhodný výsledek, který jí, společně s další dřívější publikační i přednáškovou činností na vědeckých symposiích a kongresech, přinesl uznání vědeckého světa. Úctyhodná je i pedagogická práce naší jubilantky, a to nejen v její široké činnosti přednáškové. Plejáda aspirantů, doktorandů, diplomantů a dnes i bakalářů, které vychovala, je toho jasným důkazem. Profesorka Tichá se zapsala do historie katedry biochemie Přírodovědecké fakulty UK i svojí organizační činností. Jako vedoucí katedry biochemie odvedla kus práce nejen pro katedru samotnou, ale i pro chemickou sekci fakulty, které je katedra biochemie součástí.

K tomuto výčtu aktivit jubilantky je nutné připojit i několik osobních pohledů. Profesorka Tichá je osobností se širokým vzděláním a znalostmi, které se ve svém životě snaží se svým typickým elánem předat studentům, spolupracovníkům i přátelům. Profesorka Tichá, naše „Inenka“ je dle mého názoru osobností s vysokým smyslem pro spravedlnost, za kterou se vždy dovede postavit a nezlozně jí hájit. Je ženou, které si hluboce váží nejen studenti, které vychovala, ale i ti, kterým v odborném a osobním životě v mnohém pomohla.

Za všechny posledně jmenované přejeme profesorce Tiché do dalších let mnoho zdraví, dalších radostí ze života a uspokojení z celoživotní práce, za kterou jí lze vyjádřit skutečně upřímné díky.

Marie Stiborová



Odešel doc. RNDr. Zlatko Knor, CSc.

Dne 26.12.2007, krátce před svými 75. narozeninami, navždy od nás odešel doc. RNDr. Zlatko Knor, CSc., vedoucí vědecký pracovník Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR.

S tímto ústavem, do něhož byl přijat hned po ukončení studia chemie na Karlově univerzitě v r. 1956, byl spjat celý jeho vědecký život. Spolu s ročníkovým kolegou Vladimírem Poncem se brzy přestal spokojovat se zadaným tradičním způsobem studia katalýzy a díky velkorysosti ředitele ústavu profesora Rudolfa Brdičky a podpoře doktorů Vladimíra Čermáka, Vladimíra Hanuše a Jaroslava Kouteckého se aspirantům Knorovi a Poncovi podařilo prosadit za témata svých kandidátských prací studium chemisorpce a katalytických reakcí plynů na tenkých vakuově napařených vrstvách kovů. To byl nový progresivní směr rozvíjený teprve v několika málo místech na světě. Knorovy a Poncovy studie o změnách elektrické vodivosti a výstupní práce elektronů při adsorpci na těchto površích rychle získaly mezinárodní ohlas a v naší zemi průkopnický otvíraly cestu k moderní fyzikální chemii povrchů pevných

látek.

Zásadní význam pro další vědecký vývoj Zlatko Knor měl jeho roční pobyt v laboratoři autora iontové a elektronové autoemisní mikroskopie profesora Erwina Müllera na Pennsylvania State University, kam odejel v r. 1967. Zde se podstatnou měrou zasloužil o objasnění tvaru a lokální intenzity obrazů povrchů různých kovů v iontovém autoemisním mikroskopu na základě představy o směřování elektronových orbitalů povrchových atomů k místům nejbližších sousedů v mřížce. Tuto koncepci pak v následujících letech zobecnil do modelu součinnosti lokalizovaných a nelokalizovaných elektronů kovů při chemisorpci plynů na kovech. Sérií studií metodou autoemisní mikroskopie získal experimentální potvrzení těchto představ, jejichž opodstatnění ukázaly i teoretické výpočty. Za uvedené práce mu byla v roce 1980 udělena Cena ČSAV.

Další oblastí Knorovy práce bylo studium adsorpčních a katalytických vlastností systémů kov – oxid – kov a systémů bimetalických. Podal důkaz existence oddělených zón pro zachycení, disociaci a následnou reakci disociačních produktů na vícesložkových površích kovů a ukázal vzájemnou součinnost těchto zón při chemisorpci a katalytické reakci.

V posledních letech pak Zlatko Knor významně rozšířil svůj koncept dynamiky chemisorpce a katalytické reakce plynů na površích přechodových kovů formulováním mechanismu přenosu energie mezi exotermickými a endotermickými elementárními kroky těchto interakcí a podal tak velice podnětné vysvětlení empirických „volcano-shape“ korelací mezi adsorpčními teploty reaktantů a katalytickou aktivitou uvedených kovů.

Zlatko Knor je autorem nebo spoluautorem více než 80 vědeckých prací. Měl významný podíl na sepsání knihy *Adsorption on Solids* pro nakladatelství Butterworths v Londýně. Zasedal ve Vědecké radě Grantové agentury AV ČR, ve vědeckých radách a oborových radách několika vysokých škol a v grémiu ministra školství, mládeže a tělovýchovy. Řadu let byl předsedou vědecké rady Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského, v němž patřil ke klíčovým vědeckým osobnostem a byl spoluvůdcem a nositelem jeho nejlepších tradic.

Imponující rozhled po odborné literatuře (jeho knihovna separátů čítala přes 20 tisíc výtisků), hloubka znalostí, tvůrčí invence i experimentální dovednost mu získaly všeobecný respekt doma i mezi nejlepšími světovými vědci v tomto oboru a přiváděly do jeho laboratoře – přes její poměrně skromné vybavení – vědecké pracovníky z mnoha zemí. Byl i znamenitým vysokoškolským pedagogem. Přednášel velice rád, na přednášky se nesmírně důkladně připravoval a usiloval o jejich atraktivnost. Ke studentům a mladším spolupracovníkům měl krásný vztah a vždy byl ochoten jim poskytnout radu i nezištnou pomoc v problémech vědeckých i osobních.

Navíc byl Zlatko Knor výjimečný i svými osobními vlastnostmi, zejména naprostou seriózností, uvážlivostí, skromností a autokritičností. Měl pevné zásady, od nichž neustupoval v žádné situaci, a byl všeobecně uznávanou

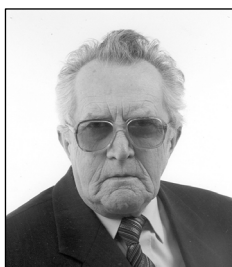
morální autoritou.

Stejně tvůrčí a vynikající jako ve vědě byl i v oblastech svých četných dalších zájmů. Výborně hrál na housle, účinkoval v řadě amatérských souborů komorní hudby a jeho rozsáhlá knihovna notového materiálu obsahovala i řadu opisů málo známých a těžko dostupných skladeb starých mistrů získaných v archivech. Vytvářel originální grafiky a ilustrace k vlastním povídkám a pohádkám, krásně fotografoval a byl i znamenitým znalcem staré Prahy.

Ve Zlatko Knorovi odešla výrazná vědecká i lidská osobnost a jeho spolupracovníci, studenti a přčetní přátelé na celém světě na něho budou vzpomínat s úctou a vděčností.

Slavoj Černý

Vzpomínka na prof. Josefa Tichého



Univerzita Pardubice a zvláště Katedra fyzikální chemie nečekaně ztratily na sklonku minulého roku dlouholetého spolupracovníka, profesora inženýra Josefa Tichého, doktora chemických věd. Zemřel nenadále 22. prosince 2007 ve věku nedožitých 72 let.

Profesor Tichý maturoval v roce 1956 na Průmyslové škole chemické v Přerově, absolvoval v roce 1961 VŠCHT Pardubice ve specializaci Organická technologie, v letech 1962–65 vypracoval a obhájil v Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského v Praze disertační práci z oboru heterogenní katalýzy. V roce 1965 se stal členem Katedry fyzikální chemie tehdejší VŠCHT Pardubice, která patřila a patří k nejlepším katedrám na Chemicko-technologické fakultě naší univerzity. Podařilo se mu prakticky od nuly a zvláště na začátku za velmi těžkých materiálních podmínek vybudovat na katedře excelentní pedagogické a výzkumné pracoviště heterogenní katalýzy, které je dnes uznáváno nejen v České republice, ale i v zahraničí (Itálie, Španělsko, Rusko, Německo, Polsko). Zasloužil se nejen o dosažení nej-

vyšší úrovně výuky tohoto oboru, ale i o jeho vynikající vědecko-výzkumnou úroveň a pověst. Avšak teprve po roce 1989 mohla být jeho odborná i pedagogická kvalita uznána i oficiálně: získání velkého doktorátu (1989), docentury (1990) a jmenování profesorem (1992), vše v oboru fyzikální chemie.

Profesor Tichý vychoval desítky diplomantů-inženýrů a řadu doktorandů, vychoval i zdatné nástupce na KFCH; řada nynějších vynikajících českých i slovenských pracovníků v oboru heterogenní katalýzy mu vděčí za své odborné znalosti i akademické a vědecké tituly. Byl jsem mnohokrát přímým svědkem, jak se na prof. Tichého obracely domácí i zahraniční vědecké kapacity se žádostí o odborný posudek či konzultaci své práce. Prof. Tichý je autorem a spoluautorem 60 publikací (většinou v mezinárodních časopisech), 17 patentů, 5 skript a 35 příspěvků na kongresech a sympoziích.

Je třeba připomenout i organizační zásluhy prof. Tichého o Univerzitu Pardubice ve funkci prorektora pro pedagogiku (1993–1997) a o KFCH ve funkci jejího vedoucího (1997–2002) v nelehkých porevolučních dobách vzniku univerzity. Pedagogickou i vědeckou činnost na katedře vykonával prof. Tichý, i již emeritní, doslova do posledních dnů svého života.

Kromě odborných kvalit prof. Tichého jako vynikajícího českého fyzikálního chemika je třeba vyzdvihnout i jeho osobní vlastnosti. Byl vynikajícím kolegou a spolupracovníkem, ochotným vždy v případě potřeby poradit a pomoci, i když sám neměl osobní život nijak lehký. Přestože relativně brzy ovdověl, vychoval zdárně dvě děti. Minulým režimem byl po odborné stránce viditelně šikanován, protože v důležitých služebních a společenských věcech hájil svůj názor, který se většinou neshodoval s tím oficiálním, a to i proti mocným tohoto světa. Vedle odborné činnosti se zajímal vždy i o věci veřejné, žil aktivním kulturním životem (byl např. zakládajícím členem Vysokoškolského uměleckého souboru) a měl rád sport (v mládí hrál velmi dobře stolní tenis).

Prof. Tichý byl po celou dobu, co jsem ho znal, spolehlivý a laskavý přítel, pečlivý otec rodiny a čestný člověk. Čest jeho památce!

Karel Komers

Výročí a jubilea

Jubilanti ve 3. čtvrtletí 2008

85 let

Ing. Zdeněk Ženišek, (26.7.), VÚ Živočišné výroby Praha Uhřetěves

RNDr. Miloš Beran, CSc., (18.8.), Praha

RNDr. Lubomír Berák, CSc., (20.8.), ÚJV Řež u Prahy

80 let

Doc. Ing. Jan Balej, CSc., (14.7.), Ingenierbüro für Chem. Technik, Donauwörth

Doc. Ing. Jiří Palatý, CSc., (11.8.), VŠCHT Praha

Ing. Luděk Skalický, (11.9.), Synthesia Semtín

Ing. Jaromír Škarka, CSc., (12.9.), PCHE Praha

Ing. Jaromír Moravec, CSc., (23.9.), ÚJV Řež u Prahy

75 let

Ing. Jiří Mohyla, (15.7.), NHKG Ostrava
Ing. Jaromír Brendl, CSc., (9.8.), VŠCHT Praha
Ing. Miroslav Huml, (26.8.), Chemopetrol Litvínov
Ing. Růžena Míčková, CSc., (6.9.), Praha

70 let

Prof. Ing. Petr Beneš, DrSc., (13.7.), ČVUT FJFI Praha
Ing. Jiří Černý, (17.7.), Milo Olomouc
Ing. Karel Sporka, CSc., (19.8.), VŠCHT Praha
Doc. Ing. Radim Vespalec, CSc., (5.9.) ÚIANCH Brno
Prof. Ing. Jaroslav Šesták, DrSc., (25.9.), FZÚ AV ČR
 Praha

65 let

Ing. Věra Bečková, (2.7.), SZÚ Praha
Prof. Ing. Juraj Leško, CSc., (18.7.), VŠB Ostrava
Prof. MUDr. Milena Černá, DrSc., (17.8.), SZÚ Praha
Prof. Ing. František Švec, DrSc., (3.9.), University of
 California, Berkeley
Ing. Alexandra Šilhánková, CSc., (18.9.), VŠCHT Praha

60 let

Ing. Miroslav Rotrekl, (26.7.), CHEMagazín Pardubice
Ing. Miroslav Richter, Ph.D., (11.8.), Univerzita J. E.
 Purkyně Ústí nad Labem

Miloš Vaníček, (19.8.), VÚ Hutnictví Železa Dobrá
RNDr. Čeněk Novotný, CSc., (2.9.), MBÚ AV ČR v.v.i.
 Praha
Ing. Josef Stuchlík, (20.9.), IVAX Pharmaceuticals s.r.o.
 Opava

Blahopřejeme

Zemřelí členové Společnosti

Ing. Jiří Kliment, Nátěrové hmoty spol. s r.o. Hradec
 Králové, zemřel 31. prosince 2007 ve věku 75 let.
**Prof. Ing. Dr.techn. Otto Exner, DrSc. Dr.h.c., člen
 učené společnosti ČR**, ÚOCHB AV ČR Praha, zemřel
 30. ledna 2008 ve věku 83 let.
Ing. Jaroslava Polednová, Nekap spol. s r.o. Praha, ze-
 mřela 10. února 2008 ve věku 63 let.
Prof. RNDr. Iška Hauzar, CSc., PedF UK Praha, zemřel
 3. března 2008 ve věku nedožitých 80 let.
Jan Šleis, Horní Bříza, zemřel 14. března 2008 ve věku 88
 let

Čest jejich památce



Invited Lecture Series

Topic: β -peptides

Lessons from Chemical and Biological Investigations of Peptides Built from Homologated Proteinogenic Amino Acids

After a brief introduction outlining the preparation of β -amino acids and their assembly to β -peptides, the surprising properties of these novel peptides are described. The insertion of a simple CH_2 -group into each and every residue of a peptide with proteinogenic side chains opens a door into a new world with similarities and, at the same time, fundamental differences of structures and physiological properties. The journey into this world was only possible by hard-core organic synthesis.

Speaker: Professor Dieter Seebach

Laboratory of Organic Chemistry,
ETH, Zürich, Switzerland

ÚOCHB AV ČR

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

Lecture Hall 10:00 am



Invited Lecture Series

Topic: Geminal Fluorination

Theoretical Studies of the Schizophrenic Effects of Geminal Fluorination on Organic Reactions: Explanations and Predictions

Dolbier and coworkers have found that geminal fluorination has a large effect on lowering the barrier to *cis-trans* isomerization of 1,2-dimethylcyclopropane. Lemal and coworkers have shown that geminal fluorination actually stabilizes [2.2.2]propellane toward ring opening. In order to understand these very different effects of geminal fluorination, *ab initio* calculations have been performed and, from the results, explanations proposed and experimentally testable predictions made.

Speaker: Professor Wes Borden

Department of Chemistry
University of North Texas, Denton, Texas, USA

ÚOCHB AV ČR

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

Lecture Hall 10:00 am



Invited Lecture Series

Topic: Alkaloid Synthesis

Cascade Reactions for Alkaloid Synthesis

Sequential transformations enable the facile synthesis of complex natural products from simple building blocks in a single preparative step. Their value is amplified if they also create multiple stereogenic centers. Our research program at Emory has focused on using new cascade reactions of push-pull dipoles and amidofurans for alkaloid synthesis. Our interest in using these domino sequences originated from some earlier work centered on the Rh(II)-catalyzed cyclization/cycloaddition cascade of α -diazoimides containing tethered π -bonds. Making use of these cascade reactions, we have been able to rapidly assemble several alkaloidal systems in excellent yield.

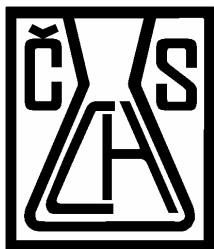
Speaker: Professor Albert Padwa

Department of Chemistry, Emory University,
Atlanta, Georgia, USA

ÚOCHB AV ČR

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

Lecture Hall 10:00 am



Česká společnost chemická
Sekretariát a redakce Chemických listů
Novotného lávka 5
116 68 Praha 1
tel./fax: 222 220 184, redakce tel. 222 221 778
e-mail: chem.spol@csvts.cz
<http://www.csch.cz>

Proč se stát členem České společnosti chemické

Zapojení v České společnosti chemické, členu Asociace českých chemických společností, přináší individuálním chemikům kromě vlastního členství v největší a nejstarší profesní organizaci chemiků:

- celosvětově uznávanou příslušnost k jedné z nejstarších profesních organizací v chemii na světě,
- možnost zapojení se do práce a komunikace v jedné z místních či odborných poboček ČSCH,
- kontakty, informace, služby, možnosti, uplatnění...
- podstatné slevy u vložného na sjezdech a konferencích, jejichž oficiálním pořadatelem je ČSCH,
- možnost dostávat 4× ročně zdarma tzv. „bulletinové číslo“ Chemických listů,
- možnost objednání předplatného Chemických listů s významnými slevami,
- možnost objednání „osobního balíku předplatného“ Chemických listů a časopisů konsorcia EUChemSoc,
- členské informace o nových knihách, produktech a službách i o připravovaných odborných akcích na celém světě, informace o dění v evropských chemických strukturách
- možnost zažádání o evropskou nostrifikaci chemického vzdělání a odborné praxe spojenou s udělením titulu Eurchem, platného v celé EU,
- přístup ke službám a slevám poskytovaným členskými organizacemi EuCheMS pro členy národních organizací,
- možnost přidruženého členství v IUPAC,
- možnost získání a doporučení členské přihlášky do významných zahraničních chemických společností (RSC, ACS, GDCh, GÖCh, SFC aj.),
- možnost získání příležitostných slev obchodních firem spolupracujících s ČSCH,
- možnost uplatnit informace z vlastní pracovní činnosti (výsledky, novinky, inzerce, tisková oznámení aj.),
- možnost zveřejnění vlastního oznámení v rubrice Bulletinu Chemických listů „Práci hledají“,
- vedle individuálního členství je možné kolektivní členství firem,
- a řadu dalších služeb.

Jak se stát členem ČSCH

Členská přihláška je k dispozici na internetových stránkách ČSCH nebo na sekretariátu ČSCH. Členství je přístupné pro všechny zájemce o chemii a přijetí nového člena doporučí dva členové ČSCH (doporučení je možné nahradit odborných životopisem), členství nabývá platnosti po schválení hlavním výborem ČSCH.

Výši členských příspěvků a možné slevy schvaluje na návrh předsednictva hlavní výbor ČSCH.



Česká společnost chemická · Univerzita Palackého
Statutární město Olomouc · SIGMA-ALDRICH – hlavní sponzor



SIGMA-ALDRICH

60. JUBILEJNÍ SJEZD ASOCIACÍ ČESKÝCH A SLOVENSKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Olomouc 1. – 4. září 2008

Program:

Pondělí 1.9.

Moravské divadlo 15:00 – 22:00

Slavnostní zahájení

J.-M. Lehn: *From Supramolecular Chemistry to Constitutional Dynamic Chemistry*

Večer na uvítanou

Úterý 2.9.

Regionální centrum Olomouc 8:30 – 16:00

Irena Valterová: *Biosyntéza hmyzích feromonů*

Lubor Fišera: *1,3-Dipolárne cykloadície chirálnych nitrónov a ich využitie v syntéze*

Přednášky v sekcích, minisymposia, soutěž „Cena SHIMADZU“

Umělecké centrum Univerzity Palackého 16:30 – 23:00

Plakátová sdělení

Výstava firem (Umělecké centrum Univerzity Palackého)

Setkání u moravských vín

Středa 3.9.

Regionální centrum Olomouc 8:30 – 18:00

Miloslav Frumar: *Rychlé reversibilní změny amorfni-krystalická fáze a nové materiály pro optické a elektrické paměti vysoké hustoty*

Karel Lemr: *Hmotnostní spektrometrie – od elektrického výboje k zobrazování tkání*

Přednášky v sekcích, minisymposia

Regionální centrum Olomouc 19:00 – 22:00

Vyhlášení vítězů plakátových sdělení a společenský večer, k tanci a poslechu hraje cimbálová muzika Poljanka

Čtvrtek 4.9.

Exkurze, výlety (www.ckpressburg.cz)

Termíny:

Uzávěrka abstraktů je 15. 4. 2008.

Přijetí abstraktu je podmíněno uhrazením registračního poplatku do 31. 5. 2008.

www.sjezd2008.upol.cz

OBSAH

ÚVODNÍK	225
ZAHRADA	
Voda, samá voda	227
P. Jungwirth	
Reactivity in Conventional Radical Polymerisation	232
A. Jenkins	
REFERÁTY	
Fibrinogen	238
R. Kotlín and J. E. Dyr	
Plody <i>Lonicera caerulea</i>: perspektivní funkční potravina a zdroj biologicky aktivních látek	245
J. Heinrich, I. Švarcová a K. Valentová	
Nebezpečí chemického terorismu a jeho následky	255
O. J. Mika a I. Mašek	
Humínové kyseliny. Pôvod a štruktúra	262
M. Skokanová a K. Dercová	
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY	
Proteínové čipy pri štúdiu expresie cytokínov na nádorovom modele – optimalizácia prípravy vzoriek	269
J. Strnádel, M. Kverka, H. Reisnerová, J. Hlučilová, D. Usvald, D. Plánská, P. Váňa, F. Jílek, L. Vannucci a V. Horák	
CHEMICKÝ PRŮMYSL	
Aplikační možnosti sazí Chezacarb® vyráběných v UNIPETROL RPA	274
T. Herink, S. Raška, F. Nečesaný, and P. Kubal	
RECENZE	279

CONTENTS

EDITORIAL	225
GARDEN	
Water, Water All Around	227
P. Jungwirth	
Reactivity in Conventional Radical Polymerisation	232
A. Jenkins	
REVIEW ARTICLES	
Fibrinogen	238
R. Kotlín and J. E. Dyr	
<i>Lonicera caerulea</i>: A Prospective Functional Food and a Source of Biologically Active Compounds	245
J. Heinrich, I. Švarcová and K. Valentová	
Danger of Chemical Terrorism and Its Consequences	255
O. J. Mika and I. Mašek	
Origin and Structure of Humic Acids	262
M. Skokanová and K. Dercová	
LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Protein Chips in Cytokine Expression Study on Tumour Model: Optimization of Sample Preparation	269
J. Strnádel, M. Kverka, H. Reisnerová, J. Hlučilová, D. Usvald, D. Plánská, P. Váňa, F. Jílek, L. Vannucci, and V. Horák	
CHEMICAL INDUSTRY	
Application of Carbon Black Chezacarb™ Produced by the Unipetrol	274
T. Herink, S. Raška, F. Nečesaný, and P. Kubal	
BOOK REVIEWS	279

BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL SOCIETIES

Nezájem o vysokoškolské studium na technických 287
a přírodovědných oborech
M. Vondruška

Lack of Interest in University Studies 287
of Technical Fields and Natural
M. Vondruška

Ze života chemických společností 289
Odborná setkání 290
Členská oznámení a služby 293
Evropský koutek 294
Střípky a klípky o světových chemících 295
Zprávy 296
Aprílový klub 297
Diskuse 297
Akce v ČR a v zahraničí 298
Bulletin představuje 299
Osobní zprávy 300
Výročí a jubilea 304

From the Chemical Societies 289
Meetings and Conferences 290
Member Services and Announcements 293
European Column 294
Biographical Sketches of World Chemists 295
News 296
Club of Jokes 297
Discussion 297
Meetings Calendar 298
Bulletin Presents 299
Personal News 300
Anniversaries and Jubilees 304

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 102 (2008), čís./no. 4 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 132, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 118 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT Praha, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUcí REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), V. Větvička (USA), L. Opletal (Hradec Králové), P. Tarkowski (Olomouc), Z. Kolská (Ústí nad Labem) • KONZULTANT/CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Mišek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel/fax +420 222 220 184, e-mail: chem.spol@csvts.cz, chem.ekonom@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://www.chemicke-listy.cz> • TISK: České Tiskárny, s.r.o., Generála Svobody 335, 533 51 Pardubice - Rosice nad Labem; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2008 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 153 Kč, roční plné předplatné 2008 (12 čísel) 1570 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 785 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 83 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 63 EUR (doručování via SCHS), 234 EUR (individuální doručování), ceny jsou uvedeny včetně DPH • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2008 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Molekulární námět na obálce: M. Pojarová • Dáno do tisku 31.3.2008.