

Ohlédnutí za rokem 2007 očima odborné skupiny analytické chemie

Konec kalendářního roku je dobrou příležitostí k bilancování i k zamyšlení nad budoucností. Proto využívám laskavé nabídky k sepsání tohoto úvodníku, abych se se čtenáři Chemických listů podělil o své dojmy týkající se práce jedné z největších odborných skupin naší Společnosti, a to odborné skupiny analytické chemie. Tato skupina patří rovněž k neaktivnějším, i když i její slabinou je fakt, že na její aktivitě se podílí jen malý zlomek členů Společnosti, kteří se k odbornosti analytická chemie hlásí. Druhou slabinou je skutečnost, že těžiště většiny akcí stále leží v Praze. Výjimkou je úspěšná soutěž O cenu firmy Merck za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie, která se tradičně pohybuje po všech předních analytických pracovištích po celé naší republice, nepochybně ku svému prospěchu. Rovněž slavnostní předávání Ceny firmy Shimadzu v různých městech naší republiky považují za pozitivum, které dobře zviditelňuje tuto prospěšnou akci i jejího sponzora. V neposlední řadě je třeba zmínit i aktivní účast členů naší odborné skupiny na sjezdech chemických společností, které jasně demonstrují nezastupitelnou roli a mimořádný význam analytické chemie z odborného i celospolečenského hlediska. Existující převažující zaměření naší odborné skupiny do oblasti elektroanalytických metod je dáno zejména tím, že ostatní důležitá zaměření analytické chemie si vzhledem ke svému významu a zájmu členů ustavila své mimořádně úspěšně pracující odborné skupiny. Mám na mysli odbornou skupinu chromatografie a elektroforézy, odbornou skupinu analytické toxikologie, odbornou skupinu chemometrie či Spektroskopickou společnost Jana Marka Marci. Řada úspěšných společných akcí uspořádaných ve vzájemné spolupráci s těmito skupinami je příkladnou ukázkou možností vzájemné spolupráce různých odborných skupin ku prospěchu analytické chemie či dokonce chemie jako celku. Z našich předsevzetí se stále nedaří koordinace práce v oblasti české analytické terminologie, kvalitnější by mohla být i práce naší odborné

skupiny v oblasti koordinace výuky analytické chemie a její propagace mezi středoškolskými studenty. Tato tematika získá zřejmě vysokou prioritu v souvislosti s nepříznivým demografickým vývojem, který může negativně ovlivnit počet zájemců o vysokoškolské studium analytické chemie. A jako vysokoškolský učitel si uvědomuji, že počet a kvalita vysokoškolských absolventů analytické chemie, které naše společnost nepochybně potřebuje pro další úspěšný vývoj v rámci sjednocující se Evropy i globálního světa, je determinován hlavně počtem a kvalitou zájemců o vysokoškolské studium tohoto oboru. O významu, tradici a síle české analytické chemie jistě není třeba pochybovat, zvláště v roce, kdy si připomínáme 85. výročí vniku polarografické metody analýzy. Význam analytické chemie dokumentuje i zastoupení analytických prací na stránkách tohoto časopisu a řada mezinárodních konferencí s analytickou tematikou pořádaných v naší republice. Mezi ně bezesporu patří i konference ESEAC 2008 pořádaná ve spolupráci s European Society for Electroanalytical Chemistry, která se bude konat ve dnech 15.–20. června 2008 v pražském hotelu Krystal a jejíž příprava bude stěžejním bodem práce naší odborné skupiny v příštím roce.

Co říci na závěr? Poděkovat všem členům naší společnosti, kteří se aktivně podílejí na práci odborné skupiny analytické chemie, poděkovat všem firmám a institucím, které pomáhají finančně i jakkoliv jinak při pořádání akcí naší odborné skupiny, popřát české analytické chemii i chemii vůbec úspěšný nový rok a všem čtenářům našeho časopisu poděkovat za jejich podporu a popřát jim vše nejlepší do nového roku v osobním i pracovním životě. A ujistit je, že se budeme vážně zabývat jakýmikoliv náměty na zlepšení naší práce.

Jiří Barek,
předseda odborné skupiny analytické chemie
České společnosti chemické

KRITICKÉ VELIČINY LÁTEK A JEJICH PREDIKCE

PAVEL CHUCHVALEC a JOSEF P. NOVÁK

Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 1905, 166 28 Praha 6
pavel.chuchvalec@vscht.cz

Došlo 16.7.07, přijato 13.9.07.

Klíčová slova: kritické veličiny, kritický stav, experimentální stanovení, spolehlivost predikce

Obsah

1. Úvod – význam znalosti kritických veličin látek
2. Experimentální stanovení kritických veličin
3. Kompilace experimentálních hodnot kritických veličin
4. Predikce kritických veličin
5. Spolehlivost predikce kritických veličin

1. Úvod – význam znalosti kritických veličin látek

Kritické veličiny představují důležité fyzikálně chemické parametry, které slouží k charakterizaci látek a jejich znalost umožňuje prostřednictvím teoremů korespondujících stavů (TKS) odhad jiných látkových vlastností. Patří tak ke klíčovým údajům potřebným pro vývoj a optimalizaci chemických procesů.

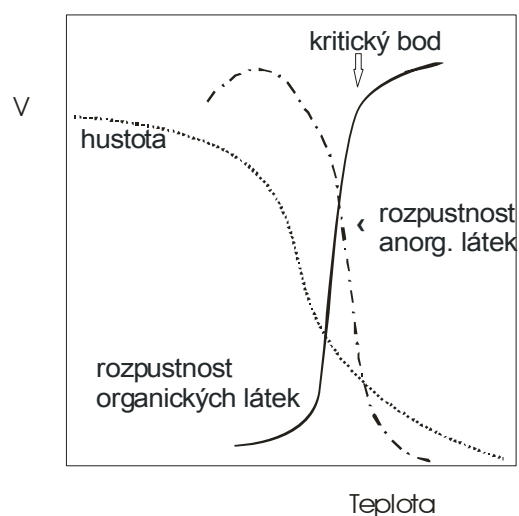
Kritický stav látek umožňuje mimo jiné i jejich průmyslové využití pro speciální účely (superkritická extrakce, speciální polymerace, superkritická oxidace) a posouzení jejich stability za zvýšené teploty a tlaku. Při použití za podmínek nad svými kritickými hodnotami se dané látky označují jako superkritické tekutiny (Supercritical Fluid – SCF). Superkritická tekutina je tedy chemické individuum při teplotě a tlaku nad svým kritickým bodem. Taková tekutina si uchovává rozpouštěcí vlastnosti kapaliny, ale transportními vlastnostmi se blíží parametrům obvyklým pro plyny. Srovnání typických hodnot pro hustotu, viskozitu a difuzivitu pro plyn, kapalinu a SCF je uvedeno v tab. I.

Charakteristických vlastností SCF se využívá při separaci látek z přírodních produktů v potravinářském průmyslu, superkritické polymeraci a superkritické oxidaci. Superkritická voda byla např. použita jako prostředí (SCWO – Supercritical water oxidation) při likvidaci chemických zbraní na bázi chloru. Představuje totiž výborné rozpouštědlo organických látek a zároveň špatné pro anorganické soli. Schematicky je tato skutečnost znázorněna na

Tabulka I

Srovnání vybraných vlastností plynu, kapaliny a superkritické tekutiny (SCF)

Vlastnost	Plyn	SCF	Kapalina
Hustota, kg m^{-3}	1	100–800	1000
Viskozita, mN s m^{-2}	0,01	0,05–0,1	0,5–1,0
Difuzivita, $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	1-10	0,01–0,1	0,001

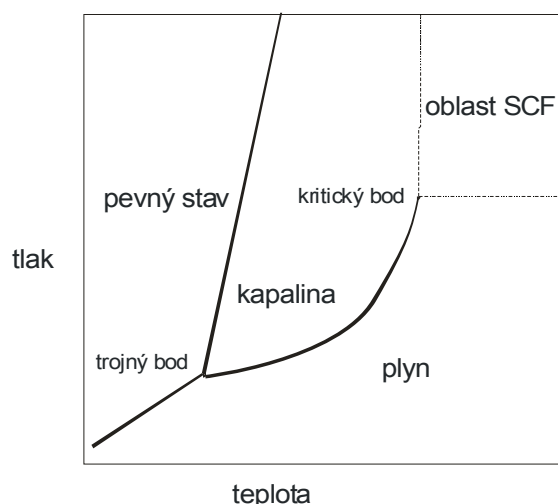


Obr. 1. Schematické znázornění chování látky v blízkosti kritického bodu; symbol V označuje obecně vlastnost, konkrétní vlastnost je specifikována u příslušné křivky

obr. 1. Oxidace organických sloučenin tak probíhá v homogenní fázi, je velmi rychlá a chlor se vysráží ve formě anorganických solí (např. NaCl). Tato oxidace se uskutečňuje za relativně nízkých teplot a nevzniká tudíž nebezpečí vzniku dioxinů¹. Ze schematické podoby fázového diagramu čisté látky (viz obr. 2) je patrné, že kombinací izobarických změn teploty s izotermními změnami tlaku lze dosáhnout přechodu čisté látky z kapaliny na plyn (a obráceně) přes superkritickou oblast, aniž by došlo k fázové přeměně. V tab. II jsou uvedeny kritické veličiny některých látek využívaných průmyslově jako superkritické tekutiny. Ze známých průmyslově aplikovaných postupů lze např. uvést získávání kofeinu ze zelených kávových bobů, perspektivní je i proces pro extrakci nenasyčených mastných kyselin z rybiho oleje (CO_2 , C_3H_8). Některé superkritické tekutiny nabízejí neobvyklé možnosti v syntetické i v analytické chemii a dovolují uskutečnit reakce neproveditelné v běžných rozpouštědlech. Ve stadiu intenzivního výzkumu je využití

Tabulka II
Kritické veličiny některých látek využívaných jako superkritické tekutiny

Tekutina	Kritická teplota [°C]	Kritický tlak [MPa]	Kritická hustota [kg m ⁻³]
Ethylen	9,3	5,04	220
Xenon	16,6	5,84	120
Oxid uhličitý	31,1	7,38	470
Ethan	32,2	4,87	200
Oxid dusný	36,5	7,17	450
Propan	96,7	4,25	220
Amoniak	132,5	11,28	240
Propan-2-ol	235,2	4,76	270
Methanol	239,5	8,10	270
Voda	374,2	22,05	320
Toluen	318,6	4,11	290



Obr. 2. Fázový diagram čisté látky s vyznačením superkritické oblasti (SCF)

v polymeračních procesech (superkritické tekutiny mají pro většinu látek rozpouštěcí schopnost blízkou lehkým uhlovodíkům, ale např. fluorované sloučeniny jsou lépe rozpustné v superkritickém CO₂ než v uhlovodících). Kromě toho přechod od SCF podmínek umožňuje vznik polymerních pěn nanokompozitních rozměrů s vynikajícími tepelnými izolačními vlastnostmi a mechanickou pevností. Rozpouštěcí schopnost SCF vzrůstá s rostoucí hustotou (a tedy s rostoucím tlakem).

2. Experimentální stanovení kritických veličin

Historicky první, kdo experimentálně určil hodnotu kritické teploty, byl baron Cagniard de la Tour². Tento statečný badatel naplnil hlavěň muškety do jedné třetiny ethanolem, umístil do ní kuličku, hlavěň zaslepl a zahříval. Okamžik, kdy při potřepávání hlavěň zaslechl zvuk kuličky narážející na oba konce muškety indikoval jako kritický stav, při kterém došlo k vymizení kapalné fáze. Následně pak vyvinul zařízení podobné těm, které se často využívají doposud – v zatavené skleněné ampuli pozoroval okamžik vymizení menisku. Kromě kritické teploty ethanolu změřil i kritickou teplotu vody a diethyletheru. Nelze se proto divit, že v minulosti se ve vědecké komunitě objevil návrh, aby kritický stav byl označován jako „Tourian state“. Systematičtější měření kritických veličin byla provedena až mnohem později a to zejména zásluhou van der Waalse a jeho následovníků.

Kritický „bod“ je přísně vzato nepřiliš dobře definovaný (na rozdíl od trojného bodu). Tvar koexistenční křivky v kritické oblasti nelze přesně reprezentovat žádnou analytickou stavovou rovnicí s ohledem na nespojitost jednofázové a dvofázové oblasti a např. pravidlo přímkového průměru hustot koexistujících fází³ v oblasti blízké kritické neplatí a průměr hustot vykazuje zakřivení. Ačkoli většina současných aparatur na měření kritického bodu stále vychází z vizuálního pozorování, existují i postupy ke stanovení kritických veličin na základě měření fyzikálních parametrů látky (index lomu, rozptyl světla, relativní permitivita, rychlost zvuku). Rychlost zvuku, která dosahuje minima v kritickém bodě, byla např. využita při stanovení kritického bodu SF₆ a některých chlorsilanů. Technologický pokrok ve vybavení, organizaci a vyhodnocování experimentu sice způsobuje značný nárůst experimentálních dat (odhaduje se, že množství publikovaných termodynamických

kých dat se prakticky zdvojnásobuje každých deset let), nicméně experimentální stanovení kritických veličin je limitováno faktem, že řada látek zajímavých pro průmysl a laboratorní praxi je v oblasti kritického stavu již nestabilní. Není proto překvapivé, že spolehlivé experimentální údaje např. pro kritickou teplotu, jsou známy pouze pro méně než tisíc látek. Stabilita sloučeniny v kritickém bodě je dána její chemickou povahou – tak např. alkyany jsou stabilní do dekanu. Jako spolehlivá data jsou uváděna ještě měření do C₁₈. V literatuře jsou popsány experimentální postupy dosažení kritického stavu pulsním ohřevem^{4,5}, kdy je možno dobu měření zredukovat na zlomky sekundy. Tímto způsobem byly získány údaje pro *n*-alkany ještě pro rozmezí C₁₉–C₃₆. Data z těchto experimentů i jejich metodika však nejsou zatím obecně akceptovány. Lze konstatovat, že u vyšších členů homologických řad je rychlost rozkladu za kritických podmínek úměrná molární hmotnosti. Obecně platí, že se stoupající hodnotou teploty normálního bodu varu (k molekulám s vyšší hmotností) stoupá hodnota kritické teploty, zatímco hodnota kritického tlaku klesá. V literatuře se uvádí, že kritická teplota parafinů se stoupajícím počtem uhlíků limituje k určité konkrétní hodnotě (např. Teja⁶ uvádí teplotu 1144 K), zatímco kritický tlak a kritická hustota by se měly blížit nule⁷.

3. Kompilace experimentálních hodnot kritických veličin

Postupně, tak jak na konci 19. století a na začátku století minulého přibývalo experimentálních dat o kritických veličinách látek publikovaných v různých časopisech, vyvstala logická potřeba tato data přehledně shrmažďovat a vznikly první větší sbírky mezinárodně respektovaných dat^{8,9}. Po druhé světové válce vydali obsáhlou studii Kobe a Lynn¹⁰, jež obsahovala i kritické hodnocení sebraných experimentálních dat, včetně použitých metodik. Sbírkou dat o kritických veličinách se stávaly součástí termodynamických monografií věnovaných problematice výpočtu termodynamických vlastností i specializovaných publikací^{11,12}. Na práci Kobeho a Lynna později navázali Kudchadker¹³ (údaje o organických sloučeninách) a Mathews¹⁴, který sbíral údaje pro prvky a anorganické sloučeniny. V roce 1986 vznikla mezinárodní pracovní skupina, která v rámci projektu IUPAC 121/10/87 a jeho pokračování 2000-026-1-100 nazvaného „Critical Compilation of Vapour Liquid Critical Properties“ systematicky sbírá a ukládá dostupné experimentální údaje, kriticky je vyhodnocuje a na základě zhodnocení uvádí doporučené hodnoty kritických veličin vybraných čistých látek. Výsledek této činnosti je postupně publikován v časopisu *Journal of Chemical Engineering Data*^{15–23} a doposud jsou zpracovány následující skupiny organických látek: normální alkyany, aromatické uhlovodíky, alifatické alkoholy, rozvětvené alkyany a cykloalkany, nenasycené alifatické uhlovodíky, sloučeniny s kyslíkem a sirmé a dusíkaté sloučeniny. Nověji byly zpracovány doporučené hodnoty kri-

tických teplot pro alifatické uhlovodíky i v práci polských autorů²⁴.

4. Predikce kritických veličin

Ačkoliv pro mnoho látek leží kritická teplota nad jejich rozkladnou teplotou, i hypotetická hodnota této veličiny je užitečná v případech, kdy je nutné použití generalizovaných vztahů pro odhad termodynamických a transportních vlastností těchto látek a jejich směsí. Uchylovat se k odhadu kritických veličin je pak nutno zejména v případech látek s vysokou molární hmotností. Jednotlivé metody se v zásadě dají rozdělit do tří skupin: metody založené na principu skupinových příspěvků, korelace v závislosti na molární hmotnosti, korelace vycházející ze stavových rovnic.

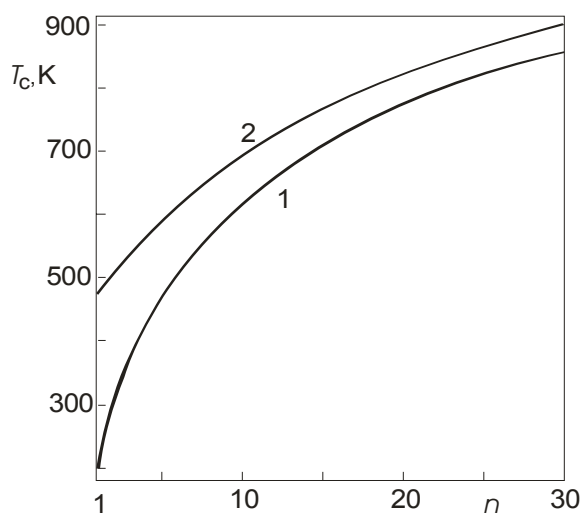
Od padesátých let minulého století byly v literatuře publikovány desítky empirických a semiempirických metod pro predikci kritických veličin. Novější postupy jsou shrnuty v monografiích Polinga²⁵ a Riaziho²⁶. V případě organických látek do C₈–C₁₀ se často jedná v podstatě o interpolační metody, obsahující nezřídka relativně velké množství parametrů (což platí zejména pro metody příspěvkové) nastavených na experimentálně určená data. Nepřímým potvrzením této skutečnosti je mimo jiné to, že Lydersenova metoda²⁷, která byla navržena již v roce 1955, si dosud zachovala svůj význam a úspěšně soutěží s metodami, které byly později navrženy na základě mnohem větší báze experimentálních dat²⁸. Obdobná pionýrská práce v oblasti odhadu kritických veličin založená na konceptu skupinových příspěvků je publikace Riedelova²⁹. Příspěvkové modely obecně předpokládají, že jednotlivé strukturální inkrementy molekuly látky přidávají charakteristický příspěvek k celkové hodnotě dané vlastnosti. Tak, jak se postupně rozšiřovala datová základna experimentálních údajů a vyvíjely se možnosti výpočetní techniky, přibývalo publikovaných postupů. Postupně se v nich zvětšoval počet příspěvků, zpřesňovaly jejich hodnoty a zaváděly se korekce (např. na interakce u multifunkčních skupin, konformační a rezonanční efekty). V minulých letech byla na toto téma publikována celá řada prací, z nichž výrazný přínos představovaly zejména studie^{28,30–36}. Objevily se i nové přístupy k řešení problematiky výpočtu kritických vlastností na základě struktury látky, založené na využití topologických deskriptorů (QSPR – Quantitative Structure-Property Relationships) – např. elektronové hustoty, odvozených z molekulárních grafů reprezentujících danou molekulu³⁷.

Metodiky založené na korelaci kritických veličin v závislosti na molární hmotnosti (případně na počtu uhlíkových atomů) se uplatňují zejména uvnitř homologických řad a též při řešení petrochemických problémů, kdy je potřeba charakterizovat určitou ropnou frakci jako pseudolátku. V těchto případech navržené predikční vztahy obsahují často i další parametry jako normální bod varu, bod tání nebo hustotu. Zástupci těchto postupů mohou být např. práce^{38–43}.

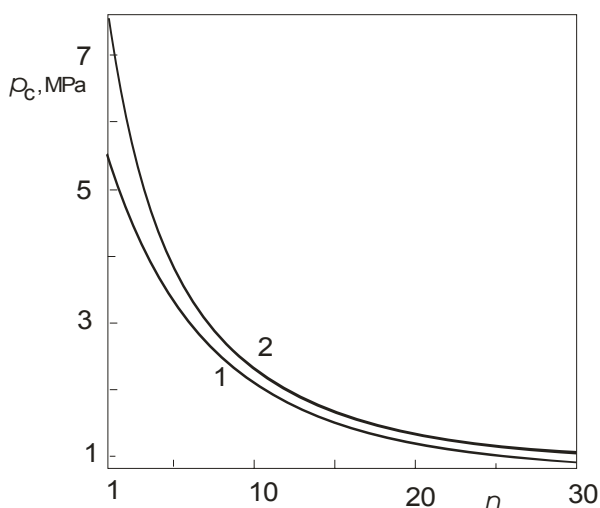
V literatuře lze nalézt i metody odhadu kritických veličin na základě korelace s parametry teoretických stavových rovnic^{44–46}.

5. Spolehlivost predikce kritických veličin

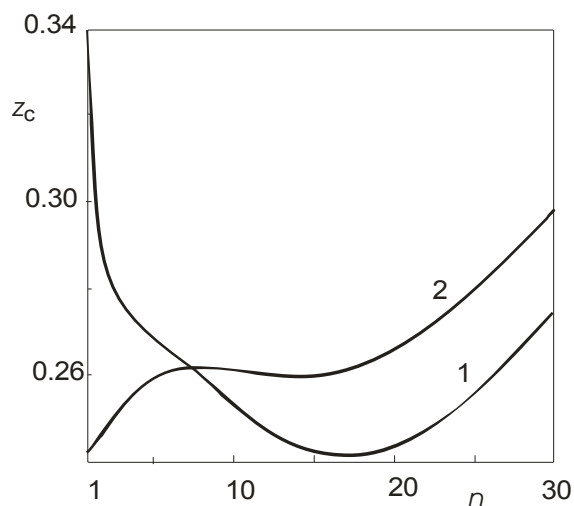
Přirozeným požadavkem kladeným na hodnoty kritických veličin určené z predikčních postupů je jejich spolehlivost. Lze snadno ukázat, že malé chyby v hodnotách kritických veličin způsobí velké chyby při výpočtu termodynamických vlastností pomocí teorému korespondujících



Obr. 3. Závislost kritické teploty na počtu uhlíků v molekule pro n -alkany a n -alkoholy podle Teji⁶; 1 – n -alkany, 2 – n -alkoholy



Obr. 4. Závislost kritického tlaku na počtu uhlíků v molekule pro n -alkany a n -alkoholy podle Teji⁶; 1 – n -alkany, 2 – n -alkoholy



Obr. 5. Závislost kritického kompresibilitního faktoru určeného na základě kritických veličin odhadnutých postupem podle Teji⁶ na počtu uhlíků v molekule látky

stavů. Nepřesnost 3 % v kritické teplotě benzenu může způsobit chybu již 30 % v odhadu jeho tlaku nasycených par²⁴. Je proto logické, že predikční postupy jsou v průběhu let rozsáhle ověřovány a konfrontovány s nově naměřenými údaji, které nebyly zahrnuty do původních souborů dat využitých pro generaci parametrů modelu. Přitom se ukazuje se, že zatím chybí ucelený soubor požadavků kladených na autory, které by umožnily objektivně charakterizovat kvalitu naměřených dat⁴⁷. Problémem, se kterým se lze setkat u korelačních schémat, je skutečnost, že při formulaci modelu není brán ohled na případné extrapolaci použití metody a výsledky získané v takových případech jsou zatíženy velkou chybou, nebo jsou přímo v rozporu s přírodními zákony. Tato skutečnost může být ilustrována na následujícím případě. Teja⁶ navrhl na základě dostupných experimentálních dat korelační rovnice pro stanovení kritických veličin normálních uhlovodíků a alkoholů. Podle těchto vztahů mají kritická teplota a kritický tlak v závislosti na počtu uhlíků uvnitř těchto homologických řad průběh vyznačený na obr. 3 a 4. Vyneseme-li do grafu hodnoty kritického kompresibilitního faktoru vypočteného z kritických veličin stanovených pomocí Tejova korelačního vztahu v závislosti na počtu uhlíků, získáme křivky vyznačené na obr. 5. Z obrázku je patrné, že podle takto predikovaných kritických veličin hodnota kritického kompresibilitního faktoru pro sloučeniny s počtem uhlíků 18 a více stoupá s rostoucím počtem uhlíků v molekule – což je v rozporu s teorií. Původní postup tedy selhává, pokud se použije jako extrapolací metoda.

Autoři tímto vyjadřují poděkování za finanční podporu této práce v rámci výzkumného záměru MŠMT č. 6046137307.

LITERATURA

1. Eliaz N., Mitton D. B., Latanision R. M.: *Trans. Indian Inst. Met.* 56, 1 (2003).
2. Cagniard de le Tour C.: *Ann. Chim. Phys.* 21, 127 (1822).
3. Moore W. J.: *Fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1981.
4. Nikitin E. D., Pavlov P. A., Skripov P. F.: *J. Chem. Thermodyn.* 25, 869 (1993).
5. Nikitin E. D., Pavlov P. A., Bessonova N. V.: *J. Chem. Thermodyn.* 26, 177 (1994).
6. Teja A. S., Lee R. J., Rosenthal D., Anselme M.: *Fluid Phase Equilib.* 56, 153 (1990).
7. Bogatishcheva N. S., Nikitin E. D.: *Teplofizika Vysokikh Temperatur* 43, 196 (2005).
8. *International Critical Tables of Numerical Data*. McGraw-Hill, New York 1928.
9. *Landolt-Börnstein Physikalisch-Chemische Tabellen*. Springer-Verlag, Berlin 1923.
10. Kobe K. A., Lynn R. E.: *Chem. Rev.* 52, 117 (1953).
11. Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K.: *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York 1977.
12. Dykyj J.: *Kritické veličiny čistých látok a zmesí*. SVTL, Bratislava 1967.
13. Kudchadker P. A., Alani G. H., Zwolinski B. J.: *Chem. Rev.* 68, 659 (1968).
14. Mathews J. F.: *Chem. Rev.* 72, 71 (1972).
15. Ambrose D., Young C. L.: *J. Chem. Eng. Data* 40, 345 (1995).
16. Ambrose D., Tsonopoulos C.: *J. Chem. Eng. Data* 40, 531 (1995).
17. Tsonopoulos C., Ambrose D.: *J. Chem. Eng. Data* 40, 547 (1995).
18. Gude M., Teja A. S.: *J. Chem. Eng. Data* 40, 1025 (1995).
19. Daubert T. E.: *J. Chem. Eng. Data* 41, 365 (1996).
20. Tsonopoulos C.: *J. Chem. Eng. Data* 41, 645 (1996).
21. Ambrose D., Kudchadker A. P., Tsonopoulos C.: *J. Chem. Eng. Data* 46, 457 (2001).
22. Tsonopoulos C.: *J. Chem. Eng. Data* 46, 480 (2001).
23. Marsh K. N., Young C. L., Morton D. W., Ambrose D., Tsonopoulos C.: *J. Chem. Eng. Data* 51, 305 (2006).
24. Owczarek I., Blazej K.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 32, 1411 (2003).
25. Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P.: *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York 2001.
26. Riazi M. R., Al-Sahhaf T. A., Al-Shammari M. A.: *Fluid Phase Equilib.* 147, 1 (1998).
27. Lydersen A. L.: *Univ. Wisconsin Coll. Eng., Eng. Exp. Stn. Rep.* 3, Madison, April 1955.
28. Nannoolal Y., Rarey J., Ramjugernath D.: *Fluid Phase Equilib.* 252, 1 (2007).
29. Riedel L.: *Z. Elektrochem.* 53, 222 (1949).
30. Ambrose D.: *NPL Reports in Chemistry* 92, National Physical Laboratory, Teddington, UK (1978).
31. Ambrose D.: *NPL Reports in Chemistry* 98, National Physical Laboratory, Teddington, UK (1979).
32. Daubert T. E.: *Hydrocarb. Process* 1980, 107.
33. Joback S. M.: *Thesis*, Dept. Chem. Eng., MIT, Cambridge, MA, 1984.
34. Wilson G. M., Jasperson L. V.: *AIChe Meeting New Orleans*, LA (1996).
35. Marrero-Morejon J., Pardillo-Fontdevila E.: *AIChe J.* 45, 615 (1999).
36. Zhen W., Wenying W., Wen X.: *Fluid Phase Equilib.* 238, 58 (2005).
37. Krenkel G., Castro E. A.: *J. Theor. Comput. Chem.* 2, 33 (2003).
38. Riazi M. R., Daubert T. E.: *Hydrocarb. Process* 1980, 115.
39. Tsonopoulos C.: *AIChe J.* 33, 2080 (1987).
40. Twu C. H.: *Fluid Phase Equilib.* 16, 137 (1984).
41. Koutek B., Hoskovec M., Lazar J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 59, 1483 (1994).
42. ElHassan A. E., Barufet M. A., Eubank P. T.: *Fluid Phase Equilib.* 78, 139 (1992).
43. Riazi M. R.: *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. ASTM, West Conshohocken 2006.
44. Thodos G., Forman J. C.: *AIChe J.* 6, 206 (1960).
45. Pamies J. C., Vega L. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 2532 (2001).
46. Nezbeda I., Smith W. R.: *Fluid Phase Equilib.* 216, 183 (2004).
47. Dong Q., Chirico R. D., Yan X., Hong X., Frenkel M.: *J. Chem. Eng. Data* 50, 546 (2005).

P. Chuchvalec and J. P. Novák (*Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Critical Properties of Compounds and Their Prediction**

Knowledge of critical properties is useful for the calculation of many properties of compounds and for industrial processes exploiting the supercritical region. A review is presented about sources of experimental critical data and their recommended values. The most frequently used methods for the estimation of critical properties of pure compounds are given. The reliability of predictions of critical properties is discussed for the correlation methods used in extrapolation to higher members of homologous series.

IONTOVÉ KAPALINY – ÚVAHY O JEJICH VYUŽITÍ V HOMOGENNÍ ASYMETRICKÉ KATALÝZE

IVANA ČERNÁ^a, PETR KLUSOŇ^a, MARTIN DROBEK^a, TOMÁŠ CAJTHAML^b a LUKÁŠ BARTEK^c

^a Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Mikrobiologický ústav AV ČR, Videňská 1083, 142 20 Praha 4, ^c School of Chemistry, University of St Andrews, North Haugh, St Andrews, Fife KY 16 9ST, UK

Došlo 29.3.07, přijato 22.6.07.

Klíčová slova: iontové kapaliny, asymetrická katalýza, asymetrická hydrogenace

Obsah

1. Úvod
2. Iontové kapaliny
3. Základní uspořádání
 - 3.1. Reakce v monofázovém systému
 - 3.2. Reakce ve dvoufázovém systému
 - 3.3. Vratně dvoufázové uspořádání
 - 3.4. Kontinuální uspořádání
4. Asymetrické hydrogenace
5. Závěr

1. Úvod

Některé komplexní chirální organokovové sloučeniny přechodných kovů jsou významnými homogenními katalyzátory v asymetrické katalýze vhodné pro získávání opticky čistých látek užitečných např. při syntéze farmaceutických substancí^{1–10}. Omezení širšího praktického uplatnění těchto katalyzátorů představují především jejich relativně vysoká cena, náročnost přípravy, obtížná separace z reakční směsi a tím i problematičnost jejich opakovaného použití. V nedávné minulosti byly popsány^{2,3,6,11} různé postupy umožňující imobilizaci organokovových komplexních katalyzátorů pro asymetrické hydrogenace spojující výhody homogenní reakce (vysoká aktivita, enantioselektivita) s provozními výhodami heterogenních systémů (snadná separace, opakované použití). Předpokladem jejich úspěšné aplikace v praxi je tedy především pevné ukotvení homogenního katalyzátoru při zachování jeho katalytické účinnosti. Takový systém by jistě představoval perspektivní cestu, nicméně v současnosti jsou techniky imobilizace chirálních komplexů považovány z tohoto

pohledu stále za spíše problematické. Katalytická aktivita ukotvených komplexů přechodných kovů a dosahované enantioselektivita jsou nižší než v případě reakcí vedených v homogenní fázi a zároveň samotné ukotvení není tak pevné, aby nedocházelo k uvolňování komplexu do reakční směsi^{6,10–14}.

Navzdory těmto obtížím je zřejmé, že z ekonomických a ekologických důvodů je žádoucí katalytický komplex nejen účinně oddělit od reakční směsi, ale také ho opakovaně použít v reakci. Účinná separace je pak rovněž požadována i s ohledem na kvalitu farmaceutického produktu či intermediátu z hlediska obsahu nežádoucích nečistot. Zajímavou alternativou heterogenizace chirálních komplexů představují vícefázové kapalně reakční systémy založené na využití iontových kapalin^{6,15–21}. Tyto moderní rozpouštědlové systémy vykazují variabilní fázové chování a umožňují tak několik odlišných způsobů uspořádání iontově kapalinových reakčních systémů od homogenních a monofázových, přes dvoufázové až k systémům tzv. vratně dvoufázovým. Iontové kapaliny však nepředstavují jen rozšíření možností syntézy opticky čistých aktivních látek, ale zároveň podporují i vývoj nových postupů směrem k životnímu prostředí šetrnějším^{22–26} (nízká tenze par, snížení celkového objemu použitého rozpouštědla, nízká toxicita, atd.).

Studiem stereoselektivních reakcí vedoucích k opticky čistým látkám se zabýváme komplexně již řadu let se zvláštní pozorností věnovanou asymetrickým hydrogenacím^{6,12,27–29}. Separátně byly studovány heterogenní katalytické systémy na bázi niklu modifikovaném kyselinou vinnou jako zdrojem chiralitity a na bázi platiny modifikované chirálními chininovými alkaloidy (cinchonidin, cinchonin, chinidin a chinin a jejich částečně hydrogenované formy). Dále byly podrobně zkoumány katalytické vlastnosti homogenních a heterogenizovaných komplexů ruthenia obsahujících atropoisomerní difosfinový ligand (2,2'-bis(difenylofosfino)-1,1'-binaftyl) označovaný jako Ru-BINAP. Tyto komplexy reprezentují jeden z řady systémů koordinačních sloučenin schopných vysokého enantiorozlišení při vysokém molárním poměru substrát / katalyzátor. V homogenní fázi byly tyto komplexy shledány jako velmi aktivní, schopné poskytovat opticky čisté látky s vysokým výtěžkem. Po jejich imobilizaci na širokém spektru pevných maticí byly rovněž dosaženy pozitivní výsledky v modelové transformaci α - a β -ketoesterů převyšující např. možnosti heterogenních systémů na bázi platiny nebo niklu, avšak původního enantiorozlišení neukotveného komplexu Ru-BINAP dosaženo nebylo^{6,12,27,30}.

V současné době se zabýváme posouzením možnosti využití speciálních reakčních médií, jako jsou iontové kapaliny a nadkritické tekutiny ve stereoselektivních reakcích, které by na základě svých specifických vlastností

umožnily spojení výhod homogenního a heterogenního reakčního uspořádání. V centru našeho zájmu jsou určité typy iontových kapalin, jejichž zajímavé fázové chování je především předmětem tohoto sdělení.

2. Iontové kapaliny

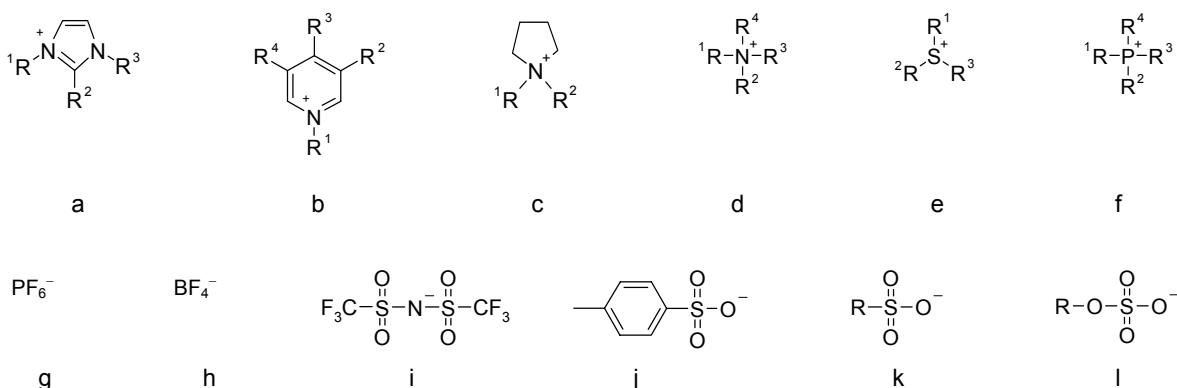
V posledních letech se setkáváme s rostoucím zájmem o iontové kapaliny a jejich praktické aplikace v mnoha odvětvích chemie^{15–22}. Jejich použití umožňuje vedení reakcí za homogenních podmínek při snadné separaci katalyzátoru z reakční směsi např. extrakcí nebo oddestilováním produktu. Iontové kapaliny jsou vysoce viskózní, většinou bezbarvé transparentní látky, s minimální tenzí par a stabilitou do 300–400 °C. Jejich bod tání se většinou pohybuje okolo 20 °C, avšak mnohé z nich mají bod tání hluboko pod 0 °C. Iontové kapaliny se skládají z organického často asymetrického kationtu a organického nebo anorganického aniontu. Obecně se dělí především podle charakteru jejich kationtu na imidazoliové, pyridiniové, pyrrolidiniové, alkylamoniové, alkylsulfoniové a alkylfosfoniové soli^{15–22,31–37}. Některé základní typy struktur jejich kationtových a aniontových částí jsou uvedeny na obr. 1. Tyto látky jsou účinnými rozpouštědly širokého spektra organických, anorganických i organokovových sloučenin a dokonce i kovových oxidů. Vhodnou volbou^{15,16,22} páru kation – anion, případně zásahem do jejich chemické struktury, např. změnou (prodloužením) postranního řetězce, případně tím, zda je kation odvozen od terciárního acyklického aminu nebo od dusíkatého heterocyklu (obr. 2), můžeme zásadně ovlivnit bod tání, rozpouštěcí vlastnosti i jejich fázové chování^{15–22,31–41}.

Publikace, ve kterých byly iontové kapaliny zmíněny jako možná reakční média, se objevily již v 80. letech 20. století. V průběhu 90. let se objevily další základní práce⁴³, mezi nimiž, v kontextu tohoto sdělení, za zmínku stojí především první popsána asymetrická hydrogenace kataly-

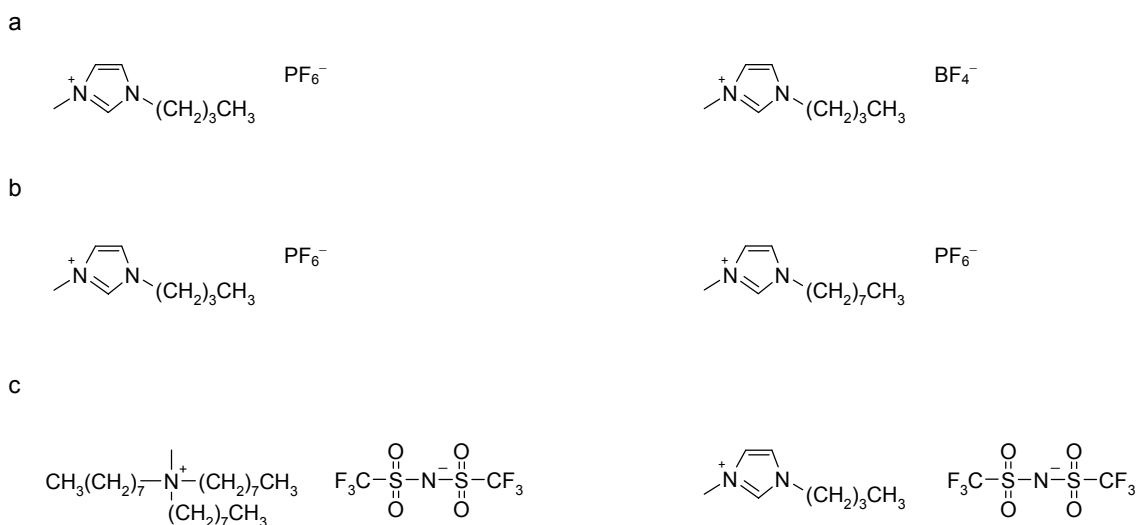
zovaná komplexy rhodia vedená v iontové kapalině. Při této reakci ve dvoufázovém systému [bmim][SbF₆] (bmim = 1-butyl-3-methylimidazonium) / propan-2-ol (3 : 8) katalyzované komplexem [Rh/(cod){(-)-diop}][PF₆] (cod = 1,5-cyklooktadien, (-)-diop = (-)-2,3-O-isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(difenylfosfino)butan), byl získán (*S*)-*N*-acetylphenylalanin s optickým výtěžkem 65 %. Produkt byl snadno a kvantitativně separovatelný a iontová kapalina obsahující katalyticky aktivní komplex úspěšně recyklována. Další významnou prací⁴⁴ v tomto ohledu pak je hydrogenace cinamaldehydu (3-fenyl-2-propenal) v iontových kapalinách na heterogenním katalyzátoru Pd/C.

Důsledkem silných coulombických interakcí působících mezi molekulami iontové kapaliny jsou především již zmíněná nízká tenze par a vysoká tepelná stabilita. Jak bylo uvedeno, iontové kapaliny účinně rozpouštějí některé homogenní katalyzátory na bázi přechodných kovů, např. komplexy Ru-BINAP, bez předchozí modifikace a změn v jejich struktuře. Navíc je možné fyzikálními podmínkami v reakčním prostředí zásadním způsobem ovlivnit jejich fázové chování^{7,9,15–19,22,33,45–48}. Při řešení jinak komplikovaného úkolu separace homogenního katalyzátoru je možné s výhodou využít právě tohoto jejich specifického chování.

Komplexy přechodných kovů zmíněného typu (Ru-BINAP) mohou být vysoce citlivé na působení vzduchu, a proto veškerou manipulaci s nimi, včetně všech kroků přípravy, je doporučeno provádět v inertní atmosféře^{2,3,6,10–14}. Z důvodu nízké rozpustnosti kyslíku v prostředí iontové kapaliny není použití inertního prostředí nutné, aniž by se tato skutečnost odrazila na snížení parametru enantioselektivity, jak je tomu v případě komplexů vystavených i krátkodobému působení vzduchu ve standardním homogenním uspořádání. Za zmínku stojí i jistě zajímavá možnost kombinace iontových kapalin jako rozpouštědel a nadkritického média, nejčastěji oxidu uhličitého, pro extrakci opticky čistého reakčního produktu²².



Obr. 1. **Strukturní typy kationtů a aniontů iontových kapalin;** a) imidazolium, b) pyridinium, c) pyrrolidinium, d) amonium, e) sulfonium, f) fosfonium, g) hexafluorofosfát, h) tetrafluoroborát, i) bis(trifluormethylsulfonyl)imid, j) tosylát, k) alkylsulfonát, l) alkylsulfát



Obr. 2. Příklady strukturních obměn iontových kapalin; a) změna aniontu, b) změna délky postranního řetězce, c) záměna kationtu odvozeného z acyklické sloučeniny dusíku za kationt odvozený od dusíkatého heterocyklu

3. Základní uspořádání

Mnoho homogenně katalyzovaných procesů je vedeno vsádkově. Při oddělování homogenního katalyzátoru může být využíváno rozdílné rozpustnosti produktu a katalyzátoru v reakční směsi. Doposud nejčastěji uváděné návrhy řešení problematiky separace homogenních katalyzátorů pomocí vícefázových reakčních systémů jsou založeny na dvoufázových systémech organická fáze – voda^{7,9,16,17,47–51}. Katalytický komplex je v tomto případě – po předchozí modifikaci – rozpustný ve vodě, zatímco produkt reakce se rozpouští pouze v organické fázi. Pokud jsou i reaktanty rozpustné ve vodě, reakce může probíhat ve vodné fázi a přechod produktu do organické fáze kladně ovlivňuje rovnováhu reakce. Ve skutečnosti má většina substrátů i produktů podobnou rozpustnost a budou se tedy vyskytovat v jedné fázi; v případě organických látek bude substrát i produkt ve fázi organické. Potom ovšem reakce neprobíhá v jedné fázi, ale především na mezifázovém rozhraní, které v případě dvoufázového systému organické rozpouštědlo – voda není velké, protože řada běžných organických rozpouštědel se s vodou nemísí nebo je mísitelná jen omezeně. Jedním z důvodů, proč mohou být za perspektivní řešení považovány právě iontové kapaliny, je skutečnost, že kromě obdobných dvoufázových systémů umožňují vést reakce v jedné fázi – to znamená bez vlivu mezifázového rozhraní kapalina – kapalina, prostřednictvím systémů monofázových nebo systémů vratně dvoufázových (obr. 3a–d).

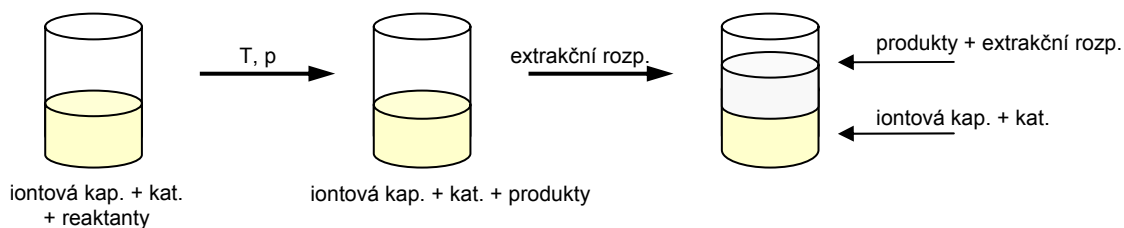
Je třeba zdůraznit, že nečistoty přítomné v iontových kapalinách mohou zcela zásadním způsobem ovlivnit průběh reakce. Homogenní katalytické komplexy jsou citlivé

zejména na nezreagovaný amin, např. v imidazoliových iontových kapalinách je typickou nečistotou 1-methylimidazol, a na stopy halogenidů pocházejících z přípravy iontových rozpouštědel. Je tedy nezbytně nutné i komerčně získané produkty deklarované jako vysoce čisté podrobit čistící operaci. Tato problematika je v současnosti intenzivně studována a bude předmětem připravovaného odborného sdělení.

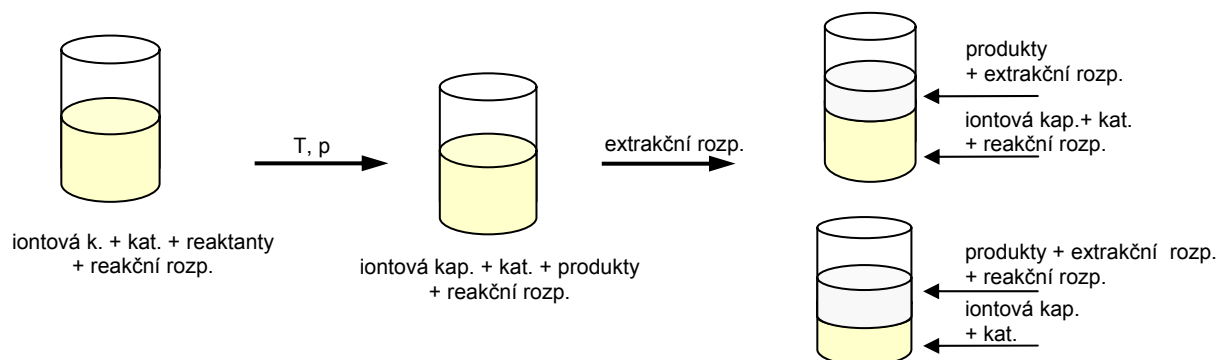
3.1. Reakce v monofázovém systému

Homogenní uspořádání procesu (obr. 3a) není vhodné v případě, kdy jedním z reaktantů je plyn, např. vodík při hydrogenacích, protože takovéto látky vykazují ve vysoce viskózních a polárních iontových kapalinách nízkou rozpustnost^{16,22,34,38,45,46}. Z tohoto důvodu je třeba vést reakci v přítomnosti dalšího „reakčního“ rozpouštědla, které zlepší rozpustnost plynu v reakční směsi. Řada iontových kapalin se s mnohými organickými rozpouštědly mísí velmi dobře za vzniku monofázového systému (obr. 3b). Díky tomu je možné vytvořit reakční prostředí, ve kterém bude zajištěna dostatečná rozpustnost i plynných nepolárních reaktantů^{37,38}. Pokud by se i produkt reakce rozpouštěl v tomto monofázovém systému, bylo by možné jej oddělovat od reakční směsi stejně jako v případě homogenního uspořádání extrakcí (případně destilací) do vhodně zvoleného extrakčního rozpouštědla. Výsledek extrakce, na rozdíl od homogenního uspořádání, může být různý v závislosti na volbě extrakčního činidla a fázovém chování reakčního rozpouštědla. Do extraktu může přecházet pouze produkt nebo do něho přechází zároveň s produktem i reakční rozpouštědlo. Druhý případ je výhodný z hlediska výtěžku produktu. Pokud by totiž přecházel do

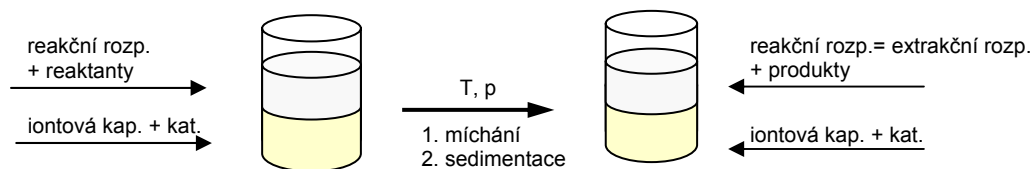
a



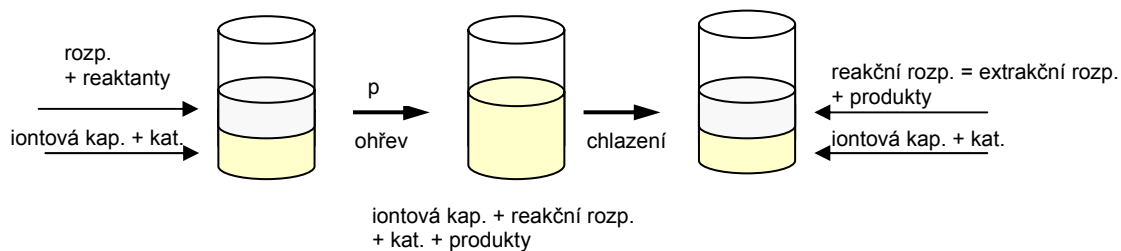
b



c



d



Obr. 3. a) Homogenní uspořádání procesu; b) monofázové uspořádání procesu s následnou separací produktu extrakcí, A – do extraktu přechází jen produkt, B – do extraktu přechází s produktem i reakční rozpouštědlo; c) dvofázové uspořádání procesu; d) reversibilně fázové uspořádání procesu

extraktu pouze produkt, nemusel by být výtěžek kompletní a závisel by na rozdělovacím koeficientu produktu mezi reakční a extrakční rozpouštědlo. Na druhé straně může extrakce reakčního rozpouštědla způsobovat ztráty části iontové kapaliny a tím i katalytického komplexu, což je dáno vzájemnou mísitelností iontové kapaliny a reakčního rozpouštědla.

3.2. Reakce ve dvoufázovém systému

Dvoufázové systémy iontových kapalin s organickými nebo anorganickými rozpouštědly^{7,15–17,19,22,26,47,49,51–53} jsou zajímavou alternativou ke dvoufázovým systémům organická fáze – voda, oproti nim však mají některé výhody (obr. 3c). V předchozím odstavci byla zmíněna malá rozpustnost nepolárních molekul plynů v iontových kapalinách. Tato skutečnost je nepříznivá pro průběh reakce, ale výhodná z hlediska ochrany a uchovávání homogenních katalyzátorů. Většina katalytických komplexů je totiž citlivá na vzdušný kyslík, který rozrušuje vazby mezi centrálním atomem kovu a reaktivními ligandy, čímž dochází ke ztrátě jejich původních katalytických účinků. Vzdušný kyslík se však rozpouští v iontové kapalině málo, a proto je katalyzátor v iontové kapalinové fázi chráněn. Tato skutečnost může přispět k prodloužení jeho životnosti v případě opakovaného používání. Další významnou předností některých dvoufázových systémů iontových kapalin je větší míra vzájemné mísitelnosti obou rozpouštědel při zachování dvoufázového charakteru systému. K oddělování produktu by v těchto systémech docházelo již během reakce přechodem do reakčního rozpouštědla, které je v tomto případě zároveň extrakčním rozpouštědlem.

Nezávisle na volbě reakční soustavy je ve dvoufázových systémech často dosahováno nižšího výtěžku než v odpovídajících homogenních systémech. Příčinou je především přítomnost fázového rozhraní kapalina – kapalina, které je určující pro rychlost reakce. Dalším důvodem je i nižší koncentrace reaktantů ve fázi s katalyzátorem, ve které reakce probíhá. Zanedbat nelze ani horší přenos hmoty ve vysoce viskózní iontové kapalině. V případě, že se organické rozpouštědlo aktivně účastní katalytického cyklu, je příčinou nižší aktivity i jeho nízká koncentrace či přímo jeho absence v reakční fázi.

3.3. Vratně dvoufázové uspořádání

Vedle systémů mono- a dvoufázových je možné uplatnit i takové rozpouštědlové soustavy^{7,9,15–17,19,22,47,49,51–53}, které vykazují výraznou teplotní závislost fázového chování. Jedná se o systémy tzv. vratně dvoufázové, které se při nižší teplotě chovají dvoufázově a při následném zahřívání se zvyšuje vzájemná mísitelnost fází, až se při určité teplotě vytvoří monofázový systém (obr. 3d). Tato alternativa je zajímavá především tím, že jedno rozpouštědlo může být zároveň reakčním i extrakčním médiem. Toto uspořádání je výhodné zejména pro reakční soustavy vyžadující přítomnost neiontového organického rozpouštědla už během reakce. Pokud je možné reakci bez větších obtíží provést při teplotě odpovídající monofázovému chování, může

reakce probíhat za skutečně homogenních podmínek bez vlivu fázového rozhraní kapalina – kapalina. K oddělení produktu dochází samovolně po zchlazení reakční směsi obnovením dvoufázového systému.

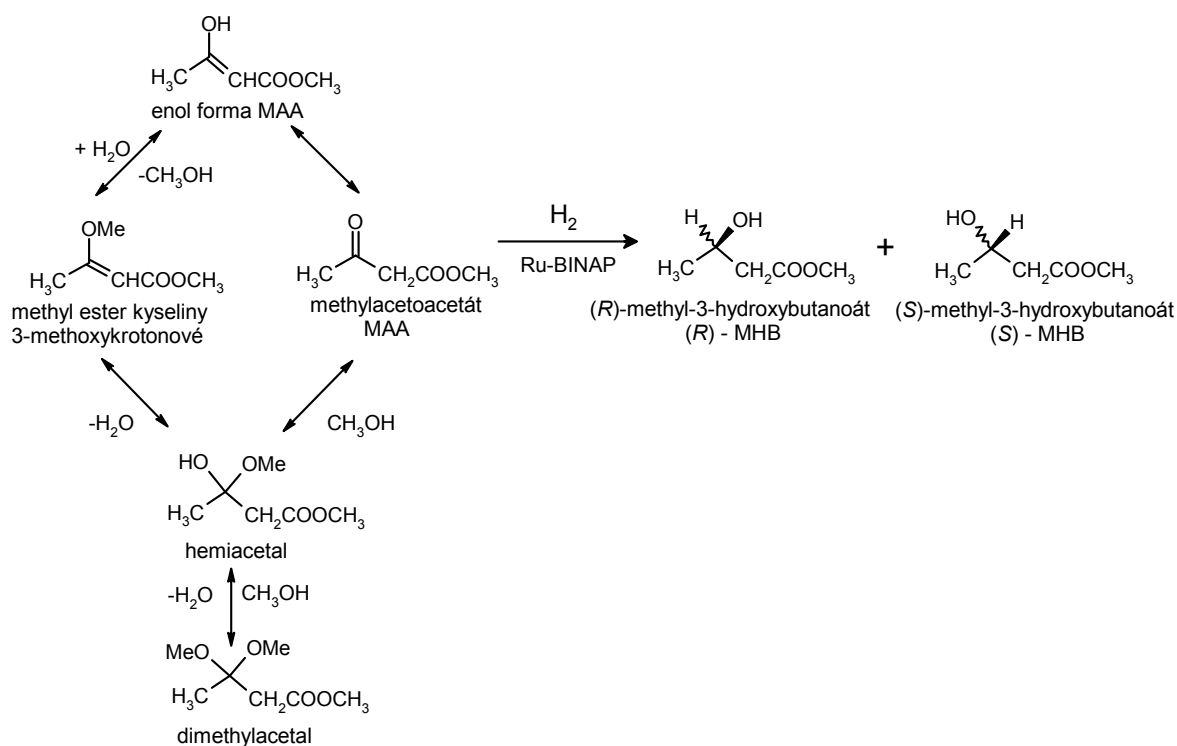
3.4. Kontinuální uspořádání

Pro úplnost je třeba doplnit, že pro reakční systémy iontových kapalin by bylo možné vedle reaktorů pracujících periodicky (vsádkové systémy) navrhnout i zařízení pracující kontinuálně^{7,15–19,21}. Rozpuštěný katalytický komplex v iontové kapalině může být např. dispergován do reakční směsi, se kterou se nemísí. Dostatečné mezifázové rozhraní je zajišťováno důkladnou distribucí ve formě mikrokapiček. V důsledku větší hustoty iontové kapaliny tyto kapky klesají a postupují tak reakční směsí do spodní části reaktoru. Odtud je iontová kapalina spolu s rozpuštěným katalyzátorem přečerpávána zpět do distributoru iontové kapaliny. V protiproudu k iontové kapalině je přiváděna reakční směs takovou rychlostí, aby kapičky iontové kapaliny mohly klesat do spodní části a nedocházelo k výraznému strhávání iontové kapaliny proudem reakční směsi. Rychlost proudění je třeba nastavit tak, aby nebylo dosaženo tzv. prahu úletu a fluidačního prahu, kdy by byly kapičky buď strhávány proudem nebo zůstávaly ve vznosu a neklesaly do spodní části reaktoru. Tato omezení jsou však společná i pro standardní reakční uspořádání tohoto typu bez přítomnosti iontové kapaliny. Proudění iontové kapaliny s katalyzátorem i reakční směsí by se mělo blížit pistovému toku. Potom by totiž docházelo k rovnoměrnému využívání všech katalyticky aktivních center a zároveň bychom mohli získávat produkt stejné kvality. Tento charakter proudění by také napomáhal udržet dostatečný stupeň dispergace, čímž by bylo docíleno velkého mezifázového rozhraní mezi iontově kapalinovou fází s katalyzátorem a reakční směsí, které je v tomto případě určující pro míru dosaženého reakčního stupně.

4. Asymetrické hydrogenace

V současné době probíhá řada studií, jejichž cílem je ověřit možnost použití iontových kapalin jako alternativních medií, u kterých se zároveň předpokládá kladný vliv na aktivitu katalyzátoru a selektivitu reakce^{15–19,22,35,46,54–56}. Mezi testované systémy patří hydroformylace alkenů a také enantioselektivní reakce významné pro mnoho procesů v oblasti speciálních chemikálií. Především jde o stereoselektivní hydrogenace^{57,58} karbonylových sloučenin a enamidů, které slouží k získání opticky čistých hydroxyderivátů a derivátů α -aminokyselin. Také u enzymově katalyzovaných reakcí^{59,60} v prostředí iontových kapalin byl pozorován vysoký enantiomerní nadbytek. Ten je stejně jako ve většině ostatních případů často vysvětlován působením mezi iontovou kapalinou a použitým katalyzátorem.

Příkladem^{15,16,35,46,53–56} konkrétního reakčního systému, na který lze účinně aplikovat téměř všechny zmíněné



Obr. 4. Reakční schéma enantioselektivní hydrogenace methylacetoacetátu

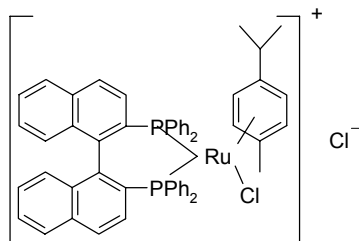
vícefázové systémy, je enantioselektivní hydrogenace methylacetoacetátu (MAA) (obr. 4) na příslušné optické isomery pomocí homogenního katalytického komplexu Ru-BINAP (obr. 5). Pro tuto reakci jsou testovány zejména iontové kapaliny tzv. imidazoliového typu – bmimPF_6 a bmimBF_4 . Samotný homogenní systém není příliš vhodný, protože jedním z reaktantů je plynný vodík, avšak může být aplikován již např. monofázový systém s methanolem. Ten tvoří obě uvedené iontové kapaliny. Produkt je pak z reakční směsi izolován extrakcí do diethyletheru a spolu s produktem přechází v tomto případě do extrakční fáze i reakční rozpouštědlo (methanol). Účinně lze využít i reversibilně fázových systémů, jež tvoří bmimPF_6 a ethanol nebo bmimBF_4 a propan-2-ol. Obě rozpouštědlové soustavy vykazují při teplotě 20°C dvoufázové chování, při teplotě 60°C však monofázové chování. Reakce může být tedy vedena při 60°C za zcela ho-

mogenních podmínek a pouhým zchlazením na laboratorní teplotu lze separovat produkt reakce do zvoleného organického rozpouštědla, které je v tomto případě zároveň rozpouštědlem reakčním i extrakčním. Obdobným způsobem mohou být aplikovány i dvoufázové systémy, které imidazoliové iontové kapaliny tvoří s mnoha rozpouštědly. V těchto systémech je dosahováno nejlepších výsledků z hlediska dosaženého reakčního stupně při použití polárnějších organických rozpouštědel nebo vody. Důvodem je lepší mísitelnost polárních rozpouštědel s iontovými kapalinami při zachování dvoufázového chování. Následně je dosahováno lepšího promíchávání v těchto téměř emulzních systémech. Tato skutečnost působí pozitivně především na reakční rychlost.

Z porovnání experimentálních výsledků obdržení testováním všech uvedených typů rozpouštědlových soustav je možné považovat za zvláště zajímavé provedení vratně dvoufázové. Tyto systémy totiž umožňují dosažení dostatečného výtěžku při významném omezení použití těkavých organických rozpouštědel oproti monofázovým soustavám s extrakcí do diethyletheru.

5. Závěr

Iontové kapaliny lze bez nadsázky označit za mimořádně „zdatné“ a variabilní rozpouštědlové systémy. Jejich uplatnění ve stereoselektivních reakcích nabízí řadu předností ve srovnání s klasicky uspořádaným homogenním experimentem. Cílem tohoto sdělení bylo upozornit čtená-

Obr. 5. Katalytický komplex $[\text{RuCl}(\text{R})\text{-BINAP}(\text{p-cymen})]\text{Cl}$

ře Chemických listů právě na tyto mimořádné vlastnosti, prezentované zde na příkladu reakcí poskytujících opticky čisté látky, avšak v principu využitelné i v mnoha dalších praktických chemických transformacích.

Tento text vznikl v rámci projektu podporovaného Grantovou agenturou ČR – grant č. 104/06/0684. Martin Drobek dále děkuje Grantové agentuře ČR za částečnou finanční podporu jeho doktorského studia – doktorský projekt č. 203/03/H140. Práce byla dále podporována z VZ č. AVOZ50200510.

LITERATURA

- Baiker A.: *J. Mol. Catal., A* 163, 205 (2000).
- Akutagawa S.: *Appl. Catal., A* 128, 171 (1995).
- Blaser H. U., Spindler F., Studer A.: *Appl. Catal., A* 221, 119 (2001).
- Noyori R.: *Adv. Synth. Catal.* 345, 15 (2003).
- Sandoval C. A., Ohkuma T., Muniz K., Noyori R.: *J. Am. Chem. Soc.* 125, 13490 (2003).
- Bartek L., Klusoň P., Červený L.: *Chem. Listy* 99, 157 (2005).
- Driessen-Holscher B.: *Adv. Catal.* 42, 473 (1998).
- Hamashima Y.: *Chem. Pharm. Bull.* 54, 1351 (2006).
- Chaudhari R. V., Bhanage B. M., Deshpande R. M., Delmas H.: *Nature* 373, 501 (1995).
- Saluzzo C., Lemaire M.: *Adv. Synth. Catal.* 344, 915 (2002).
- Augustine R. L., Tanielyan S. K., Mahata N., Gao Y., Zsigmond A., Yang H.: *Appl. Catal., A* 256, 69 (2003).
- Bartek L., Drobek M., Kuzma M., Klusoň P., Červený L.: *Catal. Commun.* 6, 61 (2005).
- Wolfson A., Vankelecom I. F. J., Geresh S., Jacobs P. A.: *J. Mol. Catal., A* 198, 39 (2003).
- Wolfson A., Vankelecom I. F. J., Jacobs P. A.: *Tetrahedron Lett.* 44, 1195 (2003).
- Welton T.: *Coord. Chem. Rev.* 248, 2459 (2004).
- Sheldon R.: *Chem. Commun.* 23, 2399 (2001).
- Gordon C. M.: *Appl. Catal., A* 222, 101 (2001).
- Zhao D., Wu M., Kou Y., Min E.: *Catal. Today* 74, 157 (2002).
- Welton T.: *Chem. Rev.* 99, 2071 (1999).
- Takahashi K., Nakano H., Fujita R.: *Chem. Commun.* 2007, 263.
- Webb P. B., Sellin M. F., Kunene T. E., Williamson S., Slawin A. M. Z., Cole-Hamilton D. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 125, 15577 (2003).
- Brown R., Pollet P., McKoon E., Eckert C. A., Liotta C. L., Jessop P. G.: *J. Am. Chem. Soc.* 123, 1254 (2001).
- Park J. K., Sreerkanth P., Kim B. M.: *Adv. Synth. Catal.* 346, 49 (2004).
- Seddon K. R.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 68, 351 (1997).
- Curzons A. D., Mortimer D. N., Constable D. J. C., Cunningham V. L.: *Green Chem.* 3, 1 (2001).
- Wasserscheid P., Gordon C. M., Hilgers C., Muldoon M. J., Dunkin I. R.: *Chem. Commun.* 2001, 1186.
- Bartek L., Klusoň P., Červený L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 70, 1642 (2005).
- Kukula P., Červený L.: *Appl. Catal., A* 210, 237 (2001).
- Kukula P., Červený L.: *Chem. Listy* 93, 500 (1999).
- Bartek L., Klusoň P., Červený L.: *Mater. Struct.* 12, 192 (2005).
- Crosthwaite J. M., Muldoon M. J., Dixon J. K., Anderson J. L., Brennecke J. F.: *J. Chem. Thermodyn.* 37, 559 (2005).
- Hagiwara R., Ito Y.: *J. Fluorine Chem.* 105, 221 (2000).
- Song C. E.: *Chem. Commun.* 2004, 1033.
- Olivier-Bourbigou H., Magna L.: *J. Mol. Catal., A* 182, 419 (2002).
- Guernik S., Wolfson A., Herskowitz M., Greenspoon N., Geresh S.: *Chem. Commun.* 22, 2314 (2001).
- Wesley A. H., Young V. G., Fox D., De Longe H., Trulove P. C.: *Chem. Commun.* 2006, 3708.
- Crosthwaite J. M., Muldoon M. J., Aki S. N. V. K., Maginn E. J., Brennecke J. F.: *J. Phys. Chem., B* 110, 9354 (2006).
- McLean A. J., Muldoon M. J., Gordon C. M., Dunkin I. R.: *Chem. Commun.* 2002, 1880.
- Sun J., Forsyth M., MacFarlane D. R.: *J. Phys. Chem., B* 102, 8858 (1998).
- Sun J., Forsyth M., MacFarlane D. R.: *Ionics* 3, 356 (1997).
- Sun J., Forsyth M., MacFarlane D. R.: *Molten Salt Forum* 5, 585 (1998).
- Chauvin Y., Sandra E., Helene O.: *Ind. Chem. Res.* 34, 1149 (1995).
- Eisen M., Weitz P., Shtelzer S., Blum J., Schumann H., Gorella B., Gorlitz F. H.: *Inorg. Chim. Acta* 188, 167 (1991).
- Anderson K., Goodrich P., Hardacre Ch., Rooney D. W.: *Green Chem.* 5, 448 (2003).
- Anthony J. L., Maginn E. J., Brennecke J. F.: *J. Phys. Chem., B* 106, 7315 (2002).
- Berger A., De Souza R. F., Delgado M. R., Dupont J.: *Tetrahedron: Asymmetry* 12, 1825 (2001).
- Horvath I., Rabai J.: *Science* 266, 72 (1994).
- Cammarata L., Kazarian S. G., Salter P. A., Welton T.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 5192 (2001).
- Wolfson A.: *J. Organomet. Chem.* 690, 3558 (2005).
- Wolfson A.: *Tetrahedron Lett.* 46, 2513 (2005).
- Nockemann P., Thijs B., Pittois S., Thoen J., Glorieux Ch., Van Hecke K., Van Meervelt L., Kirchner B., Binnemans B.: *J. Phys. Chem., B* 110, 20978 (2006).
- Welton T.: *Chem. Rev.* 99, 2071 (1999).
- Paulo A., Suarez Z., Dullius J., Enflot S., De Souza R., Dupont J.: *Polyhedron* 15, 1217 (1996).
- Wagner M.: *Chim. Oggi* 22, 17 (2004).
- Berthod M., Joerger J. M., Mignani G., Vaultier M.,

- Lemaire M.: *Tetrahedron: Asymmetry* 15, 2219 (2004).
56. Kalberg C. S., Lipsky E. B.: Abstracts of Papers. *231st ACS National Meeting, Atlanta, March 26–30, 2006*.
57. Xiong W., Lin Q., Ma H., Zheng H., Chen H., Li X.: *Tetrahedron: Asymmetry* 16, 959 (2005).
58. Ngo H. L., Hu A., Lin W.: *Chem. Commun.* 2003, 1912.
59. Moon Y. H., Lee S. M., Ha S. H., Koo Y-M.: *Korean J. Chem. Eng.* 23(2), 247 (2006).
60. Hinckley G., Mozhaev V. V., Budde C., Khmel'nitsky Y. L.: *Biotechnol Lett.* 24, 2083 (2002).

I. Černá^a, P. Klusoň^a, M. Drobek^a, T. Cajthaml^b, and L. Bartek^c (^a*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague* ^b*Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague* ^c*School of Chemistry, University of St Andrews, Fife, UK*): **Ionic Liquids – Some Reflections on Their Use in Asymmetric Homogeneous Catalysis**

Purpose of Review

The purpose of this review is to demonstrate the possible impact of application of ionic liquids in stereoselective catalytic reactions providing optically pure isomers, in comparison with standard homogeneous methods. Their effective action consists in their chemical structure, which is briefly discussed here, but mainly in their unusual multi-phase behaviour.

Findings

An interesting and promising alternative to immobilized chiral complexes used as stereoselective catalysts is based on utilisation of ionic liquids as reaction solvents. These modern and environmental-friendly solvents allow to carry out the reaction in several phase configurations varying from monophasic and biphasic to reversibly biphasic systems.

Conclusions

Ionic liquids are suitable solvents for homogeneous or heterogeneous catalytic processes catalysed by chiral transition metal complexes.

LÁTKY OVLIVŇUJÍCÍ VNÍMÁNÍ ORGANOLEPTICKÝCH VLASTNOSTÍ

JITKA MORAVCOVÁ^a, LUBOMÍR OPLETAL^b,
OLDŘICH LAPČÍK^a, JANA ČOPÍKOVÁ^c,
MICHAL UHER^d a PAVEL DRAŠAR^a

^a Ústav chemie přírodních látek, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Katedra farmaceutické botaniky a ekologie, Farmaceutická fakulta, UK v Praze, 500 05 Hradec Králové, ^c Ústav chemie a technologie sacharidů, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^d Fakulta chemické a potravinářské technologie, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
pavel.drasar@vscht.cz

Došlo 18.8.07, přijato 27.9.07.

Klíčová slova: přírodní látka, ovlivnění chuti a vůně, potravní doplněk, obnovitelné zdroje, modifikátor chuti a vůně, definice modifikátoru, flavor modifier definition

Obsah

1. Úvod
2. Vnímání chuti, vůně, dotyku a barvy
3. Tradiční potravinářské přísady ovlivňující organoleptické vlastnosti
4. Ostatní známé modifikátory
5. Efekt synergismu
6. Závěr

1. Úvod

Organoleptický vjem je možno dodatečně modifikovat látkou, která mění vnímání některých vlastností ať již jednotlivě, nebo spolu s ovlivněním jiných vjemů. Tento článek je dalším z řady přehledů, ve kterých jsou popisovány přírodní látky a potravní doplňky^{1–8}, a je koncipován ve zmíněné řadě zejména jako učební pomůcka. Literatura zná několik přehledných prací na toto téma^{9–11}. Naše zákonodárství kodifikuje použití přídatných látek v rámci vyhlášky č. 304/2004 Sb.

V oblasti výroby a využití vjemových modifikátorů působí dvě organizace, International Organization of the Flavor Industry (IOFI) a International Fragrance Association (IFRA). Zatímco prvá se modifikátory ve svých materiálech zabývá, druhá nikoli, ačkoli jejich role v např. oblasti voňavkářství je zřejmá. Je možné, že používají jinou terminologii.

V souvislosti s ovlivňováním vnímání pocitů je nutno poznamenat, že zejména halucinogenní látky (často ve formě různých rostlinných částí nebo extraktů z nich připravených), někdy zařazované mezi „nekanonickou“ skupinu látek tzv. psychomimetik (látek navozujících stav srovnatelný s psychickou poruchou, zde konkrétně halucinogenním stavem) a řada dalších látek, dosud mezi nelegální omamné drogy nezařazovaných, významně mění vnímání (a to i v oblasti vnímání barev) způsobem, který je dokonce v určitých kruzích vyhledáván jako stimulující umělecký podnět [viz. např. absint (*Artemisia absinthium* L., *Asteraceae*), hašiš, marihuana (*Cannabis indica* Lam., *Canabaceae*), šalvěj divotvorná (*Salvia divinorum* Epling et Játiva, *Lamiaceae*)]. Těmito látkami se v tomto článku zabývat nebudeme a odkazujeme na relevantní zdroje¹².

2. Vnímání chuti, vůně, dotyku a barvy

Organoleptická vlastnost je vjem, který vnímáme u určitého produktu. Vjemy rozdělujeme na čtyři skupiny, chuť (sladké, slané, kyselé, hořké a umami)¹³, barvu, vůni (vnímanou přímo nosem a vnímanou nepřímo retronasální cestou) a vjem z hmatu a dotyku (teplý, studený, svíravý, dráždivý, pevný, měkký)¹¹. Barevný vjem¹⁴ pomineme, neboť souvisí s naprosto odlišnými principy vnímání než vjemy pocíťované prostřednictvím kontaktních procesů. Nebudeme se zabývat ani tzv. vomeronasálními vjemy, které jsou předpokládány např. u působení „lidských feromonů“, neb zatím jde o oblast lidského poznání, kde někteří přírodovědci vyslovují určitou rezervovanost¹⁵, i když je role těchto sloučenin, zejména v sestavách parfémů údajně velmi důležitá.

Modifikátory těchto „kontaktních“ vjemů můžeme pak charakterizovat, ve shodě s International Organization of the Flavor Industry (IOFI)¹⁶, jako látky bez zápachu či (v použité koncentraci), se zápachem zanedbatelným. Jejich hlavním účelem použití je zesílit chuť či vůni určité (potravní) komponenty nad vlastnosti, které má přirozeně ta daná složka sama o sobě. Podle legislativy EU jde o sloučeninu, která zesiluje vůni a/nebo chuť jídla¹⁷. Zdá se důležité obě definice doplnit o látky, které určitý vjem potlačují, nebo mění a zdůraznit i vjemy dotykové. Dotykové vjemy v ústech např. způsobují, že určitá potravina je vnímána jako chuťově plná, jakoby ústa naplňující a tudíž lépe uspokojující potřebu potravy. Navrhujeme proto definici novou, která zní: *Modifikátorem kontaktního vjemu (flavor modifier) je látka nebo směs látek, která sama za daného způsobu použití není výrazně vnímána chutí, či chem či dotykem, ale která podstatně mění, zesiluje či zeslabuje (maskuje) chuťový, vonný či dotykový pocit látky či směsi látek, ke které je přidána*. Stabilizátory (např. vůni), které nespĺňují tuto naši definici, tudíž v tomto přehledu

neuvádíme.

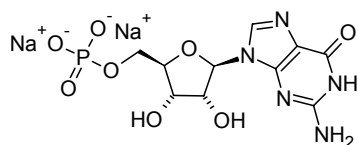
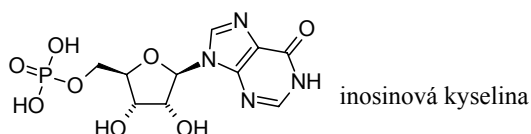
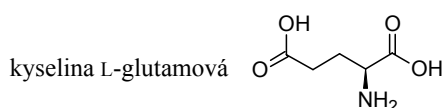
Zcela zvláštní kategorií kontaktních vjemů je efekt (chuť) umami, který je popisován v literatuře různě: někdy jako jeden z chuťových vjemů, jindy jako chuťový modifikátor, někdy jako látka nemající vliv na žádnou ze zbývajících čtyř chutí. Protože látky s vlastností umami jsou známy jako látky zlepšující chuť jídel a potlačující čichové vjemy, podržíme se jejich zařazení zde, mezi modifikátory.

Tento článek se přidržel rozdělení modifikátorů podle Zieglerové¹¹, protože se autorům jevílo jako věrohodné.

3. Tradiční potravinářské přísady ovlivňující organoleptické vlastnosti

Komplex vlastností, které dokáží vytvořit z běžných surovin šikovní ručičky, vybroušený nos, jazyk a zkušenost kuchaře, vinaře, designéra voňavek a dalších kouzelníků zázračné dílo, je obtížně popsatelný inženýrským myšlením. Existují však známé principy a suroviny, které procesu takového zázraku napomohou asi tak jako hořká čekanka chuťové úrovni císařského salátu. Podívejme se blíže na to, co je známo. Historie poznání chuťových modifikátorů začala v zemi kulinářů, používajících při vaření téměř čarodějné přísady jako sušené mořské řasy, sušenou a rozdrcenou fermentovanou rybu bonito, sušené houby šiitake a podobné látky.

V roce 1908 Japonec Ikeda připsal chuťový efekt přidání mořských řas (řasy kombu, např. *Laminaria japonica* J. V. Lamouroux, *Laminariaceae*) do jídla v tradiční japonské kuchyni, v té době již známé, kyselině L-glutamové a nazval je „umami“ s tím, že vlastní sloučeninu pojmenoval ajinomoto (podstata chuti)^{18–20}. Následoval v roce 1913 Kodama²¹, který našel další umami látku v rybí moučce ze sušených druhů tuňáka malého, bonito (*Katsuwonus pelamis*), 5'-O-inosin-fosfát (tehdy zvanou inosinová kyselina), látku, kterou Liebig již mnoho let před ním objevil v hovězím vývaru. Poté, v roce 1961 popsali Japonci další umami substanci, sodnou sůl 5'-O-



sodná sůl 5'-O-guanosin-fosfátu

guanosin-fosfátu v sušené houbě šiitake (houževnatec jedlý, *Lentinus edodes* (Berb.) Pegler, *Tricholomataceae*)²².

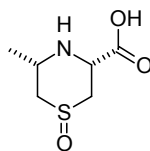
Kyselina L-glutamová a příbuzné látky

Kyselina L-glutamová ((S)-glutamová, (+)-glutamová, Aciglut, E, E620, Glusate, Glutacid, Glutamicol, Glutamidex, GLU, Glutaminol, Glutaton), běžná neesenční aminokyselina, která se používá hlavně v podobě monosodné soli (MSG, MonoSodium Glutamate, Accent, Aji-no-moto, E621), vykazuje umami efekt pouze při určitém pH. Právě monosodná sůl ve vodném roztoku napomůže potřebné disociaci, neboť mírně alkalické prostředí je pro efekt umami nejvýhodnější. Je to i proto, že její rozpustnost ve vodě je největší při pH vyšším než 5,5. Udává se, že optimální efekt je pozorován mezi pH 5 a 8. Je zajímavé, že právě mezi pH 5 a pH 8 je na křivce log*D* výrazné plató. Zatímco MSG je široce používána (roční spotřeba se odhaduje na půl milionu tun) a je všeobecně povolena (v některých zemích jsou omezena koncentrační maxima), ostatní soli jsou povoleny jen omezeně (L-glutamát monodraselný, MPG, E622; DL-glutamát vápenatý, E623; L-glutamát monoamonný, E624; DL-glutamát hořečnatý, E625). Kyselina glutamová se vyrábí fermentací za použití kmenů *Corynebacterium* a *Brevibacterium* ze škrobu nebo melasy za přítomnosti amonných solí či močoviny, dále hydrolyzou bílkovin, případně synteticky z akrylonitrilu. Vlastní chuť MSG je slano-sladká s detekčním limitem 100–300 ppm. Při vaření je kyselina L-glutamová stálá při pH 5–8. V kyselém prostředí a za zvýšené teploty dehydratuje a umami efekt se ztrácí. Také za vysokých teplot a působením silně kyselých či zásaditých prostředí racemizuje, čímž je umami efekt opět snížen. Chuť zlepšující vlastnosti jsou pozorovány u sýra, masa, omáček, majonéz, kečupů a podobně, v koncentraci 0,1–0,6 %. MSG nemá žádný, ba ani negativní efekt u sladkostí, mléčných výrobků či limonád. Určité potraviny obsahují pro umami efekt v dostatečném množství samy přírodní kyselinu L-glutamovou, jako např. sýry a některá zelenina; zajímavé je, že maso a mléko v čerstvém stavu obsahují pouze zlomek potřebného množství. Začátkem druhé poloviny minulého století se zdálo, že tzv. syndrom čínských restaurací, projevující se pálením v krku, tlakem v obličejí, bolestí v hrudi, pocením, nevolností, slabostí a bolením hlavy, je způsoben MSG. Po mnoha letech studií toto nebylo potvrzeno a FDA zařadila MSG do kategorie „bezpečných“ potravin GRAS (Generally Recognized As Safe) na úrovni běžných kuchyňských přísad. EU dokonce nestanovila ani nejvyšší přípustné denní dávky Merck Index²³ udává pro MSG LD₅₀ i.g. (myš) 19,9 g kg⁻¹; pro kyselinu není udáván. L-Glutamová kyselina je nejběžnějším rychlým excitačním neurotransmiterem savčího nervového systému (známa jako excitační aminokyselina EAA)²³ a prekurzorem inhibičního neurotransmiteru, kyseliny γ-aminomáselné (GABA). Sama je používána jako antiepileptikum; hydrochlorid jako žaludeční acidifikátor; hydrobromid hořečnaté soli jako anxiolytikum. Ve směsi s L-argininem se m.j. používá jako detoxikant amoniaku při jaterním selhání.

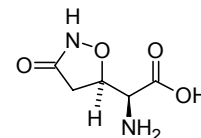
Kyselina D-glutamová nemá žádné pozorované vlastnosti modifikátoru či umami.

Existuje skupina látek příbuzných glutamové kyselině, která stojí za zmínku, i když nejsou používány tak často. Jde o L-cystein (E920; jeho hydrochlorid, sodná a draselná sůl jsou povoleny pouze pro zlepšování vlastností mouky [podobně jako močovina, E927b (karbamid) a mléčnan vápenatý, E 327 a některé další látky, které však neshledáváme hodny uvedení v kategorii modifikátorů]), DL-homocystein [0,77], 3-sulfo-L-alanin (cystein S-sulfonovou kyselinu), L-asparagovou kyselinu [0,01], L- α -aminoadipovou kyselinu [0,01], racemickou α -methylglutamovou kyselinu, (R)-5-oxopyrrolidin-2-karboxylovou kyselinu (5-oxo-D-prolin), 3-(methylsulfonyl)propylamin, kyselinu DL-*threo*- β -hydroxyglutamovou [0,86], histamin, cykloalliin ((3R,5S)-5-methyl-1-oxido-thiomorfolin-3-kar-

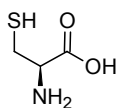
boxylová kyselina) a dvě látky izolované z hub tricholomovou kyselinu [5-30], ibotenovou kyselinu [5-30]; čísla uvedená v hranatých závorkách jsou relativní efekt umami¹¹, ve srovnání s MSG, pokud je znám.



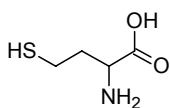
cykloalliin



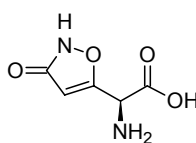
tricholomová kyselina



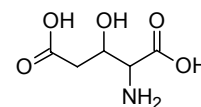
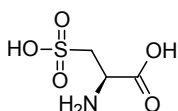
L-cystein



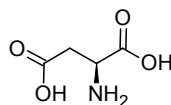
DL-homocystein



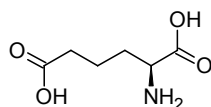
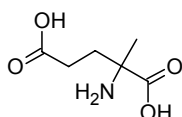
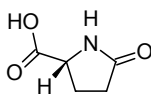
ibotenová kyselina

DL-*threo*-3-hydroxyglutamová kyselina

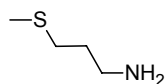
3-sulfo-L-alanin



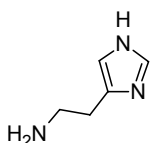
L-asparagová kyselina

L- α -aminoadipová kyselinaDL- α -methylglutamová kyselina

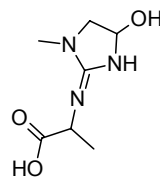
(R)-5-oxopyrrolidin-2-karboxylová kyselina



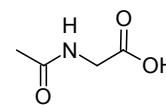
3-(methylsulfonyl)propylamin



histamin



A8



N-acetylglycin

Ibotenová kyselina je jako derivát glutamové kyseliny látkou známou z halucinogenních muchomůrek (*Amanita muscaria* (L.:Fr.) Hook., *A. pantherina* (DC. ex Fr.) Krombh., *Amanitaceae*), která umí překonat hematoencefalickou bariéru (přestupuje z krve do mozkové tkáně). V mozku je metabolizována na muscimol (derivát γ -aminomáselné kyseliny). Tato látka je známým GABA-A agonistou a funguje jako primární inhibující neurotransmitter (ovšem falešný). Muscimol je odpovědný za psychoaktivní (halucinogenní) působení muchomůrek. Jako silný agonista GABA snižuje množství cyklického guanosin-3',5'-monofosfátu (cGMP) aktivací y Abu receptorů, což způsobuje v malých dávkách snížení motoriky, ve vyšších dávkách nastává ataxie (porucha koordinace pohybů). Jak ibotenová kyselina, tak muscimol působí v mozku v konečném stadiu jako silné neurotoxiny vyvolávající halucinace, delirium a svalové křeče; nezdá se však, že by se samotné ibotenové kyselině daly připsat psychoaktivní vlastnosti muchomůrek. Protože však má relativně silný umami efekt, je možné, že ona je důvodem, proč lidé, kteří se otrávilí muchomůrkami, si předtím (a někteří ani po-

tom) na houbách v životě tak nepochutnali.

Do této skupiny látek bude patřit i modifikátor chuti vývaru (BTM, Brothy Taste Modifier), kterým je *N*-(4-hydroxy-1-methylimidazolidin-2-yliden)alanin zvaný A8, který zlepšuje chuťové vlastnosti hovězího vývaru²⁴. Chiralita této molekuly není v literatuře popisována.

Zajímavá je i historie umami látky, *N*-acetylglycinu, která byla předpovězena počítačovým modelováním na základě analýzy 31 peptidů majících umami efekt. Jak zřejmě, skutečně tyto vlastnosti má²⁵. Látka byla vybrána z rozsáhlé předpovědní knihovny látek, m.j. i proto, že byla již předtím v potravinářství používána.

Purinové ribonukleotidy

Purinové ribonukleotidy, inosin monofosfát (IMP, inosinová kyselina), guanosin monofosfát (GMP, guanylová kyselina), původně získané z přírodních zdrojů se vyrábějí dnes buď hydrolyzou RNA z droždí za použití *Penicillium citrinum* anebo *Streptomyces aureus* anebo hydrolyzou této RNA až na nukleosidy, které jsou následně fosforylovány na nukleotidy. Oba mají umami efekt, GMP je silnější; někdy jsou používány ve směsi. Chuťová detekovatelnost je mezi 25 až 125 ppm pro IMP a 12–35 ppm pro GMP. Pro použití platí totéž, co bylo řečeno u MSG. Pro oblast přírodního výskytu také, s tím rozdílem, že vzhledem k tomu, že IMP je produktem vznikajícím z ATP, je obsah IMP v čerstvém masu obvykle vyšší a může dosahovat až koncentrací potřebných pro umami efekt (0,2 %). Lze vyslovit domněnku, že obsah přirozených umami modifikátorů může být v přímé souvislosti se zráním či nakládáním masa před kuchyňskou úpravou či s některými praktikami souvisejícími se způsobem porážky jatečných zvířat. Také je známo, že řada čerstvých potravin (zelenina, maso) obsahuje fosfomonoestery, které hydrolyzují IMP i GMP a tím likvidují umami efekt. Samy soli IMP a GMP jsou stabilní látky rozpustné ve vodě, odolné teplotám do cca 120 °C, s optimem použití, vzhledem k umami efektu, mezi pH 5 a 7, i když rozpustnost GMP je nejvyšší při pH > 7 (rozpustnost IMP je dostatečná již od pH 4,5).

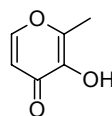
Vyhláška 304/2004 Sb. uvádí jako látky zvýrazňující chuť a vůni kyselinu 5'-guanylovou E626, 5'-guanylát disodný (GMP, guanylát sodný, guanylan, E627), 5'-guanylát didraselný (guanylát draselný, E628), E629 guanylát vápenatý (5'-guanylát vápenatý), kyselinu inosinovou E630, 5'-inosinát disodný (inosinát sodný, IMP, E631), 5'-inosinát didraselný (inosinát draselný, E632), 5'-inosinát vápenatý (inosinát vápenatý, E633), vápenaté soli 5'-ribonukleotidů (vápenaté ribonukleotidy, E634) a sodné soli 5'-ribonukleotidů (disodné ribonukleotidy, E635).

Maltol a ethylmaltol

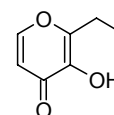
Když v roce 1861 Stenhouse izoloval z modřínu opadavého (*Larix decidua* Mill., *Pinaceae*) příjemně vonící maltol, netušil, jaký ekonomický potenciál bude mít v budoucnosti. Maltol a jeho plně syntetický homolog jsou

potravinářským zázrakem. Přidáním 5–75 ppm maltolu do sladkých potravin umožní při zachování chuti snížit dávku cukru o 15 %. Maltol otupuje kyselost zejména octové kyseliny v salátových omáčkách a pikantních jídlech. Je schopen v dávkách jednotek ppm vylepšit nízkotučné potraviny, jako jogurty, zmrzliny či omáčky tak, že chutnají bohatěji, plněji a smetanověji. V pečivu přispívá k dojmu čerstvě upečeného výrobku.

Dnes se maltol i ethylmaltol vyrábějí z kojové kyseliny. Přirozeně se maltol vyskytuje v pečených potravinách, kakau, čokoládě, kávě, karamelu, sladu, kondenzovaném mléku, borovicovém jehličí (*Abies alba* Mill., *Pinaceae*), čekance seté (cikorce, *Cichorium intybus* L., var. *sativum* DC. in Lam. et DC. *Cichoriaceae*, něm. Wurzelzichorie, Kaffeezichorie), dřevných dehtech a olejích. Tvoří se z cukrů za zvýšené teploty. Je to bílá krystalická látka s chutí podobnou karamelu, s mezi chuťového rozpoznání 35 ppm ve vodě. Ethylmaltol je 4–6krát silnější, denní dávka byla stanovena na 120 mg/den pro osobu vážící 60 kg, což je dávka mnohem vyšší, než běžně spotřebovávána. Oba jsou přidávány v množství 1–300 ppm do pečiva, nápojů, cukrovinek a cukroví, čokolády, mléčných výrobků a zavařenin.



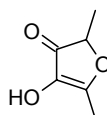
maltol



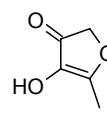
ethylmaltol

Furanony a cyklopentenolony

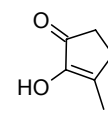
4-Hydroxy-2,5-dimethylfuran-3(2*H*)-on (HDMF, Furaneol[®]) a 4-hydroxy-5-methylfuran-3(2*H*)-on (HMF) jsou látky karamelovité vůně (HDMF připomíná svou vůni pečený ananas) s mezi chuťového rozpoznání 0,04 ppb ve vodě! Oba zdůrazňují dojem ovocné a smetanové vůně; používají se obvykle spolu s oběma maltoly. HDMF vzniká Maillardovou reakcí z rhamnosy za přítomnosti aminů. V přírodě se vykytují v masovém vývaru, ananasu, jahodách a popcornu.



HDMF



HMF



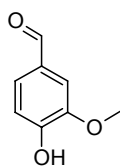
cykloten

Strukturálně blízký cykloten (2-hydroxy-3-methyl-2-cyklopent-2-en-1-on, MCP), také s karamelovou vůní, je používán jako zesilovač dojmu oříškové a čokoládové vůně v koncentraci 5–100 ppm k vylepšení cukrovinek, pečiva, nápojů, žvýkaček a zmrzlin. V přírodě byl nalezen

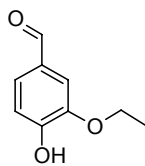
v javorovém sirupu a v dehtu z březového dřeva. Vzniká zahříváním cukrů při pH 8–10. Zajímavé je, že může maskovat dojem slané chuti; 10–20 ppm MCP může maskovat až 1–2 % soli. Podobně jako MCP je používán i 3-ethyl-2-hydroxy-cyklopet-2-en-1-on (ECP).

Vanilin a ethylvanilin

Vanilin, extrahovaný z vanilkových lusků (*Vanilla planifolia* Jacks. ex Andrew, Orchidaceae), se používá od poloviny 19. století. Dnes se většina vanilinu získává ze sulfitových louhů, kde vzniká z ligninu alkalickou hydrolyzou a oxidací. Může být také vyráběn synteticky z guajakolu. Protože je syntetický vanilin o mnoho lacinější a v řadě států je povoleno používat pouze vanilin přírodní, je syntetický často k nerozeznání dopován vaniliny obsahujícími příslušné isotopy tak, že je znesnadněno jeho jednoduché rozeznání od přírodního.



vanilin



ethylvanilin

Vanilin má charakteristickou vanilkovou vůni a mez chuťového rozpoznání 0,02 ppm ve vodě. Ethylvanilin je ještě 2–4krát silnější, je syntetizován z eugenolu, isoeugenolu a safrolu. Oba slouží nejen jako chuťová přísada, ale i k zesílení dojmu ovocné a čokoládové chuti. V lihovarnictví slouží oba ke zjemňování chuti, zejména řezaných lihovin.

4. Ostatní známé modifikátory

Peptidy a bílkoviny

Mirakulin (Mirlin), glykoprotein bez chuti o molekulové hmotnosti 40 000–48 000 se 14 % cukrů v molekule, izolovaný z plodů *Richardella dulcificia* (Schum et Thonn) Baehni (*Synsepalum dulcificum* A. DC., Sapotaceae) modifikuje kyselou chuť na sladkou. Po vypláchnutí úst roztokem mirakulinu chutná citrónová šťáva jako oslazená. Sladké, hořké ani slané chuti neovlivňuje.

Kurkulín, sladký protein o molekulové hmotnosti 28 000 izolovaný z plodů *Curculigo latifolia* Dryand., Hypoxidaceae, modifikuje kyselou chuť na sladkou jako mirakulin a dále sám ač chutná sladce, sladce chutnat přestane a poté i nesladké potraviny mohou být vnímány jako oslazené²⁶.

Ze stejného zdroje jako gymnemová kyselina, z listů gymnemy lesní (*Gymnema sylvestre* R. Br., Apocynaceae),

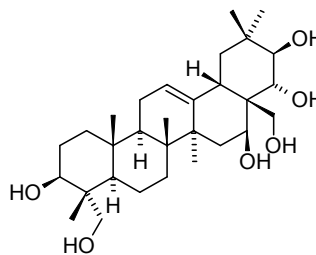
byl izolován i polypeptid (35 aminokyselin) gurmarin, který se údajně dá použít stejně jako gymnemová kyselina neb inhibuje vjem sladké chuti po několik hodin.

Oktapeptid BMP (Beafy Meaty Peptide, Lys-Gly-Asp-Glu-Glu-Ser-Leu-Ala) se vyskytuje v hovězím mase, jeho mez chuťového rozpoznání je 1600 ppm. Zdůrazňuje chuť masa; je znám jako „lahodný peptid“.

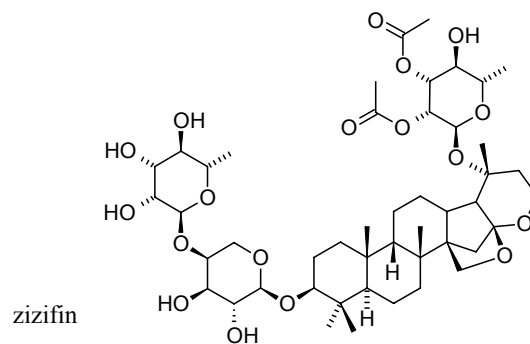
Sladce chutnající protein o molekulové hmotnosti 22 000 thaumatin (talin, E957) izolovaný z ovoce trvalky thaumatokoku (*Thaumatococcus daniellii* Bennett, Marantaceae) dokáže maskovat hořkou chuť²⁷.

Glykosidy

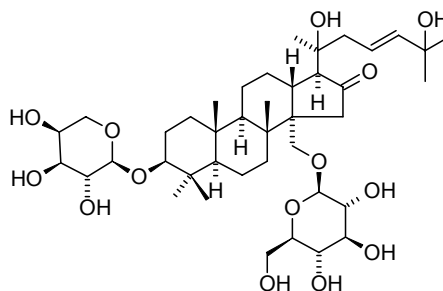
Gymnemová kyselina²⁸ (gymnemin), směs triterpenových glykosidů odvozených od gymnemageninu, který je různě substituován glukuronovou kyselinou a jinými sacharidy, z listů gymnemy lesní, inhibuje vjem sladké chuti po několik hodin. Přitom krystalový cukr chutná jako písek a roztok cukru jako vodovodní voda. Slané, hořké ani kyselé chuti neovlivňuje.



gymnemagenin



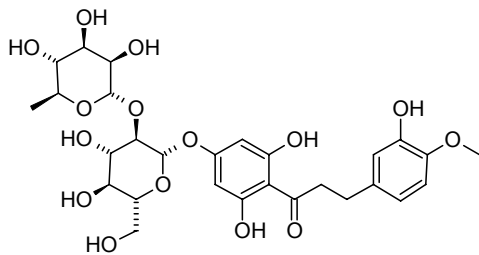
zizifin



hodulosid VI

Zizifin, triterpenový glykosid²⁹ z listů *Ziziphus jujuba* Mill. (*Rhamnaceae*) též potlačuje sladkou chuť. Podobně se chová i celá skupina dammaranových glykosidů, hodu-
losidů, izolovaných z listů hovenie sladké (*Hovenia dulcis* Thunb., *Rhamnaceae*).

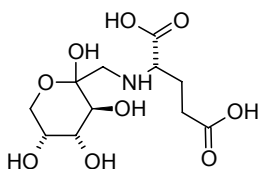
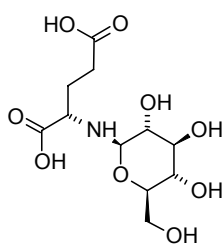
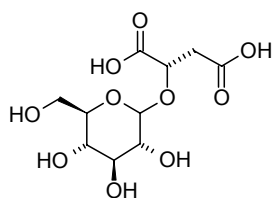
Dihydrochalkon neohesperidinu (NHDC, Sukor, E959) se používá nejen jako sladidlo¹, ale i jako látka zesilující ovocný charakter a potlačující ostré a kořeněné tóny.



NHDC

Glykokonjugáty glutamové kyseliny *N*-(1-deoxy-D-fruktos-1-yl)-L-glutamová kyselina a *N*-(D-glukopyranosyl)-L-glutamová kyselina byly zjištěny jako produkty Amadoriho a Maillardovy reakce. V podobě alkalických solí, či v příslušném prostředí vykazují umami efekt. Jejich mez chuťového rozpoznání je ve vodném roztoku blízká MSG, 1–2 mmol L⁻¹ (cit.³⁰).

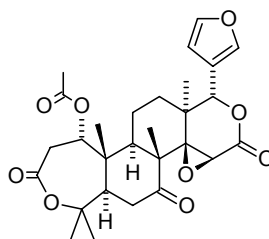
Ze smrže *Morchella deliciosa* Fr. (*Morchellaceae*) byla izolována směs (2*S*)-2-(α - a - β -D-glukopyranosyloxy) jantarové kyseliny nazvaná (*S*)-morelid, mající nakyslou chuť a v oblasti příslušného pH i umami efekt; její chuťový detekční limit je 6,0 mmol L⁻¹ (cit.³¹).

*N*-(1-deoxy-D-fruktos-1-yl)-L-glutamová kyselina*N*-(β -D-glukopyranosyl)-L-glutamová kyselina

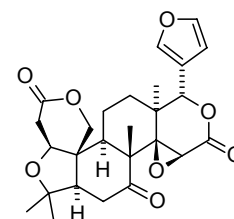
morelid

Ostatní látky

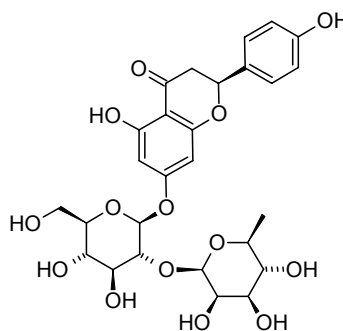
Kůra plodů zralých i nezralých citrusů obsahuje hořké látky³², z nichž některé jsou používány jako sloučeniny zesilující a upravující chuť³³, jako např. nomilin, limonin (citrolimonin, diktamnolakton, evodin, obakulakton), naringin ((2*S*)-naringin, naringenin-7-rhamnoglukosid, naringosid) a jejich kombinace, většinou na koncentrační úrovni počátku chuťové detekce.



nomilin

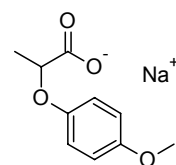


limonin



naringin

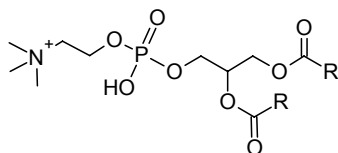
Laktisol (cypha, 2-(4-methoxyfenoxy)propanoát sodný) snižuje pocit sladké chuti. Tato sloučenina však byla identifikována též v pražené kávě.



laktisol

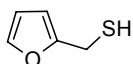
Lecitin, který se většinou používá jako emulgátor, je používán i jako látka, která maskuje hořkou chuť a hrubé příchuti mátou a mentholem ochucených žvýkaček. Většinou jde o směs glykolipidů, triglyceridů ale především fosfolipidů (tj. fosfatidylcholinu, fosfatidylethanol-aminu a fosfatidylinositolu), nicméně v biochemii je termín leci-

tin používán pro fosfatidylcholin³⁴, směs diglyceridů stearové, palmitové a olejové kyseliny vázaných na ester cholinu a kyseliny fosforečné (Lecithol, Vitellin, Kelecín, Granulestin), a proto je pro tuto přírodní směs vhodnější používat pojmu esenciální fosfolipidy lecitinového typu.

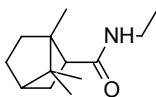


fosfatidylcholin

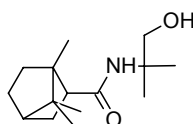
Celá široká skupina *N*-substituovaných nenasyčených *N*-alkylamidů je patentově chráněna jako modifikátory alespoň jedné z pěti chutí³⁵. Furan-2-methanthiol z řepkových semen (*Brassica* sp.) je patentován jako modifikátor pro použití v potravinách, hygienických prostředcích a kosmetice ale i v tabáku³⁶. Za modifikátor může být pokládán i cyklohextrin¹⁰. *N*-Ethyl-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-karboxamid (ETHC) je uváděn jako látka zlepšující chuť pomerančových nápojů obsahujících oxid uhličitý již v koncentraci 0,3 ppm (cit.³⁷), přidáním *N*-(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-karboxamidu (HDTHC) pak chutnají jako sladší a chuťově vyváženější. U nápoje z černého rybízu je naopak pocit chuti kyselější.



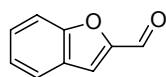
furan-2-methanthiol



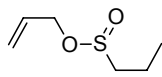
ETHC



HDTHC



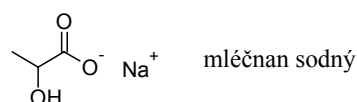
kumarylaldehyd



allyl-propan-1-sulfinát

Kumarylaldehyd a jeho deriváty zlepšují chuť kávy a potravin³⁸ již v koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ g l⁻¹. Allyl-propan-1-sulfinát a jeho deriváty zlepšují chuť a vůni tabáku a potravin v koncentracích 0,05–150 ppm (cit.³⁹).

Mléčnan sodný (laktát sodný, Lacolin, E325) a mléčnan draselný (laktát draselný, E326) jsou povoleny jako regulátory kyselosti a zvýrazňovače chuti.



Chlorid sodný, nejprostší chuťový modifikátor⁴⁰ je znám nejen z pohádky *Šel nad zlato*, ale i proto, že každý ví, že neosolené cukrovinky – pečivo či maso atp. – nebudou mít správnou chuť. Ne nadarmo se ve středověku za sůl platilo i drahými kovy.

V předchozím článku¹ o sladidlech byla zmíněna tzv. „aktivita vody“; velmi prostinkým regulátorem, který jistě ovlivňuje i chuť, je glycerin⁴¹.

Začali jsme tím, že jako modifikátory jsou používány sušené a drcené přírodní suroviny jako ryby, houby a podobně. Skončíme tím, že se používají též bohapusté směsi vzniklé hydrolyzou jiných přírodních látek, jako např. masa, ale často i potravinářských odpadů. Takovými hydrolyzáty jsou autolyzáty droždí obsahující až 6 % ribonukleotidů, např. GMP. Hydrolyzáty rostlinných proteinů (např. sóji) buď minerální, nebo organickou kyselinou (HCl) obsahuje až 17 % MSG a NaCl, či enzymy (až 35 % MSG, bez NaCl), je zastoupen např. sójovou omáčkou. Chuťový modifikátor známý každému v našich zeměpisných šířkách je hydrolyzáty, používající k hydrolyze zbytků masného průmyslu kyselinou chlorovodíkovou, kdy se po hydrolyze materiál zneutralizuje sodou nebo louhem a vznikne kvalitní (české) polévkové koření „maggiumami“ obsahující jak aminokyselinové, tak nukleotidové umami modifikátory a chlorid sodný, modifikátor chudých.

5. Efekt synergismu

Podobně jako tomu bylo např. u sladidel, je i u látek umami znám synergický efekt. Směs umami substancí má často větší umami účinek než každá komponenta sama o sobě. Tak např. směs MSG a IMP (1:1) má relativní intenzitu umami efektu 7 a podobná směs MSG a GMP dokonce 30. Je znám efekt MSG na chlorid sodný, kde optimální poměr MSG a NaCl je 2:1. Sladký thaumatín má podobný efekt na MSG jako nukleotidy, avšak v mnohem menších dávkách vzhledem ke své vlastní intenzivní chuti. Vzájemně se potencující umami efekt má celá řada výše jmenovaných aminokyselin.

6. Závěr

Je dnes dostatečně známo a zdokumentováno, že diversita přírodních látek a jejich derivátů je značná stejně jako vliv řady z nich na potravinářské a organoleptické vlastnosti potravin. Značný je i průmyslový význam těchto modifikátorů, neboť dnešní potravinářský průmysl vyrábějící žádané „dietní“ potraviny, obsahující stále méně stra-

vitelných komponent („... ten lehký jogurt je skoro jako smetanový ...“) a používající v honbě za nižšími a nižšími cenami na všech frontách náhražky, surogáty a často i odpady z jiných průmyslových odvětví, potřebuje alespoň napodobit potraviny vyrobené klasicky a ze surovin řádných. Bez syntetických vonných a chuťových látek a bez výše popsaných modifikátorů by byla pozice takových výrobců více než obtížná. Tyto látky však mohou hrát v blízké budoucnosti významnou roli ve výkrmu hospodářských zvířat, zejména poté, co direktiva EU zakázala v členských zemích použití masokostních mouček a antibiotických stimulantů růstu. Současný výzkum v této oblasti se stále více vrhá do oblastí použití přírodních surovin a nutno říci, že takové směsi si vyžadují určitého ochucení, aby byly bez problémů přijímány, využita krmná dávka a uplatnily se přísady doplňkových látek přírodního původu (např. s antimikrobiálním účinkem), které bývají chuti nevalné. Na straně druhé si nelze zastírat, že klasická potravina a krmivo jsou nezastupitelné a jen obtížně napodobitelné, ať již se chemici činí, jak chtějí. Tento článek si klade za cíl umožnit alespoň nahlédnout do laboratoře potravinářských mágů.

Autoři tímto děkují MŠMT za podporu v rámci výzkumného záměru č. MSM6046137305 a grantu NAZV QH71284 (2007).

LITERATURA

- Čopíková J., Lapčík O., Uher M., Moravcová J., Drašar P.: Chem. Listy 100, 778 (2006).
- Čopíková J., Uher M., Lapčík O., Moravcová J., Drašar P.: Chem. Listy 99, 802 (2006).
- Lapčík O., Čopíková J., Uher M., Moravcová J., Drašar P.: Chem. Listy, 101, 44 (2007).
- Fišar Z.: Chem. Listy 100, 233 (2006).
- Fišar Z.: Chem. Listy 100, 314 (2006).
- Heřmanová V., Bárta J., Čurn V.: Chem. Listy 100, 495 (2006).
- Benešová E., Marková M., Lipovová P., Králová B.: Chem. Listy 99, 324 (2006).
- Harmatha J.: Chem. Listy 99, 622 (2006).
- Matheis G.: Dragoco Report: Flavoring Information Service 1, 5 (1997); Chem. Abstr. 126, 233396 (1997).
- Hara K., Hashimoto H.: Denpun Kagaku 33, 152 (1986); Chem. Abstr. 105, 132206 (1986).
- Ziegler H. (ed.): *Flavourings*, 2. vyd., Wiley-VCH, Weinheim 2007.
- Perrine D. M.: *The Chemistry of Mind-Altering Drugs*, ACS, Washington 1996.
- Chandrashekar J., Hoon M. A., Ryba N. J. P., Zuker C. S.: Nature 444, 288 (2006).
- Čopíková J., Uher M., Lapčík O., Moravcová J., Drašar P.: Chem. Listy 99, 802 (2005).
- Meredith M.: Chem. Senses 26, 433 (2001).
- IOFI Information Letter 1343, Brussels, February 27, 2007. (http://www.leffingwell.com/IOFI_WGMA_2_07_LIST.pdf, staženo 31.5.2007).
- European Parliament and Council Directive. No. 95/2/EC.; Off. J. Eur. Comm. 38 (L61) 1 (1995).
- Ikeda K.: J. Chem. Soc. (Tokyo) 30, 820 (1909).
- Shizuko Y., Kumiko N.: J. Nutr. 130, 921S (2000).
- Ikeda, K. Japan. 4805 (1908); Brit. 9440 (1909); Chem. Abstr. 5, 836 (1911).
- Kodama S.: J. Tokyo Chem. Soc. 34, 751 (1913).
- Nakajima N., Ichikawa K., Kamada M., Fujita E.: Nippon Nogei Kagaku Kaishi 35, 797 (1961); Chem. Abstr. 60, 41721 (1964).
- The Merck Index, 13th Ed., Merck & Co. Inc., Whitehouse Station, 2001, electronic version by CambridgeSoft, Cambridge.
- Shima K., Yamada N., Suzuki E., Harada T.: J. Agric. Food Chem. 46, 1465 (1998).
- Grigorov M. G., Schlichtherle-Cerny H., Affolter M., Kochhar S.: J. Chem. Inform. Comput. Sci. 43, 1248 (2003).
- Kurihara Y.: Can. Pat. Appl. CA 2076830 (1993); Chem. Abstr. 119, 266953 (1993).
- Higginbotham J. D., Snodin D. J., Eaton K. K., Daniel J. W.: Food Chem. Toxicol. 21, 815 (1983).
- Stöcklin J.: J. Agric. Food Chem. 17, 704 (1969).
- Kurihara Y., Ookubo K., Halpern B. P.: Ann. NY Acad. Sci. 510, 427 (1987).
- Beksan E., Schieberle P., Robert F., Blank I., Fay L. B., Schlichtherle-Cerny H., Hofmann T.: J. Agric. Food Chem. 51, 5428 (2003).
- Rotzoll N., Dunkel A., Hofmann T.: J. Agric. Food Chem. 53, 4149 (2005).
- Opletal L., Čopíková J., Uher M., Lapčík O., Moravcová J., Drašar P.: Chem. Listy, 101, 895 (2007).
- Soukup R. J., Parliment T. H.: Fr. Demande FR 2529446 (1984), Chem. Abstr. 100, 137686 (1984).
- Lecithin [online], poslední aktualizace 7. srpna 2007 03:19 [cit. 25. 8. 2007], Wikipedie. Dostupné z www: (<http://en.wikipedia.org/wiki/Lecithin>).
- Dewis M. L., Conklyn G., Pei T., Smith C. M., Janczuk A. J.: US 2006068071 (2006); Chem. Abstr. 144, 301190 (2006).
- Binggeli E., Gassenmeier K., Molnar J., Schieberle P.: PCT Int. Appl. WO 2003071863 (2003); Chem. Abstr. 139, 696644 (2003).
- Gascoyne J. M., Spring D. J.: Brit. 1,502,680; GB 1502706; Chem. Abstr. 89, 106206 (1978).
- Winter M., Gautschi F., Flament I., Stoll M., Goldman I. M.: U.S. 3917871 (1975); Chem. Abstr. 84, 57582 (1976).
- Pittet A. O., Pascale J. V., Hruzza D. E.: FR 72-41511 19721122 (1973); Chem. Abstr. 80, 13823 (1974).
- Breslin P. A. S., Beauchamp G. K.: *Book of Abstracts, 210th ACS National Meeting*, Chicago, IL, August 20–24 (1995), Pt. 1, AGFD-117.
- Sawhney I. K., Patil G. R., Kumar B., Rao K. J.: J. Food Sci. Technol. (Mysore) 31, 252 (1994).

J. Moravcová^a, L. Opletal^b, O. Lapčík^a, J. Čopíková^c, M. Uher^d, and P. Drašar^a (^a *Department of Chemistry of Natural Compounds, Institute of Chemical Technology, Prague,* ^b *Department of Pharmaceutical Botany and Ecology, Faculty of Pharmacy, Charles University, Hradec Králové,* ^c *Department of Carbohydrate Chemistry and Technology, Institute of Chemical Technology, Prague,* ^d *Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava*): **Compounds Influencing Perception of Organoleptic Properties (Flavor Modifiers)**

The review provides a comprehensive survey of compounds influencing perception of organoleptic properties or flavor/taste modifiers in the context of the diversity of natural compounds and materials used in food industry. The article proposes a new definition of flavor (or contact-perception) modifier as a compound or mixture of compounds which is not perceived intensively by taste, smell or touch but which substantially changes (masks), enhances or diminishes taste, smell or tactile perceptions of the material to which it is added.



Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
CHEMIE

Proděkan chemické sekce Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze upozorňuje, že

na bakalářské obory studijního programu Chemie
jsou ve školním roce 2008/2009, kromě učitelské kombinace chemie – biologie,
studenti přijímáni bez přijímacích zkoušek.

Ke studiu budou přijati uchazeči s ukončeným úplným středním nebo úplným středním odborným vzděláním. Přihlášky a podrobné informace: PřF UK, studijní oddělení, Albertov 6, 128 43 Praha 2, tel: 221 951 155, 221 951 156.
Přihlášky ke studiu se přijímají do 29. února 2008.

Další informace naleznete na webových stránkách PřF UK – www.natur.cuni.cz.

***terc*-BUTYLMETHYLETHER A JEHO DEGRADACE OXIDAČNÍMI PROCESY**

**JIRÍ HETFLEJŠ, STANISLAV ŠABATA
a GABRIELA KUNCOVÁ**

*Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, 165 00
Praha 6-Suchbát
hetflejs@icpf.cas.cz*

Došlo 1.8.07, přijato 27.9.07.

Klíčová slova: *terc*-butylmethylether, MTBE, oxidace MTBE, sonolýza, fotokatalýza TiO₂, oxidační procesy

Obsah

1. Úvod
2. Chemické oxidace MTBE
 - 2.1. O₃ a O₃/H₂O₂
 - 2.2. Fentonovo činidlo
 - 2.3. H₂O₂/aktivní uhlí
 - 2.4. Peroxodisíran draselný
 - 2.5. Manganistan draselný
3. Fotochemické procesy
 - 3.1. Fotolýza H₂O₂
 - 3.2. Fotolýza O₃
 - 3.3. Fotokatalýza TiO₂
 - 3.4. Foto-Fentonova reakce
 - 3.5. Sonolýza
4. Závěr

1. Úvod

Díky rozsáhlému použití *terc*-butylmethyletheru (dále běžně označovaného MTBE) jako náhrady olovnatých aditiv zvyšující oktanové číslo automobilových benzinů, prohoření paliva a tím snižující hladinu nebezpečných zplodin (CO a O₃), se tato látka stala i významným polutantem zejména v důsledku úniků paliv z podzemních zásobníků či při jejich přečerpávání.

MTBE je v některých státech řazen mezi nebezpečné látky, vyvolávající zdravotní potíže vdechováním či kontaktem s pokožkou. Současné poznatky o toxicitě MTBE a vlivu na lidské zdraví byly nedávno přehledně shrnuty¹. Jeho odstranění z kontaminovaných vod konvenčními technologiemi používanými pro čištění odpadních vod od organických polutantů jako chlorovaných uhlovodíků a aromátů je komplikováno vysokou rozpustností MTBE (50 g l⁻¹, cit.²), nízkou Henryho konstantou (H/RT=0,0216 při 25 °C, cit.³) i obvykle nízkými hladinami kon-

taminace prostředí MTBE.

V již citovaném článku¹ byly dosud aplikované remediční technologie shrnuty s odkazem na monografii Jakobse a spol.⁴ a s důrazem na biodegradaci remediace. Jen rámcově byly popsány použité chemické metody, které se i v letech po zveřejnění uvedené monografie staly předmětem soustavného studia v řadě laboratoří.

Vedle procesů využívajících k odstranění polutantů adsorpcí na vhodném sorbentu či stripování vzduchem byla pozornost zaměřena na degradaci MTBE tzv. pokročilými oxidačními procesy (Advanced oxidation processes, AOP). Dominantní reaktivní částicemi v těchto procesech jsou hydroxylové radikály ([•]OH), generované řadou chemických a fotochemických procesů. Nedávné studie zabývající se aplikací a účinností AOP pro remediaci vod kontaminovaných MTBE jsou předmětem tohoto článku.

2. Chemické oxidace MTBE**2.1. O₃ a O₃/H₂O₂**

Detailní analýza oxidace MTBE ozonem prokázala⁵, že poskytuje řadu meziproductů: *terc*-butylformiát (TBF), *terc*-butanol (TBA), 2-methoxy-2-methylpropionaldehyd (MMP), aceton (AC), methylacetát (MA), 2-hydroxy-2-methylpropanal (hydroxyisobutyraldehyd, HiBa) a formaldehyd, které dále reagují s přítomnými hydroxylovými radikály. Jejich reaktivitu vystihují rychlostní konstanty⁵ uvedené v tabulce I.

Skutečnost, že MA a AC jsou rezistentní vůči degradaci byla potvrzena⁶ i z časového průběhu vzniku a úbytku jednotlivých meziproductů. V tomto případě byly v reakční směsi navíc nalezeny jako vedlejší produkty dále nereagující acetaldehyd a buten (pravděpodobně 2-buten) ve srovnatelných množstvích s MA a AC a řádově nižších ve srovnání s převažujícím meziproductem

Tabulka I
Rychlostní konstanty reakce MTBE a oxidačních meziproductů s O₃ a [•]OH

Sloučenina ^a	$k(\text{O}_3)$ [l mol ⁻¹ s ⁻¹]	$k(^{\bullet}\text{OH})$ [10 ⁹ l mol ⁻¹ s ⁻¹]
MTBE	0,14	1,9
TBF	0,78	0,7
MMP	5	3
MA	0,09	–
HiBa	5	3

^a k pro AC nezjištěny

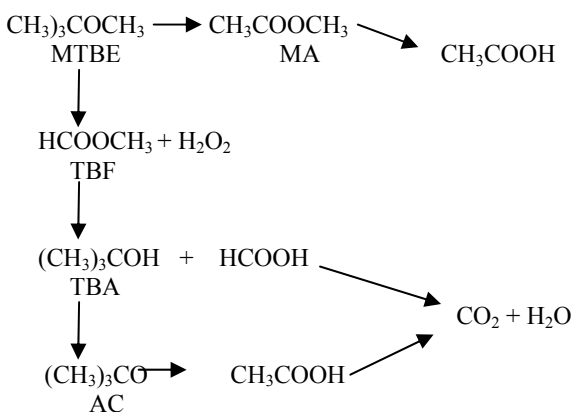


Schéma 1

oxidace, TBA.

Na základě kinetického studia, produktové analýzy a literárních dat bylo pro ozonizaci MTBE navrženo⁷ následující reakční schéma (Schéma 1).

Podobně jako při oxidaci řady dalších organických látek se na degradaci MTBE ozonem mohou podílet dvě cesty: a) přímý atak ozonu na molekulu MTBE a b) reakce MTBE s radikály $\cdot\text{OH}$ tvořenými reakcí ozonu s OH^- ($\text{O}_3 + \text{OH}^- = \text{O}_3^{\cdot-} + \text{HO}\cdot$). Relativní význam těchto cest závisí na pH prostředí. Při nízkém pH (5 až 6) ozonizace MTBE neprobíhala ani při vysokých dávkách ozonu⁸ vzhledem k nízké rychlosti reakce molekulárního ozonu s MTBE (srovnej i hodnoty k v tabulce I). V bazickém prostředí (pH 9) došlo k úbytku MTBE díky jeho reakci s radikály $\cdot\text{OH}$. Následkem rychlých rekombinačních reakcí však jen část z nich atakovala MTBE což zvyšovalo potřebné dávky ozonu k zajištění jeho účinné degradace. (Podrobnou diskusi mechanismu rozkladu O_3 a vzniklých reaktivních částic lze nalézt v přehledném referátu Prouška publikovaném v tomto časopise⁹).

V této souvislosti je nutné poznamenat, že užití ozonu jako oxidačního činidla ve vodných prostředích má omezení v jeho poměrně nízké rozpustnosti (20 mg l^{-1} při 25 °C). Proto byly učiněny pokusy o jeho stabilizaci. Jako vhodné se ukázaly dvě cesty: a) ozonizace v systému, v němž je oxidovaná organická látka extrahována do fluorované organické fáze nasycené ozonem (vhodným výběrem rozpouštědla lze dosáhnout až desetinásobného zvýšení koncentrace ozonu ve srovnání s vodou¹⁰), b) ozonizace v přítomnosti nepolárních heterogenních katalyzátorů, na nichž dochází k adsorpci ozonu na mezifázi pevná látka-kapalina (např. perfluorovaných alumin). Účinnost ozonizace v přítomnosti perfluoroktylaluminy a fluoroooktadecylaluminy byla testována i k odstranění MTBE a dalších potenciálních kyslíkatých aditiv (*tert*-butylethyletheru (ETBE), diisopropyletheru a *tert*-amylmethyletheru) z vodných roztoků. Ozonizace byla provedena¹¹ při pokojové teplotě se vzorky modelové a přírodní vody o pH 7,1 až 7,9 obsahující 5–8 mg l^{-1} organického uhlíku, 90–140

mg l^{-1} Ca^{2+} a 9–17 mg l^{-1} Mg^{2+} iontů. Autoři dospěli k následujícím závěrům:

- samotná ozonizace probíhá lépe v kontinuálním než vsádkovém uspořádání,
- perfluorované katalyzátory podstatně zvyšují degradaci všech výše uvedených etherů, přičemž jejich katalytická aktivita závisí na jejich hydrofobitě,
- přírodní složky přírodní vody zvyšovaly účinnost ozonizace zřejmě jako důsledek zvýšení hydrofobity katalyzátoru adsorpcí huminových látek na jejich povrchu,
- perfluorované katalyzátory adsorbují jak ozon, tak i všechny studované ethery a tak usnadňují jejich vzájemnou interakci,
- ozonizace etherů probíhá jako přímá reakce těchto látek s ozonem a fluorované katalyzátory tento mechanismus nijak nepozměňují. To potvrzují i množství vedlejších produktů (formaldehydu, acetaldehydu a acetonu), totožné v obou případech a necitlivost reakce vůči inhibitorům radikálových reakcí.

Podle autorů by tento způsob mohl být vhodnou cestou degradace vyšších etherů (především diisopropyletheru), stěží však MTBE, který je k ozonizaci velmi rezistentní.

Podstatně účinnějším oxidačním činidlem než samotný ozon je jeho kombinace s H_2O_2 (Peroxon). Peroxid vodíku slouží v tomto systému nejen jako oxidant (má oxidační potenciál 1,77 V a ozon 2,07 V vztaženo na standardní vodíkovou elektrodu), ale i jako iniciátor rozkladu¹² ozonu na radikály $\cdot\text{OH}$. Tak bylo např. zjištěno⁷, že ve srovnání s ozonem přídavek peroxidu vodíku ve stechiometrickém množství (mol. poměr $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5$) zvyšuje za daných podmínek (pH 7,2, 30 °C) pětinašobně celkovou rychlost degradace MTBE. Teplota má na degradaci MTBE malý vliv, snižuje však podíl vedlejších produktů a zvyšuje tak stupeň mineralizace MTBE (tvorba $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Podobné výsledky byly získány i dalšími autory¹³. Zvýšenou reaktivitu vykazuje¹⁴ při oxidaci oběma systémy *tert*-butylethylether ($k_{\text{rel}} = 1,7$).

Ve srovnání s oxidací např. aromatických uhlovodíků, fenolů či chlorovaných uhlovodíků je však rychlost oxidace obou etherů nízká, což způsobuje komplikace při remediaci vod obsahujících tyto polutanty. Při studiu vlivu organických látek, alkality vody a koncentrace peroxidu vodíku a MTBE na účinnost procesu a spotřebu ozonu při dekontaminaci podzemní vody ($[\text{MTBE}] = 20\text{--}350 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{COD}] = 80\text{--}160 \text{ mg l}^{-1}$, alkalita 150–740 mg l^{-1}) a modelového vzorku ($[\text{MTBE}] = 2\text{--}350 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-] = 150 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 15 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mg l}^{-1}$ jako síran, AC, propanol a 2-butanon v koncentracích 2,5 mg l^{-1}) bylo zjištěno¹⁵, že v obou typech vzorků množství ozonu potřebné na snížení koncentrace MTBE o řád vzrůstá s rostoucí počáteční koncentrací MTBE a množstvím organických látek. Alkalita vody a koncentrace H_2O_2 měly menší vliv na účinnost procesu. Ten byl významný jen při jejich vyšších hodnotách (pro H_2O_2 např. nad 300 mg l^{-1}). Vliv uhličitanu, který je známým lapačem radikálů $\cdot\text{OH}$,

byl ve srovnání s vlivem organických látek téměř zanedbatelný (méně než 5 % vytvořených radikálů $\cdot\text{OH}$ reagovalo s těmito ionty). K podobným závěrům vedla¹⁶ i remediace podzemní vody obsahující relativně vysoké koncentrace MTBE (100–300 mg l⁻¹) a kontaminované benzinem (COD = 350–600 mg l⁻¹). Autoři zjistili, že ve srovnání se vzorkem užitkové vody (COD = 7 mg l⁻¹) organické kontaminanty výrazně zpomalují degradaci MTBE (za daných podmínek cca trojnásobně) a výrazně zvyšují spotřebu Peroxonu.

Jen neúplného odstranění MTBE (průměrně ze 78 %) bylo dosaženo⁸ při použití ozonu a Peroxonu v provozním zpracování vzorků odebraných ze dvou zdrojů pitné vody (z Colorado River a California State Water Project). Navíc oxidací v nich rozpuštěných bromidů (0,1 mg l⁻¹) docházelo ke tvorbě bromičnanů v koncentracích, které převyšovaly přípustnou hodnotu pro pitnou vodu (10 µg l⁻¹) (na možné komplikace spojené v tomto ohledu s výskytem bromičnanů upozornili i další autoři¹³).

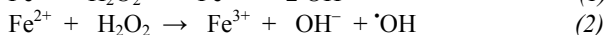
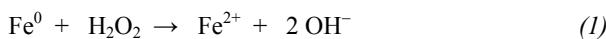
2.2. Fentonovo činidlo

Využití Fentonova činidla (směs H₂O₂ a Fe²⁺ iontů) v environmentální chemii bylo přehledně shrnuto Prouskem¹⁷ v článku věnovaném stému výročí objevu tohoto činidla. Poznatky o chemismu jeho působení byly přehledně shrnuty v již dříve citovaném referátu⁹ (kap. 2.1.). Přes široké studium jeho aplikace v organické chemii, snahy o využití tohoto systému pro oxidativní degradaci MTBE jsou nedávného data¹⁸: při nízkých koncentracích MTBE (1–2 mg l⁻¹) a přebytku oxidačního činidla (mol. poměr 10:1) bylo dosaženo 99,99% degradace MTBE, avšak s jeho neúplnou mineralizací. Vzhledem k tomu, že Fentonovo činidlo je zdrojem radikálů $\cdot\text{OH}$ (Fe²⁺ + H₂O₂ = Fe³⁺ + OH⁻ + OH \cdot), jsou i hlavní meziproducty shodné s producty ozonizace (kap. 2.1.): TBF, TBA, MA a AC. Z kinetiky degradace MTBE a jeho oxidačních productů vyplynulo, že TBA vzniká následnými reakcemi z TBF, AC je productem několika nezávislých cest zahrnujících atak $\cdot\text{OH}$ na MTBE, TBF a TBA, přičemž MA se tvoří výlučně z MTBE. Detailní studium kinetiky a vlivu reakčních podmínek (pH, [H₂O₂] a [Fe²⁺]) na degradaci nízkých koncentrací MTBE (1 mg l⁻¹) s cílem optimalizovat průběh reakce přineslo některé nové poznatky^{19,20} o průběhu a mechanismu degradace: za optimálních podmínek (pH 2,8, laboratorní teplota, mol. poměr H₂O₂ : MTBE = 15:1 a Fe²⁺ : MTBE = 2,1) je degradace MTBE dvoustupňovým procesem zahrnujícím rychlou degradaci iniciovanou Fe²⁺ ionty následovanou pomalejší oxidací vzniklými ionty Fe³⁺. V souladu s výše uvedenou prací i přes optimální podmínky, za nichž bylo dosaženo 99% degradace MTBE (120 min), však i po čtyřnásobné době jen zhruba 20 % MTBE bylo zmineralizováno. Na bázi experimentálních dat byl navržen²¹ kinetický model pro degradaci MTBE ve vsádkovém reaktoru. Na jeho základě lze předpovědět vznik a přeměnu některých reakčních meziproductů (zvláště MA a TBA) a stanovit vliv jednotlivých reakcí na přeměnu MTBE.

vých reakcí na přeměnu MTBE.

Zřejmé výhody Fentonova činidla (jeho rozklad na nezávadné producty, vysoká účinnost pro řadu organických polutantů umožňující jeho použití v nízkých koncentracích) byly podnětem k jeho aplikaci při degradaci MTBE a ETBE v půdních systémech obsahujících konsorcium půdních bakterií²². Bylo zjištěno, že průběh degradace se nijak neliší od homogenní reakce, a to jak z hlediska typu productů, tak i vlivu reakčních podmínek. V případě MTBE byla chemická oxidace jedinou cestou k odstranění tohoto polutantu (aerobní půdní bakterie nedegradovaly tento ether), na rozdíl od ETBE, jehož rozklad byl autory popsán jako chemická oxidace spojená s aerobně-anaerobním biologickým cyklem.

V této souvislosti je nutné zmínit zajímavý pokus²³ využít jako prekurzoru Fe²⁺ iontů nulvalentní železo (Fe⁰). To by mohlo mít výhodu v tom, že by ho bylo možné zakotvit na stacionární fázi, např. pískový filtr, nebo v půdních vrstvách. Tvorba Fentonova činidla a vznik $\cdot\text{OH}$ probíhá takto:

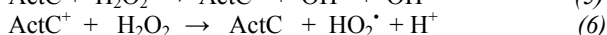
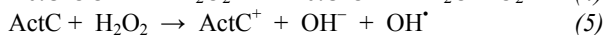
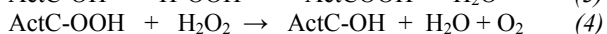


Při použití MTBE v reálných koncentracích (1 mg l⁻¹) bylo k jeho 99% (při pH 7) resp. 96% degradaci (při pH 4) ve vodných roztocích při 20 °C a vsádkovém uspořádání zapotřebí [Fe⁰] = 250 mg l⁻¹ a mol. poměr = 220 : 1. (Při pH 3 byla konverze MTBE jen 72 %). Za těchto podmínek bylo vysokých konverzí dosaženo za překvapivě krátkou reakční dobu (ca 10 min) při současně vysokém stupni mineralizace (TOC přes 86 %). Rychlost degradace závisela na pH a byla cca 2,5× vyšší při pH 4 ($k = 4,4 \cdot 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ proti $1,9 \cdot 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), přestože koncentrace Fe²⁺ byla vyšší při vyšším pH. Vzhledem k nevhodné analytické metodě byl jako jediný meziproduct sledován aceton. K jeho uspokojivé mineralizaci bylo nutné zvýšit mol. poměr H₂O₂: MTBE až na 440:1.

Stojí za zmínku, že Fentonovo činidlo bylo využito i k chemické regeneraci granulovaného aktivního uhlí použitého k odstranění MTBE jeho adsorpcí na tomto sorbentu²⁴. Oxidace byla provedena recirkulací roztoku H₂O₂ (1,7–2,0 %) a FeSO₄ · 7 H₂O (3 g l⁻¹) kolonou s využitým sorbentem za stálého udržování koncentrace peroxidu jeho doplňováním v zásobníku roztoku. Readsorpcí MTBE po 2 cyklech bylo zjištěno, že aktivní uhlí téměř neztrácí svou adsorpční schopnost (účinnost regenerace byla 91 %) a obsahuje jen nevýznamná množství adsorbovaných meziproductů oxidace – *terc*-butanolu a acetonu, což svědčí o účinné mineralizaci MTBE. K zachování vysoké adsorpční kapacity sorbentu vůči MTBE bylo nutné zabránit akumulaci Fe na jeho povrchu kontrolou jeho obsahu v oxidačním roztoku. O výhodnosti metody podle autorů svědčí jak nízké náklady na regeneraci, tak i krátká doba regeneračního cyklu (2–3 h). Její případná aplikace je však závislá na řadě dalších faktorů, jako např. ceně sorbentu či vhodnosti daného odpadu pro adsorpční zpracování.

2.3. H₂O₂/aktivní uhlí

Peroxid vodíku v přítomnosti aktivního uhlí (ActC) podléhá rozkladu zřejmě dvěma způsoby: a) výměnou²⁵ povrchových hydroxyskupin sorbentu s peroxidem (rovnice (3)) a následnou regenerací povrchu ActC rozkladem další molekuly peroxidu (rovnice (4)), resp. b) působením ActC jako katalyzátoru přenosu elektronu²⁶ níže uvedenými procesy (rovnice (5) a (6)).



Je známo, že v suspenzích ActC ve vodných roztocích kontaminovaných např. chlorovanými uhlovodíky dochází k jejich degradaci. Tato skutečnost, spolu s adsorpčními vlastnostmi ActC, vedla ke studiu otázky²⁷, do jaké míry sorpce (tj. zvýšení koncentrace reaktantů, zvláště peroxidu vodíku v blízkosti povrchových center ActC), usnadňuje oxidaci MTBE ve srovnání s homogenním procesem (Fentonovou reakcí). Bylo zjištěno, že degradace MTBE je inhibována typickými zhášeči radikálů jako methanolem či N₃⁻, což svědčí o radikálovém mechanismu oxidace s [•]OH jako hlavními reaktivními částicemi. Porovnání s homogenním procesem však vedlo k závěru, že adsorpce kontaminantů na tomto sorbentu není výhodnou alternativou, neboť dominantní degradační cestou je atak radikálů [•]OH na frakci MTBE volně rozpuštěnou v pórech aktivního uhlí zaplněných vodou, zatímco sorbovaná frakce je téměř nereaktivní.

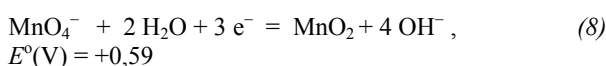
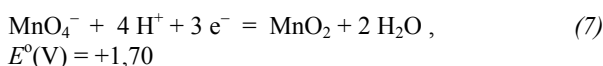
2.4. Peroxodisíran sodný

Reakce peroxodisíranových iontů s rozmanitými organickými i anorganickými látkami byla popsána v řadě prací a jejich oxidační účinnost vedla i k návrhu využití tuto oxidaci jako standardní metodu stanovení celkového organického uhlíku (TOC) ve vodě a odpadních vodách²⁸. Reakci lze výrazně urychlit fotokatalyticky, některými kovy i tepelně. Účinnost posléze uvedeného způsobu byla studována i v případě MTBE, s cílem ověřit jeho aplikovatelnost zejména pro remediaci podzemních vod znečištěných MTBE a ostatními toxickými organickými sloučeninami (výhoda by mohla spočívat v delší životnosti peroxodisíranu ve srovnání s relativně krátkou dobou života peroxidu a ozonu v podpovrchových vrstvách²⁹). Ve shodě s výše diskutovanými oxidačními procesy poskytuje reakce peroxodisíranu s MTBE jako intermediáty TBF, TBA, MA a AC. Ty jsou dále degradovány rychlostí srovnatelnou s rychlostí rozkladu MTBE, s výjimkou acetonu, jehož degradace byla přibližně osmkrát pomalejší. Zvýšení teploty na 50 °C vedlo při pH 7 k téměř sedmdesátinásobnému zkrácení poločasu degradace. Koncentrace peroxodisíranu měla méně výrazný vliv (její zvýšení sedminásobně vedlo k přibližně desetinásobnému zvýšení reakční rychlosti), zatímco vyšší pH (podobně jako u oxidací Fentonovým činidlem nebo ozonem) a iontová síla měly opačný

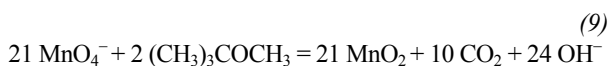
vliv. Radikálový průběh této oxidace byl navržen na základě inhibičního účinku uhličitanových iontů. Při remediaci vzorku podzemní vody obsahující 0,06 mmol l⁻¹ MTBE a koncentraci peroxodisíranu 31,5 mmol l⁻¹ bylo při 40 °C úplné degradace MTBE dosaženo za cca 2,5 h. Přes zřejmě nižší reaktivitu ve srovnání s Fentonovým činidlem (kap. 2.2.) i při vysokých molárních přebytečných reaktantu výhoda použití peroxodisíranu pro dekontaminaci podzemních vod tkví v jeho již zmíněné stabilitě za podpovrchových podmínek a vysoké rozpustnosti, která umožňuje jeho efektivní průnik do kontaminovaných zón. Tato metoda by se tak mohla uplatnit při remediaci podzemních vod a kontaminovaných půd. Informace o ověření tohoto postupu v provozním měřítku však nebyly zveřejněny.

2.5. Manganistan draselný

Mechanismu oxidace organických látek KMnO₄ ve vodném prostředí byla věnována řada prací. Bylo zjištěno, že rychlost oxidace závisí na pH, teplotě, rozpustnosti oxidované látky a koncentraci reaktantů, přičemž pH určuje oxidační cestu³⁰: mezi pH 3,5 a 12 jde o tříelektronovou výměnu, v níž je MnO₂ konečným produktem (vztah (7) pro kyselou oblast a rovnice (8) pro alkalickou):



Přestože oxidační potenciál je vyšší v kyselé oblasti, oblast pH 7–10 byla častěji zvolena pro odstranění organických látek z kontaminovaných vod. Úplná mineralizace MTBE je popsána následující rovnicí:



Kineticky je uvedená oxidace³¹ prvního řádu ke každému z reaktantů (viz také cit.³²) a její rychlost je nevýznamně ovlivněna v rozmezí pH 5,3 až 9,9. Podobně jako při oxidacích ozonem či Fentonovým činidlem je reaktivita MTBE nižší než ostatních potenciálních organických kontaminantů (chlorovaných alifatických uhlovodíků, aromátů či fenolů), obecně o dva až tři řády pomalejší (s poločasy 55 až 495 h proti několika hodinám u výše uvedených oxidačních procesů). Tato skutečnost spolu s neúplnou degradací MTBE (přítomnost TBF a TBA v reakční směsi po oxidaci) i při řádových přebytečných oxidačního činidla potřebných k optimálnímu průběhu reakce jsou zřejmou nevýhodou tohoto postupu a vylučují jeho použití jako rychlé remediační metody. Delší poločas rozpadu KMnO₄ v půdě (až několik týdnů), jeho vysoká rozpustnost a snadná manipulace by mohly být výhodné v případě dekontaminace podzemní vody. Potenciální účinnost pro tuto dekontaminaci je doložena následujícím příkladem³¹: při rychlosti postupu vody v pískové vodonosné vrstvě (aquifer) cca 200 m rok⁻¹ a koncentraci MTBE a KMnO₄ 72 mg l⁻¹ resp. 5 g l⁻¹ by snížení koncentrace MTBE

o 2 řády (na 0,7 mg l⁻¹) bylo dosaženo za méně než 7 poločasů rozkladu, tj. v méně než 40 m od zóny injektáže manganistanu. Je zřejmé, že aplikovatelnost tohoto remediačního postupu závisí na řadě faktorů spojených s vlastnostmi kontaminované půdy – jejího složení, hydraulické vodivosti i jejího ovlivnění MnO₂ jako pevným produktem oxidace.

3. Fotochemické procesy

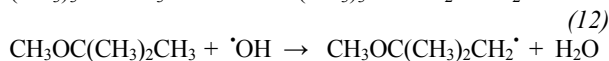
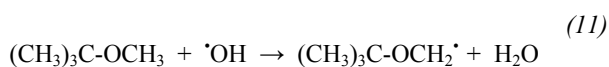
Fotochemické oxidační procesy navržené pro čištění odpadních vod od organických toxických látek byly shrnuty Prouskem³³. Vzhledem k tomu, že se autor podrobně věnoval i chemismu tvorby reaktivních částic, jejich transformacím a deaktivacím procesům, bude těmto otázkám v dalších kapitolách věnována menší pozornost. Obecně lze říci, že pro remediaci vod kontaminovaných MTBE byly použity postupy osvědčené pro oxidativní degradaci rozšířených polutantů jako jsou chlorované uhlovodíky, aromáty a fenoly.

3.1. Fotolýza H₂O₂

Rozklad peroxidu vodíku vyvolaný UV zářením vede ke vzniku radikálů [•]OH. Jejich reakce s organickými substráty je hlavní cestou přeměny těchto látek (přebytek peroxidu vede ke vzniku hydroperoxyradikálů, HOO[•], ty však jsou podstatně méně reaktivní³³):

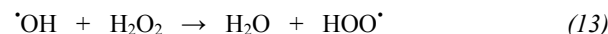


V případě MTBE vedla jeho degradace ve zředěných vodných roztocích ([MTBE] = 0,92 mmol l⁻¹ a [H₂O₂] = 18,26 mmol l⁻¹) k řadě meziproductů³⁴: vedle již dříve zmíněných TBF, MMA, TBA, MAC a AC jako primárních produktů šlo o hydroxyaceton, 2-oxopropionylaldehyd, či kyselinu hydroxyisomáselnou, mravenčí, octovou a šťaveľovou. Většina z nich však byla v průběhu reakce mineralizována. Na základě studia degradace jednotlivých meziproductů byl navržen reakční model vycházející z tvorby C-radikálů abstrakcí vodíku methylskupin MTBE:



Téměř úplné oxidace MTBE (99,9 %) bylo dosaženo i při řádově nižších poměrech MTBE : H₂O₂ (1:7–1:15, cit.³⁵; 1:14, cit.³⁶). Hlavním meziproductem byl TBF, jehož téměř třikrát nižší reaktivita ve srovnání s MTBE vedla k jeho nahromadění v reakční směsi a tak prodloužení reakční doby potřebné k úplné mineralizaci MTBE. Z kinetického hlediska je reakce vzhledem k MTBE pseudoprvního řádu^{37,38}. Hodnota rychlostní konstanty *k* byla úměrná [H₂O₂]^{0,2} (řád 0,6 byl však nalezen jinými autory³⁵). Zatímco při nižších koncentracích peroxidu vedl jeho přídavek ke zvýšení rychlosti reakce, vyšší přebytek

měl retardační účinek³⁷ jako důsledek tvorby podstatně méně reaktivních hydroperoxyradikálů,



Ty navíc mohou rekombinovat za tvorby peroxidu vodíku a molekulárního kyslíku:



Při studiu vlivu intenzity UV záření na průběh degradace bylo zjištěno, že peroxid vodíku vykazuje vysokou fotoreaktivitu při vlnových délkách 250–300 nm. Prahem jsou vlnočty pod 240 nm (UV záření je absorbováno vodou a pod 200 nm je silným absorbérem i vzduch). Rychlostní konstanta degradace MTBE lineárně vzrůstala s rostoucí průměrnou intenzitou UV záření v roztoku. Protože ta obecně závisí na intenzitě světelného zdroje, geometrii reaktoru, UV absorpci roztokem a intenzitě míchání v reaktoru, je nutné vzít vliv těchto faktorů v úvahu při interpretaci kinetických dat.

Z aplikačního hlediska je významné, že rychlost degradace MTBE ve vodných roztocích kontaminovaných aromatickými uhlovodíky (benzenem, toluenem či xylenem) je silně závislá na koncentraci těchto látek. Tak např.³⁷ zatímco účinnost fotooxidace MTBE (8–10 mg l⁻¹) v užitkové vodě (COD cca 5 mg l⁻¹ a alkalita 80 mg OH⁻ l⁻¹) nebyla ovlivněna těmito kontaminanty do jejich koncentrací 2 mg l⁻¹, při překročení těchto hodnot výrazně klesala v důsledku vyšší reaktivity³⁹ a silné absorpce UV těmito látkami i jejich produkty – fenoly, které navíc působily jako zhášeče radikálů. To zvyšuje spotřebu peroxidu vodíku a tím náklady procesu.

Ve srovnání s oxidací MTBE směsí O₃ a H₂O₂ se H₂O₂/UV proces ukázal jako méně výhodný: probíhal řádově nižší rychlostí a vyžadoval trojnásobně vyšší finanční náklady⁴⁰. Navíc při degradaci docházelo ke tvorbě produktů, které nepodléhaly biodegradaci aerobními smíšenými kulturami³⁶, takže tento postup se ukázal nevhodným jako předúprava pro biologické čištění.

3.2. Fotolýza ozonu

Degradaci MTBE fotodisociací ozonu bylo ve srovnání s H₂O₂/UV procesem věnováno méně pozornosti.

Porovnání ozonizace roztoků MTBE ve vzorčích kalné povrchové vody bez a za UV záření (254 nm) ukázalo⁶, že z hlediska struktury meziproductů mají oba procesy shodný průběh (TBF, MAC, AC, buten a acetaldehyd), přičemž TBF a buten jsou účinněji degradovány UV procesem. MAC, AC a acetaldehyd byly za daných podmínek stabilní a nepodléhaly degradaci. Z hlediska mechanismu působení tak UV záření jen zvyšuje fotodisociaci ozonu na radikály [•]OH, jejichž reakce s MTBE a ostatními přítomnými organickými látkami je považována za hlavní cestu jejich transformace. Turbidita vzorku měla za následek výrazné snížení využitelnosti UV záření (průměrná intenzita UV záření v roztoku byla jen 48 %).

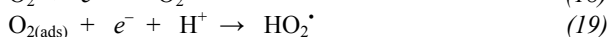
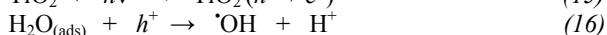
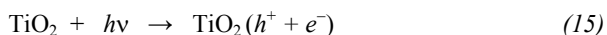
Detailnější studium vlivu reakčních podmínek na průběh fotolytické oxidace MTBE ozonem vedlo

k závěru⁴¹, že její rychlost vzrůstá s intenzitou UV záření a koncentrací dávkovaného ozonu. Při mol. poměrech $\text{HCO}_3^- : \text{MTBE} = 2-8 : 1$ není těmito ionty jako radikálovými zhášeči ovlivněna. Na rozdíl od výše uvedené studie⁶ podléhaly všechny meziprodukty dalším degradacím, což vedlo k úplné mineralizaci MTBE.

Informace, které by umožnily posoudit výhodnost tohoto procesu ve srovnání s ostatními metodami, dosud v literatuře chybí.

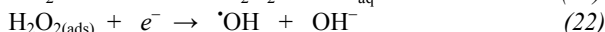
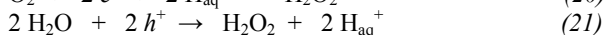
3.3. Fotokatalýza TiO_2

Fotokatalytický rozklad organických kontaminantů ve vodných suspenzích TiO_2 byl předmětem intenzivního výzkumu díky stabilitě, zdravotní nezávadnosti, nízké ceně a v neposledním řadě i nerozpustnosti tohoto katalyzátoru ve vodném prostředí. Katalytická aktivita systému je spojena s tvorbou párů : elektrony ve vysokém energetickém stavu/díra (e^-/h^+) vznikajících při ozařování TiO_2 UV zářením s energií fotonu vyšší než je energie zakázaného pásu tohoto katalyzátoru ($\lambda < 380$ nm, např. cit.⁴²).



Produkované reaktivní částice, především radikály $\cdot\text{OH}$ pak oxidují organické kontaminanty na povrchu TiO_2 nebo v jeho blízkosti (fotokatalýzou organických polutantů polovodiči se zaměřením na procesy pro čištění vody se obecněji zabýval Prousek³³).

Podobně jako v ostatních případech, kdy jsou radikály $\cdot\text{OH}$ dominantními částicemi, i v přítomnosti TiO_2 vede fotokatalytická degradace MTBE standardně prováděná za normální teploty k TBF, TBA a AC jako primárním meziproductům⁴³⁻⁴⁷. Ve vodných roztocích neobsahujících další polutanty lze počáteční fázi degradace MTBE popsat rovnicí pseudoprvního řádu^{43,44}. Primární produkty jsou degradovány nižší rychlostí, což vede k jejich akumulaci v reakční směsi a několikanásobnému prodloužení doby potřebné k úplné mineralizaci⁴³. Rychlost degradace vzrůstá s koncentrací katalyzátoru nelineárně a dosahuje maxima⁴³⁻⁴⁵ při $[\text{TiO}_2] = 0,15 \text{ g l}^{-1}$. Její pokles při vyšších hodnotách byl přičten vyšší turbiditě roztoku, která snižovala šíření UV světla roztokem⁴³. Účinnost ozařování závisela na vlnové délce světla: tak např. s monochromatickým zdrojem s $\lambda = 254$ nm (UV_{254}) bylo $> 90\%$ konverze MTBE dosaženo za 5 h, zatímco se světlem o vlnové délce 365 nm (UV_{365}) proběhla reakce jen³⁶ ze 70 %. Vzhledem k tomu, že dalším zdrojem $\cdot\text{OH}$ může být peroxid vodíku⁴³ vznikající v reakční směsi dvouelektronovým přenosem (rovnice (20)) nebo oxidací vody (rovnice (21)) (jeho tvorba byla prokázána např. v práci Baretta a spol.⁴³), byl jeho vliv na průběh degradace podroben detailnějšímu studiu.



Bylo zjištěno⁴⁴, že přidavek H_2O_2 v nižších množstvích významně snižuje rychlost degradace MTBE ve srovnání s TiO_2/UV procesem následkem reakcí peroxidu adsorbovaného na povrchu katalyzátoru s radikály $\cdot\text{OH}$ a h^+ . Při vyšších hodnotách ($> 0,15 \text{ g l}^{-1}$ při $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g l}^{-1}$) peroxid vodíku produkuje $\cdot\text{OH}$ (rovnice (22)) a zvyšuje degradaci MTBE. Toto zvýšení se však stává nevýznamným při koncentracích TiO_2 blízcích se optimálním hodnotám⁴⁴. Porovnání průběhu degradací MTBE za podmínek $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254}$ a $\text{TiO}_2/\text{UV}_{254}$ vedlo k závěru⁴⁷, že $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254}$ degradace nedosahuje účinnosti obou výše uvedených procesů, což se projevuje i v neúplné mineralizaci produktů.

Fotokatalyzovaná degradace MTBE probíhá snadněji v neutrálním než kyselém prostředí. To dokládá téměř dvojnásobně vyšší rychlostní konstanta získaná pro $\text{TiO}_2/\text{UV}_{350}$ (30 W m^{-2}) při pH 7 proti pH 3 v práci zaměřené na současnou dekontaminaci MTBE a Cr(VI) v odpadních vodách⁴⁶.

Zajímavou alternativou k UV zdrojům je sluneční záření. Jeho intenzita za slunečných dnů dosahuje⁴⁵ $2,9 \text{ mW cm}^{-2}$, za oblačných $1,6 \text{ mW cm}^{-2}$. V modelových vodných roztocích obsahujících MTBE ($100-925 \mu\text{g l}^{-1}$) a suspenzi TiO_2 ($0,05 \text{ g l}^{-1}$) dochází za vystavení slunečnímu světlu k rozkladu MTBE, jehož rozsah při $100 \mu\text{g l}^{-1}$ byl po 5 h 99,8 %, při $925 \mu\text{g l}^{-1}$ jen 59,2 %. Přidavek malého množství H_2O_2 ($0,032-0,064 \text{ mmol l}^{-1}$) zvyšoval degradaci jen při vyšších koncentracích MTBE.

Při aplikaci této metody na remediaci reálných vzorků podzemní vody byly přítomné aromatické uhlovodíky (benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny) degradovány řádově rychleji než MTBE. Navíc, rozpustné kovy (např. Fe^{2+} , Cl^- a O_2 snižovaly fotoaktivitu TiO_2 .

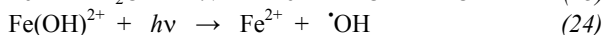
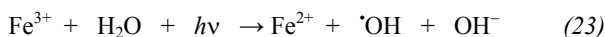
Přestože ve srovnání s TiO_2/UV procesem byla rychlost degradace MTBE o tři řády nižší⁴⁵, mohlo by sluneční záření být efektivní pro odstranění nízkých koncentrací MTBE. Pro remediaci přírodních vod by však bylo nutné⁴⁵ provést jejich úpravu filtrací a nastavením pH, případně přidavkem malého množství peroxidu vodíku.

Snaha využít TiO_2/UV k částečnému snížení obsahu polutantů a tak usnadnit biologické čištění nevedla³⁶ k cíli, neboť podobně jako při použití $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ procesu (kap. 3.1.) došlo ke snížení biodegradability ve srovnání s původním vzorkem odpadní vody.

3.4. Foto-Fentonova reakce

Ozařování vodných roztoků organických látek UV světlem za přítomnosti Fentonova činidla ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$, kap. 2.2.) zvyšuje účinnost jejich degradace. Důvodem je zvýšená tvorba radikálů $\cdot\text{OH}$ fotolýzou H_2O_2 (rovnice (10)) i fotoredukce Fe^{3+} iontů (rovnice (23)) vznikajících při tvorbě radikálů $\cdot\text{OH}$ z Fentonova činidla (rovnice (2)) a obnově Fe^{2+} iontů (další zdrojem hydroxylradikálů je

fotolýza⁴⁸ $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, rovnice (24)).



Příznivý vliv fotoasistované Fentonovy reakce byl prokázán např. při studiu dekontaminace vzorku průmyslové odpadní vody obsahující řadu polutantů (chlorované uhlovodíky, aromáty a MTBE), charakterizované celkovým obsahem organického uhlíku (TOC) = 450 mg l⁻¹, za použití UV zdroje o vlnové délce 254 nm a výkonu 75 W umístěného koncentricky ve válcovém reaktoru⁴⁸. S homogenním Fentonovým činidlem ($[\text{Fe}^{2+}] = 30 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ g l}^{-1}$) bylo za 2 h bez ozařování dosaženo cca 10% úbytku TOC, zatímco při ozařování byl úbytek třikrát vyšší. Nízký rozsah degradace dosažený s homogenním systémem byl podnětem k jeho heterogenizaci zakotvením Fe^{3+} iontů na tkaninách z křemíkatých⁴⁸ a uhlíkatých vláken⁴⁹. Průběh dekontaminace se v obou případech lišil od homogenního provedení tím, že degradace probíhala i při pH 7 (i když vyšších rychlostí bylo dosaženo snížením pH roztoku na hodnotu 3 nalezenou jako optimální pro homogenní systém, viz kap. 2.2.). Nespornou výhodou byla vysoká stabilita obou imobilizovaných katalyzátorů. Ty bylo možné používat bez ztráty aktivity po dobu několika měsíců. Rychlost degradace polutantů byla závislá na teplotě a pro počáteční fázi a oblast teplot 40–70 °C ji bylo možné popsat⁴⁹ Arrheniovým vztahem a aktivační energií $E_a = 17,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Stojí za zmínku, že přes nízký obsah MTBE (1,2 µg l⁻¹) ve srovnání s ostatními polutanty (celkem více než 1200 mg l⁻¹) docházelo k jeho degradaci. Malé změny v TOC i při dlouhodobější recirkulaci polutantů reaktorem však zřejmě vylučují tuto metodu jako konečnou pro zpracování odpadních vod. Na druhé straně úbytek TOC je doprovázen zvýšenou biologickou odbouratelností produktů degradace^{48,49}, což by mohlo být příznivé v případě použití této cesty pro úpravu odpadních vod před jejich biologickým čištěním.

3.5. Sonolýza

Příznivé výsledky získané při použití ultrazvuku pro dekontaminaci vod znečištěných řadou organických polutantů vedly k ověření^{47,50–55} jeho účinnosti i pro odstranění MTBE. Bylo zjištěno, že sonolýza MTBE ve vodných roztocích nasycených kyslíkem je kineticky reakcí pseudoprvního řádu. Její rychlost klesá^{50,51,55} s rostoucí koncentrací MTBE a vzrůstá s rostoucí teplotou a výkonem generátoru ultrazvuku^{50,55} (do 250 W l⁻¹). Závislost na frekvenci závisí podle některých autorů na typu generátoru ultrazvuku⁵²: při stejném výkonu a za použití multifrekvenčního generátoru téměř nezávisela na frekvenci v rozmezí 200 až 620 kHz, zatímco s monofrekvenčním zdrojem byla degradace příliš pomalá při frekvencích nižších než 400 kHz.

Nasycení roztoku ozonem urychluje^{51,54} degradaci, výrazněji při vyšších počátečních koncentracích MTBE (0,01–1 mmol l⁻¹). Podstatného zkrácení reakční doby

a úplné degradace MTBE bylo dosaženo⁵⁴ při sonolýze v přítomnosti směsi $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Podobný efekt má i přidavek peroxidodisíranových iontů⁵⁵.

Primárními produkty sonolýzy jsou TBF, TBA, MAC a AC. V dosud jediném případě však byly jako hlavní produkty nalezeny methan, ethan, ethen a propen⁵², což svědčí o tom, že za daných podmínek (300–800 kHz, < 5 W cm⁻², 25 °C) je hlavním procesem pyrolýza MTBE v kavitačních bublinách, na rozdíl od výše uvedených degradací vyvolaných $\cdot\text{OH}$ (viz např. cit.⁵⁵).

Ultrazvuk byl využit místo UV záření při degradacích Fentonovým činidlem⁵⁵ a fotokatalýze⁴⁷ TiO_2 . V prvním případě bylo dosaženo úplné degradace MTBE s více než 98% odstraněním TBF a AC za příznivých reakčních podmínek ($[\text{MTBE}] = 0,2 \text{ mmol l}^{-1}$, pH 3, $[\text{Fe}^{2+}] = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mmol l}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$, 25 °C, 3 h).

V druhém případě byl ultrazvuk aplikován při fotolýze H_2O_2 katalyzované TiO_2 . Bylo zjištěno, že dochází k synergickému efektu mezi sonolýzou a fotolýzou, což vede k urychlení degradace⁴⁷. Ta je z hlediska reakční doby a energetické náročnosti neúčinnější při fotolýze UV světlem o vlnové délce 245 nm. I za těchto optimálních podmínek však nebylo dosaženo úplné mineralizace MTBE.

4. Závěr

Účinnost většiny oxidačních metod popsaných v předchozích kapitolách byla posuzována na modelových vodných roztocích MTBE a v laboratorním měřítku. Toto studium přineslo cenné poznatky o vlivu reakčních parametrů na průběh jednotlivých procesů (kinetiku reakce, mechanismus vzniku produktů a jejich degradace, stupeň mineralizace) a omezujících faktorech spojených se zánikem reaktivních radikálových intermediátů (především $\cdot\text{OH}$) interakcí se zhášeči radikálů (např. HCO_3^{2-} , CO_3^{2-} , Br^- a dalších) či rekombinačními procesy. Degradace MTBE v reálných vzorcích vod navíc prokázaly závislost jejího průběhu na kvalitě vody (množství a druhu organických polutantů jako jsou aromatické a chlorované uhlovodíky, huminové kyseliny a další organický materiál, alkalitě vody, přítomnosti iontů některých kovů, zvláště Fe a Mn), s významnějším vlivem těchto faktorů u fotochemických procesů.

Dosud jen oxidace systémem $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (kap. 2.1.) a fotolýza H_2O_2 (kap. 3.1.) byly posouzeny i z ekonomického hlediska a porovnány s konvenčními remediačními postupy – adsorpcí MTBE na aktivním uhlí, stripováním vzduchem (aerací) a obvyklou ozonizací^{39,56,57}. Výsledky získané s řadou reálných vod lišících se svým složením (říční, podpovrchová a podzemní voda, voda ze zdroje pitné vody) na mobilních³⁹ i stacionárních průtokových čistírenských reaktorech⁵⁷ prokázaly, že obě metody účinně odstraňují MTBE a jsou ekonomicky příznivé zejména při nízkém COD (< 61 mg l⁻¹) a alkalitě čištěné vody (< 430 mg l⁻¹ vyjádřeno jako koncentrace CaCO_3).

Závěrem lze poznamenat, že přes v předchozích kapitolách uvedené omezující faktory, zůstávají oxidační procesy technicky i ekonomicky zajímavou cestou remediací roztoků kontaminovaných MTBE a podle autorů článku si zaslouží další pozornosti.

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

Seznam použitých zkratk

AC	aceton
ETBE	<i>tert</i> -butylethylether
HiBA	2-hydroxy-2-methylpropanal
MA	methylacetát
MMP	2-methoxy-2-methylpropanal
MTBE	<i>tert</i> -butylmethylether
TBA	<i>tert</i> -butanol
TBF	<i>tert</i> -butylformiát
COD	chemická spotřeba kyslíku [mg l^{-1}]
TOC	celkový organický uhlík [mg l^{-1}]

LITERATURA

- Vošahlíková M., Pazlarová J., Demnerová K.: Chem. Listy 98, 903 (2004).
- Levitz P., VanDamme H., Kerovis D.: J. Phys. Chem. 88, 2228 (1984).
- Robbins G. A., Wang S., Stuart J. D.: Anal. Chem. 65, 3113 (1993).
- Jacobs J., Guertin J., Herron C.: *MTBE: Effect on Soil and Groundwater Resources*. Lewis Publishers, London 2001.
- Acero J. L., Haderlein S. B., Schmidt T. C., Suter M. J. F., Von Guten U.: Environ. Sci. Technol. 35, 4252 (2001).
- Graham J. L., Striebich R., Patterson C. L., Krisnjan E. R., Haught R. C.: Chemosphere 54, 1011 (2004).
- Mitani M. M., Keller A. A., Bunton C. A., Rinker R. G., Sammolindall O. C.: J. Hazard. Mat. B89, 197 (2002).
- Liang S., Palencia L. S., Yates R. S., Davis M. K., Bruno J. M., Wolfe R. L.: J. Am. Water Works Assoc. 91, 104 (1999).
- Prousek J.: Chem. Listy 90, 229 (1996).
- Freshour A. R., Mawhinney S., Bhattacharyya D.: Water Res. 30, 1949 (1996).
- Kasprzyk-Hordern B., Andrzejewski P., Dabrowska A., Czazczyk K., Nawrocki J.: Appl. Catal. B: Environ. 51, 51 (2004).
- Glaze W. H., Kang J. W.: Ing. Eng. Chem. Res. 28, 1580 (1989).
- Baus C., Sacher F., Brauch H.-J.: Ozone Sci. Eng. 1, 27 (2005).
- Vel Leitner N. K., Papalhou A.-L., Croue J.-P., Peyrot J., Doré M.: Ozone Sci. Eng. 16, 41 (1994).
- Safarzadeh-Amiri A.: Ozone Sci. Eng. 24, 55 (2002).
- Safarzadeh-Amiri A.: Wat. Res. 35, 3706 (2001).
- Prousek J.: Chem. Listy 89, 11 (1995).
- Burbano A. A., Dionysiou D. D., Richardson T. L., Suidan M. T.: J. Environ. Eng. –ASCE 128, 799 (2002).
- Xu X. R., Zhao Z. Y., Li X. Y., Gu J. D.: Chemosphere 55, 73 (2004).
- Xu X. R., Gu J. D.: Microchem. J. 77, 71 (2004).
- Al Ananzeh N., Bergendahl J. A., Thompson R. W.: Environ. Chem. 3, 40 (2006).
- Yeh C. K., Novak J. T.: Water Environ. Res. 67, 828 (1995).
- Bergendahl J. A., Thies T. P.: Wat. Res. 38, 327 (2004).
- Huling S. G., Jones P. K., Ela W. P., Arnold R. G.: Wat. Res. 39, 2145 (2005).
- Khalil L. B., Borgis B. S., Tawfik T. A. M.: J. Chem. Technol. Biotechnol. 76, 1132 (2001).
- Kimura M., Miyamoto I.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 67, 2357 (1994).
- Georgi A., Kopinke F. D.: Appl. Catal., B 58, 9 (2005).
- Clesceri L. S., Greenberg A. E., Eaton A. D.: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20 vyd.) APHA, New York 1998.
- Huang K. C., Couttenye R. A., Hoag G. E.: Chemosphere 49, 413 (2002).
- Walton J., Labine P., Reuides A., v knize: *The Chemistry of Permanganate in Degradative Oxidations* (Eckenfelder W. W., Bowers A. R., Roth J. A., ed.), str. 205. Technomic Publishing Co., Basel 1991.
- Damm J. H., Hardacre C., Kalin R. M., Walsh K. P.: Wat. Res. 36, 3638 (2002).
- Waldemer R., Tratnyek P. G.: Environ. Sci. Technol. 40, 1055 (2006).
- Prousek J.: Chem. Listy 90, 307 (1996).
- Stefan M. I., Mack J., Bolton J. R.: Environ. Sci. Technol. 34, 650 (2000).
- Chang P. B. L., Young T. M.: Wat. Res. 34, 2233 (2000).
- Asadi A., Mehrvar M.: Int. J. Photoenergy 2006, 1.
- Cater S. R., Stefan M. I., Bolton J. R., Safarzadeh-Amiri A.: Environ. Sci. Technol. 34, 659 (2000).
- Zang Y., Farnood R.: Chem. Eng. Sci. 60, 1641 (2005).
- Sutherland J., Adams C., Kekobad J.: Wat. Res. 38, 193 (2004).
- Safarzadeh-Amiri A.: Wat. Res. 35, 3706 (2001).
- Garoma T., Tyrol M. D.: J. Environ. Eng. Div. (Am. Soc. Civ. Eng.) 132, 1404 (2006).
- Daneshvar D. D., Salari D., Khataee A. R.: J. Photochem. Photobiol., A 157, 111 (2003).
- Barreto R. D., Gray K. A., Anders K.: Wat. Res. 29, 1243 (1995).
- Zang Y., Farnood R.: Top. Catal. 37, 91 (2006).
- Sahle-Demessie E., Enriquez J., Gusta G.: Wat. Environ. Res. 74, 122 (2002).
- Xu X. R., Li H. B., Gu J. D.: Chemosphere 63, 254

- (2006).
47. Bertelli M., Selli E.: Appl. Catal., B 52, 205 (2004).
 48. Bozzi A., Yuranova T., Mielczarski E., Mielczarski J., Buffat P. A., Lais P., Kiwi J.: Appl. Catal., B 42, 289 (2002).
 49. Bozzi A., Yuranova T., Lais P., Kiwi J.: Wat. Res. 39, 1441 (2005).
 50. Kang J. W., Hung H. M., Lin A., Hoffmann M. R.: Environ. Sci. Technol. 33, 3199 (1999).
 51. Kang J. W., Hoffmann M. R.: Environ. Sci. Technol. 32, 3194 (1998).
 52. Ondruschka B., Lifka J., Hoffmann J.: Chem. Eng. Technol. 23, 588 (2000).
 53. Kim D. K., O'Shea K. E., Cooper W. J.: J. Environ. Eng. Div. (Am. Soc. Civ. Eng.) 128, 806 (2002).
 54. Lifka J., Ondruschka B.: Chem. Ing. Tech. 74, 290 (2002).
 55. Neppolian B., Jung H., Choi H., Lee J. H., Kang J.-W.: Wat. Res. 36, 4699 (2002).
 56. Keller A. A., Sandall O. C., Rinker R. G., Mitani M. M.: Ground Water Monit. Rem. 20, 114 (2000).
 57. Baus C., Sacher F., Fleky M., Brauch H. J.: Acta Hydrochim. Hydrobiol. 33, 118 (2005).

J. Heftlejš, S. Šabata, and G. Kuncová (*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Degradation of *tert*-Butyl Methyl Ether (MTBE) by Oxidation Processes**

Degradation of aqueous MTBE solutions by advanced oxidation processes are reviewed. The processes are based on the formation of reactive intermediates, in particular $\cdot\text{OH}$ radicals, which readily react with organic compounds. The processes discussed are the oxidation of MTBE with O_3 or $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, the Fenton reagent, potassium permanganate and potassium peroxodisulfate. Photochemical processes include UV photolysis with H_2O_2 and O_3 , photocatalytic $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ oxidation, photo-Fenton reaction, and sonolysis. Recent studies provide additional information on the course of the above processes and factors determining their efficiency (process parameters, effects of contaminants such as aromatic and chlorinated compounds and radical scavengers). A technological and economical comparison of the $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ oxidations with conventional methods (air stripping and carbon adsorption) groundwater decontamination is presented and discussed.

Ústav imunologie Lékařská fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci

přijme chemika na **optimalizaci podmínek purifikace rekombinantních proteinů** pomocí afinitní a iontové výměnné chromatografie a **optimalizaci podmínek jejich dlouhodobého uchování**.

Požadujeme **vysoké pracovní nasazení, schopnost samostatné a kreativní práce**.

Vzdělání: **VŠ odpovídající specializace**

Jazykové znalosti: **AJ**

Nabízíme finanční ohodnocení odpovídající dosaženým výsledkům, pružnou pracovní dobu a možnost prezentace dosažených výsledků na mezinárodní úrovni.

Kontakt: Milan Raška, Ph.D., Ústav Imunologie, Lékařská fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, e-mail: raskamil@uab.edu; tel: 774 907 891, 585 632 752

MATRICOVÉ EFEKTY A ICH ELIMINÁCIA PRI ANALÝZE REZÍDUIÍ PESTICÍDOV V POTRAVINÁCH PLYNOVOU CHROMATOGRAFIOU

RENÁTA HÚŠKOVÁ, MICHAL KIRCHNER
a EVA MATISOVÁ

Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
eva.matisova@stuba.sk

Došlo 11.5.06, prepracované 8.2.07, prijaté 29.3.07.

Kľúčové slová: plynová chromatografia, rezíduá pesticídov, matricové efekty

Obsah

1. Úvod
2. Analýza rezídií pesticídov
3. Matricou spôsobené zvyšovanie chromatografickej odozvy
4. Spôsoby eliminácie matricových efektov
 - 4.1. Extrakčné a čistiace procesy pre elimináciu matricových efektov
 - 4.2. Techniky dávkovania pre elimináciu matricových efektov
 - 4.3. Matricové kalibračné štandardy pre elimináciu matricových efektov
 - 4.4. Používanie ochranných látok pre elimináciu matricových efektov
5. Interferencie v detekčnom procese
6. Záver

1. Úvod

Otázka bezpečnosti potravín sa v ostatných rokoch dostáva do popredia. V oblasti kontroly rezídií pesticídov sa členské štáty Európskej Únie riadia jednotnou legislatívou. Je snaha znižovať hodnoty MRLs (Maximum Residue Level)¹ predovšetkým v detskej výžive^{2,3}, čo prináša zvýšené nároky na analytické metódy. Analýza rezídií pesticídov metódami plynovej chromatografie (gas chromatography – GC) a plynovej chromatografie v kombinácii s hmotnostnou spektrometriou (gas chromatography – mass spectrometry – GC-MS) je komplikovaná výskytom rôznych typov matricových efektov na strane dávkača a/alebo detektora. Efekty matrice majú negatívny vplyv na presnosť a správnosť analytických výsledkov. Matricové efekty sú významne závislé od koncentrácie rezídií pesticídov, danej matrice a použitej metódy úpravy

vzorky pre analytické stanovenie. Na zvýšenie kvality analytických výsledkov je potrebné poznanie príčin vzniku matricových efektov a účinných spôsobov ich eliminácie.

Cieľom tejto práce je urobiť literárny prehľad techník používaných na elimináciu matricových efektov alebo ich dôsledkov v oblasti analýzy rezídií pesticídov pomocou GC.

2. Analýza rezídií pesticídov

Analýza rezídií pesticídov, ako aj iných kontaminantov v potravinových a v biotických vzorkách obyčajne pozostáva z niekoľkých krokov, ktoré nasledujú za sebou⁴:

- izolácia analytov z matrice,
- prečisťovanie extraktu – odstraňovanie koextrahovaných látok zo surového extraktu,
- identifikácia a stanovenie analytov,
- potvrdenie správnosti výsledkov.

Najčastejšie sa v praxi využívajú multireziduálne metódy umožňujúce súčasné stanovenie veľkého počtu analytov jednou analýzou v rôznych typoch vzoriek. Moderné pesticídy majú veľmi rôznorodé fyzikálne a chemické vlastnosti, ako štruktúra, mólová hmotnosť, polarita, prchavosť, stabilita a zároveň je potrebné ich stanovovať vo vzorkách s veľkou variabilitou zloženia (obsah vody, tukov, cukrov, bielkovín, kyselín, farbív atď.). Z týchto dôvodov sú na multireziduálne metódy kladené vysoké požiadavky.

V 1. kroku pri izolácii analytov je dôležité izolovať rezíduá pesticídov s maximálnymi výťažnosťami a zároveň minimalizovať izoláciu súčastí matrice. V nasledujúcom 2. kroku – prečisťovanom, je potrebná najvyššia možná účinnosť odstránenia koextrahovaných látok a zároveň minimalizácia strát pesticídov. V 3. kroku identifikácie a stanovenia analytov rezídií pesticídov zohráva dôležitú úlohu kapilárna GC so selektívnym detektorom, ktorá sa pre tieto účely v praxi najčastejšie používa. Selektívnymi detektormi sú napr. NPD (dusíkovofosforový detektor), ECD (detektor elektrónového záchytu), FPD (plameňovo-fotometrický detektor), PFPD (pulzný plameňovo-fotometrický detektor) a MS (hmotnostne spektrometrický detektor). Okrem GC so selektívnym detektorom sa v menšej miere využíva aj vysokoúčinná kvapalinová chromatografia s detektorom s diódovým poľom (HPLC – DAD), s absorpčným detektorom v UV oblasti alebo v kombinácii s MS.

Metódy aplikované v rutinných analýzach musia spĺňať určité podmienky, ako je akceptovateľná presnosť a správnosť, cena analýzy (cena materiálov a časová náročnosť analýzy) a v neposlednom rade aj vplyv na životné prostredie. Kompromisom pre uvedené požiadavky je, že

izolácia a prečisťovanie sa v prvom rade optimalizujú na maximalizáciu výťažnosti aj za cenu väčšieho obsahu koextrahovaných látok z matrice v analytickej vzorke⁵.

Nepriaznivý vplyv na presnosť analýzy majú predovšetkým koextrahované súčasti matrice. Pri použití GC ide predovšetkým o zvyšovanie odozvy analytov vplyvom matrice počas dávkovania a separácie a matricou spôsobené interferencie pri detekcii.

3. Matricou spôsobené zvyšovanie chromatografickej odozvy

Mechanizmus zvyšovania odozvy organofosfátových pesticídov za prítomnosti látok z matrice vo vzorke dávkovanej do plynového chromatografu prvý krát popísal v r. 1993 Erney a spol.⁶ Pri dávkovaní pesticídov rozpustených v čistom rozpúšťadle sa časť pesticídov adsorbuje na aktívnych centrách na povrchu „linera“ (deaktivovaná sklená vložka dávkovateľa), analytickej kolóny a prípadne predkolóny. Ak sa však dávkuje reálny extrakt s obsahom pesticídov, na aktívne centrá sa prednostne adsorbujú polárne látky pochádzajúce z matrice, čím sa eliminuje strata pesticídov adsorpciou a výrazne sa tak zvýši ich odozva. Fenomén zmeny odozvy pesticídov vplyvom prednostnej adsorpcie súčastí matrice počas dávkovania a separácie v GC sa v literatúre dlhodobo označuje ako matricou spôsobené zvyšovanie chromatografickej odozvy (matrix-induced chromatographic response enhancement, alebo skrátene – matricové efekty)^{4,6–12}. Túto zaužívanú terminológiu budeme preto používať aj v ďalšom texte článku.

Matricové efekty sú veľmi významné pre viaceré skupiny pesticídov, pričom medzi najproblémovejšie patria organofosfáty (-P=O), karbamáty (-O-CO-NH-), hydroxylzlučeniny (-OH), aminozlučeniny (R-NH-), imidazoly a benzimidazoly (-N=) a deriváty močoviny (-NH-CO-NH-) (cit.^{4,7,8}). Avšak miera zvýšenia odozvy nie je vždy rovnaká a vo veľkej miere závisí od zloženia analyzovanej vzorky, kvality prečistenia^{9–11} a od koncentrácie pesticídov¹².

4. Spôsoby eliminácie matricových efektov

V literatúre sa uvádza viacero spôsobov eliminácie chýb spôsobených matricovým efektom zvyšovania odozvy.

Najspôhlivejším a zároveň najdrahším spôsobom by bolo používanie izotopicky značených štandardov, avšak z dôvodu ich nedostupnosti je tento spôsob nereálny. Ďalším veľmi spoľahlivým spôsobom by bolo použitie dokonale deaktivovaného GC systému, v ktorom by sa nenachádzali žiadne aktívne centrá. Tento prístup je však z praktického hľadiska tiež nereálny, pretože deaktivácia silanizáciou, ktorá sa v súčasnosti používa, nie je dostatočná a vytvorené silanolové väzby nemajú dostatočnú chemickú odolnosť. Navyše neprchavé súčasti matrice kontaminujú dávkovaciu komôrku, začiatok analytickej kolóny,

prípadne predkolónu a vytvárajú tak povrch, na ktorom prebieha sorpcia analytov a dochádza ku znižovaniu ich odozvy¹.

4.1. Extrakčné a čistiacie procesy pre elimináciu matricových efektov

V minulosti sa skúmali spôsoby prípravy vzorky, ktoré by odstránili čo najväčšie množstvo koextrahovaných súčastí matrice, čím sa dá čiastočne dosiahnuť zníženie matricového efektu zvyšovania odozvy. Žiadny zo spôsobov však nedokázal eliminovať zvyšovanie odozvy úplne. Vývoj účinnejších techník prečisťovania vzorky je však z hľadiska robustnosti chromatografického systému (zníženie zanášania dávkovateľa a začiatkovej časti kolóny neprchavými súčastami matrice) a odstránenia súčastí matrice interferujúcich v detekčnom procese naďalej veľmi dôležitý.

Schenck a Lehotay¹⁰ testovali kombinácie SPE kolóniek s rôznymi sorbentami, ako grafitizovaný uhlík (GCB – graphitized carbon black), sorbent (-NH₂), primárny a sekundárny amín (PSA), amino a silný anion (SAX – strong anion-exchange). Kvalitu prečistenia extraktov rôzneho ovocia a zeleniny (jablká, fazuľku, pomaranče, maliny, hrášok a pšenicu) autori posudzovali porovnaním matricového zvyšovania odozvy, ktoré zisťovali priamo dávkovaním kalibračných štandardov v čistom rozpúšťadle a prečistených extraktov obohatených štandardami pesticídov. Hoci vizuálne najdôkladnejšie prečistenie extraktu poskytol GCB sorbent, odstránil len pigmenty a na chromatograme zostala väčšina látok pochádzajúcich z matrice. Rovnako aj zvyšovanie odozvy zostalo približne na rovnakej úrovni ako v prípade neprečisteného extraktu. Najúčinnšie prečistenie dosiahli autori kombináciou troch SPE kolóniek, GCB+PSA+SAX. Avšak ani táto kombinácia rôznych sorbentov neodstránila matricové zvyšovanie odozvy.

Hajšlová a spol.⁸ optimalizovali gélovú permeačnú chromatografiu na čistenie extraktov pomarančov a pšenice. Účelom bolo znížiť množstvo koextrahovaných látok prechádzajúcich do elučného objemu pesticídov. Zvyšovanie odozvy však nebolo úplne eliminované.

Na základe získaných výsledkov je zrejmé, že už malé množstvá koextrahovaných látok významne prispievajú k zvyšovaniu odozvy. Avšak dôkladné prečisťovanie extraktov vedie k menšej kontaminácii chromatografického systému, čo znižuje potrebu údržby a eliminuje riziko matricového znižovania odozvy spôsobeného depozitom neprchavých látok v dávkovateľa a na začiatku kolóny¹².

Hercegová a spol.¹³ zhodnotili moderné prístupy prípravy vzorky (matrica: jablká) štyrmi metódami: modifikovanou Shenckovou metódou, MSPD (Marix solid phase dispersion) metódou, QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe – rýchla, jednoduchá, lacná, efektívna, robustná a bezpečná) metódou a modifikovanou QuEChERS metódou pre analýzu reziduí pesticídov. Modifikovaná Shenckova metóda je založená na extrakcii acetonitrilom pomocou pulznej ultrazvukovej sondy

s následným čistením extraktu na SPE kolónke ($-\text{NH}_2$ sorbent). MSPD metóda je založená na zmiešaní vzorky so sorbentom (Florisilom) a elúcii analytov vhodným eluentom. QuEChERS metóda je založená na acetonitrilovej extrakcii a disperznej SPE (PSA sorbent (Primary and secondary amine – PSA)). Modifikovaná QuEChERS metóda je založená na prenesení extrahovanej acetonitrilovej vrstvy na SPE kolónku s $-\text{NH}_2$ sorbentom. Najnižšie zaťaženie systému maticou dosiahli prípravou vzorky modifikovanou Shenckovou metódou a modifikovanou QuEChERS metódou.

4.2. Techniky dávkovania pre elimináciu maticových efektov

Je dôležité si uvedomiť, že zásadný vplyv na intenzitu zvyšovania odozvy vplyvom matrice má spôsob dávkovania vzorky do GC systému. Platí, že čím kratší čas sú pary vzorky v kontakte s povrchom dávkovacieho systému, tým je menšia pravdepodobnosť ich adsorpcie na aktívne centrá. Najkratší čas sa dosahuje v dávkovacom systéme s deličom (split). Tento dávkovací systém je však nevhodný pre stopovú a ultrastopovú analýzu, pretože do kolóny sa prenáša len malá časť nadávkovanej vzorky, čo významne znižuje citlivosť analýzy. Preto sú pre analýzu rezíduí pesticídov vhodné len dávkovacie systémy bez deliča.

Zrostlíková a spol.¹⁴ publikovali prácu, v ktorej porovnávali dávkovacie techniky s programovanou teplotou vyparovania (programmed temperature vaporizer – PTV) s inými technikami dávkovania do GC systému bežne používanými pre analýzu organických kontaminantov. Študovali 26 pesticídov reprezentujúcich rôzne chemické skupiny zlúčenín, ktoré sa bežne analyzujú pomocou GC a niekoľko problémových pesticídov (polárne organofosfáty a termolabilné karbamáty). Testovali tieto techniky dávkovania:

- dávkovanie do kolóny (on-column),
- pulzné dávkovanie bez deliča (splitless),
- PTV dávkovanie s elimináciou rozpúšťadla (solvent vent),
- PTV dávkovanie bez deliča (splitless).

Vzorky predstavovali extrakty z pšenice a štandardy boli pripravené v čistom rozpúšťadle. Vzorky boli opakovane dávkované s cieľom hodnotenia maticových efektov v rôznych častiach GC systému pre každú dávkovaciu techniku.

On-column technika je síce ideálnou technikou dávkovania pre stopovú analýzu, pretože umožňuje transport všetkých zložiek vzorky do GC kolóny, ale neumožňuje separáciu analytov od koextrahovaných zložiek z matrice v analýzach reálnych vzoriek. Z tohto dôvodu je uskutočňovanie analýzy s on-column dávkovaním vhodné hlavne pre jednoduché matrice (napr. pre pitnú vodu). Pri komplikovanejších maticiach (ako sú napr. rastlinné vzorky) je možným riešením použiť deaktivovanú predkolónu, avšak tento spôsob prináša zavedenie ďalších aktívnych centier

do GC systému, čo sa prejavuje adsorpciou predovšetkým polárnych analytov¹⁵. Preto pre „špinavé“ vzorky sú viac vhodné vyparovacie dávkovacie techniky¹⁴.

Najčastejšie používanými dávkovacími technikami sú klasické horúce „splitless“ techniky, ale tieto majú nepriaznivé vplyvy, pretože sa môže vyskytovať diskriminácia nízko prchavých látok, sorpcia a tepelná degradácia zlúčenín. Výrazné potlačenie týchto javov bolo dosiahnuté použitím tlakového pulzu v priebehu „splitless“ dávkovania, pri ktorej sa ale stále výrazne uplatňujú maticové efekty^{14,16}.

Godula a spol.¹⁶ hodnotili použitie pulznej splitless dávkovacej techniky pre analýzu rezíduí pesticídov v ovoci a zelenine pomocou GC systému. Aplikácia tlakového pulzu viedla k zníženiu maticových efektov v priebehu analýzy reálnych vzoriek v kombinácii s dávkovaním veľkého objemu vzorky (až 4 μl).

Najlepšou alternatívou ku klasickému horúcemu „splitless“ dávkovaniu je PTV dávkovanie. Túto techniku ako prvý popísal Vogt a spol. v r. 1979 (cit.^{17,18}). PTV zahŕňa dávkovanie do studeného lineru a následným vzrastaním teploty sa analyty transportujú do GC systému, čo zabraňuje diskriminácii nízko prchavých zlúčenín a degradácii termolabilných analytov. Hlavnou výhodou PTV však je možnosť dávkovania veľkých objemov a to umožňuje významné zlepšenie celkovej citlivosti a selektivity analytickej metódy, zníženie medze detekcie. Všetky tieto výhody PTV síce výrazne potláčajú maticové efekty, ale nevedú k ich kompletnej eliminácii. Zrostlíková a spol.¹⁴ publikovali, že maticové efekty boli značne potlačené pri PTV dávkovaní v režime s elimináciou rozpúšťadla v porovnaní s pulznou „splitless“ technikou. Po 66 dávkovaniach pšeničných vzoriek boli s pulznou splitless technikou dosiahnuté relatívne odozvy niektorých zlúčenín až 450 %, zatiaľ čo použitím PTV „split“ techniky relatívne výťažnosti nepresahovali 200 % pri rovnakých podmienkach GC systému.

Kirchner a spol.¹² sledovali vhodnosť rýchlej GC-MS s PTV „splitless“ dávkovaním pre analýzu rezíduí pesticídov v jablkách. Ich hlavným cieľom bolo hodnotenie robustnosti a stability systému rýchlej GC vzhľadom na dávkovanie koextrahovaných látok. Aby sa analyty odseparovali od prchavých zložiek matrice v kolóne, a tým sa získali kvalitné signály, je dôležité udržanie separačnej účinnosti kolóny. Proces postupného vyparovania v PTV dávkovači po nadávkovaní vzorky otvorením „split“ ventilu prispel k redukcii maticových efektov oddelením časti menej prchavých zložiek matrice v lineru. Okrem toho pomocou PTV dosiahli výbornú opakovateľnosť plochy píkov vyjadrenú relatívnu smerodajnou odchýlkou (RSD), ktorá nepresahovala 6,6 % pre veľmi nízku koncentračnú hladinu rezíduí pesticídov (0,005 mg kg^{-1}).

Čajka a spol.¹⁹ študovali 44 rezíduí pesticídov rôznych fyzikálno-chemických vlastností v ovocných potravinách určených pre deti. Využili pritom dávkovaciu techniku DMI (difficult matrix introduction), ktorá umožňuje zavedenie veľkého objemu vzorky do GC systému. Princíp tejto dávkovacej techniky spočíva v tom, že extrakt vzorky

sa nachádza v mikrovialke, ktorá je umiestnená v „lineri“, pričom sa „liner“ (spolu s mikrovialkou) vymieňa po každom dávkovaní. DMI má výhodu oproti tradičným dávkovacím technikám v tom, že je možné dávkovať aj relatívne špinavé vzorky, pretože výmenou „linera“ sa vlastne odstraňujú nízkooprchavé zložky matrice (zostávajú v mikrovialke), ktoré sú inak bežnými kontaminantami dávkovača. Týmto spôsobom je okrem dávkovača chránený aj celý GC systém. Na druhej strane však veľké množstvo matrice a väčší sklený povrch „linera“ spôsobujú väčšiu náchylnosť systému k matricovým efektom, ktoré nepriaznivo ovplyvňujú kvantifikáciu niektorých reziduí pesticídov. Tento problém je možné riešiť používaním matricových kalibračných štandardov a ochranných látok.

4.3. Matricové kalibračné štandardy pre elimináciu matricových efektov

Pri použití kalibračných roztokov pripravených nezdopovedajúcim spôsobom, t.j. ak sa vlastnosti kalibračných roztokov významne odlišujú od vlastností analyzovaných vzoriek, môžu matricové efekty spôsobiť vážny analytický problém. Najčastejšie sa jedná o nadhodnotenie koncentrácie analytov, často až niekoľkonásobne viac, ak sú kalibračné roztoky pripravené v čistom rozpúšťadle^{4,12}. Existujú však aj v tomto smere možnosti pre odstránenie alebo kompenzáciu matricových efektov. Jednou z najviac spoľahlivých metód je príprava a použitie matricových kalibračných štandardov. Princíp spočíva v tom, že sa získa extrakt vzorky podobný svojim zložením analytickej vzorky, ale bez prítomnosti stanovovaných pesticídov, čo zároveň predstavuje istú komplikáciu v prípade menej bežných komodít, alebo komodít, pri pestovaní ktorých sa aplikujú veľké množstvá pesticídov. Príprava matricových kalibračných štandardov je finančne a časovo náročná a takto získané roztoky majú obmedzenú dobu použitia. Navyše je potrebná častejšia údržba GC systému, čo predstavuje ďalší pracovný krok²⁰.

Kirchner a spol.¹² použili externé kalibrovanie s matricovými štandardami v rozsahu 0,0125–2,5 ng μl^{-1} . Na koncentračnej úrovni 0,005 mg kg^{-1} zistené odozvy pesticídov sa menili len mierne so stúpajúcim počtom dávkovaní (130 čistených extraktov jablka).

Menkissoglu-Spiroudi a spol.²¹ použitím matricových štandardov pozorovali výťažnosti analyzovaných reziduí pesticídov vo vzorkách paradajok, korenia a uhoriek v rozmedzí 70–110 %, ktoré sú akceptovateľné pre multireziduálnu analýzu pesticídov podľa EC/7826/VI/97 (cit.²²). Pre porovnanie, použitím štandardov pripravených v čistom rozpúšťadle boli získané hodnoty výťažností v rozsahu 120–340 %. Matricové kalibračné štandardy teda poskytli spoľahlivé výsledky v spojení s jednoduchou analytickou multireziduálnou metódou GC/ECD a NPD používanou v rutinných analýzach.

Ďalší autori^{23,24} ktorí sa zaoberali analýzou reziduí pesticídov vo víne²³ a v mede²⁴, odporúčajú používanie matricových kalibračných štandardov a spikovaných extraktov čistých vzoriek pre redukciu resp. elimináciu matricových

vých efektov.

Schmeck a spol.²⁵ v článku publikovanom v r. 2005 zverejnili stručný prehľad prác, v ktorých sa na získanie akceptovateľných hodnôt relatívnych výťažností využívali práve matricové kalibračné štandardy. Výsledky svedčia o tom, že matricové kalibračné štandardy predstavujú jeden z najdôležitejších prístupov k riešeniu problematiky matricových efektov v multireziduálnych analýzach pesticídov uskutočňovaných pomocou GC. Kvantifikácia analytov je presnejšia a správnejšia.

Hercegová a spol.^{13,26} potvrdili, že používanie matricových štandardov v sekvenciách s reálnymi vzorkami jablák („bracketing“ – dávkovanie po sebe: 3–5× čistá matrica, 1× matricový štandard, 2× reálna vzorka A, 1× matricový štandard, 2× reálna vzorka B, 1× matricový štandard, atď.) zlepšuje presnosť analytických výsledkov aj na veľmi nízkych koncentračných hladinách reziduí pesticídov (0,005 ng kg^{-1} v detskej výžive).

Boli publikované aj štatistické metódy používajúce korekčnú funkciu na elimináciu systematickej a proporcionálnej chyby vznikajúcej pri kalibrácii s použitím kalibračných roztokov pripravených v čistom rozpúšťadle^{27,28}. Korekčná funkcia bola vypočítaná na základe systematického porovnávania kalibrácie pomocou kalibračných štandardov v čistom rozpúšťadle a matricových kalibračných štandardov. Tento štatistický prístup bol validovaný a je k nemu odvodená aj neistota. K výhodám používania korekčnej funkcie patrí predovšetkým znižovanie prácnosti a nákladov na analýzu, pretože nie je potrebné používať matricové kalibračné štandardy. Kontaminácia inštrumentácie je pomalšia, pretože kalibrácia sa vykonáva so štandardami v čistom rozpúšťadle, čím sa znižuje frekvencia údržby GC systému. Používanie korekčnej funkcie však môže byť nespoľahlivé v prípade veľkého rozpätia koncentrácií pesticídov v rôznych komoditách, preto bude tento korekčný prístup použiteľný iba v laboratóriách, kde sa analyzujú veľké série vzoriek s približne konštantnými koncentraciami reziduí pesticídov²⁹.

4.4. Používanie ochranných látok pre elimináciu matricových efektov

Ochranné látky „analyte protectants“ sa používajú pre elimináciu chýb vznikajúcich v dôsledku zvyšovania odozvy pesticídov vplyvom matrice. Predpokladom je, že by mali napodobniť funkciu koextrahovaných súčastí matrice maskovaním aktívnych centier v dávkovacom a separačnom systéme, pričom sa znižuje degradácia a/alebo adsorpcia dávkovaných analytov, čo vedie ku zníženiu strát citlivých analytov^{7,19}. Ochranné látky sa pridávajú priamo do kalibračných štandardov v čistom rozpúšťadle, ale aj priamo do extraktu reálnych vzoriek.

Koncept používania prídavných látok zaviedli Erney a Poole³⁰ v r. 1993. Študovali však len 8 rôznych „maskovacích činidiel“ a žiadne z nich nedávalo uspokojujúci efekt pre účely analýzy reziduí pesticídov. Anastassiades a spol.⁷ obnovili tento koncept a testovali veľký počet

zlúčenín s rôznymi vlastnosťami. Testované zlúčeniny označili termínom „analyte protectants“. Sústredili sa predovšetkým na silu vodíkových väzieb, ktoré predstavujú dôležitý faktor v interakcii analytov s aktívnymi centrami v dávkovači. Skúmali preto napr. cukry, deriváty cukrov a gulonolaktón, teda látky, ktoré obsahujú viaceré hydroxy skupiny. Hodnotili rôzne prípravky, ktoré by mohli byť využité ako ochranné látky v GC analýzach pesticídov a demonštrovali ich efektívnosť na zlepšenie kvality analýzy.

Štúdiom sa zistilo, že niektoré typy zlúčenín chránia analyty pred nežiaducimi interakciami s aktívnymi centrami v injektore. Ak sú ochranné látky pridané do roztokov, a ak nepôsobia rušivo počas analýzy, potom tento spôsob eliminácie matricových efektov môže byť veľmi perspektívny a nahradí používanie matricových štandardov.

Vlastnosti ochranných látok

Najdôležitejšími faktormi pri výbere ochranných látok sú:

- schopnosť viazať vodík (kľúčový faktor),
- prchavosť (tepelná stabilita),
- praktické aspekty.

Dôležité je, aby ochranné látky poskytovali silný efekt podobný matricovému efektu. Najcitlivejšími pesticídmi sú pesticídy, ktoré majú v molekule skupiny: -OH, R-NH-, -N=, -O-CO-NH-, -NH-CO-NH-, -P=O. Tieto typy molekúl reagujú so silanolovými skupinami v kolóne a pravdepodobne aj s kovovými iónmi na sklenenom povrchu „linera“. Navyše, prečisťovanie ovocných a zeleninových extraktov napr. s PSA sorbentom vedie k zníženiu odozvy cieľových analytov počas GC-MS analýzy, čo je zreteľným dôsledkom odstránenia látok, ktoré zabezpečujú ochranu počas dávkovania a separácie. PSA obsahuje primárne a sekundárne aminoskupiny a preto má schopnosť reagovať cez vodíkové väzby, čo podporuje dôležitosť vodíkových väzieb pri matricových efektoch. Preto, aby ochranné látky boli efektívne, musia obsahovať hydroxy a aminoskupiny, aby boli schopné reagovať s aktívnymi centrami práve cez vodíkové väzby.

Ak sa použije nízka koncentrácia ochrannej látky, musí toto množstvo plne zodpovedať kapacite lineru. Záleží pritom od počtu aktívnych centier v GC systéme a od podobnosti týchto látok s aktívnymi centrami. Ďalšou dôležitou vlastnosťou ochranných látok je, že musia obsadiť aktívne centrá v tom istom čase, kedy je konkrétny pesticíd najcitlivejší voči reakciám s aktívnymi centrami (prchavosť ochranných látok má teda byť podobná s analytom, ktorý ochraňujú).

Ideálne a praktické vlastnosti ochranných látok pre všeobecné a špeciálne účely sú:

- nereaktivnosť s analytmi v roztoku,
- nemajú vyvolávať degradáciu a zhoršovať funkčnosť GC kolóny a detektora,
- neprekážať pri detekcii,
- nehromadiť sa v GC dávkovači, alebo kdekoľvek inde v systéme,

- musia sa dobre rozpúšťať v danom roztoku,
- majú byť použiteľné pre širokú škálu pesticídov a matric,
- nie veľmi drahé,
- bezpečné.

Anastassiades a spol.⁷ hodnotili viacero zlúčenín, ktoré považovali za potenciálne ochranné látky. Rozdelili ich do 6 skupín:

- zlúčeniny s viacerými hydroxyskupinami (cukry, alkoholy cukrov),
- kyslé zlúčeniny s karboxylovými skupinami (mastné a fenolické kyseliny),
- zlúčeniny s karboxylovými a aminoskupinami (aminokyseliny),
- zlúčeniny s amino a hydroxyskupinami,
- zásadité a kyslé zlúčeniny,
- alifatické zlúčeniny.

Celkove testovali 93 zlúčenín. Na testovanie efektívnosti ochranných látok použili 30 pesticídov patriacich k rôznym chemickým skupinám pesticídov širokej škály prchavosti a iných fyzikálno-chemických vlastností. Každý pár pesticíd/ochranná látka hodnotili z hľadiska výšky píku, plochy píku, retenčného času a možných interferencií počas detekcie za účelom zisťovania a porovnávania efektu s rôznymi ochrannými látkami. Väčšina ochranných látok bola použitá s koncentráciou 1 mg ml⁻¹, prchavejšie ochranné látky až s koncentráciou 20 mg ml⁻¹. Je teda potrebné aplikovať ochranné látky v pomerne veľmi vysokých koncentráciách v porovnaní s rezíduami pesticídov.

Po zhrnutí výsledkov publikovanej práce získavame záver, že zlúčeniny s viacerými hydroxyskupinami všeobecne poskytujú lepšiu analytickú ochranu ako iné druhy zlúčenín. Prchavosť je kritickým faktorom a ochranné látky istej prchavosti lepšie chránia analyty podobnej prchavosti. Vyššia koncentrácia ochranných látok vedie k lepším odozvám analytov. Napriek týmto zisteniam sa uskutočnením tohto rozsiahleho experimentu nepodarilo nájsť ideálnu ochrannú látku. Príčinou môže byť aj to, že GC systém sa stále mení po opakovaných analýzach, a preto nie je jednoduché označiť niektorú z potenciálnych ochranných látok za ideálnu.

Ochranné látky sú veľmi polárne a nerozpúšťajú sa v bežných rozpúšťadlách používaných v GC. Anastassiades a spol.⁷ použili štandardy v acetonitrile (MeCN) s prídavkom vody. Dospeli k záveru, že gulonolaktón by síce mohol byť používaný ako ideálna ochranná látka pre široký výber pesticídov, ale kombinácia ochranných látok je stále najlepším spôsobom ako dosiahnuť dobré výsledky. Zvýšenie odozvy skúmaných analytov bolo najvyššie pri kombinácii sorbitolu, gulonolaktónu a 3-etoxy-1,2-propanolu^{7,19,31}. Táto zmes ochranných látok sa ukázala byť veľmi efektívna pre GC analýzu širokého rozsahu prchavých pesticídov. Okrem intenzívnej eliminácie adsorpcie analytov v lineri, autori pomocou vybraných ochranných látok dosiahli aj významné zlepšenie tvaru chromatografických píkov (zmenšenie chvostovania) polárnych pesticídov.

Počas dávkovania a separácie sa niektoré ochranné látky rozkladajú a následne eluujú v širokých chromatografických pásoch. Na detekciu analytov je potom nevyhnutné použiť selektívnu detekciu. Použitie MS detektora je nevyhnutné pre pozitívnu identifikáciu reziduí pesticídov v reálnych vzorkách. Pri sledovaní potenciálnych interferencií sa zohľadňujú 3 základné parametre:

- mólová hmotnosť ochrannej látky,
- retenčný čas ochrannej látky (alebo jej hlavných produktov degradácie, ak k nej dochádza),
- základné ióny hmotnostného spektra.

Ochranné látky sa nevyznačujú rušením v SIM (Selected Ion Monitoring) analýzach, ale určité ovplyvnenie identifikácie a integrácie sa nedá úplne vylúčiť. Na obr. 1 uvádzame ako príklad chromatogramy z rýchlej GC-MS s použitím/bez použitia ochranných látok v analýze reziduí pesticídov.

K hlavným výhodám používania ochranných látok patrí možnosť vyhnúť sa chybám súvisiacich s matri-

covými efektami. Ochranné látky by boli ideálne, ak by poskytovali analytom ten istý stupeň ochrany bez ohľadu na to, či roztok obsahuje alebo neobsahuje matricové zložky. Používanie ochranných látok sa ukazuje ako veľmi vhodná alternatíva oproti rôznym iným postupom pre elimináciu matricových efektov (ako napr. rozsiahle prečisťovanie extraktov, štandardné prídavky, používanie vnútorných štandardov).

Výhody používania ochranných látok

- intenzita a tvar píkov sa zlepši,
- identifikácia a integrácia sú ľahšie a jednoduchšie,
- veľký výber ochranných látok, nižšie medze detekcie, lepšia reprodukovateľnosť výsledkov meraní,
- chyba spôsobená matricovými efektami sa môže eliminovať bez použitia nekonvenčných postupov,
- vhodný spôsob pre deaktiváciu GC systému (línery a kolóny) pri každom dávkovaní,
- rýchly, jednoduchý a lacný postup,
- nenáročná údržba GC systému (pretože aj znečistený GC systém môže poskytnúť dobré výsledky, ak sa použijú ochranné látky).

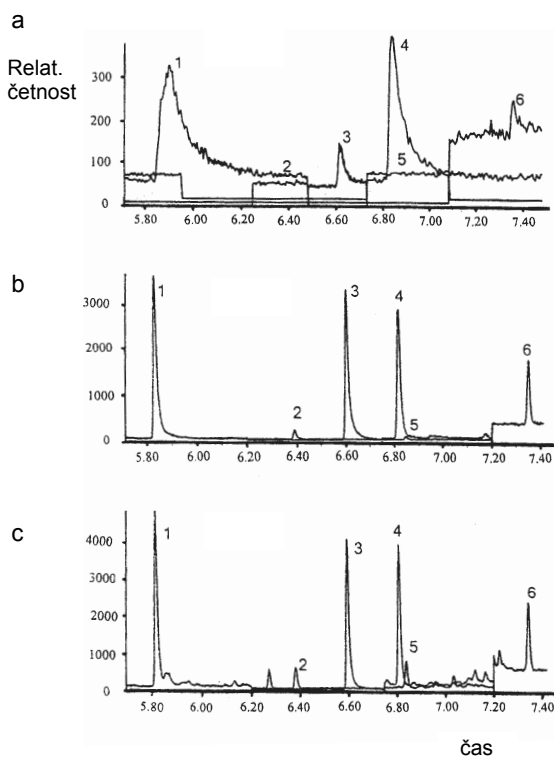
5. Interferencie v detekčnom procese

V prípade použitia detektorov selektívnych k prvkom a funkčným skupinám, ako sú ECD, NPD, FPD (najbežnejšie v analýze reziduí pesticídov)²⁹, môže prísť pri koelúcii analytu so zložkou matrice k rozličným vplyvom matrice na signál analytu, ako:

- pík analytu je nezreteľný (maskovaný) – falošný negatívny výsledok,
- nečistota je považovaná za v skutočnosti neprítomný analyt – falošný pozitívny výsledok,
- signál detektora je zvýšený – nadhodnotenie výsledku,
- signál detektora je stlmený – podhodnotenie výsledku.

Posledný problém (podhodnotenie výsledku) je významný pri použití FPD, pričom použitie PFPD tento problém do značnej miery eliminuje^{32,33}. Zatiaľ čo posledné dva problémy môžu byť kompenzované vhodnou kalibráciou, v prípade výskytu falošne pozitívneho a negatívneho výsledku je nevyhnutné použiť nezávislú alternatívnu analytickú metódu.

Detekcia s MS detektorom sa vyznačuje podstatne zvýšenou selektivitou, pretože zohľadňuje štruktúru molekuly analytu. Avšak ani MS detektory s nízkym rozlíšením založené na kvadrupóle alebo iónovej pasci nemusia byť dostatočne selektívne na spoľahlivé rozlíšenie signálu analytu od signálu interferujúcej zložky matrice, hlavne v prípade analytov s málo špecifickými iónmi a malými m/z . V takom prípade je možným riešením použitie chromatografického systému s vyšším rozlíšením, alebo uskutočniť selektívnejšiu detekciu, napr. MS s vysokým rozlíšením, ako napríklad TOF HRMS (cit.³⁴). V prípade veľmi zložitých vzoriek je úplná chromatogra-



Obr. 1. Chromatogramy pesticídov rýchlou GC-MS v SIM móde v rôznych druhoch štandardných roztokov na koncentračnej hladine $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, dávkané $2 \mu\text{l}$ do PTV: A – štandardy v čistom rozpúšťadle (acetonitril); B – štandardy v rozpúšťadle s prídavkom ochranných látok (2000 ng 3-ethoxy-1,2-propanediolu a 200 ng D-sorbitolu a L-gulonic acid γ -laktónu); C – matricové štandardy (matrica – extrakt jablka pripravený metódou QuEChERS [13]); 1 – pyrimethanil, 2 – fenitrothion, 3 – tetraconazole, 4 – cyprodinyl, 5 – tolylfluamid, 6 – kresoxim-methyl

fická separácia všetkých analytov od všetkých koextrahovaných zložiek v jednorozmernej analýze prakticky nedosiahnuteľná napriek pokračujúceho vývoju v technológii kapilárnych kolón. Podstatne vyššia separačná účinnosť v porovnaní s jednorozmernou GC poskytuje úplná dvojrozmerná GCxGC (cit.^{35,36}).

6. Záver

Matricou spôsobené zvyšovanie chromatografickej odozvy je jav, ktorý negatívne ovplyvňuje predovšetkým kvantitatívnu analýzu reziduí pesticídov uskutočňovanú v GC systéme. Preto je potrebné tomuto problému venovať veľkú pozornosť najmä z hľadiska hľadania jeho riešenia prostredníctvom skúšania a testovania rôznych techník, či už dávkovacích, extrakčných a čistiacich, ktoré celkovo znižujú matricové efekty a kontamináciu GC systému. Avšak odstránenie značných chýb v kvantitatívnej analýze možno dosiahnuť používaním matricových kalibračných štandardov, korelačných techník, alebo ochranných látok. Nesmie sa pri tom zabúdať na voľbu vhodného selektívneho detekčného systému.

Matricové efekty sú vlastnosťou vzoriek a na ich vznik vplývajú viaceré faktory, v dôsledku ktorých matricové efekty ovplyvňujú píky analytov – ich veľkosť a tvar. K faktorom patria:

- prítomnosť koextrahovaných zložiek matrice,
- typ používaných štandardov,
- teplota dávkovača a interakčný čas s linerom (závislosť od rýchlosti nosného plynu, tlaku a dávkovaného objemu),
- typ detekčného systému.

Množstvo publikovaných prác sa zaoberá skúmaním možností, ako redukovať resp. úplne eliminovať matricové efekty v multireziduálnej analýze pesticídov plynovou chromatografiou. Stručne možno zhrnúť, že je vhodné používať efektívne moderné prístupy prípravy vzorky. Z dávkovacích techník sa najlepšie osvedčila technika PTV dávkovania. Ďalej sa už dlhodobo na elimináciu matricových efektov používajú matricové kalibračné štandardy a treba podotknúť, že najlepšie je kombinovať tieto prístupy. Novším trendom v oblasti riešenia matricových efektov je používanie ochranných látok. Tento spôsob sa ešte len vyvíja a zisťujú sa jeho možnosti, pozitíva a negatíva. Pre rutinnú analytickú prax je potrebný ďalší vedecký výskum.

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-20-000705. Predložený text je aj súčasťou riešenia projektu 1/2463/05 (VEGA MŠ SR).

LITERATÚRA

1. Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council. 2005. Off. J. Eur. Union L 70, 1 (2005).
2. European Commission 2003a. Commission Directive 2003/13/EC, amending Directive 96/5/EC on processed cereal-based baby foods for infants and young children. Off. J. Eur. Union L 41, 33 (2003).
3. National Research Council 1993. Pesticides in the diets of infants and children, National Academy Press, Washington DC 19932.
4. Hajšlová J., Zrostlíková J.: J. Chromatogr., A 1000, 181 (2003).
5. Kirchner M., Matisová E.: Chem. Listy 98, 396 (2004).
6. Erney D. R., Gillespie A. M., Gilvydis D. M., Poole C. F.: J. Chromatogr. 638, 57 (1993).
7. Anastassiades M., Maštovská K., Lehotay S. J.: J. Chromatogr., A 1015, 163 (2003).
8. Hajšlová J., Holadová K., Kocourek V., Poustka J., Godula M., Cuhra P., Kempný M.: J. Chromatogr., A 800, 283 (1998).
9. Bernal J. L., del Nozal M. J., Jiménez J. J., Rivera J. M.: J. Chromatogr., A 778, 111 (1997).
10. Schneck F. J., Lehotay S. J.: J. Chromatogr., A 868, 51 (2000).
11. Fernández González C., Rial Otero R., Cancho Grande B., Simal Gándra J.: J. AOAC Int. 86/5, 1008 (2003).
12. Kirchner M., Matisová E., Otrekal R., Hercegová A., de Zeeuw J.: J. Chromatogr., A 1084, 63 (2005).
13. Hercegová A., Dömötörövá M., Kružlicová D., Matisová E.: J. Sep. Sci. 29, v tlači.
14. Zrostlíková J., Hajšlová J., Godula M., Maštovská K.: J. Chromatogr., A 937, 73 (2001).
15. Dömötörövá M., Matisová E., Hrouzková S., Hercegová A.: Chem. Anal. (Warsaw) 50, 365, (2005).
16. Godula R., Hajšlová J., Alterová K.: HRC & CC, J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 22, 395 (1999).
17. Vogt W., Jacob K., Obwexer H.W.: J. Chromatogr. 174 (1979) 437.
18. Vogt W., Jacob K., Ohnesorge A. B., Obwexer H. W.: J. Chromatogr. 186 (1979) 197.
19. Čajka T., Maštovská K., Lehotay S. J., Hajšlová J.: J. Sep. Sci. 28, 1048 (2005).
20. Kocourek V., Hajšlová J., Holadová K., Poustka J.: J. Chromatogr., A 800, 297 (1998).
21. Menkissoglu-Spiroudi U., Fotopoulou A.: Int. J. Environ. Anal. Chem. 84, 15 (2004).
22. EC: Quality Control Procedures for Pesticide Residue Analysis, EU Doc. 7826/VI/97, OJ L128 (EC 1999).
23. Jiménez J. J., Bernal J. L., del Nozal M. J., Toribio L., Arias E.: J. Chromatogr., A 919, 147 (2001).
24. Jiménez J. J., Bernal J. L., del Nozal M. J., Toribio L., Martín M. T.: J. Chromatogr., A 823, 381 (1998).
25. Schmeck T., Wenclawiak B. W.: Chromatographia 62, 159 (2005).
26. Hercegová A., Dömötörövá M., Matisová E., Kirchner M., Otrekal R., Štefuca V.: J. Chromatogr., A 1084, 46 (2005).

27. Egea-González F. J., Hernández Torres M. E., Almansa-López E., Cuadros-Rodríguez L., Martínez-Vidal J.L.: *J. Chromatogr., A* 966, 155 (2002).
28. Cuadros-Rodríguez L., García-Campana A. M., Almansa-López E., Egea-González F. J., Castro Cano M. L., Garrido Frenich A., Martínez-Vidal J. L.: *Anal. Chim. Acta* 478, 281 (2003).
29. Kirchner M.: *Projekt dizertačnej práce*. FCHPT STU, Katedra analytickej chémie, Bratislava 2005.
30. Erney D. R., Poole C. F.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 16, 501 (1993).
31. Maštovská K., Lehotay S. J., Anastassiades M.: *Anal. Chem.* 77, 8129 (2005).
32. Jing H., Amirav A.: *Anal. Chem.* 69, 1426 (1997).
33. Amirav A., Jing. H.: *J. Chromatogr., A* 814, 133 (1998).
34. Čajka T., Hajšlová J.: *J. Chromatogr., A* 1058, 251 (2004).
35. Dalluge J., Beens J., Brinkman U. A. Th.: *J. Chromatogr., A* 1000, 69 (2003).
36. Zrostlíková J., Hajšlová J., Čajka T.: *J. Chromatogr., A* 1019, 173 (2003).

R. Húšková, M. Kirchner, E. Matisová (*Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava*):
Matrix Effects and Their Elimination in Gas Chromatographic Analysis of Pesticide Residues in Food

In the GC and GC-MS analyses of pesticide residues, various adverse effects occur due to matrix co-extractives, which worsen the accuracy of analyses. In this review, the methods of overcoming the problems resulting from matrix effects are described. So far the most effective approach has been the use of matrix-matched calibration standards. Also some other methods such as sample purification or the GC injection technique can partly reduce the matrix effects. A novel approach utilizing analyte protectants has been proposed. The protectants have some advantages over the matrix-matched standards. Further studies of their application are necessary before implementing them into analytical practice.

FEROELEKTRICKÉ KAPALNÉ KRYSTALY S VYSOKOU SPONTÁNNÍ POLARIZACÍ

SLAVOMÍR PIRKL

Katedra fyziky, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice
slavomir.pirkl@upce.cz

Došlo 21.6.06, přepracováno 28.5.07, přijato 31.5.07.

Klíčová slova: feroelektrické kapalné krystaly, spontánní polarizace, chirální smektická fáze, asymetrický uhlík, banánovitě kapalné krystaly

Obsah

1. Úvod
2. Vliv molekulární struktury na spontánní polarizaci
 - 2.1. Molekulární aspekty tvorby mezofáze SmC^*
3. Způsoby zvyšování spontánní polarizace
 - 3.1. Omezení rotace molekul
 - 3.2. Omezení intramolekulárních rotací
 - 3.3. Zvětšení příčného dipólového momentu molekul
 - 3.3.1. Vliv postranních substituentů skeletu
 - 3.3.2. Vliv substituce na asymetrickém uhlíku
 - 3.4. Další vlivy
4. Závěr

1. Úvod

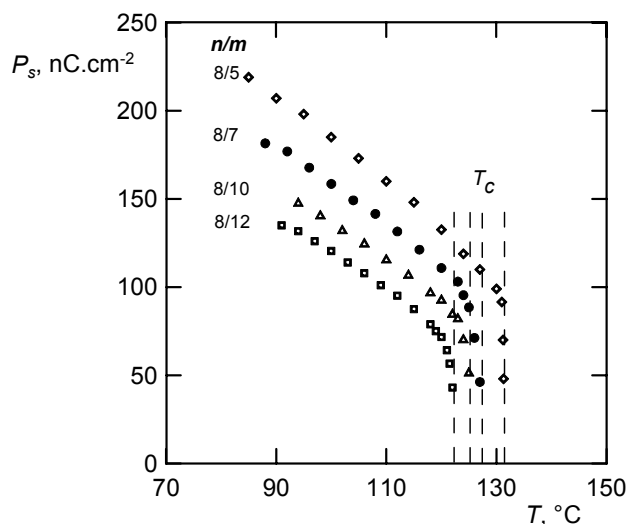
Feroelektrické kapalné krystaly (FKK) jsou perspektivním elektrooptickým materiálem pro realizaci nové generace displejů a plochých televizních obrazovek^{1–4}. Na rozdíl od klasických zobrazovačů s nematickými kapalnými krystaly je nový typ řádově rychlejší a některé jeho varianty (SSFLC) se vyznačují také bistabilním chováním resp. dlouhodobou pamětí. Značná pozornost je proto stále věnována syntéze nových sloučenin schopných tvořit chirální smektické kapalné krystaly typu C (SmC^*), které jsou pro praktické využití feroelektrických vlastností nejzajímavější^{2,4,5}.

V předchozím článku⁶ byla popsána nadmolekulární struktura FKK, molekulární aspekty tvorby fáze SmC^* a základní souvislosti mezi stavbou molekuly a vlastnostmi FKK. Tyto poznatky neztratily svoji platnost a totéž lze konstatovat i o předpovědi, že při vývoji komerčně využitelných FKK se prosadí koncepce feroelektrických směsí s indukovanou chiralitou. Jejich základem je normální smektická směs typu C (SmC) s optimalizovanými vlastnostmi, které bezprostředně nesouvisí s chiralitou molekul,

tj. např. typ fázové polymorfie, teplotní interval funkčnosti, dvojlom aj. Šroubovitá struktura s vhodným stoupáním resp. periodicitou struktury a vlastnosti s ní související se pak indukují a optimalizují přidávkou chirálních sloučenin – dopantů. Podmínkou ovšem je, že relevantní vlastnost (v našem případě spontánní polarizace P_s) je u dopantu extrémně zvýrazněná, aby bylo žádoucího efektu dosaženo při co nejnižší koncentraci s minimálním ovlivněním ostatních parametrů. Nezanedbatelnou předností tohoto postupu je i menší finanční náročnost vzhledem k menší spotřebě čistých chirálních surovin (enantiomerů). Samotné sloučeniny s extrémně vysokou P_s (event. jejich směsi) jsou zajímavé pro realizaci rychle modulovatelných elektrooptických buněk (10^6 Hz) na bázi elektrokliničského jevu v mezofázi SmA^* (cit.^{1,3}), tj. smektické mezofázi typu A tvořené chirálními molekulami.

Tento článek je věnován problematice chirálních sloučenin tvořících fázi SmC^* s vysokou spontánní polarizací P_s , což je stěžejní materiálový parametr feroelektrických kapalných krystalů. V této oblasti došlo v několika uplynulých letech k velmi významnému pokroku a hodnoty P_s zjištěné u řady nově syntetizovaných látek jsou více než desetinásobkem nejvyšších hodnot publikovaných v předchozím článku⁶.

Je ovšem třeba zdůraznit, že hodnota P_s je značně teplotně závislá. S rostoucí teplotou klesá a zaniká při přechodu fáze SmC^* na teplotně stabilnější fázi SmA , fázi chirální nematickou (N^*), event. na isotropní kapalinu při určité teplotě T_c . Typický průběh takové teplotní závislosti



Obr. 1. Teplotní závislost spontánní polarizace u sloučenin typu XV pro $X = F$ (podle¹⁹); n, m – počet uhlíků v koncovém alifatickém řetězci (viz tab. VIII). T_c – teplota přeměny fáze SmC^* na fázi bez spontánní polarizace

je znázorněn na obr. 1. Teplotní interval existence fáze SmC^* je navíc u různých sloučenin různě vysoko na teplotní stupnici. Pro srovnávání spontánní polarizace se proto užívají její hodnoty odpovídající teplotě o zvolenou hodnotu nižší než T_c (obvykle při $T_c = 5, 10$ nebo 20 °C). Poněkud menší výpovědní hodnotu mají maximální naměřené hodnoty P_s . Možnosti srovnání spontánní polarizace různých sloučenin při stejné teplotě jsou ojedinelé.

2. Vliv molekulární struktury na spontánní polarizaci

Spontánní polarizace zásadním způsobem ovlivňuje chování FKK v elektrickém poli a její hodnota musí být pečlivě optimalizována pro jednotlivé typy elektrooptických buněk. Nejde přitom jen o absolutní hodnotu P_s a její znaménko, ale i o vhodnou kombinaci s hodnotou stoupání šroubovice jak smektické, tak i cholesterické mezofáze a také o její vztah k celkové konfiguraci molekuly. Proto jsou hledány stále další sloučeniny. Dobrým vodítkem jsou přitom některá již ověřená pravidla, k jejichž lepšímu pochopení bude dobré zopakovat si kritéria tvorby chirální smektické mezofáze s feroelektrickými vlastnostmi.

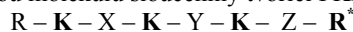
2.1. Molekulární aspekty tvorby mezofáze SmC^*

Základní požadavky kladené na molekuly schopné tvořit chirální smektickou mezofázi typu C lze shrnout následovně:

- Musí mít tyčinkový tvar a schopnost tvořit vrstevnatou mezofázi s odklonem podélných os molekul od normály, tj. vlastně smektickou mezofázi SmC , SmF , SmH apod. Podrobněji viz např. (cit.⁷).
- Musí mít příčný dipólový moment, přičemž funkční skupina, která je jeho nositelkou (např. $-C=O$, $-C\equiv N$, $-Cl$ aj.) by měla být neschopná volné rotace vůči skupině s asymetrickým uhlíkem C^* .
- Musí být chirální (buď pravo- nebo levotočivé), tzn. že musí obsahovat alespoň jeden asymetrický uhlík, zpravidla na jednom nebo na obou koncích molekuly. Zprávy o chirálních smektogenních sloučeninách s asymetrickým uhlíkem v centrální části molekuly jsou zatím výjimečné⁸. Splnění této podmínky je sice nutné, ale ne vždy postačující k vyvolání šroubovité struktury smektické mezofáze.

V následující diskusi se omezíme na sloučeniny obsahující asymetrický uhlík pouze na jedné straně molekuly, poněvadž možnosti praktického využití látek s asymetrickým uhlíkem na obou koncích a v centrálním skeletu molekuly jsou omezené. Kromě toho je těchto sloučenin známo příliš malé množství na vyvozování obecně platných souvislostí.

Pro další popis je výhodné rozdělit si typickou tyčinkovou molekulu sloučeniny tvořící FKK na několik částí :



- Centrální lineární rigidní skelet tvořený zpravidla dvěma až třemi aromatickými nebo heteroaromatickými kruhy K , spojenými přes skupiny X , Y (zpravidla je to jednoduchá vazba, $-COO-$, $-CH=N-$, $-N=N-$ apod.).
- Nechirální koncový substituent R (zpravidla nerozvětvená alkyl- nebo alkoxy skupina).
- Spojovací skupina Z tvořená buď jednoduchou vazbou nebo kombinací i více skupin, z nichž některé vnášejí do molekuly příčný dipólový moment (např. $-CH_2-$, $CH=CH-$, $-COO-$, $-CO-$).
- Chirální substituent R^* s jedním nebo dvěma asymetrickými uhlíky C^* , nejčastěji $-C^*H(CH_3)-(CH_2)_mCH_3$, $m = 1$ až 5 .

Počet sloučenin tvořících feroelektrickou mezofázi se v současné době počítá na tisíce. Bohužel, zdaleka ne u všech byly publikovány hodnoty P_s při srovnatelné teplotě, což poněkud komplikuje posuzování faktorů, které P_s ovlivňují. Nejdůležitější možnosti zvyšování P_s budou diskutovány dále.

3. Způsoby zvyšování spontánní polarizace

Obecnou podmínkou vzniku spontánní polarizace P_s je působení souboru usměrněných příčných molekulárních dipólových momentů p_i . V ideálním případě platí $P_s = \sum p_i$ a zvýšení p_i je tedy přirozenou cestou ke zvýšení spontánní polarizace. U kapalných krystalů je však usměrněné působení dipólových momentů narušováno možnostmi rotace molekul kolem podélné osy a možnostmi řady víceméně volných intramolekulárních rotací. Jejich potlačení je proto další z hlavních cest ke zvýšení P_s . Obě naznačené cesty úzce souvisí s konfigurací chirálního centra molekul, počtem asymetrických uhlíků v něm a se způsobem jeho vazby k centrálnímu skeletu molekuly. Proto byly v posledních letech usilovně zkoušeny stále nové chirální substituenty (viz např. tabulka I), takže se podařilo připravit látky s hodnotami spontánní polarizace řádově 10^2 nC cm⁻².

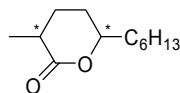
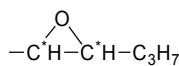
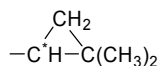
Substituenty C_mH_{2m+1} event. C_nH_{2n+1} ve všech tabulkách jsou nerozvětvené. Kruhy $-C_6H_4-$ jsou vázány v polohách 1,4.

3.1. Omezení rotace molekul

Hodnota spontánní polarizace úzce souvisí s pravidelností uspořádání molekulových dipólových momentů orientovaných kolmo k podélné ose, tj. s tzv. parametrem uspořádání (S_k) příčných os molekul. Jeho hodnota se může pohybovat v rozmezí od jedné pro dokonalé uspořádání do nuly při zcela chaotickém uspořádání v důsledku volné rotace molekul kolem podélné osy. V posledním případě je samozřejmě nulová i hodnota spontánní polarizace. Měřitelnou hodnotu P_s je možno očekávat pouze tehdy je-li rotace molekul brzděna alespoň do té míry, aby parametr S_k nabýval hodnot řádově 10^{-3} a více. Čím větší

Tabulka I
Příklady chirálních substituentů

$-C^*H(X)-R$	$X=CH_3, F, Cl, Br, OH$	$R = \text{alkyl nebo alkoxykupina}$	$(m = 2-8)$
$-C^*F(CH_3)-COO-R$		$R = C_mH_{2m+1}$	
$-C^*H(CF_3)-CH_2-COO-R$		$R = C_mH_{2m+1}$	
$-C^*H(X)-C^*H(CH_3)-R$		$X = F, Cl, Br$	$R = C_2H_5$
$-C^*H(CH_3)-Q-C^*H(CH_3)-R$		$Q = -O-CH_2-, -COO-$	$R = C_2H_5, COO-C_2H_5$
$-C^*H(CH_3)-Q-R$		$Q = -COO-, -CH_2-COO-$	$R = C_mH_{2m+1} (m = 1-8)$



je hodnota S_k , tím déle zaujímají příčné osy molekul FKK během brzděné rotace určitý přednostní směr a tím větší je příspěvek p_i ke spontánní polarizaci celé smektické vrstvy. K dostatečnému zbrzdění rotace stačí zpravidla sterické zábrany. Za hlavní se pokládá chirální skupina v podobě asymetrické „trojnožky“ jejíž brzdící účinek a tím i S_k rostou se zvyšováním její asymetrie. Tomu odpovídající vzrůst hodnoty P_s byl pozorován v řadě případů (cit. ⁹⁻¹²) a lze ho dokumentovat např. na sloučeninách s chirálním centrem typu $-C^*H(CH_3)-C_mH_{2m+1}$ (viz tab. II). Zvyšovat P_s tímto způsobem nelze však neomezeně. Vždy existuje určitá délka alifatického řetězce, po jejímž překročení nastává pokles spontánní polarizace ⁹⁻¹¹, což lze dokumentovat sloučeninami II a III (tab. II).

Bohužel má tento postup i své nedostatky, poněvadž rozvětvení koncového substituentu v řadě případů snižuje termickou stabilitu mezofáze, zužuje teplotní interval její existence a může jejímu vzniku i zcela zabránit (tab. II). Tento negativní vliv lze vykompenzovat prodloužením centrálního skeletu a naprostá většina sloučenin se silně asymetrickým chirálním centrem R^* ($m = 6$) také má v centrálním skeletu tři aromatické nebo heterocyklické kruhy. Za zmínku stojí, že kombinace tohoto substituentu s tricyklickým skeletem esterového typu vedla k syntéze prvních chemicky stabilních sloučenin s dostatečně vysokou spontánní polarizací ($P_s \sim 50 \text{ nC cm}^{-2}$) (cit. ¹³),

$C_nH_{2n+1}-O-C_6H_4-OCO-C_6H_4-C_6H_4-O-C^*H(CH_3)-C_6H_{13}$
 $n = 5-12$

kteří byly základem prvních komerčních feroelektrických směsí japonské firmy Chisso Corp. pro elektrooptické aplikace v širokém teplotním rozmezí kolem pokojové teploty. S nimi se také podařilo již v roce 1987 realizovat první české paměťové elektrooptické buňky s povrchově stabilizovaným FKK (cit. ¹⁴).

Vliv ostatních faktorů na rotaci molekul nelze jednoznačně posoudit buď pro nedostatek údajů, nebo proto, že např. postranní substituce centrálního skeletu je kromě sterických zábran doprovázena také vnesením významného příčného dipólového momentu.

3.2. Omezení intramolekulárních rotací

Řada jednoduchých vazeb přítomných v molekulách FKK umožňuje víceméně nezávislé otáčení jednotlivých stavebních prvků molekuly kolem její podélné osy. Tato okolnost je pokládána za druhou hlavní příčinu nízkého vkladu jednotlivých molekul do výsledného dipólového momentu smektické vrstvy, a to zvláště v případě, že dominantní příčný dipólový moment molekuly je schopný rotace nezávisle na chirální skupině.

Tabulka II

Teplotní interval tvorby fáze SmC^* a maximální hodnoty P_s u sloučenin typu II a III. Vliv asymetrie chirálního centra

Sloučenina	m	$P_s [\text{nC cm}^{-2}]$	interval $SmC^* [^\circ\text{C}]$
II	2	130	68–130
II	6	403	60–132
II	8	210	70–125
III	1	26	103–120
III	3	70	52–110
III	5	29	49–96

Tabulka III

Maximální hodnoty spontánní polarizace P_s u sloučenin typu IV a V. Vliv spojovací skupiny Z

IV	$C_{10}H_{21}-O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH=CH-COO-C^*H(CH_3)-C_2H_5$	$P_s = -18 \text{ nC cm}^{-2}$	cit. ¹⁰
V	$C_{10}H_{21}-O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH=CH-COO-CH_2-C^*H(CH_3)-C_2H_5$	$P_s = 3 \text{ nC cm}^{-2}$	cit. ¹⁵

Tabulka IV

Hodnoty P_s pro teplotu $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ pod přechodem fáze SmC^* na fázi SmA (cit.¹³)

VI	$C_8H_{17}-O-C_6H_4-OOC-C_6H_4-C_6H_4-O-C^*H(CH_3)-C_6H_{13}$	$P_s = 100 \text{ nC cm}^{-2}$
VII	$C_8H_{17}-O-C_6H_4-OOC-C_6H_4-C_6H_4-O-C^*H(CH_3)-C_3H_7$	$P_s = 76 \text{ nC cm}^{-2}$
VIII	$C_8H_{17}-O-C_6H_4-COO-C_6H_4-C_6H_4-O-C^*H(CH_3)-C_6H_{13}$	$P_s = 48 \text{ nC cm}^{-2}$

Obecně se pokládá za cestu vedoucí k potlačení negativního vlivu intramolekulárních rotací zkracování vzdálenosti resp. snížení počtu podélných vazeb mezi působištem dipólového momentu a asymetrickým uhlíkem. Za krajní případ lze pokládat vnesení dominantního příčného dipólového momentu přímo do chirální skupiny, což bude diskutováno samostatně.

Velmi nepříznivý vliv na P_s má methylenová skupina na místě spojovací skupiny Z.

Její přítomnost vede (kromě změny znaménka) vždy také k velmi podstatnému snížení absolutní hodnoty P_s ; viz příklady v tab. III (cit.¹⁴).

Vliv různých stavebních prvků molekuly je nutno vždy posuzovat komplexně s přihlédnutím k celkové konfiguraci. Tak např. bifenyllová skupina, pro kterou je charakteristická volná rotace kruhů kolem spojovací vazby, nemusí být v centrálním skeletu rušivým prvkem, pokud sousední skupiny vytvářejí podmínky pro mezomerní efekt zvyšující řád vazby mezi kruhy a omezující volnost vzájemné rotace. Lze to dokumentovat na sloučeninách v tabulce IV.

Ve sloučenině VI lze předpokládat, že mezomerní a indukční efekt navíc zvyšují dipólový moment centrální karbonylové skupiny, takže tato sloučenina vyniká proti obdobným sloučeninám (i díky silně asymetrickému chirálnímu centru) vysokou hodnotou P_s .

3.3. Zvětšení příčného dipólového momentu molekul

Zvětšení příčného dipólového momentu molekuly je další cestou vedoucí ke zvýšení velikosti P_s . Samozřejmě přitom značně závisí na tom, kde je dipólmoment umístěn a na objemnosti postranního substituentu.

V naprosté většině FKK je hlavním nositelem příčného dipólového momentu některá z funkčních skupin zabudovaných v centrálním skeletu nebo ve spojovací skupině Z. Často jde o karbonylovou skupinu $>C=O$, jejíž dipólový moment může být při vhodné konstelaci zvýšen mezomerním efektem.

Další zvýšení P_s lze dosáhnout postranní substitucí elektronegativními atomy či funkčními skupinami, které jsou akceptory elektronů. Vzhledem k možnostem intramolekulárních rotací přitom zvýšení P_s značně závisí na místě substituce. Dva hlavní případy budou dále diskutovány odděleně.

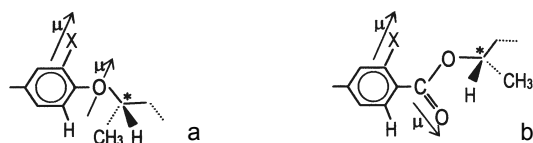
3.3.1. Vliv postranních substituentů skeletu

Tato substituce je účinná jak v blízkosti asymetrického uhlíku, tak i na vzdálenějších částech centrálního skeletu. Roli však zde hraje nejen zavedení dalšího příčného dipólového momentu, ale i sterické zábrany rotace molekul kolem podélné osy a intramolekulární rotace. Je rovněž

Tabulka V

Hodnoty P_s (nC cm^{-2}) při teplotě $T_c -10 \text{ }^\circ\text{C}$ a existenční interval fáze SmC^* při substituci na centrálním skeletu blízko asymetrického uhlíku v ortho poloze ke spojovací skupině Z (cit.¹⁶)

IX	$C_nH_{2n+1}-O-C_6H_4-OOC-C_6H_4-C_6H_3(X)-O-C^*H(CH_3)-C_6H_{13}$		
X		P_s	interval SmC^* [$^\circ\text{C}$]
H		76	78–103
F		85	52–104
Cl		161	31–78
Br		166	44–66
CN		189	41–57



Obr. 2. Přednostní konformace a vzájemná orientace dipólových momentů μ polárních skupin v blízkosti chirálního centra sloučenin typu IX (a) a XVII (b)

nutno počítat s vlivem postranních substituentů na teplotní stabilitu mezofáze. Nejčastěji používanými substituenty jsou halogeny (F, Cl, Br), nitrilová skupina ($-\text{C}\equiv\text{N}$) event. methylová skupina ($-\text{CH}_3$). Jeden z možných typů účinku

těchto substituentů je zřejmý z údajů v tabulce V.

S rostoucím objemem substituentu klesá termická stabilita mezofáze a šířka jejího existenčního intervalu. Jako optimální lze proto označit substituci chlorem. Výrazné zvýšení P_s lze přičíst tomu, že pro případ přednostní konformace stanovené metodou MM (cit.¹⁶) a znázorněné na obr. 2a mají dipólové momenty vazby C–X a etherové skupiny –O– přibližně stejný směr a sčítají se. Současně se předpokládá restrikce rotace chirální skupiny v důsledku sterických zábran mezi fenylovou skupinou a methylovou skupinou v chirálním centru.

U jiného typu centrálního skeletu (tab. VI) vidíme opět očekávané zvýšení P_s v pořadí $\text{H} < \text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{CN}$, vliv na termickou stabilitu mezofáze je však podstatně menší než v předchozím případě a není jednoznačný¹⁶.

Pravděpodobně vůbec nejvyšší účinek však byl pozorován při substituci nitroskupinou ($-\text{NO}_2$), zvláště pak u sloučeniny XIII v tab. VII.

Tabulka VI

Hodnoty P_s (nC cm^{-2}) při teplotě $T_c -10^\circ\text{C}$ a existenční interval SmC^* fáze při substituci na centrálním skeletu blízko asymetrického uhlíku v *orto* poloze ke spojovací skupině Z

XI	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OOC-C}_6\text{H}_3(\text{X})\text{-O-C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_{13}$	cit. ¹⁶
X	P_s	interval SmC^* [$^\circ\text{C}$]
H	-45	78–99
F	-78	64–97
Cl	-123	72–95
Br	-131	42–87
CN	-160	67–90

Tabulka VII

Maximální naměřené hodnoty P_s při substituci nitro skupinou na centrálním skeletu blízko asymetrického uhlíku v *orto* poloze ke spojovací skupině Z

XII	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$P_s(\text{max}) = -80 \text{ nC cm}^{-2}$	cit. ¹³
XIII	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-O-C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$P_s(\text{max}) = -550 \text{ nC cm}^{-2}$	cit. ¹⁷
XIV	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OOC-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-O-C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$P_s(\text{max}) = -310 \text{ nC cm}^{-2}$	cit. ¹⁷

Tabulka VIII

Hodnoty P_s (nC cm^{-2}) při substituci centrálního skeletu daleko od asymetrického uhlíku v *orto* poloze k nechirálnímu substituentu R (cit.¹⁸). Hodnoty P_s při teplotě $T_c -10^\circ\text{C}$

XV	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-C}_6\text{H}_4(\text{X})\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OOC-C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{-O-C}_m\text{H}_{2m+1}$					
<i>n/m</i>	X = H	X = F	X = Cl	X = Br	X = CH ₃	X = OCH ₃
8/5	91	127	153		121	66
8/7	82	115	148			50
10/7				152		
XVI	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-C}_6\text{H}_4(\text{X})\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OOC-C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{-O-CH}_2\text{-C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_5$					
	X = H		X = Cl		X = CH ₃	
	118		206		153	

Hodnoty P_s pro X = H a X = Cl při teplotě $T_c -20^\circ\text{C}$; pro X = CH₃ při teplotě $T_c -5^\circ\text{C}$

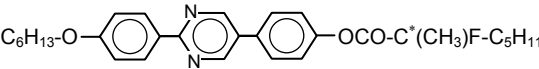
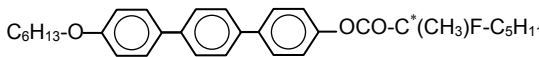
Tabulka IX

Hodnoty spontánní polarizace P_s (nC cm^{-2}) při substituci na centrálním skeletu blízko asymetrického uhlíku v *orto* poloze ke spojovací skupině Z (cit.¹⁶). Při teplotě $T_c = -10^\circ\text{C}$

XVII	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_3(\text{X})\text{-COO-C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_{13}$	
X = H	$P_s = 70 \text{ nC cm}^{-2}$	$T_c = 122^\circ\text{C}$
X = F	$P_s = 60 \text{ nC cm}^{-2}$	$T_c = 124^\circ\text{C}$
X = Cl	$P_s = 78 \text{ nC cm}^{-2}$	$T_c = 97^\circ\text{C}$

Tabulka X

Zvýšení spontánní polarizace P_s zavedením heterocyklického jádra do centrálního skeletu molekuly²⁰. Hodnoty P_s jsou maximální naměřené

XVIII		$P_s = 438 \text{ nC cm}^{-2}$
XIX		$P_s = 87 \text{ nC cm}^{-2}$

V další tabulce VIII je zřejmý příznivý účinek postranní substituce i na opačném konci skeletu než je asymetrický uhlík^{18,19}. Příčina nepříznivého vlivu methoxylové skupiny nebyla zatím spolehlivě objasněna.

Očekávaný příznivý účinek postranního substituentu se však někdy vůbec nemusí dostavit. Jestliže je např. spojovací skupina Z tvořena karboxylem $-\text{COO}-$, jsou při přednostní konformaci dipólové momenty vazeb C-X a C=O namířeny proti sobě (obr. 1b), a výsledkem je snížení hodnoty P_s pozorované experimentálně (tab. IX). Samotná blízkost polární skupiny a chirálního centra není dostatečná pro zvýšení hodnoty P_s (cit.¹⁶).

Hodnotu P_s lze významně zvýšit také záměnou benzenového kruhu v centrálním skeletu molekuly heterocyklickým kruhem. Příklad je uveden v tab. X (cit.²⁰).

3.3.2. Vliv substituce na asymetrickém uhlíku

Jako efektivní se ukázalo zavedení příčného dipólového momentu přímo do chirálního centra, čímž je elimino-

ván případný negativní vliv intramolekulárních rotací. Příkladem jsou sloučeniny XX až XXIII v tab. XI (cit.²⁰).

Náhrada postranní alkylové skupiny nebo vodíku polárnější skupinou vede k podstatnému zvýšení P_s . Rovněž u dvojice sloučenin XXIV (cit.²¹) a XXV (cit.²²) je zřejmé výrazné zvýšení P_s zavedením chloru do chirální skupiny, přestože zbývající substituenty na asymetrickém uhlíku nejsou totožné (tab. XII). Další výrazné zvýšení P_s přináší zavedení druhého asymetrického uhlíku do chirální skupiny (sloučenina XXVI, cit.²²).

Zajímavé sloučeniny dokumentující příznivý vliv substituce fluorem na asymetrickém uhlíku jsou uvedeny v tab. XIII. Jsou i dokladem toho, že právě v kombinaci s heterocyklem v centrálním skeletu lze hledat cestu k dosažení vysoké spontánní polarizace²⁰.

Z tabulek XI a XIII je zřejmé, jak závisí zvýšení P_s na poloze, ve které je substituce halogenem na asymetrickém uhlíku provedena. Účinnější je náhrada vodíkového atomu.

Na rozdíl od substituce na centrálním skeletu se zvy-

Tabulka XI

Vliv zavedení fluoru do chirálního centra na hodnotu P_s při teplotě $T_c = -20^\circ\text{C}$ (cit.²⁰)

XX	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-OOC-C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{-C}_4\text{H}_9$	$P_s = 15 \text{ nC cm}^{-2}$
XXI	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-OOC-C}^*\text{H}(\text{CF}_3)\text{-C}_4\text{H}_9$	$P_s = 98 \text{ nC cm}^{-2}$
XXII	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-OOC-C}^*\text{H}(\text{F})\text{-C}_4\text{H}_9$	$P_s = 86 \text{ nC cm}^{-2}$
XXIII	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-OOC-C}^*\text{F}(\text{CH}_3)\text{-C}_4\text{H}_9$	$P_s = 122 \text{ nC cm}^{-2}$

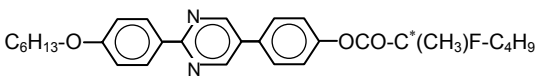
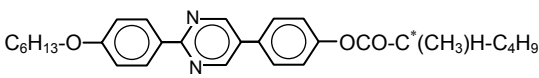
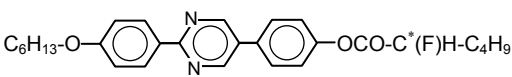
Tabulka XII

Maximální naměřené hodnoty spontánní polarizace P_s (nC cm^{-2})

XXIV	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OOC-C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{CH}_3$	$P_s(\text{max}) = -6$	cit. ²¹
XXV	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OOC-C}^*\text{H}(\text{Cl})\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$	$P_s(\text{max}) = 140$	cit. ²²
XXVI	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OOC-C}^*\text{H}(\text{Cl})\text{-C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_5$	$P_s(\text{max}) = 290$	cit. ²²

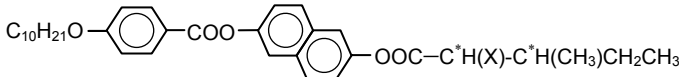
Tabulka XIII

Vliv zavedení fluoru do chirálního centra na hodnotu P_s při teplotě $T_c - 10\text{ }^\circ\text{C}$ (cit.²⁰)

XXVII		$P_s = 269\text{ nC cm}^{-2}$
XXVIII		$P_s = 32\text{ nC cm}^{-2}$
XXIX		$P_s = 192\text{ nC cm}^{-2}$

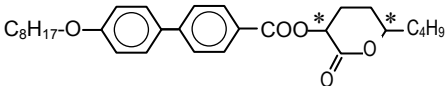
Tabulka XIV

Hodnoty spontánní polarizace P_s (nC cm^{-2}) při substituci halogenem na asymetrickém uhlíku při teplotě $T_c - 10\text{ }^\circ\text{C}$ (cit.²³)

XXX		
	X = F $P_s = 85\text{ nC cm}^{-2}$ X = Cl $P_s = 70\text{ nC cm}^{-2}$ X = Br $P_s = 50\text{ nC cm}^{-2}$	

Tabulka XV

Maximální hodnoty P_s fáze SmC^* u sloučenin s chirálním centrem na bázi valerolactonu

XXXII		$P_s \approx -400\text{ nC cm}^{-2}$	cit. ²⁵
-------	---	--------------------------------------	--------------------

šuje účinek halogenu na P_s v řadě $\text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ (viz tab. XIV, cit.²³). Poněvadž však rozdíly ve velikosti vazebného dipólového momentu C–X jsou malé, má významnou roli velikost atomu halogenu.

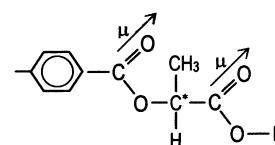
Extrémně vysokou spontánní polarizaci mají sloučeniny s chirálním centrem na bázi 5-alkylpentano-5-lactonu (cit.^{24,25}). Maximální naměřené hodnoty P_s při teplotě necelých $10\text{ }^\circ\text{C}$ pod přechodem fáze SmC^* na chirální nematickou fázi jsou uvedeny v tab. XV.

Tyto velmi vysoké hodnoty lze přičíst synergickému účinku dvou asymetrických uhlíků a přítomnosti polární skupiny přímo v chirálním centru, které má dobré sterické předpoklady k brzdění rotace molekuly.

3.4. Další vlivy

Rovněž vhodně volená spojovací skupina Z může velmi významně přispět ke zvýšení spontánní polarizace, jak je zřejmé z následující tabulky XVI.

Jiným faktorem, který příznivě ovlivňuje spontánní polarizaci, je přítomnost více polárních skupin s vhodnou



Obr. 3. Vzájemná orientace postranních dipólových momentů μ polárních skupin v blízkosti chirálního centra u sloučenin typu XXXIII a XXXIV

přednostní konformací v sousedství asymetrického uhlíku (obr. 3). Příkladem jsou sloučeniny s chirálním centrem na bázi (*S*)-kyseliny máselné²⁶, např. XXXIII (cit.²⁷) a XXXIV (cit.²⁸), (tab. XVII).

Vysokou spontánní polarizaci mívají zpravidla FKK s chirálním koncovým substituentem obsahujícím více asymetrických uhlíků. Přímé srovnání sloučenin lišících se jen rozdílným počtem C^* je ovšem problematické. Vy-

Tabulka XVI

Vliv spojovací skupiny Z na spontánní polarizaci P_s

II	$C_8H_{17}-O-C_6H_4-C_6H_4-COO-C_6H_4-CO-C^*H(CH_3)-C_6H_{13}$	$P_s = 403 \text{ nC cm}^{-2}$	cit. ¹¹
IX	$C_8H_{17}-O-C_6H_4-C_6H_4-COO-C_6H_4-COO-C^*H(CH_3)-C_6H_{13}$	$P_s = 70 \text{ nC cm}^{-2}$	cit. ¹⁶
VIII	$C_8H_{17}-O-C_6H_4-C_6H_4-COO-C_6H_4-O-C^*H(CH_3)-C_6H_{13}$	$P_s = -48 \text{ nC cm}^{-2}$	cit. ¹³

Tabulka XVII

Teplotní interval tvorby fáze SmC^* , maximální hodnoty spontánní polarizace P_s ($nC \text{ cm}^{-2}$) a hodnoty P_s při teplotě $T_c -20 \text{ }^\circ\text{C}$

XXXIII	$CH_2=CH(CH_2)_8-O-C_6H_4-C_6H_4-N=N-C_6H_4-COO-C^*H(CH_3)-COO-C_2H_5$		cit. ²⁷
XXXIV	$C_6H_{13}-O-C_6H_4-N=N-C_6H_4-COO-C_6H_4-COO-C^*H(CH_3)-COO-C_6H_{13}$		cit. ²⁸
	$\Delta T_{SmC^*} (^\circ\text{C})$	$P_s (T_c -20 \text{ }^\circ\text{C})$	$P_s(\text{max})$
XXXIII	96–145	120	210
XXXIV	79–101	117	117

Tabulka XVIII

Teplotní interval tvorby fáze SmC^* a maximální hodnoty P_s . Vliv počtu asymetrických uhlíků

XXXV	$\Delta T_{SmC^*} = 3-61 \text{ }^\circ\text{C}$	$P_s(\text{max}) = 55 \text{ nC cm}^{-2}$	cit. ²⁹
$C_8H_{17}-O-C_6H_4-C_6H_4-COO-C_6H_4-COO-C^*H(CH_3)-COO-C_7H_{15}$			
XXXVI	$\Delta T_{SmC^*} = 59-88 \text{ }^\circ\text{C}$	$P_s(\text{max}) = 93 \text{ nC cm}^{-2}$	cit. ³⁰
$C_7H_{15}-O-C_6H_4-C_6H_4-COO-C_6H_4-COO-C^*H(CH_3)-COO-C^*H(CH_3)-COO-C_6H_{13}$			
XXXVII	$\Delta T_{SmC^*} = 98-104 \text{ }^\circ\text{C}$	$P_s(\text{max}) = 113 \text{ nC cm}^{-2}$	cit. ³⁰
$C_7H_{15}-O-C_6H_4-C_6H_4-COO-C_6H_4-COO-C^*H(CH_3)-COO-C^*H(CH_3)-COO-CH_2-C^*H(CH_3)-C_2H_5$			

Tabulka XIX

Hodnoty P_s pro teplotu $T_c -30 \text{ }^\circ\text{C}$. Vliv fluorinace koncového alkylového řetězce R

XXXVIII	$CH_3CH_2CH_2-COO-(CH_2)_3-O-C_6H_4-C_6H_4-COO-C_6H_4-COO-CH(CH_3)-C_6H_{13}$	$P_s = 155 \text{ nC cm}^{-2}$	
XXXIX	$CF_3CF_2CF_2-COO-(CH_2)_3-O-C_6H_4-C_6H_4-COO-C_6H_4-COO-CH(CH_3)-C_6H_{13}$	$P_s = 340 \text{ nC cm}^{-2}$	cit. ³¹

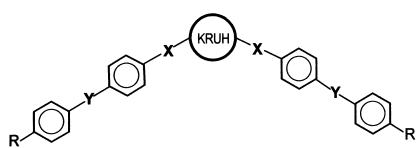
sokou hodnotu P_s nepochybně nezaručuje jen prosté zvýšení počtu C^* , významnou roli hraje celková změna konfigurace chirálního substituentu s tím spojená, vzájemná orientace dipólů v něm a volnost jejich rotace. Příkladem mohou být sloučeniny^{29,30} v tab. XVIII. V ojediněle se vyskytující sloučenině se třemi asymetrickými uhlíky (XXXVII, cit.³⁰) se bohužel nepříznivě projevuje methylenová skupina mezi druhým a třetím C^* .

Velmi vysoká spontánní polarizace a navíc také tvorba antiferoelektrické fáze (SmC_A^*) byla zjištěna u sloučenin se silně fluorovaným koncovým alkylovým řetězcem v tab. XIX (cit.³¹).

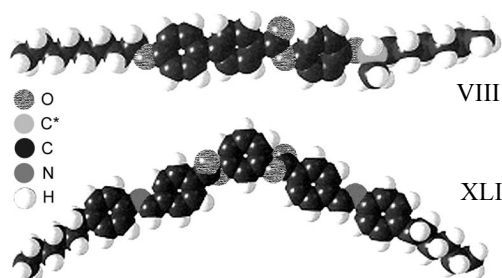
Další vlivy jsou podstatně méně významné a často nejednoznačné, jako např. počet uhlíků v lineárním koncovém alifatickém řetězci na protějším konci molekuly k chirálnímu centru.

4. Závěr

Látek tvořících SmC^* fázi bylo sice syntetizováno velké množství, avšak zdaleka ne u všech byly publikovány údaje o spontánní polarizaci a dalších vlastnostech majících vliv na parametry elektrooptických buněk s ferroelektrickým kapalným krystalem. Existující soubor dat proto nestačí pro kvantitativní předpověď hodnot P_s a v dohledné době bohužel nelze očekávat podstatné zlepšení. Příliv relevantních údajů začíná slábnout, poněvadž zájem se obrací stále více k jiným látkám než jsou popsány tyčinkovité chirální molekuly. Do popředí zájmu se dostávají kapalně krystalové molekuly, jejichž molekuly mají banánovitý tvar (banana, bownana, boomerang, bent-core molecules). Mnohé z nich tvoří nejen ferroelektrické, ale ve větší míře i antiferoelektrické mezofáze, které jsou potenciálně zaji-



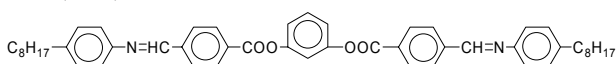
Obr. 4. Schematické znázornění banánovité molekuly



Obr. 5. Modely typické banánovité molekuly (XI) a tyčinkové molekuly (VIII)

navé pro realizaci tristabilních elektrooptických prvků^{1,3}. Jedná se např. o nelineární molekuly následujícího typu, kde jádro je aromatické (obr. 4) nebo heteroaromatické a X, Y jsou polární skupiny (např. $-\text{COO}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$) a R je alifatický řetězec^{32,33}. Modely typické tyčinkové molekuly (VIII) a banánovité molekuly (XI, cit.³²) jsou pro srovnání znázorněny na obr. 5.)

XL, (cit.³²)



Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (projekt č. MSM 0021627501).


LITERATURA

- Lagerwall S. T.: *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*. VCH, Weinheim 1999.
- Lueder E.: *Liquid Crystal Displays*. Wiley & Sons, Ltd., Chichester 2001.
- Kitzerow H.-S., Bahr C. (ed.): *Chirality in Liquid Crystals*. Springer, Wien 2001.
- Pirkl S.: *Sdělovací technika* 60 (10), 8 (1997); 60 (11), 6 (1997).
- Finkenzeller U., Pausch A. E., Poetsch E., Suermann J.: *Kontakte (Darmstadt)* 2 (1993).
- Pirkl S.: *Chem. Listy* 80, 449 (1986).
- Beresnev L. A., Blinov L. M.: *Ferroelectrics* 33, 129 (1981).
- Barbera J., Omena A., Serrano J. L.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 166, 167 (1989).
- Chin E., Goodby J. W., Patel J. S.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 157, 163 (1988).
- Sakurai T., Sakamoto K., Honma M., Toshiba K., Ozaki M.: *Ferroelectrics* 58, 21 (1984).
- Yoshizawa A., Nishiyama I., Fukumasa M., Hirai T., Yamane M.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L1269 (1989).
- Nakauchi J., Kageyama Y., Hayashi S., Sakashita K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62, 1685 (1989).
- Inukai T., Saitoh S., Inoue H., Miyazawa K., Terashima K., Furukawa K.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 141, 251 (1986).
- Pirkl S.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 192, 317 (1990).
- Uemoto T., Toshiba K., Inuishi Y.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 67, 137 (1981).
- Furukawa K., Terashima K., Ichihashi M., Saitoh S., Miyazawa K., Inukai T.: *Ferroelectrics* 85, 839 (1988).
- Walba D. M., Ros M. B., Clark N. A., Shao R., Johnson K. M., Robinson M. G., Liu J. Y., Doroski D.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 198, 51 (1991).
- Pachomov S.: *PhD Thesis*. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 1997.
- Hamplová V., Bubnov A., Kašpar M., Pirkl S., Glogarová M.: *7th European Conference on Liquid Crystals*, P138. Jaca, Spain 2003.
- Hirai T., Yoshizawa A., Shiratori, Yokoyama A., Sherman C., Pagano-Stauffner L., Vohra R., Wand M.: *SPIE* 1665, 134 (1992).
- Terashima K., Ichihashi M., Kikuchi M., Furukawa K., Inukai T.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 141, 237 (1986).
- Bahr Ch., Heppke G.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 4, 31 (1986).
- Sierra T., Serrano J. L., Ros M. B., Ezcurra A., Zubia J.: *J. Am. Chem. Soc.* 114, 7645 (1992).
- Nakauchi J., Uematsu M., Sakashita K., Kageyama Y., Hayashi S., Ikemoto T., Mori K.: *Jap. J. Appl. Phys.* 28, L1258 (1989).
- Sakashita K., Ikemoto T., Nakaoka Y., Kamimura S., Kageyama Y., Terada F., Yoshihiro S., Mori K.: *Liq. Cryst.* 12, 769 (1992).
- Bone M. F., Bradshaw M. J., Chan L. K. M., Coates D., Konstant J., Gemell P. A., Gray G. W., Lacey D., Toyne K. J.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 164, 117 (1988).
- Zu-Sheng Xu, Lemieux R. P., Natansohn A., Rochon P., Shashidhar R.: *Liq. Cryst.* 26, 351 (1999).
- Kašpar M., Bubnov A., Hamplová V., Pirkl S., Glogarová M.: *Liq. Cryst.* 31, 821 (2004).
- Taniguchi H., Ozaki M., Yoshino K., Satoh K., Yamasaki N.: *Ferroelectrics* 77, 137 (1988).

30. Kašpar M., Hamplová V., Novotná V., Glogarová M., Pocięcha D., Vaněk P.: *Liq. Cryst.* 28, 1203 (2001).
31. Dabrowski R.: *7th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals*. Conference Summaries, p. 12. Darmstadt 1999.
32. Matsunaga Y., Miyamoto S.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 237, 311 (1993).
33. Kašpar M., Hamplová V., Novotná V., Glogarová M., Vaněk P.: *J. Mater. Chem.* 12, 2221 (2002).

S. PirkI (*Department of Physics, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic*): **Ferroelectric Liquid Crystals with High Spontaneous Polarization**

The influence of chemical structure on spontaneous polarization, P_s , of a ferroelectric chiral smectic C mesophase is discussed. It is shown that the asymmetry, the presence of polar groups in the chiral centre, substitution, the presence of heterocycles in the central skeleton of the molecule and the hindrance of intramolecular rotations are the most important factors for the magnitude of the P_s . A survey of more than 60 compounds is presented including those with spontaneous polarization above 400 nC cm^{-2} .



Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta

CHEMIE

*Proděkan chemické sekce Přírodovědecké fakulty
Univerzity Karlovy v Praze informuje
o přijímacím řízení ve školním roce 2008/09*

navazující magisterské studium
studijní obory / programy

Program: Chemie
Studijní obory
Analytická chemie
Anorganická chemie
Fyzikální chemie
Biofyzikální chemie
Jaderná chemie
Makromolekulární chemie
Organická chemie
Chemie životního prostředí
Modelování chemických vlastností nano- a biostruktur
Učitelství chemie a biologie pro SŠ
Učitelství chemie a matematiky (UK MFF) pro SŠ

Program: Biochemie
Studijní obor
Biochemie

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

Přihlášky a podrobné informace: PŘF UK, studijní oddělení, Albertov 6, 128 43 Praha 2, tel: 221 951 155, 221 951 156. Přihlášky ke studiu se přijímají do 29. února 2008.
Další informace naleznete na webových stránkách PŘF UK – www.natur.cuni.cz.

ZDRAVOTNÍ RIZIKA RTUTI ZE ZUBNÍCH AMALGÁMŮ

MILAN TUČEK^a, VLADIMÍR BENCKO^b
a SVATOPLUK KRÝSL^c

^a *Klinika nemocí z povolání I.LF UK a VFN, Na Bojišti 1, 120 00 Praha 2, ^b Ústav hygieny a epidemiologie, I.LF UK a VFN, Studničkova 7, 120 00 Praha 2, ^c Zdravotní ústav se sídlem v Plzni, pobočka Klatovy, Plzeňská 165, 339 01 Klatovy II*

Došlo 6.6.06, přepracováno 1.2.07, přijato 21.6.07.

Klíčová slova: amalgám, rtuť, expozice, biologické monitorování, zdravotní rizika

Obsah

1. Úvod
2. Profesionální expozice rtuti ve stomatologii
3. Expozice rtuti u pacientů ošetřených zubním amalgámem
4. Alergie na rtuť
5. Praktická opatření ke snížení rizika expozice rtuti z dentálních amalgámů
6. Závěry

1. Úvod

Současnými hlavními zdroji expozice populace rtuti je elementární rtuť ze zubních amalgámových výplní a methylhydrargyriové sloučeniny (CH_3HgR) v potravinách¹. Průměrný denní příjem elementární rtuti ze zubních amalgámových výplní se odhaduje od 3 do 17 $\mu\text{g}/\text{den}$ v závislosti na počtu výplní². Zubní amalgám je materiál ze slitiny stříbra, cínu a mědi míchané těsně před aplikací se rtutí v poměru přibližně 1:1. Značný obsah rtuti v zubním amalgámu vedl v minulosti a vede v současnosti ke snahám o jeho vytlačení ze stomatologické praxe. Hlavním argumentem proti amalgámům je rtuť uvolňovaná z výplní v průběhu expozice³. První amalgám v Evropě se objevuje zřejmě již mezi léty 1500 a 1513, jeho používání ve stomatologii se datuje od 1. poloviny 19. století⁴. Ve druhé polovině minulého století byla v USA vedena tzv. „první amalgámová válka“, která měla zamezit šarlatánům používat tuto jednoduchou techniku; tehdejší amalgám uvolňoval velké množství rtuti, což se projevovalo u některých pacientů závažným ústupem chronického onemocnění po odstranění amalgámových výplní. „Druhá amalgámová válka“ začala v Německu a byla zahájena upozorněním německého chemika

Alfreda Stocka na fakt, že rtuť se kontinuálně uvolňuje z výplní, což může být spojováno s některými symptomy nemocí. Od počátku 80. let minulého století byla zveřejněna řada studií prokazujících, že amalgámová výplň podléhá korozi a stává se tak důležitým zdrojem expozice iontovým formám rtuti (Hg^{2+} a Hg_2^{2+}) a rtuťovým parám (Hg^0) (cit.⁵). Ojediněle byl prokázán vznik dimethylrtuti v ústní dutině pokusy *in vitro*⁶ a *in vivo*⁷. Žvýkání nebo čištění zubů mohou zvýšit několikanásobně rychlost uvolňování rtuti z amalgámu⁸.

Spotřeba rtuti v zubních amalgámech v zemích Evropské unie dosáhla 110 tun v roce 1990 a poklesla na 70 tun v roce 2000 (v Polsku, České republice a ve Slovinsku představovala 20 tun v roce 2000)⁹.

Tato práce hodnotí zdravotní rizika používání rtuti ve stomatologii ze dvou hlavních pohledů – profesionální expozice rtuti u stomatologických pracovníků při práci se zubním amalgámem a expozice rtuti u pacientů ošetřených amalgámovými zubními výplněmi. Článek uvádí možnosti dalšího používání zubního amalgámu ve stomatologii v souvislosti s probíhající diskusí o jeho omezení až zákazu.

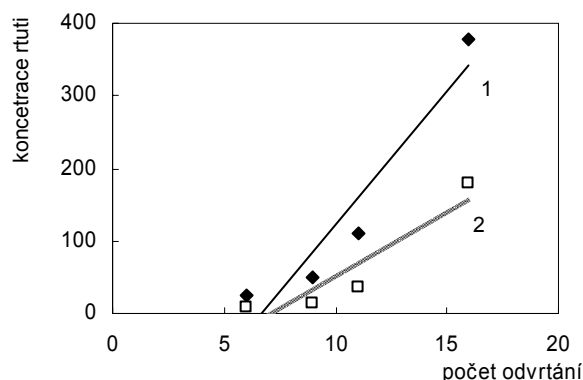
2. Profesionální expozice rtuti ve stomatologii

Profesionální expozici rtuti při zpracování amalgámu u stomatologických pracovníků (stomatologů, instrumentářek, zdravotních sester) bylo věnováno mnoho prací^{5,10,11}. V úvahu přichází inhalační, případně perkutánní expozice rtuti při odstraňování starých amalgámových výplní a při jejich přípravě, aplikaci a broušení. Vedle těchto standardně prováděných úkonů však zůstává možnost náhodné kontaminace prostředí ordinace při závadné manipulaci se zubním amalgámem. Publikovány byly především údaje o koncentraci rtuti v ordinacích. V rozsáhlé švédské studii¹² zahrnující měření koncentrace rtuti ve 167 ordinacích a 83 sterilizačních místnostech přesáhly koncentrace hodnotu 150 $\mu\text{g m}^{-3}$ u 7 ordinací a u 2 sterilizačních místností, v průměru však nepřesáhly koncentraci 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ v dýchací zóně. Průměrná koncentrace rtuti v tuzemských stomatologických ordinacích během 18 pracovních dnů byla v dýchací zóně stomatologa 25,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ a u sestry 20,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ (cit.¹³). Při použití speciálního pasivního dozimetru byla elementární rtuť zachycená v sorpčním loži navýšena o elementární rtuť zachycenou ve formě aerosolu ve vnější části difuzní zóny dozimetru, neboť po odpaření vody z jejího povrchu se odpařila Hg^0 a vlivem difuze se dostala do sorpčního lože (maximální navýšení o 20 %). Za extrémních pracovních podmínek (18 odvrtní) bylo dosaženo vysoké koncentrace 180 $\mu\text{g m}^{-3}$ rtuti v pracovním ovzduší. I při poměrně vysokém počtu 11 odvrtní je však možné dosáhnout příznivějších koncentrací celkové rtuti

v ovzduší stomatologických pracovišť, a to až o 2 řády nižších (průměrné hodnoty $2,2 \mu\text{g m}^{-3}$ u lékaře, resp. $3,0 \mu\text{g m}^{-3}$ u sestry při pětihodinovém osobním odběru ovzduší). Páry kovové rtuti se chovají jako plyn rovnoměrně distribuovaný v ovzduší stomatologické ordinace, protože v nepoužívaném prostoru ordinace byl stacionárním odběrem zjištěn prakticky totožný nález koncentrace $2,3 \mu\text{g m}^{-3}$ rtuti v ovzduší⁵.

Výsledky sledování expozice stomatologických pracovníků pasivním dozimetrem při odvrátání starého amalgámu nebo jeho broušení potvrzují smíšený fyzikálně-chemický charakter expozice. Zhodnocením nalezených objemových (elementární rtuť) a plošných (aerosol s Hg) koncentrací u stomatologa i u sestry byla zjištěna významná regresní závislost mezi plošnou, resp. objemovou koncentrací a počtem odvrátání u stomatologa ($R^2=0,856$, resp. $0,908$) (obr. 1), méně významná u sestry; tento trend byl pozorovatelný i mezi plošnou, resp. objemovou koncentrací a počtem nových amalgámových výplní ($R^2=0,357$, resp. $0,362$). Potvrzen byl trend vyšší expozice u stomatologa než u sestry a odlišné plošné a objemové koncentrace u stomatologa a u sestry. Závislost míry expozice na počtu nových výplní nebyla potvrzena u sestry (lze zde předpokládat možnost kontaminace připravovaným amalgámem), což svědčí o dobrém způsobu použití moderních technických pomůcek při přípravě amalgámu. Expozice u sestry je významná především cestou inhalace elementární rtuti, která se šíří ordinací především difúzí, na rozdíl od konvektivního šíření aerosolu zasahujícího především stomatologa, resp. pacienta.

Stanovení obsahu rtuti v biologickém materiálu významně napomáhá při zhodnocení expozice rtuti. Dlouhodobým tuzemským sledováním profesionální expozice stomatologických pracovníků bylo zjištěno, že 49 % analyzovaných vzorků moče (788) sester, laborantek a stomatologů mělo nálezy v rozpětí $50\text{--}199 \text{ nmol l}^{-1}$ ($10\text{--}39 \mu\text{g l}^{-1}$). Hodnoty biologického limitu rtuti v moči platného pro profesionálně exponované osoby (500 nmol l^{-1} , tj. $100 \mu\text{g l}^{-1}$)



Obr. 1. Celosměnná expozice lékaře v závislosti na počtu odvrátaných amalgámových výplní, (1) \square plošná koncentrace ($\mu\text{g m}^{-2}$), $R^2 = 0,908$, (2) \circ koncentrace v ovzduší ($\mu\text{g m}^{-3}$), $R^2 = 0,856$

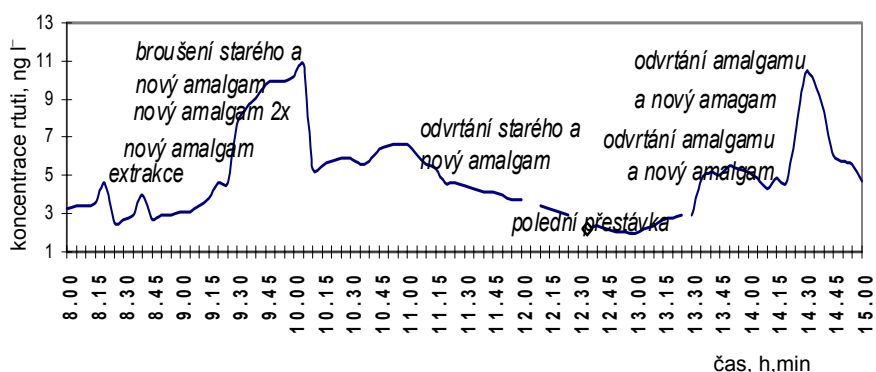
bylo dosahováno jen ojediněle, a to pouze u sester a laborantek u 1,9 % vzorků. Přestože vlasy jsou považovány především za ukazatel expozice dimethylrtuti^{14,15}, lze jich využít ke stanovení celkového obsahu rtuti i u stomatologických pracovníků; většina analyzovaných vzorků vlasů (96 % u sester a laborantek, 95 % u stomatologů) měla nálezy do $10 \mu\text{g g}^{-1}$ celkové rtuti. Nálezy u české profesionálně neexponované populace jsou v řádu desetin $\mu\text{g g}^{-1}$ celkové rtuti.

Sledování expozice stomatologů a sester v tuzemsku přineslo vcelku jednoznačný závěr o vyšší expozici stomatologů oproti sestrám a o kritickém stomatologickém úkonu z hlediska expozice, tj. odstraňování amalgámové vložky odvrátáním resp. broušením. Tento závěr dokumentuje i časový snímek pořízený kontinuálním měřením koncentrace rtuťových par (obr. 2). Nástupem nové techniky v zubolékařské praxi došlo v tomto ohledu k významnému posunu z hlediska expozice rtuti, kdy rizikovou operací bylo též míchání amalgámu, resp. manipulace s kůžičkou na míchání amalgámu, což vedlo dříve k významné expozici stomatologických sester¹⁶.

3. Expozice rtuti u pacientů ošetřených zubním amalgámem

V současnosti jsme svědky základní změny v posuzování potenciálních rizik spojených s expozicí rtuti ze zubního amalgámu zejména pro pacienta. Jde zejména o škodlivé účinky zubního amalgámu na ledviny a neuropsychologické účinky u dětí studované testováním paměti, pozornosti a koncentrace, motorických a vizuálně motorických funkcí měřením rychlosti vedení nervových podnětů^{17,18}. V roce 1995 Evropská komise vytvořila pracovní skupinu, která měla analyzovat situaci ve využívání zubního amalgámu a podat závěry a doporučení pro jeho další použití¹⁹. Ve Švédsku a v Německu byly ustaveny již dříve podobné odborné komise, jejichž závěry vyzněly v neprospěch využití zubního amalgámu, pokud je dostupná jiná alternativní technika²⁰. Manipulace se zubním amalgámovou výplní nebyla doporučena u těhotných žen. V roce 1992 švédské medicínské výzkumné kolegium uspořádalo konferenci o potenciálních biologických důsledcích rtuti uvolněné ze zubního amalgámu, která dospěla k závěru, že nejsou dostupné údaje o systematickém vlivu zubního amalgámu kromě alergických reakcí na rtuťové zubní výplně, které jsou však velmi vzácné²¹. Výplně ze rtuťového zubního amalgámu představují významný zdroj chronické expozice rtuti u prakticky celé populace a speciální pozornost má být věnována nejen profesionální expozici rtuti při přípravě a aplikaci amalgámu, ale též nebezpečí alergizace rtuti a možnosti vzniku organických sloučenin rtuti v ústní dutině²².

Kromě absorpce rtuti inhalací v podobě par, pozitivním a kůží je popisována u potkanů absorpce retrográdním axonálním transportem centripetálně do těl nervových buněk^{2,23}. Tyto výsledky vedly k domněnce o podílu rtuti



Obr. 2. Časový průběh koncentrace rtuti ve stomatologické ordinaci

Tabulka I

Koncentrace rtuti v biologickém materiálu a rychlost vylučování rtuti močí

Biologický materiál	Počet vzorků	Aritmetický průměr	Směrodatná odchylka	Minimum–maximum	Geometrický průměr	95%-ní interval spolehlivosti pro geometrický průměr	
<i>Koncentrace rtuti v moči [$\mu\text{g l}^{-1}$]</i>							
M0	82	5,72	10,12	0,04–78,50	2,60	2,33–2,88	
M1	74	4,21	12,72	0,10–110,30	2,05	1,82–2,27	
M2	70	2,95	4,58	0,10–36,40	1,84	1,62–2,06	
M3	48	3,61	2,77	0,33–11,73	2,57	2,32–2,57	
<i>Koncentrace rtuti ve slině [$\mu\text{g l}^{-1}$]</i>							
S0	81	40,81	109,10	1,01–703,00	14,80	11,32–9,37	
S1	81	4892,49	24056,40	32,00–204560,00	484,40	329,30–712,70	
<i>Koncentrace rtuti v krvi [$\mu\text{g l}^{-1}$]</i>							
K0	81	0,97	0,85	0,00–4,13	0,72	0,59–0,88	
K1	81	1,27	0,94	0,00–4,92	0,98	0,84–1,17	
<i>Koncentrace rtuti ve vlasech [$\mu\text{g g}^{-1}$]</i>							
V	81	0,38	0,24	0,11–1,48	0,32	0,21–0,44	
<i>Rychlost vylučování rtuti močí [$\mu\text{g h}^{-1}$]</i>							
Biologický materiál	Počet vzorků	Doba sběru moče [h]	Aritmetický průměr	Směrodatná odchylka	Minimum–maximum	Geometrický průměr	95%-ní interval spolehlivosti pro geom. průměr
M0	82	2,0±0,0	0,12	0,22	0,01–1,81	0,06	0,05–0,08
M1	72	7,7±2,7	0,22	0,48	0,04–4,02	0,11	0,07–0,14
M2	68	9,4±3,9	0,14	0,27	0,00–1,85	0,07	0,05–0,09
M3	45	7,8±2,5	0,17	0,16	0,01–0,69	0,11	0,08–0,15

Krev K0, sliny S0, moč M0, vlasy V – odběry před zákrokem; krev K1, sliny S1 – odběry 4 hodiny po zákroku; moč M1, moč M2, moč M3 sbírána po zákroku po uvedené době.

na etiopatogenezi některých případů onemocnění motorického neuronu, např. amyotrofické laterální sklerózy.

Halbach a spol.²⁴ ve své práci na 29 dobrovolnicích s nízkou amalgámovou zátěží sledovali kombinací různých parametrů přenos rtuti z výplně přes ústní dutinu a krev do moče. Uzavírají, že stanovení rtuti v plasmě a rychlost jejího vylučování do moče je nevhodnější cestou pro určení příjmu rtuti z amalgámu. Vrchol obsahu rtuti v plasmě (v průměru $0,6 \text{ ng l}^{-1}$) po odstranění amalgámových výplní klesal s poločasem mezi 5 a 13 dny a signifikantního poklesu exkrece rtuti nebylo dosaženo dříve než za 100 dní po odstranění výplně. Průměrná koncentrace rtuti v celé krvi dobrovolníků byla $0,96 \text{ ng ml}^{-1}$.

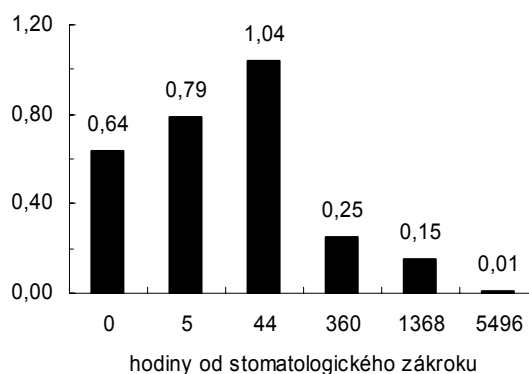
V tuzemské studii¹³ na 83 testovaných osobách se ošetření jedinou amalgámovou výplní odrazilo ve zvýšeném obsahu rtuti ve slinách po cca 4 hodinách po ošetření amalgámem, nárůst byl oproti stavu před ošetřením 32,7 násobný ($P < 0,001$). Vzestup obsahu celkové rtuti v krvi byl po ošetření 1,4 násobný ($P < 0,001$), prokázán byl i 1,8 násobný nárůst rychlosti vylučování rtuti do moče v období cca 1,1 až 8,8 hodiny po ošetření ($P = 0,01$), který byl následován návratem rychlosti vylučování na zhruba původní úroveň (tab. I). V porovnání s výsledky studie na 20 000 sledovaných osobách z Německa⁸ byly zjištěny shodné hodnoty „normálního“ obsahu rtuti ve slinách (zjištěný medián $11,8 \mu\text{g l}^{-1}$ oproti literárnímu $11,6 \mu\text{g l}^{-1}$; žvýkáním se tato koncentrace zvýšila cca 2,5krát). Závislost koncentrace rtuti ve slinách na počtu amalgámových výplní se však nepodařilo prokázat. Hladiny rtuti v séru korelují s počtem amalgámových výplní^{7,8}.

Krauß a spol.⁸ upozorňují, že tolerovatelný týdenní příjem rtuti z potravy, vzduchu, tekutin a slin $300 \mu\text{g}$ stanovený WHO jako PTWI (provisional tolerable weekly intake) překračuje kolem 30 % německé populace. WHO stanovila denní příjem rtuti mezi $10,6$ až $27,7 \mu\text{g}$, zatímco podle Krauße⁸ jsou uváděny v literatuře hodnoty vyšší (denní zátěž i vyšší než $45 \mu\text{g}$, z toho $22 \mu\text{g}$ rtuti z potravy, vdechovaného vzduchu a pitné vody; denní zátěž rtuti z amalgámových výplní se pohybuje kolem $20 \mu\text{g}$). Německá společnost pro farmakologii a toxikologii stanovila zátěž rtuti ze zubního amalgámu nejvýše $8 \mu\text{g}$ denně. Rtuť ze zubního amalgámu představuje tedy kolem 47 % denní zátěže organismu rtuti.

Elementární rtuť (Hg^0) je rychle enzymaticky oxidován v krvi a komplexní oxidační procesy probíhají též ve slinách a vedou ke vzniku iontů Hg^{2+} . Tyto ionty tak mohou být vytvářeny ve slinách jak elektrochemickou korozí, tak postupnou oxidací iontů Hg^0 . Následnými reakcemi v organismu jsou tvorba komplexů Hg^{2+} s SH-skupinami proteinů slin, redoxní reakce mezi Hg^0 a proteiny obsahujícími síru a také methylace.

4. Alergie na rtuť

Ve vztahu k expozici rtuti byly popsány glomerulopatie a autoimunitní onemocnění. Alergická reakce I. typu na



Obr. 3. Časová závislost koncentrace rtuti v krvi po odstranění amalgámových výplní (34letá žena s alergií na rtuť)

rtuť je velmi vzácná a byla popsána ojedinele po zhotovení amalgámové výplně i po parenterální aplikaci vakcíny obsahující rtuť v jejím stabilizátoru.

Hypersenzitivní reakce na rtuť popisované většinou jako reakce IV. typu (oddálený typ přecitlivělosti) se vyznačují celkovými příznaky (mohou být doplněny symptomy v ústech nebo mohou chybět), vyrážkou na tváři, krku a ve flexních rýhách končetin několik hodin po kontaktu s alergenem (vzácně také po zhotovení nové amalgámové výplně, reakce po 10–14 dnech odezní) nebo nespecifickým poškozením v ústech označovaným lichen ruber planus (u přecitlivělosti na rtuť i po aplikaci preparátů obsahujících soli zlata). Na velmi vzácnou možnost kontaktní kožní a slizniční alergie typu IV upozorňuje i doporučení Německé společnosti pro pracovní prostředí a medicínu prostředí²⁷. Má se za to, že přecitlivělost na rtuť je poměrně vzácná a objevuje se u 1–4 % obecné populace.

Záchyt potenciálních alergií lze zvýšit využitím speciálního dotazníku s následným vyšetřením krve *in vitro* využitím testu MELISA (Memory Lymphocyte Immunostimulation Assay)^{28,29}.

Přecitlivělost na rtuť zprostředkovaná T lymfocyty byla demonstrována na řadě klinických případů³⁰. Je popsána kontaktní dermatitida u dělníků exponovaných thiomersalu, která je spojována s polymorfismem glutathion-S-transferasy (GSTT1 a GSRM1)³¹. Vztah mezi rtuť ze zubních amalgámů a řadou neurologických onemocnění jako roztroušenou mozkomíšni sklerózou může být podle Reynoldse, Stejskalové a Griesz-Brissona (2006, nepublikovaná informace) podceněn pro zvažování pouze tradičních toxikologických mechanismů, které neberou v úvahu diverzitu fenotypu.

U jednoho z případů lze dokumentovat změny obsahu rtuti v biologickém materiálu po postupném odstraňování amalgámových výplní^{32,33} (obr. 3). Časový vývoj koncentrace rtuti v krvi pacientky s prokázanou alergií na rtuť po postupném odstranění 15 amalgámových výplní má shodný trend jako uvádějí Halbach a spol.²⁴. Počáteční nárůst je

sledovaný pozvolným poklesem na hladinu podstatně nižší než při přítomnosti amalgámových výplní. Toto zjištění rovněž potvrzuje, že přítomnost amalgámových výplní je nezanedbatelným zdrojem trvalého příjmu rtuti do organismu a každý zásah do starých výplní vede k přechodnému znatelnému zvýšení hladiny rtuti v krvi.

Kritickým zhodnocením nejnovější studie¹⁷ lze dospět k závěru, že nebyla prokázána nebezpečnost rtuti z amalgámových výplní pro ošetřené pacienty; k takovému závěru by bylo zapotřebí daleko většího počtu sledovaných osob.

5. Praktická opatření ke snížení rizika expozice rtuti z dentálních amalgámů

Poznání bližšího charakteru expozice stomatologů umožňuje lépe hodnotit způsob osobní ochrany při práci. Běžně jsou používány roušky a štíty, někdy se ovšem pracuje bez jakékoliv ochranné pomůcky. Ochrana před elementární rtutí při použití štítu je méně účinná (cca dvojnásobné snížení koncentrace Hg^0) než před aerosolem s obsahem rtuti (až dvacetinásobné snížení koncentrace Hg^0). Celosměnné použití roušky signalizuje problém její kontaminace rtutí z aerosolu (až jednotky $\mu\text{g Hg cm}^{-2}$), která se pak stává zdrojem sekundární expozice parám rtuti. Účinně se lze chránit pomocí štítu v kombinaci s použitím roušky, je tím zamezeno její kontaminaci. Roušku je však nutné často vyměňovat, nejlépe po každém odvrtní amalgámové výplně. Další možností snížení expozice rtuti ve stomatologické ordinaci je použití čističů vzduchu. Problém představuje uvolnění rtuti z filtru při spuštění čističe; rtuť je zde přítomna v tuhé fázi jako kovová rtuť sorbovaná na prachových částicích nebo v částicích zubního amalgámu a vlivem tenze páry je uvolňována do ovzduší^{5,13}.

S ohledem na účinky rtuti a jejich forem je proto nutno s maximální opatrností vážit nutnost zásahu do starých výplní a aplikaci amalgámových výplní vůbec, zejména u těhotných žen a žen plánujících početí. Nezbytnost těchto stomatologických zákroků musí být velmi odpovědně individuálně posuzována, a to i u osob s onemocněními nervové soustavy nebo ledvin. U jedinců s prokázanou alergií na rtuť je vhodným řešením odstranění amalgámových výplní pokud možno s využitím moderních přístupů (kaučuková zábrana). Z důvodu udávané snazší koroze neleštěných amalgámových výplní je žádoucí aplikované výplně vždy následně vyleštit.

Kritickými úkony z hlediska expozice rtuti pro pacienta jsou odvrátání a broušení starého amalgámu, kdy rtuť přechází do vodného i plynného prostředí. Kontaminované prostředí pro pacienta – ústní dutina – je stejně nebezpečné jako pracovní prostředí stomatologa, tj. ovzduší v jeho ordinaci při prováděném úkonu. Odstraňování starého amalgámu vede k vzniku velmi jemného vodného aerosolu (60–70 % kapének je menších než 1 μm) obsahujícího elementární i dvojjazvou rtuť, ale též velmi malých částic zubního amalgámu o velikosti 1–7 μm , které mohou

být též součástí vodného aerosolu, neboť v něm mají minoritní zastoupení i částice větší než 1 μm . Obsah rtuti v tuhé fázi a v iontové formě je cca 67 %, zbývající rtuť je elementární a vyskytuje se jak v plynné, tak kapalné fázi. Sekundárním zdrojem elementární rtuti mohou být i částice zubního amalgámu, z kterých se elementární rtuť odpařuje vzhledem ke své tenzi par.

Oxidací elementární rtuti na oxid rtuťnatý nelze za běžných podmínek v ovzduší předpokládat. Podle některých autorů⁸ lze předpokládat, že elementární rtuť zůstává částečně v tomto stavu, i když je převedena do vodné fáze. Tento předpoklad byl potvrzen Krýslem a Tučkem¹³, neboť aerosol obsahoval asi 20 % elementární rtuti. Při odvrátání amalgámové slitiny probíhají však i oxidační děje, které vedou ke vzniku Hg^{2+} (poměr koncentrací $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+} = 1,8$). Předpoklad o stabilitě elementární rtuti neplatí též pro biologické tekutiny (krev, sliny). Zde je Hg^0 rychle oxidována přítomnými enzymatickými systémy. Průkaz byl proveden ve slinách v případě elementární rtuti pocházející z amalgámové výplně již dříve⁴, když byla zjištěna přítomnost Hg^{2+} . Vyšší a méně stabilní oxidační stav rtuti umožňuje řadu následných reakcí včetně methylace rtuti^{6,7}.

Osud dvojjazvé rtuti přítomné ve vodném aerosolu ve stomatologické ordinaci není jistě tak dramatický. Pitná voda používaná většinou pro chlazení při odvrátání nebo broušení neumožňuje její následné reakce. Ion Hg^{2+} přítomný v jemné mlze s nízkou disperzí kapiček je však spolu s ostatními formami rtuti inhalován, přičemž nelze opomenout možnost expozice sliznic a kůže.

6. Závěry

Zubní amalgám je používán v lidské populaci více než 150 let a otázka jeho vlivu na zdraví je stále diskutována. Pravidelné žvýkání a obrušování zubů stimuluje uvolnění rtuti ve formě jejích par z povrchu zubního amalgámu, je uváděno rozpouštění zubního amalgámu ve slinách a jeho přítomnost ve vzduchu v ústní dutině. Stále není spolehlivě stanovena denní dávka inhalovaných par rtuti.

Současné expozice stomatologických pracovníků nepřekračují přijatelnou míru rizika a jsou pod biologickým limitem pro rtuť v moči platným pro profesionálně exponované osoby (dosahují hladin v průměru několika desítek $\mu\text{g l}^{-1}$ v moči), mohou však být provázeny krátkodobými excesy koncentrace rtuti (v elementární i iontové formě) v pracovním ovzduší, zejména při broušení a leštění amalgámových výplní, někdy za problematického dodržování hygienických zásad při práci, především v souvislosti s používáním osobních ochranných pomůcek.

Přestože současná používaná technika přípravy amalgámu je bezpečná z hlediska ochrany zdraví stomatologů, zvýšené míře expozice parám rtuti a aerosolu obsahujícím elementární a iontovou rtuť, resp. jemným částicím amalgámu jsou vystaveni stomatologové především při odvrátání a broušení amalgámových výplní. Odstraňování starého amalgámu vede k vzniku velmi jemného vodného aerosolu (60–70 % kapének je menších než 1 μm) obsahujícího

ho elementární i dvojjaznou rtuť (při odvrátání amalgámu probíhají též oxidační děje, které vedou ke vzniku Hg^{2+} – poměr koncentrací $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+} = 1,8$), ale též velmi malých částic zubního amalgámu o velikosti 1–7 μm . Obsah rtuti v částicích amalgámu vodného aerosolu a v iontové formě (Hg^{2+}) je cca 67 %, zbývající rtuť je elementární a vyskytuje se jak v plynné, tak kapalně fázi (cca 20 % celkové elementární rtuti). Tyto zjištěné výsledky jsou možným základem pro výzkum sledování biotransformace rtuti v ústní dutině a jejího dalšího osudu v organismu ošetřeného pacienta.

K minimalizaci profesionální expozice rtuti ve stomatologii lze doporučit používání ochranných štítů v kombinaci s rouškou především při odvrátání a broušení amalgámové výplně, častou výměnu ochranné roušky, resp. pracovního oděvu, používání dávkovaného amalgámu a spolehlivých amalgámátorů, používání účinných čistících vzduchu se speciální vložkou pro záchyt rtuti a důsledné uchovávání odstraněných výplní pod vodní hladinou v uzavřených nádobách

Aplikace byt' jediné amalgámové výplně vede k průkaznému zvýšení obsahu rtuti bezprostředně ve slinách a v krvi s maximem za 4 až 5 h po ošetření. Důsledkem této aplikace je významně zvýšená exkrece rtuti do moče s maximem do 8 h po ošetření. Je proto třeba zvažovat nezbytnost aplikace amalgámových výplní přes jejich nesporné výhody (cena a vlastnosti, zejména zvětšování objemu při tuhnutí) při stomatologických ošetřeních zejména u nervově nemocných, u osob s onemocněními ledvin, u těhotných žen a u žen zvažujících těhotenství. Veškeré amalgámové výplně nutno vyleštit a tím minimalizovat riziko jejich koroze v ústech.

Vhodné je sledování alergizace na kovy s prověřením kontrolní skupiny osob, která je exponována rtuti pouze prostřednictvím zubního amalgámu. Stanovení kontrolní skupiny osob, která by nebyla vůbec exponována rtuti, je nereálné, protože podíl osob bez zubního amalgámu je v civilizované lidské populaci velmi nízký.

Žádoucí je prohloubit a rozšířit dosavadní výsledky sledování rtuti ve vzduchu v ústní dutině a ve slinách v souvislosti s expozicí parám rtuti a s ošetřením zubů rtuťovým amalgámem. Tyto poznatky lze využít při diskusi výsledků testu MELISA[®], protože lze předpokládat, že sledování koncentrace volné rtuti v ústní dutině v plynné i v kapalně fázi může významně korelovat s výsledky vyšetření imunostimulací paměťových lymfocytů.

Doporučit lze systematické sledování jednotlivých forem rtuti v dutině ústní a studium jejich vzájemné transformace se zvláštním zřetelem na možnost vzniku organických forem, sledování zdravotního významu krátkodobých excesů v koncentracích rtuti v pracovním ovzduší stomatologických ordinací a alergizace na rtuť a její sloučeniny.

LITERATURA

1. Friberg L. (ed.): *WHO Environmental Health Criteria 101. Methylmercury*. World Health Organization, Geneva 1990.
2. Friberg L. (ed.): *WHO Environmental Health Criteria 118. Inorganic mercury*. World Health Organization, Geneva 1991.
3. Joska L., Marek M., Novák P.: *Čes. Stomat.* 98, 130 (1998).
4. Novák L., Půža V., Červinka M., Kolářová J.: *Čes. Stomatol.* 98, 137 (1998).
5. Tuček M.: *Čes. Prac. Lék.* 7, 26 (2006).
6. Heintze U., Edwardson S., Verand T., Birkhed D.: *Scand. J. Dent Res.* 91, 150 (1983).
7. Sellars W. A., Sellars R., Liang L., Hefley J. D.: *J. Nutr. Environ. Medicine* 6, 33 (1996).
8. Krauß P., Deyhle M., Maier K. H., Roller E., Weiss H. D., Clédon Ph.: *Toxicol. Environ. Chem.* 36, 1997.
9. Floyd P., Zarogiannis P., Crane M., Tarkowski S., Bencko V.: *Risk to Health and the Environment Related to the Use of Mercury Products. Final report prepared for The European Commission*. DG Enterprise, Norfolk 2002.
10. Cíkr M., Čábelková Z., Lukáš E., Urban P., Součková B., Volf J., Tuček M.: *Čes. Stomatol.* 92, 289 (1992).
11. Cíkr M., Čábelková Z., Součková B., Tuček M., Volf J.: *Prac. Lék.* 44, 162 (1992).
12. Nilsson B., Nilsson Br.: *Swed. Dent. J.* 10, 221 (1986).
13. Krýsl S., Tuček M.: *Závěrečná zpráva o řešení grantu reg.č.3523-3 IGA MZ ČR. MZ ČR, Praha, 1998*.
14. Berglund M., Lind B., Björnberg K. A., Palm B., Vatter M.: *Environ. Health* 4, 4 (2005).
15. Tobin J. D. (ed.): *Hair in Toxicology*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2005.
16. Čábelková Z., Šváblová K.: *Prakt. Zub. Lék.* 27, 142 (1979).
17. Bellinger D. C., Trachtenberg F., Barregard L.: *J. Am. Med. Assoc.* 295, 1775 (2006).
18. DeRouen T. A., Martin M. D., Leroux B. D.: *J. Am. Med. Assoc.* 295, 1784 (2006).
19. Arenholt-Bindslev D.: *Conference on Human Health Effects of Mercury Exposure, Tórshavn, 22–26 June 1997*, Book of Abstracts, str. 45.
20. Kauppi M.: *Heavy Metal Bulletin* 1, 4 (1997).
21. Sato K., Kusaka Y., Zhang Q., Yanagihara M., Ueda K., Morihiro H., Yasuo I., Mori T., Hirai T., Tomiyama T., Kazutada L.: *Allergology Int.* 46, 1 (1997).
22. Kennedy D. C.: *5th Int. Conference „Mercury As A Global Pollutant“, Rio de Janeiro, 1999*, Book of Abstracts, str. iv.
23. Schionning J. D.: *Acta Pathol. Microbiol. Immunol. Scaed.* 108, Suppl. 99, 5 (2000).

24. Halbach S., Kremers L., Willruth H., Mehl A., Welzl G., Wack F. X., Hickel R., Greim H.: *Environ. Res., Section A* 77, 115 (1998).
25. Clarkson T. W.: *Environ. Health Perspect.* 110, Suppl. 1, 11 (2002).
26. Clarkson T. W., Magos L., Myers G. J.: *N. Eng. J. Med.* 18, 1731 (2003).
27. Kraus P.: *Arbeitsmed. Sozialmed. Umweltmed.* 38, 210 (2003).
28. Procházková J., Bártová J., Šterzl I., Kučerová H., Stejskal V.: *Čes. Stomatol.* 99, 200 (1999).
29. Stejskal V. D. M., Cederbrant K., Lindvall A., Forsbeck M.: *Toxic. In Vitro* 8, 991 (1994).
30. Prochazkova J., Sterzl I., Kucerova H., Bartova J., Stejskal V. D. M.: *Neuroendocrinol. Lett.* 25, 211 (2004).
31. Westphal G. A., Schnuch A., Schultz T. G.: *Int. Arch. Occupat. Environ. Health* 73, 384 (2000).
32. Tuček M., Krýsl S.: *Conference on Human Health Effects of Mercury Exposure, Tórshavn, 22–26 June 1997. Book of Abstracts*, str. 102.
33. Tuček M., Krýsl S.: *Toxicology Lett.* 95, Suppl. 1, 91 (1998).

M. Tuček^a, V. Bencko^b, and S. Krýsl^c (^a *Clinic of Occupational Diseases, First Faculty of Medicine, Charles University, Prague*, ^b *Institute of Hygiene and Epidemiology, First Faculty of Medicine, Charles University, Prague*, ^c *Institute of Public Health, Klatovy*): **Health Hazard of Dental Amalgams**

Mercury is one of the main components in dental fillings. The aim of the article is to assess the risk of the use of metallic mercury on the human health. The authors describe the exposure of stomatologists and nurses to Hg and nonoccupational exposure of patients to Hg from dental amalgams. The Hg concentration in the atmosphere depends on the phase of the amalgam preparation and handling, but the occupational exposure is acceptable as a whole. Application of amalgam fillings manifested itself by an enormous growth of Hg content in saliva and blood. The correlations are discussed between the Hg content in biological materials and special aspects of the use of amalgam fillings, in particular Hg sensitization and possible alkylation of mercury in mouth. The current Hg exposures of the stomatological staff in the Czech Republic do not exceed the acceptable hazard. Recommendations for minimization of the Hg exposure in stomatological practice are given.

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

NANODISPERSNÍ OXIDY A HYDROXIDY PRO DESTRUKCI OTRAVNÝCH BOJOVÝCH LÁTEK

VÁCLAV ŠTENGL^a, SNEJANA BAKARDJEVA^a,
JAN ŠUBRT^a, FRANTIŠEK OPLUŠTIL^b
a MARCELA OLŠANSKÁ^b

^a Ústav anorganické chemie Akademie věd České republiky, 250 68 Řež u Prahy, ^b Vojenský technický ústav ochrany Brno, Veslařská 230, 628 00 Brno
stengl@iic.cas.cz

Došlo 10.2.06, přepracováno 21.2.07, přijato 12.3.07.

Klíčová slova: anatas, ferrihydrit, soman, yperit, látka VX, detoxikační aktivita

Úvod

Jednou z možných metod detoxikace korozně citlivých materiálů, které jsou kontaminovány velmi toxickými látkami, je aplikace jemně disperzních anorganických oxidů s velikostí krystalitů či krystalů řádově desítek až stovek nanometrů (dále též označovaných jako nanodisperzní oxidy). Schopnost nanodisperzních oxidů kovů (např. MgO, CaO, ZnO, AlO_x(OH)_y, ZrO₂, TiO₂ aj.) účinně rozkládat velmi toxické látky (jmenovitě sarin, soman, látku VX či yperit) na netoxické produkty byla již podrobně prostudována Koperovou a spol.^{1,2} a Wagnerem a spol.^{3–5}. Zjišťovali produkty reakcí uvedených toxických látek na tuhých fázích oxidů a navrhli pro ně pravděpodobné reakční mechanismy. Ukázalo se, že všechny studované toxické látky se již za normálních podmínek rozkládaly heterogenními chemickými reakcemi, probíhajícími na povrchu částic oxidů kovů. Pro reakce oxidu hořečnatého s látkami typu GD, VX a HD byl navržen mechanismus, který je znázorněn ve schématu⁴ na obr. 1.

Všechny tři (standardní) otravné látky se na povrchu oxidu hořečnatého rozkládají za vzniku netoxických reakčních produktů, což je pro dekontaminační praxi cenná vlastnost. Rozkladem všech studovaných látek vznikají vždy dva až tři reakční produkty. Soman (3-(fluoromethyl-fosforyl)oxy-2,2-dimethyl-butan, GD) poskytuje 3,3-dimethylbutan-2-yl-hydrogen-methylfosfonát a kyselinu methylfosfonovou. Rozklad látky VX (*o*-ethyl-*S*-(2-diisopropyl-amino)ethyl-methylthiofosfonát) vede k ethyl-hydrogen-methylfosfonátu a kyselině methylfosfonové.

Pro rozklad této látky je také podstatné, že při něm nevzniká toxický produkt EA-2192, což je *S*-2-(diisopropyl-amino)ethyl-methylfosfonothioát, jak tomu bývá při hydrolyze látky VX v alkalickém vodném roztoku. Yperit (bis(2-chlorethyl) sulfid, HD) reakcí s oxidem dává thiodiglykol a divinylsulfid (molární poměr reakčních produktů je cca 1 : 1). Strukturální vlastnosti a reaktivita oxidů a oxid-hydroxidů hořčiku jsou popsány v práci⁶. Z dosud prostudovaných oxidů kovů vykazuje právě oxid hořečnatý⁷ dostatečně vysokou detoxikační aktivitu, která jej spolu s jeho zanedbatelnou materiálovou agresivitou předurčuje k praktickému využití pro dekontaminaci citlivých komponent techniky a materiálů. Modifikací postupu přípravy nanodisperzních oxidů hořečnatých je možné připravit hlinitý⁸ prekurzor se specifickým povrchem nad 1000 m² g⁻¹. Pro přípravu nanodisperzních oxidů Al a Mg vhodných pro detoxikace jsou výchozími sloučeninami jejich alkoxidy. Jde o poměrně drahé chemikálie a vlastní syntéza vyžaduje práci v inertní atmosféře s následným sušením nadkritickým CO₂ nebo použitím solvatačních činidel (např. toluenu) v autoklávu. Z těchto důvodů jsou postupy přípravy těchto nanodisperzních oxidů možné pouze v laboratorním měřítku.

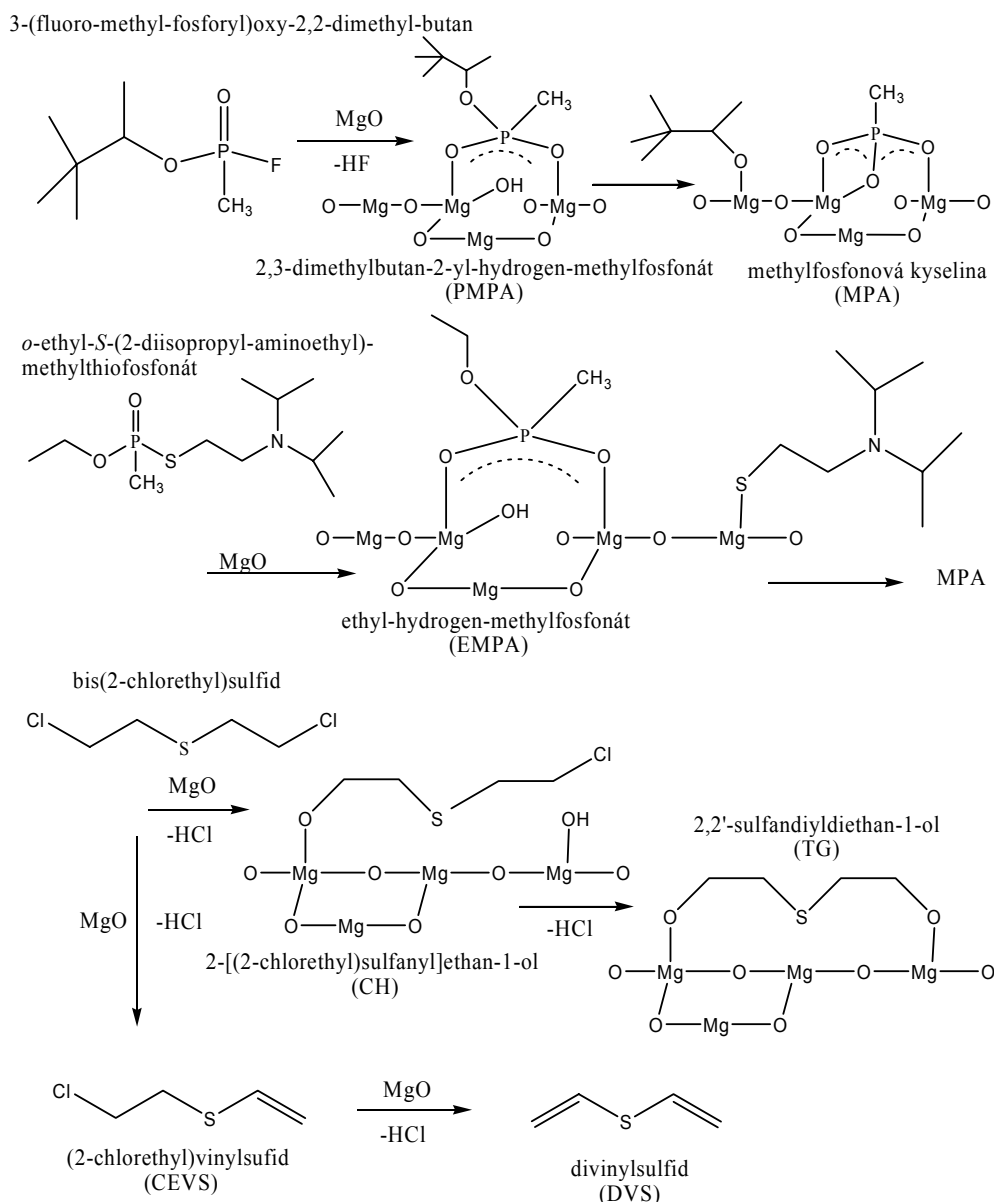
Experimentální část

Detoxikační činidla pro bojové otravné látky, nanodisperzní oxidy Ti, Fe, Zn a Al, byly připraveny homogenní hydrolyzou síranů výše uvedených kovů močovinou ve vodném prostředí při teplotě 95–100 °C. Všechny použité chemikálie byly p.a. čistoty z produkce firmy Sigma-Aldrich.

Příprava nanodispersního TiO₂(anatas)

360 g síranu titanylu (TiOSO₄) bylo rozpuštěno ve 4 l destilované vody (s 10 cm³ 98% kyseliny sírové pro potlačení hydrolyzy). K roztoku bylo dále přidáno 2000 g močoviny. Reakční směs byl při stálém míchání zahřívána na teplotu 100 °C, dokud pH nedosáhlo hodnoty 7 a z reakční směsi nezačal unikat volný amoniak. Produkt byl promyt dekantací na hodnotu vodivosti destilované vody, zfiltrován a usušen v sušárně při teplotě 105 °C (vzorek TIT77).

Produktem reakce TiOSO₄ a močoviny je čistý, polykrystalický anatas, který je tvořen jemnými částicemi o velikosti 4–6 nm. Specifický povrch určený metodou BET (Brunauer, Emmett, Teller)⁹ je 411,5 m² g⁻¹ s mikroporezní strukturou určenou výpočtem podle metody BJH (Barrett, Joyner, Halenda)¹⁰. Připravený vzorek obsahuje 96 % mikropórů menších než 6 nm. Jak vyplývá z výsledků rastrovací elektronové mikroskopie (obr. 2a),



Obr. 1. **Reakce oxidu hořečnatého se somanem** (3-(fluoro-methyl-fosforyl)oxy-2,2-dimethyl-butan, GD), **látkou VX** (*o*-ethyl-*S*-(2-diisopropyl-amino)ethyl-methylthiofosfonát) a **yperitem** (bis(2-chlorethyl)sulfid, HD)

jednotlivé nanočástice tvoří sférické aglomeráty o velikosti 1–2 μm (cit.^{11,12}).

Příprava nanodispersního FeO(OH) (ferrihydrit)

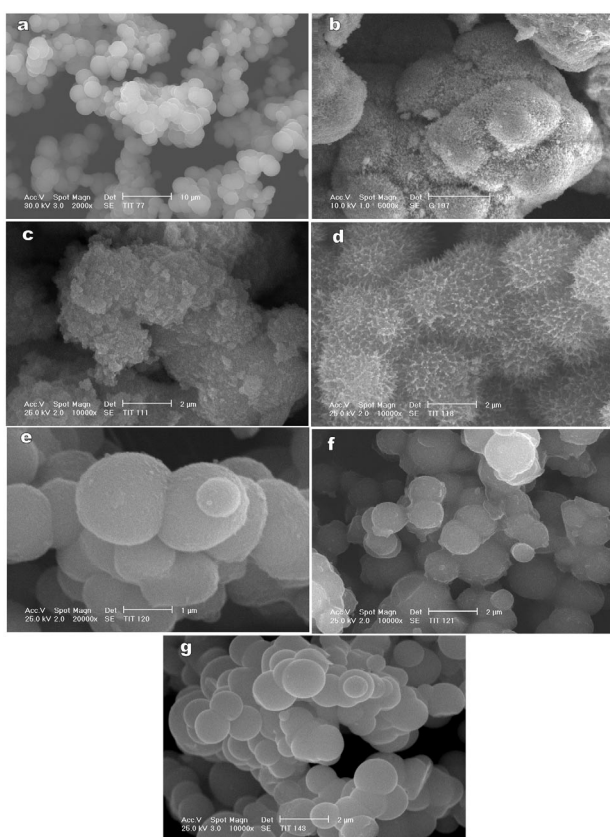
Množství 250 g síranu železitého $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a 600 g močoviny bylo rozpuštěno ve 4 l destilované vody s 10 cm^3 98% kyseliny sírové. Roztok byl za stálého míchání zahříván na teplotu 95 °C. Reakce byla ukončena po odbarvení roztoku a při pH 7. Produkt byl promyt dekanta-

cí, zfiltrován a usušen v sušárně (vzorek G197).

Síran železitý reaguje s močovinou za vzniku ferrihydritu. Specifický povrch je 260 m^2g^{-1} a nanočástice tvoří opět sférické aglomeráty^{13,14} o velikosti 1–2 μm (obr. 2b). Podle práškové RTG difrakce dominantní difrakční linie odpovídají ferrihydritu (JCPDF 39-0712).

Příprava nanodispersních směsných oxidů Ti, Fe, Al a Zn

Reakční roztok byl připraven rozpuštěním síranů uve-



Obr. 2. Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu vzorků: a) TIT77, b) G197, c) TIT111, d) TIT118, e) TIT120, f) TIT121, g) TIT143

dených v tab. I s 200 g močoviny. Dále bylo postupováno jako při přípravě ferrihydritu. Morfologie směsných nanodispersních oxidů je dána sférickým tvarem aglomerátů nanočástic, snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu jsou uvedeny na obr. 2c–g. Difraktogramy připravených směsných nanodispersních oxidů mají dominantní difrakční linie odpovídající anatasu (vzorky TIT120, TIT121 a TIT143), resp. ferrihydritu (TIT111 a TIT118).

Tabulka I

Složení a charakteristika směsných nanodispersních oxidů

Vzorek	TiOSO ₄ [g]	Fe ₂ (SO ₄) ₃ [g]	Al ₂ (SO ₄) ₃ [g]	ZnSO ₄ [g]	Specifický povrch [m ² g ⁻¹]	Stupeň konverze yperitu [%]
TIT111	30	30	–	–	259,9	80,6
TIT120	15	–	30	–	343,9	94,8
TIT121	30	–	15	–	324,4	88,8
TIT118	–	60	10	–	251,2	86,9
TIT143	30	–	–	5	432,4	98,6

Metody charakterizace vzorků

Pro měření specifického povrchu byl použit přístroj Coulter SA 3100 měřící adsorpční a desorpční izotermu při teplotě kapalného dusíku a vybavený odplyňováním vzorků. RTG difraktogramy byly měřeny na přístroji Siemens D5005 za použití záření CuK α (40 kV, 30 mA) se sekundárním monochromátorem. Kvalitativní analýza byla provedena programem Bede ZDS pro Windows, verze 1.99 a JCPDS PDF-2 databází, velikost krystalitů byla počítána programem Winfit pro Windows, verze 1.2 při úhlu $2\theta = 25,31^\circ$ pro anatas. Snímky na obr. 2 byly pořízeny rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM) Philips XP 30 CP vybaveným detektory EDX, Robinson, SE a BSE.

Měření detoxikační aktivity připravených vzorků

Práškové činidlo bylo před experimentem vždy odváženo a předsušeno ve vialce o objemu 4 cm³. Vialka byla spolu s navázkou prášku vložena do vakuové odparky a po dobu půl hodiny byla vyhřívána na teplotu 100 °C. Po dosažení této teploty bylo zapnuto vakuové čerpadlo a prášek byl při stejné teplotě sušen ještě půl hodiny za tlaku 3 kPa.

Na činidlo (vrstva prášku), které bylo předváženo a předsušeno ve vialce (typ CRS-33, výrobce Supelco), byla otravná látka (OL) pipetována v roztoku nonanu. Směs byla ponechána v klidu po stanovenou dobu reakce. Po jejím uplynutí byla reakce zastavena přidávkem isopropylalkoholu tak, aby konečný objem směsi byl 2 cm³. Nezávislým experimentem bylo ověřeno, že po přidávku přebytku alkoholu k práškovému činidlu již reakce dále neprobíhá. Vzniklá suspenze byla rozmíchána a ihned rozdělena odstředěním (3 min, 6000 ot min⁻¹). Z extraktu byl postupně odebírán alikvotní podíl k chemické analýze. Koncentrace yperitu byla stanovována metodou podle Frankeho¹⁵ a koncentrace nervových látek biochemickou metodou s kolorimetrickým stanovením thiolů podle Ellmana¹⁶.

Výsledky a diskuse

Destrukční rozklad yperitu na nanodispersním TiO_2

Práškové činidlo TIT77 bylo před experimentem předsušeno ve vialce o objemu 4 cm^3 . Navážka činidla byla vždy 50 mg a množství cca $350 \mu\text{g}$ yperitu. Na činidlo, které bylo předváženo a předsušeno ve vialce, byl yperit dávkován pipetováním $100 \mu\text{l}$ jeho roztoku v nonanu. Koncentrace yperitu v nonanu byla $3480 \mu\text{g}$ na 1 cm^3 rozpouštědla. Výsledky měření rychlosti rozkladu jsou uvedeny v tab. II. Přibližně lze říci, že kapacita 100 mg činidla při 60minutové reakci postačuje ke konverzi 6 mg yperitu.

Destrukční rozklad somanu na nanodispersním TiO_2

Pro ověření kinetiky rozkladu somanu a detoxikační kapacity byla navážka činidla TIT77 50 mg. Soman byl na vrstvu standardně vysušeného činidla dávkován v roztoku nonanu, dávkovaný objem byl $150 \mu\text{l}$. Výsledky měření rychlosti rozkladu jsou uvedeny v tab. II. Je patrné, že i při poměrně velkém množství somanu ($6000 \mu\text{g}$ na 50 mg

prášku) je rychlost reakce poměrně vysoká a rychlejší než v případě yperitu. Detoxikační kapacita činidla dosahuje přibližně 5 mg somanu na 50 mg činidla TIT77.

Destrukční rozklad látky VX na nanodispersním TiO_2

Kinetika rozkladu látky VX byla ověřena analogicky jako u somanu se vzorkem TIT77. Látka VX byla na vrstvu standardně vysušeného činidla dávkována v roztoku nonanu, dávkovaný objem byl $150 \mu\text{l}$. Výsledky měření rychlosti rozkladu jsou uvedeny v tab. II. Naměřené výsledky ukazují, že rychlost reakce TiO_2 s látkou VX je pomalejší než u somanu a je srovnatelná s rychlostí rozkladu yperitu. Po 1 hodině dosahuje její konverze 99 %. Detoxikační kapacita činidla TiO_2 je přibližně stejná jako pro soman. V daném rozmezí množství VX nebylo dosaženo zřetelného vyčerpání činidla.

Destrukční rozklad yperitu na nanodispersním $\text{FeO}(\text{OH})$

Podobně jako v experimentech s oxidy titanu byly preparáty $\text{FeO}(\text{OH})$ odváženy do vialek (50 mg) a sušeny ve vakuové sušárně při teplotě $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Po vychladnutí

Tabulka II

Reakce nanodispersního anatasu s bojovými látkami

Doba reakce [min]	Yperit		Soman		VX	
	zbytkový obsah [mg]	konverze [%]	zbytkový obsah [mg]	konverze [%]	zbytkový obsah [mg]	konverze [%]
0	1071,4	0	5553,9	0	4750,7	0
2	560,9	47,6	1493,9	73,1	1550,6	67,4
4	479,8	55,2	1026,5	81,5	1131,1	76,2
8	282,6	73,6	500,5	90,9	834,7	82,4
16	128,1	88,1	420,7	92,4	537,9	90,7
32	71,8	93,2	281,5	94,9	269,8	94,3
64	37,2	96,5	188,4	96,6	79,3	98,3

Tabulka III

Reakce nanodisperzního ferrihydritu s bojovými látkami

Doba reakce [min]	Yperit		Soman		VX	
	zbytkový obsah [mg]	konverze [%]	zbytkový obsah [mg]	konverze [%]	zbytkový obsah [mg]	konverze [%]
0	984,6	0	1151,6	0	745,9	0
2	587,0	40,4	282,4	75,5	284,5	61,9
4	511,2	48,1	148,3	87,1	186,1	75,0
8	374,8	61,9	118,5	89,7	109,8	85,3
16	302,1	69,3	83,5	92,8	62,0	91,7
32	230,7	76,6	60,7	94,7	42,9	94,3
64	162,5	83,5	2,2	99,8	21,7	97,1

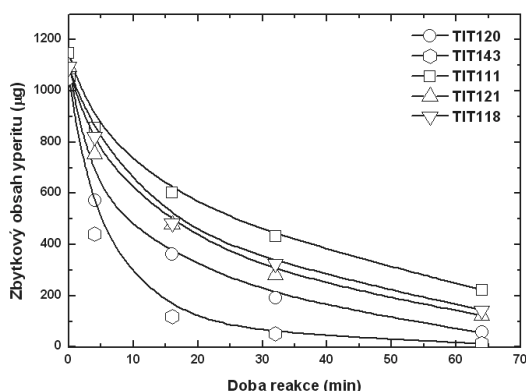
vzorků byl na jejich vrstvu dávkován yperit v roztoku nonanu, objem dávkovaného roztoku byl 150 μl , 1000 μg yperitu na 50 mg prášku. Výsledky měření rychlosti rozkladu jsou uvedeny v tab. III. Z výsledků měření zbytkového obsahu yperitu v reakční směsi na době reakce je patrné, že rozklad yperitu na oxidech železa je pomalejší než na povrchu polykrystalických oxidů titanu (TIT 77). Důvodem pomalejší reakce yperitu může být nejen nižší reaktivita testovaného činidla, ale i nižší hodnota jeho specifického povrchu, který je přibližně poloviční než u oxidů titanu.

Destrukční rozklad somanu na nanodispersním $\text{FeO}(\text{OH})$

Navážka činidla do reakce činila 50 mg, množství somanu bylo cca 1000 μg v 150 μl nonanu. Výsledky ukazují na velmi vysokou reaktivitu činidla G 197 (tab. III). Reakce je velmi rychlá zvláště v počátečních stádiích, pak přechází do pomalejší fáze. Po 1 hodině je původní dávka somanu na činidlo snížena přibližně o 2,5 řádu. Zajímavé je i to, že reakce dobiehá do úplného rozkladu látky.

Destrukční rozklad látky VX na nanodispersním $\text{FeO}(\text{OH})$

Navážka činidla do reakce činila 50 mg, množství VX bylo 750 μg v 150 μl nonanu. Výsledky měření rychlosti rozkladu jsou uvedeny v tab. III. Překvapivě i pro látku VX se testovaný oxid-hydroxid železa G 197 ukazuje jako reaktivní činidlo, neboť po 1 hodině reakce činí konverze látky 97 %. Reakce je nejen rychlá, ale také směřuje k úplné destrukci látky.



Obr. 3. Kinetika rozkladu yperitu na směsných oxidech TIT111, TIT120, TIT121, TIT118 a TIT143

Destrukční rozklad yperitu na směsných nanodispersních oxidech

U připravených směsných nanodispersních oxidů (viz tab. I) byla orientačně ověřena jejich destrukční účinnost na standardní otravné látce – yperitu, který je z otravných látek nejvíce rezistentní k detoxikačnímu působení nanodispersních oxidů. Kinetika reakce je uvedena na obr. 3. Jako nejúčinnější se ukázaly směsné oxidy typu Ti/Zn (TIT143). Toto činidlo se vyznačuje vysokou disperzitou, vysokou hodnotou specifického povrchu ($450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) a destrukční účinností. Ta překonává i nejúčinnější oxidy titanu, jež byly syntetizovány a testovány dříve. Podobně příznivé vlastnosti vykazují i směsné oxidy typu Ti/Al nebo Ti/Fe, avšak jen tehdy, když je vzájemný poměr obou oxidů Ti/Al roven přibližně 6:1 resp. 1:1.

Závěr

Homogenní hydrolyzou síranu titanylu a síranu železitého močovinou ve vodném prostředí při 95–100 °C byly připraveny nanodisperzní formy anatasu a ferrihydritu. Obdobným postupem byly připraveny směsné nanodispersní oxidy binárních směsí Ti-Fe, Ti-Al, Ti-Zn a Fe-Al. Připravená činidla vykazují vysokou detoxikační účinnost při rozkladu otravných bojových látek. Stupeň konverze yperitu, somanu a látky VX na nanokrystalickém anatasu je v rozmezí 96–98 %, u ferrihydritu je pro yperit 83,5 % a u somanu a látky VX je opět v rozmezí 97–99 %. Ze směsných oxidů bylo nejreaktivnější činidlo TIT143, které vykazovalo stupeň konverze pro yperit až 98,3 %. Rozklad bojových otravných látek na oxidech Ti, Fe, Zn a Al nebyl dosud v literatuře popsán, podle citované literatury⁴ u nanodispersních oxidů Mg klesne po pěti minutách reakce obsah somanu na cca 45 %. Poněkud pomaleji se v počáteční fázi rozkládá yperit, u kterého bývá pozorován pokles na cca 67 % původního obsahu a látka VX se rozkládá nejpomaleji s poklesem na cca 85 %.

Práce vznikla v rámci projektu MPO ČR IH-PK2/056.

LITERATURA

1. Koper O., Lucas E., Klabunde K. J.: J. Appl. Toxicol. 19, 59 (1999).
2. Koper O.: Oxide Nanoparticles as Countermeasures against Chemical and Biological Threats. Ve sborníku: *Proceedings of the Joint Service Chemical and Biological Decontamination Conference, Salt Lake City, May 2000*.
3. Wagner G. W., Bartram, P. W.: J. Mol. Catal., A 144, 419 (1999).
4. Wagner G. W., Bartram P. W., Koper O., Klabunde K. J.: J. Phys. Chem., B 103, 3225 (1999).
5. Wagner G. W., Koper O., Lucas E., Decker S., Kla-

- bunde K. J.: J. Phys. Chem., B 104, 5118 (2000).
6. Štengl V., Bakardjieva S., Maříková M., Šubrt J., Opluštil F., Olšanská M.: Mater. Lett. 57, 3998 (2003).
 7. Štengl V., Bakardjieva S., Maříková M., Šubrt J., Opluštil F., Olšanská M.: Central Eur. J. Chem. 1,1 (2004).
 8. Štengl V., Bakardjieva S., Maříková M., Šubrt J., Opluštil F., Olšanská M.: Ceramics 47, 175 (2003).
 9. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.: J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
 10. Barret E. P., Joyner L. G., Halenda P. P.: J. Am. Chem. Soc. 73, 373 (1951).
 11. Štengl V., Šubrt J., Bezdička P., Maříková M., Bakardjieva S.: Solid State Phenom. 90, 91 (2003).
 12. Bakardjieva S., Šubrt J., Štengl V., Maříková M., Bezdička P., Černošek Z., v knize: *Inorganic Materials*, str. 175. Elsevier Science, Konstanz 2002.
 13. Šubrt J., Boháček J., Štengl V., Grygar T., Bezdička P.: Mater. Res. Bull. 34, 905 (1999).
 14. Štengl V., Bakardjieva S., Večerníková E., Šubrt J.: Solid State Sci. 7, 367 (2005).
 15. Franke S.: *Lehrbuch der Militärchemie*, Militärverlag der DDR, Berlin 1976.
 16. Ellman G. L.: Arch. Biochem. Biophys. 74, 443 (1958).

V. Štengl^a, S. Bakardjieva^a, J. Šubrt^a, F. Opluštil^b, and M. Olšanská^b (^a *Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež near Prague*, ^b *Military Technical Institute of Protection, Brno*): **Nanodisperse Oxides and Hydroxides for Destruction of Warfare Agents**

Homogeneous hydrolysis of titanyl sulfate and iron (III) sulfate have been used to prepare anatase and ferrihydrite, respectively, with high specific surface areas. The resulting oxides were characterized by nitrogen adsorption (BET) and porosity (BJH), X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The reactivity of the oxides with yperite, soman (1,2,2-trimethylpropyl methylphosphonofluoridate) and VX (S-2-(diisopropylamino)ethyl O-ethyl methylphosphonothioate). The conversion to non-toxic products was highest for yperite (99 %).

STUDIUM FAKTORŮ OVLIVŇUJÍCÍCH VZNIK A ZÁNİK TROPOSFÉRICKÉHO OZONU

KAREL ŠEC, FRANTIŠEK SKÁCEL, LUKÁŠ MALEC a VIKTOR TEKÁČ

*Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice
Karel.Sec@vscht.cz*

Došlo 22.3.06, přijato 2.2.07.

Klíčová slova: ozon, troposférický ozon, spektrometrie, korelační analýza, dendrogramy

Úvod

Ozon v atmosféře se dle místa svého výskytu obvykle rozděluje na dvě skupiny, na stratosférický a na troposférický ozon. Troposférický ozon je sekundární polutant, který je součástí fotochemického smogu. Jeho vznik v atmosféře je ovlivněn přítomností uhlovodíků (VOC), oxidu uhelnatého, oxidů dusíku (NO_x) a závisí na meteorologických podmínkách (slunečním záření). Ozonem jsou proto zatíženy hlavně oblasti městských aglomerací s velkou hustotou dopravy. Znečištění troposféry ozonem je vážný problém z několika důvodů: vznik ozonu v troposféře je složitý komplex reakcí, a jelikož se jedná o sekundární polutant, je množství ozonu těžko kontrolovatelné. Zdroje NO_x a VOC je také obtížné účinně kontrolovat (z hlediska vzniku ozonu je hlavním zdrojem těchto látek většinou automobilová doprava). Kromě chemického složení atmosféry mají na množství ozonu vliv i meteorologické podmínky a rychlost depozice O_3 na povrchu země^{1–3}.

Zvýšená množství ozonu poškozují organismy, působí škody na zemědělských plodinách, ale i na volných porostech. Ozon také, společně s oxidy síry a oxidy dusíku, poškozují a rozkládá některé materiály (guma, textilie, měď, hliník)^{4,5}.

Největší obsah ozonu v ovzduší je přibližně ve středu stratosféry (ve výšce asi 35 km). Do troposféry se ozon zčásti dostává konvekcí, difuzí a prouděním, a to především na konci zimy a na jaře. Větší část ozonu ovšem zřejmě vzniká přímo v troposféře. Jisté množství ozonu v troposféře je tedy přirozené, i bez vlivu znečištění atmosféry, jedná se o tzv. hodnotu pozadí („background“). Díky celkovému znečištění atmosféry lidskou činností je však i tato hodnota asi dvakrát větší než v tak zvané předindustriální éře, tj. na přelomu 19. a 20. století. Běžné hmotnostní koncentrace ozonu v přízemní vrstvě troposféry

jsou dnes v rozmezí 60–100 $\mu\text{g m}^{-3}$ a mají časově rostoucí trend (typické hodnoty jeho obsahu v ovzduší na přelomu 19. a 20. století byly v rozmezí 20–30 $\mu\text{g m}^{-3}$ v závislosti na lokalitě měření)⁶. V 70. letech 20. století v Los Angeles dokonce poprvé překročila hmotnostní koncentrace O_3 hodnotu 1000 $\mu\text{g m}^{-3}$. Zvýšené koncentrace ozonu jsou nyní detegovány v mnoha velkoměstech po celém světě (např. Mexico City, Athény, Tokyo)⁷.

Předmětem tohoto článku je studium výškové závislosti ozonu v troposféře. Společně s výškovou závislostí bylo měřeno množství oxidů dusíku (NO a NO_2) a charakterizovány meteorologické podmínky – rychlost a směr větru, teplota, vlhkost a intenzita slunečního záření (UV-A, UV-B a VIS oblast slunečního spektra). Získaná data byla analyzována nejen klasicky formou výškových závislostí měřených polutantů, ale i multivariacními metodami analýzy dat – korelační maticí, dendrogramy a PCA (principal components analysis), přičemž jedním z úkolů této práce bylo zjistit, která z metod je nejlepší k popisu získaných dat.

Experimentální část

Metody stanovení ozonu a oxidů dusíku

Objemový zlomek oxidu dusičitého a oxidu dusnatého byl měřen přístrojem APNA-360 (Horiba, Japonsko) fungujícím na chemiluminiscenčním principu. Mez stanovitelnosti oxidu dusičitého v ovzduší je výrobcem uváděna objemovým zlomkem $0,5 \cdot 10^{-9}$. Přístroj je vybaven interferenčním filtrem, proto výrobce uvádí jen velmi malé možné interference způsobené přílišnou vlhkostí vzorku a obsahem amoniaku. Pracovní teplota přístroje APNA 360 je výrobcem udána v rozmezí $5 \div 40$ °C. Z důvodu relativně velké tlakové závislosti intenzity chemiluminiscenčního záření je tento přístroj vybaven soustavou kritických dýz, senzorů a regulátorů tlaku. Nastavení měřicího rozsahu se provádí periodicky pomocí automatického kalibračního systému, a to reakcí oxidu dusnatého s ozonem, možná je samozřejmě i manuální kalibrace.

Obsah ozonu byl měřen přístrojem APOA-360 (Horiba, Japonsko) pracujícím na principu spektrometrického stanovení – měřením absorpce elektromagnetického záření v UV oblasti spektra. Mez stanovitelnosti ozonu je výrobcem uvedena objemovým zlomkem $0,5 \cdot 10^{-9}$. Pracovní teplota přístroje se pohybuje v rozmezí $5 \div 40$ °C. Součástí přístroje je opět interferenční filtr a slabé interference vykazují dle výrobce pouze vodní pára a toluen. Kvůli tlakové závislosti odezvy fotonásobiče je systém vybaven tlakovými senzory, regulátory tlaku a kritickými dýzami. Nastavení měřicího rozsahu se provádí periodicky automatickým kalibračním systémem s vlastní generací ozonu, je možné kalibrovat i manuálně.

Přístroje pro měření meteorologických podmínek

Intenzita ultrafialového záření byla měřena přístrojem UVAB Sensor E 1.1 (Thies clima). Křemenná kopule snímající záření je propustná pro oba dva typy UV záření – UV-A i UV-B a její tvar koriguje kosinovou chybu. Spektrální citlivost přístroje je odlišná pro UV-A a UV-B záření. Výrobce pro intenzitu UV-A záření uvádí měřící rozsah 310–400 nm a pro UV-B 265–315 nm. Pracovní teplota přístroje je uváděna v rozmezí $-30\div 60$ °C.

Intenzita záření ve viditelné oblasti spektra – VIS, byla měřena Pyranometrem CM 3 (Thies clima). Přístroj má měřící rozsah 305–2800 nm a pracovní teplota je výrobcem uváděna v rozmezí $-40\div 80$ °C.

Rychlost a směr větru byly měřeny ultrazvukovým anemometrem 2D (Thies clima). Ten je složen ze čtyř ultrasonických vysílačů (přijímačů), vždy dva jsou obráceny proti sobě, ve vzdálenosti 200 mm. Složky rychlosti větru ve směru šíření zvuku podporují rychlost šíření zvuku, vedou tedy ke zvýšení rychlosti zvuku vysílaného anemometrem. Složky v opačném směru než je směr šíření zvuku naopak vedou ke snížení rychlosti propagace ultrazvukového signálu. To vede k rozdílným rychlostem šíření ultrazvukového signálu při různých rychlostech větru a při různých směrech. Rychlost zvuku je velice závislá na teplotě vzduchu, mírně na tlaku a skoro nezávislá na vlhkosti vzduchu.

Vlhkost a teplota byly měřeny přístrojem Hygro-Thermo Transmitter-compact (Thies clima). Výrobce udává měřící rozsah $-40\div 80$ °C pro teplotu vzduchu a pro relativní vlhkost vzduchu 0–100 %. K ochraně senzoru před vlivem různých typů záření a meteorologickými podmínkami (deštěm a větrem) byl použit Weather and thermal radiation shield (Thies clima).

Použití metody analýzy získaných dat

Multivariační statistické metody slouží pro lepší popis a vizualizaci výsledků, kde je sledováno více nezávisle proměnných a klasické dvourozměrné závislosti ztrácejí smysl. V této práci byla výchozí data dána souborem měření 11 proměnných (obsah O_3 , NO a NO_2 , rychlost a směr větru, teplota, vlhkost, intenzita slunečního záření v UV-A, UV-B a VIS oblasti spektra) a cílem byla analýza jejich vztahů, hlavně tedy vliv na množství O_3 v přízemní vrstvě troposféry.

Korelační analýza

Pro vyjádření intenzity vztahů mezi složkami vícerozměrných systémů se používá korelačních koeficientů. V této práci je použit Pearsonův párový korelační koeficient r . Ten jednoduše vyjadřuje míru lineární vazby mezi dvěma náhodnými veličinami. Hodnota korelačního koeficientu se pohybuje od -1 do 1 . Čím je jeho hodnota blíží nule, tím menší je vzájemný vztah mezi veličinami. Veliči-

ny mohou být korelovány záporně, nebo kladně. V této práci je za významnou korelaci považována hodnota koeficientu $r \geq 0,8$ a $r \leq -0,8$. Při analýze vícerozměrných dat je často používána přehledná korelační matice, kde jsou zohledněny vzájemné korelační koeficienty všech měřených proměnných. Je třeba si ovšem uvědomit, že významná korelace nemusí být důkazem příčinné souvislosti dvou veličin. Někdy vznikají falešné korelace, kdy spolu dvě veličiny silně korelují, ale příčinou je jejich korelace s třetí neuváženou proměnnou. V případě tohoto typu prací, kde jsou měřeny meteorologické proměnné, je často takovou třetí proměnnou čas. Například intenzita slunečního záření a teplota se mění s denní dobou, přičemž mohou (a nemusí) být závislé vzájemně⁸.

Dendrogramy

Dendrogramy jsou grafickou pomůckou zjišťování intenzity vzájemných závislostí měřených proměnných. Jejich konstrukce vychází z teorie Analýzy shluků (cluster analysis – CLU), tedy souboru metod zabývajících se podobností vícerozměrných objektů. V této práci byla použita Spearmanova metrika k určování vzdáleností jednotlivých proměnných a k shlukování proměnných byla použita průměrová metoda (group average, unweighted pair-group – UPGMA). Vzhledem k množství technik, které lze k sestavení dendrogramů použít, existuje míra věrohodnosti daného postupu – kofenetický korelační koeficient (C). Čím více se tato hodnota blíží jedné, tím více konstrukce dendrogramů odpovídá reálným vztahům mezi proměnnými⁸.

Analýza hlavních směrů PCA (principal components analysis)

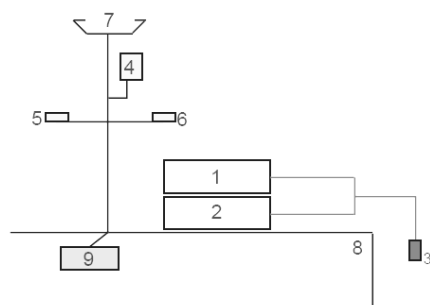
Tato metoda je jednou z moderních multivariačních statistických metod analýzy dat. Jedná se o velice užitečný matematický nástroj k snižování počtu výchozích proměnných sloučením na menší počet tzv. latentních proměnných (v ideálním případě na dvě, ve většině případů na tři a více proměnné) a následnou snadnou vizualizaci získaných dat ve formě dvourozměrných (2D) nebo trojrozměrných (3D) diagramů, v případě více latentních proměnných se používá tabulková forma. Nové latentní proměnné (PC – principal components) mají různou míru důležitosti, vyjádřenou pomocí procentuálního podílu celkové variance (popř. kumulativního podílu). Proměnná PC1 popisuje největší podíl rozptylu získaných dat^{8,9}.

Charakteristika měřicích stanovišť

Radiokomunikační stanice Buková hora. Stanice leží v severních Čechách, je postavena na kopci Buková hora (čedičový vrchol Verneřického středohoří). V blízkém okolí stanice se nenachází žádné významné zdroje emisí. Nejbližší obec je Příbram pod Bukovou horou u Děčína, asi 10 km východně leží Velkého Březno. Nejbližší větší města jsou Ústí nad Labem a Děčín. Stanice se z hlediska kvality ovzduší dá popsat jako stanoviště předměstského (suburban) typu. Věž je vysoká 223,4 m, pata věže je

umístěna 683 m n. m. Měření výškové závislosti O_3 a NO_x probíhalo v intervalu 15–65 m, měřicí sestava byla umístěna ve výšce 65 m nad patou věže.

Radiokomunikační stanice Klet' se nachází asi 6 km severozápadně od Českého Krumlova. V blízkém okolí se nenachází žádný významnější zdroj emisí, stanice je obklopena hustým lesem. Tato stanice je vzhledem ke svému umístění použita jako stanice k určení pozadí (nonurban). Věž je vysoká 182 m, pata věže je umístěna 1084 m n.m. Měření probíhalo v intervalu 0–32 m, měřicí sestava byla umístěna 32 m nad patou věže.



Obr. 1. Zjednodušené schéma měřicí sestavy; 1 - APOA 360 - měření ozonu, 2 - APNA 360 - měření oxidů dusíku, 3 - odběrová sonda, 4 - Hygro termometr - měření teploty a vlhkosti, 5 - Senzor E1.1 - měření UVA, UVB, 6 - VIS pyranometr - měření VIS, 7 - ultrazvukový anemometr - rychlost a směr větru, 8 - plošina dané RKS, 9 - sběr meteorologických dat - datalogger

Radiokomunikační stanice Praha – Žižkov je městský (urban) typ měřicího stanoviště. Hlavním zdrojem emisí je v případě této stanice doprava. Věž je vysoká 474 m, pata věže je umístěna 260 m n. m. Měření probíhalo v intervalu 18–118 m, měřicí sestava byla umístěna 118 m nad patou věže.

Popis experimentů

Cílem měření bylo proměření výškových profilů O_3 , NO a NO_2 ve všech ročních obdobích a v různých denních dobách. Metodika experimentu byla určena jako měření dopoledne, odpoledne a v noci. Teflonová (PTFE) měřicí sonda byla spouštěna (vytahována) pomocí ocelového lanku, a to vždy po pěti metrech (pomocí značek na ocelovém lanku). V každém měřicím bodě byla sonda ponechána 15 min. Tento časový a prostorový (5 m) interval byly po předchozích zkouškách určeny jako dostatečné ke zjištění reprezentativní hodnoty objemového zlomku O_3 , NO a NO_2 v dané výšce, vzhledem k výkonným čerpadlům integrovaným v měřicích přístrojích APOA-360 a APNA-360. Souběžně s měřením ve výškovém profilu byly měřeny i meteorologické podmínky: teplota, vlhkost, rychlost větru, směr větru a intenzita slunečního záření (a to pomocí senzorů záření v oblastech VIS, UV-A, UV-B). Měřicí sestavu popisuje obr. 1. Získaná data byla vyhodnocována ve formě závislosti obsahu O_3 , NO a NO_2 v ovzduší na výšce (obr. 1). Celkem bylo zatím provedeno 81 experimentů, jejich přehled je uveden v tab. I.

Zdroje chyb měření

Nejvýznamnějším zdrojem chyb měření je odběr vzorku. Soubor měřeného analytu tvoří směs ozonu, oxidu

Tabulka I
Přehled měření

Datum měření	Stanoviště	Popis experimentu
13.02. – 15.02. 2003	Buková hora	pilotní studie, 4 denní měření
15.11. – 17.11. 2004	Buková hora	4 denní měření, 2 noční měření
19.11. – 21.11. 2004	Klet'	4 denní měření, 2 noční měření
24.01. – 26.01. 2004	Buková hora	4 denní měření, 2 noční měření
27.01. – 29.01. 2004	Klet'	4 denní měření, 2 noční měření
22.04. – 24.04. 2005	Buková hora	4 denní měření, 2 noční měření
27.04. – 29.04. 2005	Klet'	4 denní měření, 2 noční měření
06.06. – 08.06. 2005	Buková hora	4 denní měření, 2 noční měření
17.06. – 19.06. 2005	Klet'	4 denní měření, 2 noční měření
24.07. – 26.07. 2005	Klet'	4 denní měření, 2 noční měření
23.08. – 25.08. 2005	Buková hora	3 denní měření, 2 noční měření
30.08. – 31.08. 2005	Praha - Žižkov	2 denní měření, 1 noční měření
21.10. – 23.10. 2005	Klet'	4 denní měření, 2 noční měření
25.10. – 27.10. 2005	Buková hora	4 denní měření, 2 noční měření
26.04 – 27.04. 2005	Praha - Žižkov	2 denní měření, 1 noční měření

dusnatého a oxidu dusičitého (samozřejmě kromě jiných látek). Množství těchto látek se může v průběhu vzorkování měnit, a to zejména reakcí:



To znamená, že koncentrace O_3 a NO bude v průběhu vzorkování klesat a naopak NO_2 růst. Závislost rychlostní konstanty na teplotě této reakce je popsána vztahem

$$k = 2,3 \cdot 10^{-12} \cdot e^{-1450/T}$$

kde k je rychlostní konstanta [$\text{cm}^3 \text{s mol}^{-1}$], T teplota [K].

Při teplotě 18°C a hmotnostní koncentraci ozonu $60 \mu\text{g m}^{-3}$ (což je nejběžnější hodnota množství O_3 v troposféře) tato reakce probíhá významně již za 1–2 minuty. Při vzorkování je tedy nezbytné zajistit co nejrychlejší přenos vzorkovaného vzduchu do přístrojů. Použité normy ČSN EN 14211 (měření NO_x) a ČSN EN 14625 (měření O_3) poskytují návod k výpočtu úbytků NO a O_3 při vzorkování, odvozený z kinetické rovnice druhého řádu pro reakci ozonu a oxidu dusnatého (1). Pomocí tohoto vzorce a bilančních rovnic lze tedy určit, zda doba zdržení vzorku v měřicí trase významně ovlivňuje množství měřených polutantů. Doba zdržení byla na všech stanovištích určována pomocí vypojování a zapojování sondy k přístrojům a vyhodnocování rychlosti odezvy analyzátorů. Na stanicích Buková hora a Klet' byla tato odezva přístroje průměrně 1,5 min, na stanici Žižkov 3,5 min. Z údajů

v literatuře a získaných měření plyne závěr, že v dopravou nezatížených lokalitách je koncentrace NO velmi nízká. Na stanicích Klet' a Buková hora platí, že díky minimálnímu obsahu NO nedochází k významným změnám koncentrací polutantů v průběhu vzorkování. Přesto byly pro všechny měřicí stanoviště dle normovaného postupu vypočteny teoretické změny v množství analytů. Průměrné úbytky či přírůstky polutantů v průběhu vzorkování uvádí tab. II. Z té je evidentní, že k určitému ovlivnění analytu během vzorkování dochází, a to hlavně při měření na Žižkově, kde jsou detegovány vysoké koncentrace NO . (Relativně vysoké hodnoty NO_x byly detegovány zejména při srpnových experimentech na stanici Žižkov, a to až $50 \mu\text{g m}^{-3}$).

Výsledky a diskuse

Průměrné naměřené hodnoty všech polutantů pro jednotlivé stanice jsou uvedeny v tab. III ve formě průměrů, směrodatných odchylek a mediánů jednotlivých polutantů. Tyto hodnoty byly vypočteny ze všech 81 měřicích experimentů v průběhu roku, díky nepravidelnosti měření mají však pouze ilustrační charakter. Přesto je evidentní, že stanice Klet' je stanicí nejméně vystavenou antropogen-

Tabulka II

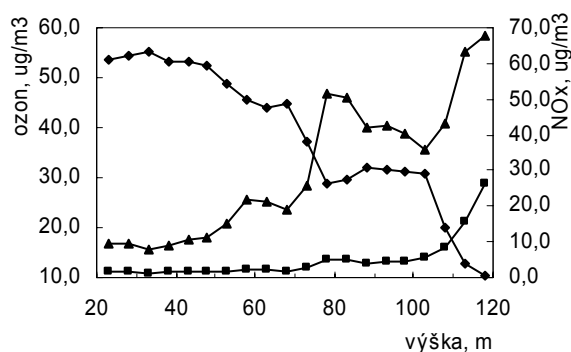
Odhad změn množství O_3 při odběru vzorku na jednotlivých stanicích

Lokalita měření	Průměrná doba zdržení vzorku v sondě [min]	Průměrný úbytek O_3 v sondě [$\mu\text{g m}^{-3}$]	Maximální úbytek O_3 v sondě [$\mu\text{g m}^{-3}$], datum měření
Buková hora	1,5	5,7	14,3 (24.01.2005)
Klet'	1,5	5,3	18,0 (29.4.2005)
Žižkov	3,5	5,9	31,0 (30.8.2005)

Tabulka III

Průměrné hodnoty, směrodatné odchylky a mediány koncentrací sledovaných polutantů na jednotlivých stanovištích

Měřicí lokalita	průměr O_3 [$\mu\text{g m}^{-3}$]	medián O_3 [$\mu\text{g m}^{-3}$]	průměr NO [$\mu\text{g m}^{-3}$]	medián NO [$\mu\text{g m}^{-3}$]	průměr NO_2 [$\mu\text{g m}^{-3}$]	medián NO_2 [$\mu\text{g m}^{-3}$]
<i>Denní měření</i>						
Buková hora	61,7 (23,0)	62,0	0,7 (0,8)	0,5	4,7 (4,2)	3,7
Klet'	70,5 (15,1)	70,4	0,3 (0,3)	0,3	1,6 (1,7)	1,2
Žižkov	71,7 (33,2)	81,0	12,8 (26,0)	3,1	36,5 (25,9)	26,5
<i>Noční měření</i>						
Buková hora	67,8 (28,5)	65,5	0,1 (0,1)	0,0	4,5 (3,6)	3,5
Klet'	76,4 (18,4)	77,7	0,0 (0,0)	0,0	2,2 (2,8)	1,6
Žižkov	81,6 (25,2)	79,6	1,3 (1,6)	1,0	25,9 (16,7)	22,4



Obr. 2. Příklad výškové závislosti koncentrací polutantů ze dne 30. 8. 2005; stanice Žižkov – spuštění sondy; ♦ O_3 , ■ NO , ▲ NO_2

nímu znečištění ve formě oxidů dusíku (obsah NO_x byl na RKS Klet' většinou na hranicích mezi detekce přístroje APNA-360) a naopak stanice Praha-Žižkov je celkem logicky stanice s nejvyšším obsahem všech měřených polutantů.

Z tabulky I vyplývá, že experimenty byly (kromě pilotní studie) prováděny v průběhu jednoho roku, v různých ročních obdobích. Pro určení vlivu slunečního záření byla měření také prováděna v noci. Výsledkem každého jednotlivého experimentu byla výšková závislost obsahu ozonu, oxidu dusičitého a oxidu dusnatého na výšce. Příklad takovéto závislosti je uveden na obr. 2, a to z letního měření na stanici Žižkov.

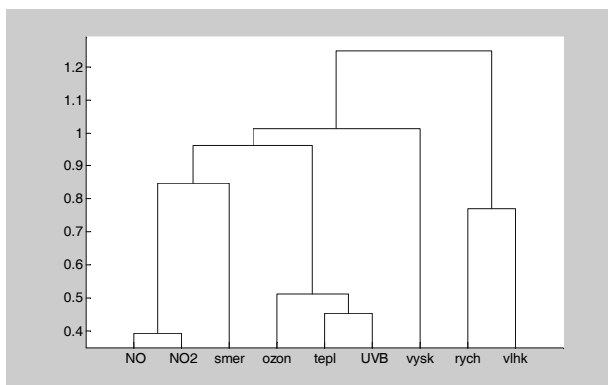
Závislost, jakou popisuje obr. 2, je ovšem informativně nedostatečná vzhledem k ostatním faktorům ovlivňujícím obsah polutantů v ovzduší – nejen vzhledem k meteorologickým podmínkám, ale také vzhledem ke vzájemně reakčně spjatému chemismu soustavy NO , NO_2 a O_3 . K popisu těchto vzájemných závislostí lze právě s výhodou použít korelační matice získaných dat, dendrogramy, či PCA metodu. Data byla také analyzována pro jednotlivé stanice s ohledem, zda se jednalo o denní či noční měření (nepřítomnost UV-A, UV-B a VIS záření). Jednotlivé měřené proměnné tedy byly: množství O_3 , NO , NO_2 , vlhkost, teplota, UV-A, UV-B, VIS, směr větru a rychlost větru. Veličiny popisující intenzitu slunečního záření velice silně korelují (korelační koeficient až 0,99), proto byla ve statistické analýze použita jako zástupce intenzity slunečního záření pouze UV-B. Typický příklad korelační matice je uveden v tab. IV. Jedná se o vztahy mezi proměnnými určené z dat získaných při denních měřeních na stanici Buková hora. V tomto případě významně korelují pouze obsahy NO a NO_2 . Obr. 3 popisuje typický příklad získaného dendrogramu, platí, že čím více se proměnné navzájem ovlivňují, tím více jsou v dendrogramu spjaty. Evidentní je vzájemná provázanost systému (grupy) NO – NO_2 a také systému O_3 –teplota–UV-B. Pozorovat lze také určitý vliv směru větru na množství NO_x . Analýza PCA toto rozdělení potvrzuje, tab. V popisuje danou ana-

Tabulka IV
Korelační matice pro stanici Buková hora, denní měření

Proměnná	O_3	NO	NO_2
NO	–0,25	1,00	0,80
NO_2	–0,11	0,80	1,00
Rychlost větru	–0,15	–0,21	–0,19
Směr větru	–0,26	0,33	0,18
Vlhkost	–0,54	–0,08	–0,18
Teplota	0,38	0,33	0,25
UV-B	0,42	0,08	–0,01
výška	0,04	–0,02	–0,03

lýzu (je nutných pět latentních proměnných, s různou mírou významu). Proměnná PC1 popisující největší podíl rozptylu dat určuje vztahy meteorologických podmínek – teploty, slunečního záření a rychlosti větru. Proměnná PC2 popisuje vztah mezi obsahy oxidů dusíku, směrem větru a naproti nim slunečního záření a obsahu ozonu. PC3 popisuje vztah rychlosti, směru větru a výšky. PC4 popisuje vztah obsahu oxidů dusíku, směru větru a výšky. PC5 popisuje vztah mezi teplotou a větrem. Největší podíl na rozptylu dat a tedy i na jejich popisu mají ovšem proměnné PC1 a PC2 jejichž interpretace odpovídá dendrogramu na obr. 3.

Stejným způsobem byly analyzovány i data z nočních měření na RKS Buková hora a z denních i nočních měření na stanici Klet' a Žižkov. Zjištěné vztahy mezi proměnnými jsou podobné jako na Bukové hoře. Stanice Klet' jako místo nejméně znečištěné oxidy dusíku nevykazuje v korelačních maticích vztah mezi NO a NO_x , důvodem je velmi nízký obsah těchto látek na této stanici. Na stanici Klet' je při použití dendrogramu a metody PCA opět evi-



Obr. 3. Příklad dendrogramu; stanice Buková hora, denní měření ($C = 0,8396$)

Tabulka V

Příklad výsledků aplikace analýzy PCA pro stanici Buková hora, denní měření

Proměnná	Primární komponenty				
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Teplota	-0,45	0,01	0,01	-0,2	0,44
UV-B	-0,39	0,33	-0,07	0,07	0
NO	-0,34	-0,5	-0,12	0,26	0,01
NO ₂	-0,34	-0,44	-0,2	0,42	-0,08
O ₃	-0,29	0,49	-0,06	0,05	-0,01
Směr větru	-0,19	-0,35	0,3	-0,66	0,27
Výška	-0,02	0,05	0,85	0,47	0,22
Rychlost větru	0,3	0,06	-0,34	0,24	0,82
Vlhkost	0,45	-0,28	0,06	-0,01	-0,03
Hlavní číslo	2,58	2,10	1,02	0,94	0,83
Podíl celkové variance, %	28,64	23,32	11,37	10,46	9,23
Kumulativní podíl, %	28,64	51,97	63,34	73,80	83,04

denní vztah mezi ozonem, teplotou a intenzitou slunečního záření. Při nočních měřeních na těchto celkem „čistých“ lokalitách je velmi silný vztah mezi množstvím ozonu a teplotou. Při denních i nočních měřeních se také pomocí metody PCA ukazuje vztah mezi oxidy dusíku a směrem větru, což odpovídá tomu, že NO_x na místě nevznikají, ale jsou transportovány vzduchem z míst jejich zdrojů (např. v případě stanice Buková hora se při pohledu na převládající směr větru a na mapu ukazují jako největší zdroj NO_x města Ústí nad Labem a Děčín). Obsah ozonu na regionálních stanicích Klet' a Buková hora také často klesá s rostoucí vlhkostí, což odpovídá chemismu vzniku a zániku ozonu v troposféře, kdy z vody vzniklé hydroxyradikály reagují s ozonem za jeho zániku^{1,3}.

Měření na stanici Žižkov potvrzuje obdobné souvislosti mezi proměnnými, opět se projevuje vliv teploty a intenzity slunečního záření na množství ozonu. Množství NO_x opět souvisí se směrem větru. Ačkoli Žižkov patří mezi velmi znečištěné lokality, množství ozonu je ovlivňováno stejnými parametry jako na stanici Klet', která charakterizuje pozadí v atmosféře. Dané procesy vzniku a zániku ozonu jsou pouze intenzivnější.

Pro dostatečný popis naměřených dat se korelační analýza ukázala být neuspokojivá a lze ji brát pouze jako povrchní pohled na naměřená data. Dendrogramy určené pomocí metody UPGMA vhodně vizualizují podobnost proměnných pomocí grupování. Tyto grupy ovšem spojují proměnné, které se navzájem kladně ovlivňují a lze pak např. s jistotou tvrdit, že obsah ozonu stoupá s rostoucí teplotou a intenzitou slunečního záření. V tomto případě ovšem neodhalují negativní vztahy mezi veličinami, a v tomto směru je naopak velice výhodná metoda PCA, která při vhodném použití odhalí opravdu všechny vztahy

vzájemných veličin. V této práci je to zejména potvrzení vlivu rychlosti a zejména směru větru na obsah NO_x, a to zejména na regionálních stanicích Klet' a Buková hora.

Závěr

Experimenty na třech, z hlediska množství kvality ovzduší odlišných stanovištích, ukázaly velice podobné vztahy mezi měřenými proměnnými. Množství ozonu je samozřejmě silně závislé na obsahu NO_x, hlavní meteorologické proměnné ovlivňující obsah přízemního ozonu byly určeny jako intenzita slunečního záření (pro denní chemismus) a teplota. Faktor výšky se uplatňuje zejména za stabilních meteorologických podmínek, kdy vzniká „stabilní“ výškový profil a množství ozonu rovnoměrně klesá či stoupá s výškou v závislosti hlavně na intenzitě slunečního záření. Tento profil, tedy vznik vrstev s různými koncentracemi ozonu, je možný pouze, jsou-li nízké rychlosti větru a neproměnlivá teplota. Zkoumaný faktor výšky nepotvrdil v mnoha případech hypotézu o růstu obsahu ozonu s výškou, tento obsah ovšem ve všech případech s výškou souvisí, v některých případech se vytváří pásy s větším obsahem ozonu a poté opět jeho obsah klesá. Tento výškový profil je tedy velmi závislý na meteorologických podmínkách. Na to je třeba brát ohled při možném modelování smogových situací, pro různé oblasti, s různou výškou nad zemí (např. větší poškození vyšších pater výškových budov účinky znečištění ovzduší oproti nižším patřům a podobně).

Tento článek vznikl v rámci výzkumného záměru MSM 6046137304.

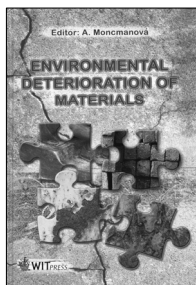
LITERATURA

1. Jenkin M. E.: Atmos. Environ. 34, 2499 (2000).
2. Atkinson R.: Atmos. Environ. 34, 2063 (2000).
3. Bednář J.: *Meteorologie: Úvod do studia dějů v zemské atmosféře*. Portál, Praha 2003.
4. Kley: Environ. Pollut. 100, 19 (1999).
5. Oesch S., Faller M.: Corros. Sci. 39, 1505 (1997).
6. Vingarzan R.: Atmos. Environ. 38, 3431 (2004).
7. Crutzen P. J., Lelieveld J.: Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 29, 17 (2001).
8. Meloun M., Mílitký J.: *Kompendium statistického zpracování dat*. Academia, Praha 2002.
9. Shiva Negendra S. M., Khare M.: Transportation Res., D 8, 285 (2003).
10. ČSN EN – 14211: *Kvalita ovzduší – Normovaná metoda stanovení oxidu dusičitého a oxidu dusnatého na principu chemiluminiscence* (2005).
11. ČSN EN – 14625: *Kvalita ovzduší – Normovaná metoda stanovení ozonu na principu ultrafialové fotometrie* (2005).

K. Šec, F. Skácel, L. Malec, and V. Tekáč
(*Department of Gas Manufacture, Coke Chemistry and Atmosphere Protection, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Study of Factors Affecting Formation and Destruction of Tropospheric Ozone**

A series of ozone concentration measurements were performed at various distances from terrain, in three localities with various immission loadings in the course of one year. The data were evaluated by correlation analysis, the dendrogram method and principal components analysis. Significant differences in pollution in the localities were confirmed. The mechanisms of formation and destruction of ozone were identical, differing only in intensity. The height above the ground was a significant factor which should be taken into account in construction of the respective mathematical models.

RECENZE



A. Moncmanová (ed.):
Environmental deterioration of materials,
 Serie: Advances in Architecture,
 Volume 21

Vydavatel: WIT Press, Southampton,
 Boston 2007.
 ISBN: 978-1-84564-032-3,
 ISSN:1368-1435

Publikací zabývajících se vlivem prostředí na různé materiály existuje v češtině a tím spíše v anglickém jazyce řada. Připravuje-li se nová, další, lze předpokládat, že se pokusí uvést poznatky nové, nebo že shrne poznatky stávající ucelenějším, systematictější způsobem. Pokud s touto představou sáhne čtenář po recenzované publikaci, bude mírně zklamán.

Kniha obsahuje kapitoly věnované obecné problematice vlivu základních prvků prostředí (v tomto případě vnějšího), působících na materiály, tomuto prostředí vystaveným. Dále zahrnuje kapitoly pojednávající o vybraných hmotách, jejich korozi či degradaci vlivem vnějšího prostředí – o poškozování kovů vlivem prostředí (samostatná kapitola je věnována mědi a bronzu), betonu včetně kovové výztuže, o „jiných stavebních materiálech“ (vápenných maltách a omítkách, sádrových omítkách, cihlách a přírodním kameni) a o dřevu. Bohužel není uvedeno, proč byly vynechány další hmoty, jež se ve stavbách vyskytují (předpokládáme-li, že záměrem bylo zabývat se materiály staveb) – sklo, ale i střešní krytiny (především pálené tašky), fasádní nátěry apod. S výjimkou dřeva a několika zmínek o polymerních aditivech do anorganických hmot na různých místech knihy nejsou zastoupeny látky organické – zejména syntetické polymery.

Jednotlivé kapitoly jsou však zpracovány na různé úrovni, s různou podrobností. Kniha obsahuje typicky učební texty (např. kapitoly o kovech a dřevu, částečně kapitola o omítkách), shrnující přehledně a srozumitelně (v případě dřeva až příliš stručně) základní poznatky a uvádějící čtenáře do problému, a vedle toho kapitoly předpokládající již určité specifické znalosti včetně přimě-

řeného matematického aparátu (především kapitola Koroze ocelové výztuže). Některé kapitoly obsahují i návrh preventivního ošetření, snižujících citlivost daného materiálu k vlivům prostředí, jinde jsou uvedeny způsoby odstraňování následků deteriorace. Z některých kapitol se zdá, že publikace směřuje k památkovým objektům (v přehledu potenciálních čtenářů jsou uvedeni i „restoration engineers“) – tedy materiálům a technologiím historickým, jinde je řeč o ryze soudobých stavbách a materiálech. Někteří autoři (ne všichni) zařadili i konkrétní příklady, tzv. „case study“ – jako doplněk obecnějšího textu, tyto části mají někdy charakter výzkumné (nebo průzkumné) zprávy.

Za vážný nedostatek považují malý ohled k otázkám ochrany prostředí či zdravotním rizikům spojeným s aplikací některých uváděných prostředků. Zvláště zřejmé to je v kapitole o dřevu. Zde diskutované prostředky biologické ochrany – pentachlorfenol, organociničitě látky, sloučeniny šestimocného chromu apod. jsou sice pro tento účel účinné, v určitém období se běžně doporučovaly a používaly, avšak dnes patří mezi látky zdravotně rizikové, jejich výroba a používání, alespoň u nás, je zakázáno nebo omezeno na průmyslové závody s dokonalou kontrolou „pohybu“ těchto látek (sloučeniny chromu). Tento fakt však v knize uveden není. A na druhou stranu nejsou zmíněny prostředky, jež jsou v současnosti pro ochranu dřeva běžně vyráběny a používány. Užitečný by také byl základní popis klasifikace biocidů (když už se o nich mluví), rozlišující jednotlivé skupiny mimo jiné podle toho, jaký kontakt člověka s ošetřeným dřevem se předpokládá.

Shrneme-li výše uvedené, lze konstatovat, že některé kapitoly mohou být pro čtenáře v závislosti na jeho úrovni znalostí přínosem, u jiných může mít dobrý pocit, že ví to, co autor a jinými se naopak bude probírat s určitými potížemi. Přesto, že autory jsou zkušení vědečtí pracovníci a většinou i vysokoškolští pedagogové, publikaci jako celku lze jen obtížně přisoudit charakter učebnice. Není ale ani plnohodnotným přehledem současných postupů preventivní ochrany diskutovaných materiálů. Kvalita publikace je poznamenána nejednotností pojetí jednotlivých kapitol, nejasným cílem a tím i nejasným okruhem čtenářů, kterým je určena.

Petr Kotlík

OBSAH		CONTENTS	
ÚVODNÍK	988	EDITORIAL	988
REFERÁTY		REVIEW ARTICLES	
Kritické veličiny látek a jejich predikce	989	Critical Properties of Compounds and Their Prediction	989
P. Chuchvalec a J. P. Novák		P. Chuchvalec and J. P. Novák	
Iontové kapaliny – úvahy o jejich využití v homogenní asymetrické katalýze	994	Ionic Liquids – Some Reflections on Their Use in Asymmetric Homogeneous Catalysis	994
I. Černá, P. Klusoň, M. Drobek, T. Cajthaml a L. Bartek		I. Černá, P. Klusoň, M. Drobek, T. Cajthaml, and L. Bartek	
Látky ovlivňující vnímání organoleptických vlastností	1002	Compounds Influencing Perception of Organoleptic Properties (Flavor Modifiers)	1002
J. Moravcová, L. Opletal, O. Lapčík, J. Čopíková, M. Uher a P. Drašar		J. Moravcová, L. Opletal, O. Lapčík, J. Čopíková, M. Uher, and P. Drašar	
tert-Butylmethylether a jeho degradace oxidačními procesy	1011	Degradation of tert-Butyl Methyl Ether (MTBE) by Oxidation Processes	1011
J. Hetflejš, S. Šabata a G. Kuncová		J. Hetflejš, S. Šabata, and G. Kuncová	
Matricové efekty a ich eliminácia pri analýze reziduí pesticidov v potravinách plynovou chromatografiou	1020	Matrix Effects and Their Elimination in Gas Chromatographic Analysis of Pesticide Residues in Food	1020
R. Húšková, M. Kirchner a E. Matisová		R. Húšková, M. Kirchner, and E. Matisová	
Feroelektrické kapalně krystaly s vysokou spontánní polarizací	1028	Ferroelectric Liquid Crystals with High Spontaneous Polarization	1028
S. Pirkl		S. Pirkl	
Zdravotní rizika rtuti ze zubních amalgámů	1038	Health Hazard of Dental Amalgams	1038
M. Tuček, V. Bencko a S. Krýsl		M. Tuček, V. Bencko, and S. Krýsl	
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY		LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Nanodispersní oxidy a hydroxidy pro destrukci otravných bojových látek	1045	Nanodisperse Oxides and Hydroxides for Destruction of Warfare Agents	1045
V. Štengl, S. Bakardjjeva, J. Šubrt, F. Opluštil a M. Olšanská		V. Štengl, S. Bakardjjeva, J. Šubrt, F. Opluštil, and M. Olšanská	
Studium faktorů ovlivňujících vznik a zánik troposférického ozonu	1051	Study of Factors Affecting Formation and Destruction of Tropospheric Ozone	1051
K. Šec, F. Skácel, L. Malec a V. Tekáč		K. Šec, F. Skácel, L. Malec, and V. Tekáč	
RECENZE	1058	BOOK REVIEWS	1058

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 101 (2007), čís./no. 12 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 131, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 117 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT v Praze, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUcí REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTORI/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 REDAKTORI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), V. Větvicka (USA), L. Opletal (Hradec Králové), P. Tarkowski (Olomouc) • KONZULTANT/CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Rápková • 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://chemicke-listy.vscht.cz> • TISK: České Tiskárny, s.r.o., Ráby 14, 533 52 Staré Hradiště; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2007 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 147 Kč, roční plně předplatné 2007 (12 čísel) 1512 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 756 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 80 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 60 EUR (doručování via SCHS), 225 EUR (individuální doručování) • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2007 (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 30.11.2007.

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÁ

vydává

CHEMICKÉ LISTY

CHLSAC 101, 1 – 534 (2007)

Vedoucí redaktor

Editor

B. KRATOCHVÍL

Redakční kruh

Editorial Board

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

Zahraniční a oblastní redaktori

Foreign and Regional Editors

F. ŠVEC (USA), V. VĚTVIČKA (USA), L. OPLETAL (HRADEC KRÁLOVÉ), P. TARKOWSKI (OLOMOUC)

Redakční rada

Advisory Board

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

Výkonná redaktorka

Editorial Assistant

R. ŘÁPKOVÁ

Ročník 101 (2007)

Volume 101 (2007)

Listy chemické, ročník 131 – Časopis pro průmysl chemický, ročník 117

Str. 1 – 534

ISSN 0009-2770

Úvodníky

Editorials

Ultramale a ultravelké technologie (<i>P. Rauch</i>).....	1
Potravinářské technologie a spotřebitel potravin (<i>J. Pokorný</i>)	121
10 let soutěže o cenu firmy Merck (<i>J. Barek</i>)	189
Granty prizmatem frikulínů (<i>P. Chuchvalec</i>)	261
Dvorní rada prof. dr. Karel Preis 1846-1916 (<i>J. Podešva</i>)	371
Most přes minulost (<i>P. Chuchvalec</i>)	467
Alergie na potraviny (<i>P. Rauch</i>)	535
Proti proudu (<i>J. Štrajblová</i>)	639
O konzervování a restaurování památek a studijním programu na chemické škole (<i>P. Novák</i>)	687
Může použití vodíku jako motorového paliva vyřešit problém skleníkového efektu oxidu uhličitého? (<i>J. Horák</i>)	767
Nebraňme (se) objevům aneb náhoda přeje připraveným (<i>P. Holý</i>)	871
Ohlédnutí za rokem 2007 očima odborné skupiny analytické chemie (<i>J. Barek</i>).....	988

Referáty

Review Articles

<i>B. Kratochvíl</i> : Krystalizace farmaceutických substancí	3
<i>L. Stárka</i> : Hormony a láska	13
<i>L. Beneš</i> : Biofarmaceutika (bioléčiva)	18
<i>Z. Chrastilová, M. Macková, J. Šotola a V. Král</i> : Bioléčiva – jaký je jejich skutečný potenciál?	25
<i>L. Zajoncová a M. Šebela</i> : Amylasy – význam stanovení jejich aktivity	36
<i>O. Lapčík, J. Čopíková, M. Uher, J. Moravcová a P. Drašar</i> : Necukerné přírodní látky sladké chuti	44
<i>J. Šubert a J. Čížmarík</i> : Využití instrumentálního měření barevnosti ve vývoji a v kontrole jakosti léčiv	55
<i>J. Brus a J. Kříž</i> : Minulost a současnost NMR spektrometrie – pohled do nitra molekul a člověka	122
<i>M. Ficková a M. Nagy</i> : Apoptóza – programovaná bunková smrt' a rostlinné metabolity	131
<i>M. Maryška a J. Hofmann</i> : Fyzikální a chemické vlastnosti prachů z elektrických odlučovačů	138
<i>D. Sýkora, E. Tesařová, M. Vosmanská a M. Zvolánková</i> : Moderní stacionární fáze pro RP-HPLC	190
<i>P. Tůma a E. Samcová</i> : Stanovení volných aminokyselin v biologických tekutinách kapilární elektroforézou ...	200
<i>A. Zukał</i> : Moderní trendy syntézy nanoporézních materiálů	208
<i>P. Klusoň, M. Drobek, H. Bártková a I. Budil</i> : Vítejte v „nanosvětě“	262
<i>R. Holič a P. Griač</i> : Fosfatidylinozitol transferové proteiny: viac ako len prenos lipidov	273
<i>P. Řehulka, H. Řehulková a J. Chmelík</i> : Měření proteomických dat hmotnostní spektrometrií a jejich bioinformatická interpretace	279
<i>M. Cvangroschová a D. Šmogrovičová</i> : Chmel'ové preparáty a faktory ovplyvňujúce priebeh chmel'ovaru	287
<i>A. Kotrbova-Kozak, J. Sajdok a P. Kotrba</i> : Molekulární charakterizace mikrobiálních NAD(P) a Zn-dependentních alkoholdehydrogenas	372
<i>M. Vanko, I. Holková, M. Obložinský, F. Bilka a L. Bezáková</i> : Rostlinné lipoxygenázy – struktúra a mechanismus biokatalýzy	384
<i>I. Jiříček, J. Macák, V. Janda, M. Pazderová a P. Malý</i> : Rozmrazovací směsi a jejich vliv na okolí letišť	391
<i>J. Száková, M. Mihaljevič a P. Tlustoš</i> : Mobilita, transformace a základní metody stanovení sloučenin arsenu v půdě a rostlinách	397
<i>P. Vopálenský, T. Ruml a P. Kotrba</i> : Biologické složky biosenzorů pro stanovení těžkých kovů	468
<i>E. Gajdoš, K. Munka, M. Karácsonyová a J. Derco</i> : Aplikácia oxidu chlorigitého ako dezinfekčného činidla na úpravu vody	480
<i>M. Valachová, M. Múčková a M. Šturdíková</i> : Metabolity endofytických mikroorganizmov ako biologicky	

účinné látky	486
<i>L. Hanusová a V. Čurn:</i> Inhibitory proteas v hlíze bramboru	536
<i>R. Selecký a D. Šmogrovičová:</i> Technologické a mikrobiologické aspekty výroby piva so zníženým obsahom alkoholu	542
<i>J. Blažek:</i> Těžba a zpracování bitumenu a extra těžké ropy	640
<i>R. Halko a M. Hutta:</i> Extrakcia podporená mikrovlnovým žiarením a jej využitie pri analýze pevných vzoriek ..	649
<i>K. Jesenák:</i> Polymérne ílové nanokompozity	657
<i>V. Suchý, M. Stejskal, A. Zeman, I. Sýkorová, J. Kroufek, G. Šebor a J. Janků:</i> Nové poznatky o výskytu a možném pôvodu prírodných uhlovodíků v Českém masívu	689
<i>M. Hušák, J. Rohlíček, J. Čejka a B. Kratochvíl:</i> Řešení krystalové struktury z RTG práškových difrakčních dat – nesplnitelný sen nebo každodenní praxe ?	697
<i>H. Kujalová, V. Sýkora a P. Pitter:</i> Látky s estrogenním účinkem ve vodách	706
<i>J. Macák, M. Pazderová, I. Jiříček, P. Malý, K. Olyšar, L. Cvrček a J. Vošta:</i> Korozní vlastnosti fyzikálně nanášených tenkých vrstev	713
<i>I. Hagarová:</i> Špeciácia arzénu vo vodách s využitím techník AAS	768
<i>P. Švehla, P. Jeníček, J. Habart, A. Hanč a J. Černý:</i> Využití akumulace dusitanů při biologickém čištění odpadních vod	776
<i>M. Kališ, P. Matuš, M. Bujdoš a J. Medved':</i> Frakcionácia, špeciálna analýza a stanovenie tália v environmentálnych vzorkách	782
<i>M. Novák:</i> β -Glukany, historie a současnost	872
<i>P. Řezanka, K. Záruba a V. Král:</i> Potenciál modifikovaných nanočástic v analytické chemii	881
<i>R. Cibulka, E. Svobodová, B. König, J. Ludvík, F. Hampl a F. Liška:</i> Studium využití některých N-donorových ligandů a jejich komplexů s ionty přechodných kovů	886
<i>L. Opletal, J. Čopíková, M. Uher, O. Lapčík, J. Moravcová a P. Drašar:</i> Přírodní látky hořké chuti	895
<i>P. Chuchvalec a J. P. Novák:</i> Kritické veličiny látek a jejich predikce	989
<i>I. Černá, P. Klusoň, M. Drobek, T. Cajthaml a L. Bartek:</i> Iontové kapaliny – úvahy o jejich využití v homogenní asymetrické katalýze	994
<i>J. Moravcová, L. Opletal, O. Lapčík, J. Čopíková, M. Uher a P. Drašar:</i> Látky ovlivňující vnímání organoleptických vlastností	1002
<i>J. Hetflejš, S. Šabata a G. Kuncová:</i> <i>tert</i> -Butylmethylether a jeho degradace oxidačními procesy	1011
<i>R. Hušková, M. Kirchner a E. Matisová:</i> Matricové efekty a ich eliminácia pri analýze rezíduí pesticídov v potravinách plynovou chromatografiou	1020
<i>S. Pirkl:</i> Feroelektrické kapalné krystaly s vysokou spontánní polarizací	1028
<i>M. Tuček, V. Bencko a S. Kryš:</i> Zdravotní rizika rtuti ze zubních amalgámů	1038

Nomenklatura a terminologie

Nomenclature and Terminology

Doporučení IUPAC. Graphical Representation Standards for Chemical Structure Diagrams (<i>J. Kahovec</i>)	422
Doporučení IUPAC. Glossary of Terms Related to Kinetics, Thermodynamics and Mechanisms of Polymerization (<i>J. Kahovec</i>)	422
Doporučení IUPAC. Glossary of Terms Related to Solubility (<i>J. Kahovec</i>)	422

Laboratorní přístroje a postupy

Laboratory Equipment and Methods

<i>F. Šeršeň, D. Loss, J. Csöllei, I. Popa, J. Vančo a F. Gregáň:</i> Antioxidačná aktivita potenciálnych antihypertenzív s duálnym účinkom	60
<i>J. Stano, K. Mičeta, M. Koreňová a V. Blanáriková:</i> Štúdium vybraných extra-celulárnych a imobilizovaných aminopeptidáz lastovičnika	65
<i>M. Rabišková, A. Häring, K. Minczingerová, M. Havlásek a P. Musilová:</i> Mikrokrytalická celuloza v perorálnych liekových formách	70
<i>A. Daňhel, K. Pecková, K. Čížek, J. Barek, J. Zima, B. Yosypchuk a T. Navrátil:</i> Voltametrické stanovení	

genotoxických dinitronaftalenů pomocí rtuťovým meniskem modifikované stříbrné pevné amalgámové elektrody	144
<i>L. Malec, F. Skácel, K. Šec a V. Tekáč</i> : Aplikace vícerozměrných statistických metod v problematice znečištění ovzduší	150
<i>J. Horálek, M. Schovanec, L. Kubáč a J. Akrman</i> : Nové směry v UV stabilizaci ochranných povlaků a substrátů	157
<i>J. Seidlerová, H. Otoupalíková a M. Nováčková</i> : Studie kinetiky vyluhovatelnosti polutantů z metalurgických odpadů	165
<i>J. Karovičová, J. Lehkoživová, Z. Kohajdová a M. Suhaj</i> : Stanovenie náhradných sladidiel a doznievanie sladkej chuti nealkoholických nápojov	171
<i>M. Jiříček, O. Šrámek a V. Janda</i> : Odstraňování chlorderivátů ethenu z podzemní vody využitím podpovrchových reakčních bariér tvořených granulovaným železem (Fe ⁰)	176
<i>M. Žembryová, O. Chromá, A. Shearman a I. Hagarová</i> : Špeciácia chrómu a anorganických foriem arzénu vo vodách s využitím extrakcie tuhou fázou a atómovej absorpčnej spektrometrie	303
<i>M. Hartman, O. Trnka a M. Pohořelý</i> : Oxidace organického dusíku ve stechiometrických a bilančních výpočtech spalování stabilizovaného čistírenského kalu	310
<i>J. Říhová Ambrožová, E. Bezděková, P. Loučková, J. Nekovářová, M. Karásková, J. Rakušan, J. Černý a R. Kořínková</i> : Využití ftalocyaninových preparátů šetrných k prostředí k ochraně okruhů chladicích vod před růstem řas a sinic	315
<i>D. Stejskal, M. Karpíšek a Z. Hanulová</i> : Stanovení koncentrace klusterinu pomocí nové metody ELISA	323
<i>I. Ndiaye, M. Vobecký, S. Pospíšil, J. Jakůbek a T. Holý</i> : Stanovení iridia v meteoritu koincidenční instrumentální neutronovou aktivační analýzou	327
<i>P. Janoš, P. Kuráň a M. Řídká</i> : Stanovení Cr(III) a Cr(VI) metodou iontové chromatografie	406
<i>J. Benko, O. Vollárová, M. Aranyosiová a A. Bald</i> : Vsolovací efekt, výpočet aktivitních koeficientov a stanovenie Gibbsových prenosových funkcií K ⁺ , Ba ²⁺ [Co(bipy) ₃] ²⁺ a [Co(bipy) ₃] ³⁺ v zmesiach voda-acetonitril	411
<i>E. Hynková, Z. Čechová a G. Sádovská</i> : Korozní vlastnosti a složení pórové vody bentonitů	415
<i>P. Houserová, D. Matějček, V. Kubáň, J. Pavlíčková a J. Komárek</i> : Stanovení chemických forem rtuti kapalinovou chromatografií s detekcí atomovou fluorescenční spektrometrií technikou generace studených par	495
<i>N. Belcrediová, J. Ehrenbergerová, J. Prýma a P. Havlová</i> : Stanovení aktivity enzymu superoxiddismutasy pomocí soupravy Ransod v rostlinném materiálu	504
<i>M. Müllerová, M. Šváb a M. Moreira dos Santos</i> : Měření kritických micelárních koncentrací tenzidů ve vodných roztocích	509
<i>O. Trnka a M. Hartman</i> : Vliv změn fyzikálních parametrů fluidních vrstev na charakteristiky tlakových fluktuací	515
<i>V. Ranc, V. Havlíček, P. Bednar a K. Lemr</i> : Desorpční elektrosprej: moderní metoda analýzy organických povrchů	524
<i>J. Drábek, M. Jalůvková a I. Frébort</i> : Kvantitativní PCR detekce nepovoleného přibarvení vína bezinkami (<i>Sambucus nigra</i>)	550
<i>M. Pavlík, J. Vacek, B. Klejduš a V. Kubáň</i> : Studium vlivu sacharosy a polyethylenglykolu na produkci hypericinu a hyperforinu v rostlinách <i>Hypericum perforatum</i> L. vysoko-účinnou kapalinovou chromatografií	556
<i>A. Mikulajová, M. Takáčsová, P. Alexy a L. Brindzová</i> : Optimalizácia extrakcie fenolových zložiek z pohánky na základe výsledkov plánovaného experimentu	563
<i>J. Petřek, J. Baloun, H. Vlašínová, L. Havel, V. Adam, J. Víteček, P. Babula a R. Kizek</i> : Analýza obrazu a aktivita intracelulárních esteraz jako nový analytický nástroj pro sledování růstu a životnosti embryonálních kultur smrku (<i>Picea sp.</i>) ovlivněných kadmiiem	569
<i>R. Hosmanová a M. Douša</i> : HPLC stanovení obsahu vitamínu E v krmných surovinách, krmivech a potravinách	578
<i>M. Šulc, J. Lachman, K. Hamouz, M. Orsák, P. Dvořák a V. Horáčková</i> : Výběr a zhodnocení vhodných metod pro stanovení antioxidační aktivity fialových a červených odrůd brambor	584
<i>D. Stejskal, M. Karpíšek, L. Šprongl, L. Kotková-Veselá, P. Seitlová, L. Kadalová a P. Solichová</i> : Stanovení koncentrace fetuinu-A pomocí nově vyvinuté imunoturbidimetrické metody	665
<i>P. Byczanski a K. Obroučka</i> : Návrh matematického modelu pro optimalizaci vytváření směsi spalitelných	

odpadů pro spalovny	668
<i>J. Pagáčová, A. Pliško, I. Staňová, E. Jóna, J. Müllerová, P. Exnar, A. Lukáč a L. Marčeková: Štúdium vplyvu podmienok prípravy na štruktúru porézneho SiO₂ FTIR spektroskopiou</i>	673
<i>Jar. Přidal, J. Přidal a A. Urban: Fotokatalyticky aktivní membránová separace – Vývoj procesu a laboratorní techniky</i>	722
<i>J. Hudáček, Z. Zalán, J. Chumchalová a A. Halász: Antifungálny účinok laktobacilov na plesne rodu <i>Fusarium</i> a <i>Aspergillus</i></i>	730
<i>M. Beránek, J. Bureš, M. Šácha, L. Sákra, M. Rajman, P. Jandík, E. Rudolf a O. Landt: Detekce bodových mutací v Kirsten ras 2 genu metodou locked nucleic acids clamped PCR</i>	738
<i>V. Pitschmann, Z. Koblíha, E. Halámek a I. Tušarová: Stanovení formaldehydu ve vzduchu reflexní spektrofotometrií</i>	790
<i>R. Filipi, K. Nesměrák, M. Rucki, Z. Roth, I. Hanzlíková a M. Tichý: Akutní toxicita prvků vzácných zemin a jejich sloučenin</i>	793
<i>K. Dercová, Z. Sejáková, M. Skokanová, G. Barančíková, J. Makovníková a J. Růžička: Využitie organo-minerálneho komplexu pri bioremedácii kontaminovaných pôd</i>	799
<i>A. Hanč, P. Tlustoš, J. Száková a J. Balík: Změna pohyblivosti kadmia a zinku v čistírenských kalech po jejich úpravě</i>	807
<i>R. Vácha, V. Horváthová, M. Vysloužilová a J. Čechmáňková: Problém perzistentních organických polutantů v čistírenských kalech určených k přímé aplikaci na zemědělskou půdu</i>	811
<i>J. Říhová Ambrožová a T. Matulová: Biologické audity chladicích vod</i>	816
<i>R. Burdychová a V. Dohnal: Využití HPLC ke stanovení produktu exprese genu pro mikrobiální tyrosindekarboxylasu</i>	907
<i>I. Bohačenko, J. Pinkrová, J. Peroutková a M. Pechačová: Fermentace směsi laktosy a laktulosy kmenem <i>Lactobacillus acidophilus</i></i>	911
<i>M. Staňková, P. Ondra a P. Kurka: Možnosti diagnostiky intoxikací antidepresivy</i>	916
<i>V. Štengl, S. Bakardjieva, J. Šubrt, F. Opluštil a M. Olšanská: Nanodispersní oxidy a hydroxidy pro destrukci otravných bojových látek</i>	1045
<i>K. Šec, F. Skácel, L. Malec a V. Tekáč: Studium faktorů ovlivňujících vznik a zánik troposférického ozonu</i>	1051

Cena Merck

Merck Prize

<i>M. Korhoňová, R. Hejdová, P. Barták, P. Bednář a L. Čáp: Analýza makerů pro charakterizaci destilátů</i>	217
<i>M. Kirchner, S. Ondreková a E. Matisová: Automatická spektrálna dekonvolúcia na analýzu rezíduí pesticidov metódou rýchlej GC-MS</i>	220
<i>O. Zítka, K. Stejskal, A. Kleckerová, V. Adam, M. Beklová, A. Horna, V. Šupálková, L. Havel a R. Kizek: Využití elektrochemických technik pro analýzu biologických vzorků</i>	225
<i>S. Fándlyová, O. Hegedús a A. Hegedúsová: Validácia metódy stanovenia kadmia metódou ETA-AAS</i>	232
<i>S. Opluštil, D. Chrastina, M. Rulík, P. Barták, P. Bednář a L. Čáp: Analýza fosfolipidových biomarkerů plynovou chromatografií</i>	236
<i>M. Zapadlo, E. Benická, J. Mydlová, K. Vítková a J. Krupčík: Využití iontových kapalin pro separaci látek v plynové chromatografii</i>	241
<i>O. Julínek a M. Urbanová: Studium indukovaného cirkulárního dichroismu v komplexech porfyrinů a poly(L-glutamové kyseliny)</i>	246
<i>P. Vyskočilová, P. Horník, D. Friedecký a T. Adam: UV spektrální a elektromigrační charakteristiky imidazolových ribosidů</i>	250

Recenze

Book Reviews

Lutz F. Tietze, Gordon Brasche, Kersten M. Gericke: Domino Reactions in Organic Synthesis (<i>J. Svoboda</i>).....	185
Klaus-Michael Debatin, Simone Fulda: Apoptosis and Cancer Therapy: From Cuttingedge Science to Novel	

Therapeutic Concepts, 2. Vol. (<i>Z. Knejzlik</i>)	185
Schütz H., Wiedemann P. M., Hennings W., Mertens J, Clauberg M.: Comparative Risk Assessment (<i>J. Horák</i>)	186
D. R. Woods: Successful Trouble Shooting for Process Engineers (<i>J. Horák</i>)	187
John E. McMurry: Organic Chemistry, A Biological Approach (<i>P. Drašar</i>)	255
Ebergard Breitmaier: Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones (<i>P. Drašar</i>)	255
Christmann, Mathias/ Bräse, Stefan (ed.): Asymmetric Synthesis – The Essentials (<i>P. Drašar</i>)	256
Loupy André (ed.): Microwaves in Organic Synthesis (<i>P. Drašar</i>)	256
Dario Braga, Fabrizia Grepioni (ed.): Making Crystals by Design (<i>P. Holý</i>)	683
Josef Pacák: Reakce organických sloučenin (<i>K. Kolář</i>)	683
Silas G. Villas-Boas, Ute Roessner, Michael A. E. Hansen, Jorn Smedsgaard, Jens Nielsen: Metabolome Analysis – An Introduction (<i>J. Lipov</i>)	684
Ulrich Bröckel, Willi Meier, Gerhard Wagner: Product Design and Engineering: Best Practices (<i>P. Zámotný</i>) ..	684
Donald R. Woods: Rules of Thumb in Engineering Practice (<i>P. Zámotný</i>)	685
J. P. Novák, A. Malijevský, J. Matouš, K. Růžička, P. Voňka: Termodynamické vlastnosti plynů (<i>J. Linek</i>)	742
Albrecht Messerschmidt: X-Ray Crystallography of Biomacromolecules: A Practical Guide (<i>J. Brynda</i>)	742
Buschmann Helmut, Holenz Jörg, Párraga Antonio, Torrens Antoni, Vela José Miguel, Díaz José Luis (ed.): Antidepressants, Antipsychotics, Anxiolytics; From Chemistry and Pharmacology to Clinical Application (<i>P. Drašar</i>)	743
Gerda Horneck and Petra Rettberg (ed.): Complete Course in Astrobiology (<i>P. Chuchvalec</i>)	743
John E. McMurry: Organic Chemistry (<i>P. Drašar</i>)	744
Graham Patrick: Instant Notes in Organic Chemistry, Series: Instant Notes (<i>P. Drašar</i>)	744
Jaroslav Doležel, Johann Greilhuber a Jan Suda (ed.): Flow Cytometry with Plant Cells: Analysis of Genes, Chromosomes and Genomes (<i>T. Macek</i>)	923
Hillenkamp, Franz /Peter-Katalinic, Jasna: MALDI MS. A Practical Guide to Instrumentation, Methods and Applications (<i>M. Svoboda</i>)	923
A. Moncmanová (ed.): Environmental deterioration of materials, Serie: Advances in Architecture, Volume 21 (<i>P. Kotlík</i>)	1058

Chemický průmysl

Chemical Industry

<i>J. Horák</i> : Vztah veřejnosti a chemických výrobních podniků a jeho vliv na podnikatelské prostředí v chemii	293
Liblice 2006 (Nymburk, 2006) – dodatky	79
58. Sjezd chemických společností – dodatky	181
Konference Sigma-Aldrich, VII. Mezioborové setkání mladých biologů, biochemiků a chemiků pořádané firmou Sigma-Aldrich (Devět skal – Žďárské vrchy, 12. – 15. 6. 2007)	425
POLYSACHARIDY 2007 – Konference „Analýza, reakce a biologické účinky polysacharidů a jejich derivátů, inženýrské aspekty produkce na bázi polysacharidů“, (Praha, 16. 11. 2007)	745
Liblice 2007 (Nymburk, 2007)	927
PMA 2007 & 19.TH SRC 2007 (Bratislava, 15-17 May 2007), Abstract book	s1
12. MEZIOBOROVÁ ČESKO-SLOVENSKÁ TOXIKOLOGICKÉ KONFERENCE (11.–13. června 2007, Lékařský dům, Praha)	s73

Diskuse**Discussion**

Komentář k článku „Korozní vlastnosti a složení pórové vody bentonitů“ (<i>J. Bystrianský</i>)	592
Niekoľko diskusných pripomienok (<i>J. Tatiersky</i>)	821
Diskuse (<i>O. Lapčík</i>)	924

Bulletin Asociace českých chemických společností

Chemie jako zdroj inspirace v molekulových vědách (<i>R. Zahradník</i>)	85
Metody prvkové analýzy využitelné pro RoHS (<i>M. Pouzar a T. Černožský</i>)	92
Jak získat peníze na výzkum (<i>B. Štíbr</i>)	339
Boloňský proces se odráží i v budoucnosti chemicky orientovaných středních škol (<i>R. Wallace a P. Drašar</i>)	341
Chemická terminologie na dosah ruky (<i>M. Nič, J. Jirát a B. Košata</i>)	342
ECHO – koordinované studijní opory pro studium základních chemických předmětů na středních školách – projekt ESF opatření JPD 3.1 Rozvoj počátečního vzdělávání (<i>E. Dibuszová, M. Nič, J. Jirát, B. Košata</i>)..	344
Svaz chemického průmyslu České republiky (<i>L. Novák a J. Vymětal</i>)	346
Sto let Chemical Abstracts – sto let historie chemie, 1907–2007 (<i>J. Šilhánek</i>)	595
Uplynulo 10 let platnosti úmluvy o zákazu chemických zbraní (<i>L. Středa, M. Bláhová</i>)	602
O kráse v přírodních vědách (<i>R. Zahradník</i>)	827
Úvaha nad ekonomicko-ekologickou knihou Václava Klause o oteplování naší planety a nevyčerpatelnosti energetických zdrojů (<i>J. Šesták</i>)	832

Ze života chemických společností	94, 348, 604, 839
Evropský koutek	840
Odborná setkání	99, 349, 619, 843
Akce v ČR a v zahraničí	350, 613, 843
Chemik na studiích, cestách	106
Výuka chemie	107, 349, 850
Zprávy	102, 347, 606, 851
Střípky a klípky o světových chemících	351, 608, 853
Zákony, které ovlivní život chemiků	614
Recenze	353, 615, 855
Diskuse	109
Aprílový klub	350
Bulletin představuje	617, 856
Noví členové ČSCH	105
Členská oznámení a služby	110, 613
Osobní zprávy	110, 355, 620, 857
Výročí a jubilea	115, 362, 628, 861

Autorský rejstřík 101 (2007)

Autor Index 101 (2007)

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

- Adam T.: (cm) 250
Adam V.: (cm) 225,
(l) 569, (z) 680
Akrman J.: (l) 157
Alexy P.: (l) 563
Ambrožová Říhová J.:
(l) 816
Aranyosiová M.: (b) 839,
(l) 411

Babula P.: (l) 569
Bakardjievá S.: (l) 1045
Bald A.: (l) 411
Balík J.: (l) 807
Baloun J.: (l) 569
Barančíková G.: (l) 799
Barek J.: (l) 144, (os.zp.)
360, (s) 349, 99, (úv)
189, 988, (z) 102, 184
Barták P.: (cm) 217, 236
Bartek L.: (ref) 994
Bártková H.: (ref) 262
Bednář P.: (cm) 217, 236
Bednar P.: (l) 524
Beklová M.: (cm) 225
Belcrediová N.: (l) 504
Bencko V.: (ref) 1038
Beneš L.: (ref) 18
Benická E.: (cm) 241
Benko J.: (l) 411
Beránek M.: (l) 738
Bezáková L.: (ref) 384
Bezděková E.: (l) 315
Bilka F.: (ref) 384
Bláhová M.: (b) 602
Blanáriková V.: (l) 65
Blažek J.: (ref) 640
Bohačenko I.: (l) 911
Borovanský J.:
(os.zp.) 626
Brinzová L.: (l) 563
Brus J.: (ref) 122
Brynda J.: (rec) 742
Budil I.: (ref) 262
Bujdoš M.: (ref) 782
Burdychová R.: (l) 907

Bureš J.: (l) 738
Byczanski P.: (l) 668
Bystrianský J.: (d) 592

Cajthaml T.: (ref) 994
Cibulka R.: (ref) 886
Csöllei J.: (l) 60
Cvengroschová M.:
(ref) 287
Cvrček L.: (ref) 713

Čáp L.: (cm) 217, 236
Čechmánková J.: (l) 811
Čechová Z.: (l) 415
Čejka J.: (ref) 697
Černá I.: (ref) 994
Černohorský T.: (b) 92
Černý J.: (ref) 776,
(l) 315
Červený L.: (os.zp.) 361
Čížek K.: (l) 144
Čižmárik J.: (ref) 55
Čopíková J.: (ref) 44, 895,
1002
Čtrnáctová H.: (b) 604
Čurn V.: (ref) 536

Daňhel A.: (l) 144
Dědina J.: (z) 347
Derco J.: (ref) 480
Dercová K.: (l) 799
Dibuszová E.: (b) 344
Dohnal V.: (l) 907
Dostál J.: (os.zp.) 858
Douša M.: (l) 578
Drábek J.: (l) 550
Drahoš J.: (s) 100
Drašar P.: (b) 341,
(rec) 255, 256, 354,
355, 615, 743, 744,
855, (ref) 44, 895,
1002
Drobek M.: (ref) 262, 994
Ducháček V.: (os.zp.) 355
Dudrová J.: (v.ch.) 850
Dvořák P.: (l) 584

Ehrenbergerová J.: (l) 504
Exnar P.: (l) 673

Fándlyová S.: (cm) 232
Ferles M.: (b) 352, 611,
854
Ficková M.: (ref) 131
Filipi R.: (l) 793
Frébort I.: (l) 550
Friedecký D.: (cm) 250

Gajdoš E.: (ref) 480
Grass M.: (z) 607
Gregáň F.: (l) 60
Griach P.: (ref) 273

Habart J.: (ref) 776
Hagarová I.: (l) 303,
(ref) 768
Halámek E.: (l) 790
Halász A.: (l) 730
Halko R.: (ref) 649
Hamouz K.: (l) 584
Hampel F.: (ref) 886
Hanč A.: (l) 807, (ref) 776
Hanulová Z.: (l) 323
Hanusek J.: (os.zp.) 627,
857
Hanusová L.: (ref) 536
Hanzlíková I.: (l) 793
Häring A.: (l) 70
Hartman M.: (l) 310, 515
Havel L.: (cm) 225,
(l) 569
Havlásek M.: (l) 70
Havlicek V.: (l) 524
Havlová P.: (l) 504
Hegedüs O.: (cm) 232
Hegedüsová A.: (cm) 232
Hejldová R.: (cm) 217
Hetflejš J.: (ref) 1011
Hofmann J.: (ref) 138
Holič R.: (ref) 273
Holková I.: (ref) 384
Holý P.: (rec) 683,
(úv) 871

Holý T.: 327: (l) 327
Holzhauser P.: (b) 840
Horáčková V.: (l) 584
Horák J.: (ch.p.) 293,
(rec) 186, 187, (úv) 767
Horálek J.: (l) 157
Horna A.: (cm) 225
Hornik P.: (cm) 250
Horváthová V.: (l) 811
Hosmanová R.: (l) 578
Houserová P.: (l) 495
Hudáček J.: (l) 730
Hušák M.: (ref) 697
Húšková R.: (ref) 1020
Hutta M.: (ref) 649
Hynková E.: (l) 415

Chmelík J.: (ref) 279
Chrastilová Z.: (ref) 25
Chrastina D.: (cm) 236
Chromá O.: (l) 303
Chuchvalec P.: (rec) 353,
743, 855, (ref) 989,
(úv) 261, 467
Chumchalová J.: (l) 730

Jakůbek J.: (l) 327
Jalůvková M.: (l) 550
Janda V.: (l) 176, (ref) 391
Jandík P.: (l) 738
Janeček V.: (z) 102
Janků J.: (ref) 689
Janoš P.: (l) 406
Jeníček P.: (ref) 776
Jenšovský L.: (b) 351,
609, 853
Jesenák K.: (ref) 657
Jirát J.: (b) 342, 344
Jiríček I.: (ref) 391, 713
Jiríček M.: (l) 176
Jóna E.: (l) 673
Julínek O.: (cm) 246

Kadalová L.: (l) 665
Kahovec J.: (nt) 422
Kališ M.: (ref) 782

- Karácsonyová M.: (ref) 480
Karásková M.: (l) 315
Karovičová J.: (l) 171
Karpíšek M.: (l) 323, 665
Kašpar J.: (z) 852
Kaválek J.: (os.zp.) 857
Kirchner M.: (cm) 220, (ref) 1020
Kizek R.: (cm) 225, (l) 569, (s) 102, 844, (z) 680
Kleckerová A.: (cm) 225
Klejduš B.: (l) 556
Kloubek J.: (os.zp.) 625
Klusoň P.: (ref) 262, 994
Knejzlík Z.: (rec) 185
Kobliha Z.: (l) 790
Kohajdová Z.: (l) 171
Kolář K.: (rec) 683
Kolská Z.: (b) 95
Komárek J.: (l) 495
König B.: (ref) 886
Koptišová J.: (z) 606
Koreňová M.: (l) 65
Korhoňová M.: (cm) 217
Kořínková R.: (l) 315
Kořáta B.: (b) 342, 344
Kotková-Veselá L.: (l) 665
Kotlík P.: (rec) 1058
Kotrba P.: (ref) 372, 468
Kotrbova-Kozak A.: (ref) 372
Král V.: (ref) 25, 881
Kratochvíl B.: (ref) 3, 697
Kratochvíl P.: (z) 852
Kříž J.: (ref) 122
Kroufek J.: (ref) 689
Krupčík J.: (cm) 241
Krýsl S.: (ref) 1038
Kubáč L.: (l) 157
Kubala M.: (s) 619
Kubáň V.: (l) 495, 556
Kučerová Z.: (v.ch.) 107
Kujalová H.: (ref) 706
Kuncová G.: (ref) 1011
Kuráň P.: (l) 406
Kurka P.: (l) 916
- Labuda J.: (os.zp.) 860
Lachman J.: (l) 584
Landt O.: (l) 738
Lapčík O.: (d) 924, (ref) 44, 895, 1002
Lederer J.: (s) 844
Lehkoživová J.: (l) 171
Lehotay J.: (os.zp.) 860
- Lemr K.: (l) 524
Linek J.: (rec) 742
Lipov J.: (rec) 684
Liška F.: (os.zp.) 622, (ref) 886
Loss D.: (l) 60
Lošťák P.: (os.zp.) 111
Loučková P.: (l) 315
Ludvík J.: (ref) 886
Lukáč A.: (l) 673
Lukeš I.: (os.zp.) 621
- Macák J.: (ref) 391, 713
Macek T.: (rec) 923
Macháček V.: (os.zp.) 627, 857
Macková M.: (ref) 25
Makovníková J.: (l) 799
Malec L.: (l) 150, 1051
Malý P.: (ref) 391, 713
Marčková L.: (l) 673
Maryška M.: (ref) 138
Mašková E.: (b) 352, 611, 854
Matějček D.: (l) 495
Matisová E.: (ref) 1020, 220
Matulová T.: (l) 816
Matuš P.: (ref) 782
Medved' J.: (ref) 782
Mejta V.: (os.zp.) 359
Mičieta K.: (l) 65
Mička Z.: (os.zp.) 621
Mihaljevič M.: (ref) 397
Míkulajová A.: (l) 563
Minczingerová K.: (l) 70
Mittnerová A.: (b) 842
Mládek M.: (os.zp.) 620
Moravcová J.: (ref) 44, 895, 1002
Moreira dos Santos M.: (l) 509
Můčková M.: (ref) 486
Müllerová J.: (l) 673
Müllerová M.: (l) 509
Munka K.: (ref) 480
Musilová P.: (l) 70
Mydlová J.: (cm) 241
- Nagy M.: (ref) 131
Navrátil T.: (l) 144
Ndiaye I.: (l) 327
Nekovářová J.: (l) 315
Nesměrák K.: (l) 793
Nič M.: (b) 342, 344
Nováčková M.: (l) 165
Novák J. P.: (ref) 989
Novák L.: (b) 346, (z) 348, 852
- Novák M.: (ref) 872
Novák P.: (úv) 687
- Obložinský M.: (ref) 384
Obroučka K.: (l) 668
Olšanská M.: (l) 1045
Olyšar K.: (ref) 713
Ondra P.: (l) 916
Ondreková S.: (cm) 220
Opletal L.: (ref) 895, 1002
Opluštil F.: (l) 1045
Opluštil S.: (cm) 236
Orsák M.: (l) 584
Otoupalíková H.: (l) 165
- Pacáková V.: (os.zp.) 362
Pagáčová J.: (l) 673
Paleta O.: (z) 104
Pavličková J.: (l) 495
Pavlík M.: (l) 556
Pazderová M.: (ref) 391, 713
Pechačová M.: (l) 911
Pecková K.: (l) 144
Peroutková J.: (l) 911
Petřek J.: (l) 569
Pinkrová J.: (l) 911
Pirkl S.: (ref) 1028
Piša R.: (b) 106
Pitschmann V.: (l) 790
Pitter P.: (ref) 706
Plško A.: (l) 673
Podešva J.: (b) 608, (os.zp.) 858, (úv) 371, (z) 852
Pohořelý M.: (l) 310
Pokorný Adolf G.: (os.zp.) 358, 621
Pokorný J.: (úv) 121
Popa I.: (l) 60
Pospíšil S.: (l) 327
Pouzar M.: (b) 92
Přidal J.: (l) 722
Přidal Jar.: (l) 722
Prokopová I.: (os.zp.) 355
Prýma J.: (l) 504
- Rabišková M.: (l) 70
Rajman M.: (l) 738
Rakušan J.: (l) 315
Ranc V.: (l) 524
Rauch P.: (os.zp.) 360, 622, (úv) 1, 535
Rohlíček J.: (ref) 697
Roth Z.: (l) 793
Rucki M.: (l) 793
Rudolf E.: (l) 738
- Rulík M.: (cm) 236
Ruml T.: (ref) 468
Rusek M.: (d) 109
Růžička J.: (l) 799
- Řehulka P.: (ref) 279
Řehulková H.: (ref) 279
Řezanka P.: (ref) 881
Řídká M.: (l) 406
Říhová Ambrožová J.: (l) 315
- Sádovská G.: (l) 415
Sajdok J.: (ref) 372
Sákra L.: (l) 738
Salmi T.: (z) 347
Samcová E.: (ref) 200
Schovanec M.: (l) 157
Sedlák M.: (os.zp.) 627, 857
Seidlerová J.: (l) 165
Seitlová P.: (l) 665
Sejáková Z.: (l) 799
Selecký R.: (ref) 542
Shearman A.: (l) 303
Skácel F.: (l) 150, 1051
Skokanová M.: (l) 799
Slaviček P.: (s) 846
Sobotka D.: (z) 925
Solichová P.: (l) 665
Spiwok V.: (rec) 856
Staňková M.: (l) 916
Stano J.: (l) 65
Staňová I.: (l) 673
Stárka L.: (ref) 13
Stejskal D.: (l) 323, 665
Stejskal K.: (cm) 225
Stejskal M.: (ref) 689
Stránský Z.: (os.zp.) 113
Štředa L.: (b) 602
Suchý V.: (ref) 689
Suhaj M.: (l) 171
Svoboda J.: (rec) 185
Svoboda L.: (v.ch.) 349
Svoboda M.: (rec) 923
Svobodová E.: (ref) 886
Sýkora D.: (ref) 190
Sýkora V.: (ref) 706
Sýkorová I.: (ref) 689
Száková J.: (l) 807, (ref) 397
- Šabata S.: (ref) 1011
Šácha M.: (l) 738
Šebela M.: (ref) 36
Šebestík J.: (s) 101
Šebor G.: (ref) 689
Šec K.: (l) 150, 1051

Šeršeň F.: (l) 60
Šesták J.: (b) 832
Šilhánek J.: (b) 595
Šimánek V.: (os.zp.) 626,
859, (s) 843
Šmogrovičová D.:
(ref) 287, 542
Šotola J.: (ref) 25
Šprongl L.: (l) 665
Šráček O.: (l) 176
Štengl V.: (l) 1045
Štíbr B. (b) 339
Štrajblová J.: (úv) 639
Štulík K.: (os.zp.) 362,
(z) 103
Šturdíková M.: (ref) 486
Šubert J.: (ref) 55, (l) 1045
Šulc M.: (l) 584
Šupálková V.: (cm) 225
Šváb M.: (l) 509
Švehla P.: (ref) 776
Takácsová M.: (l) 563
Taraba B.: (b) 839
Tarkowski P.: (b) 94,
(s) 619
Tatiersky J.: (d) 821
Tekáč V.: (l) 150, 1051
Tesařík B.: (b) 610, 611,
612
Tesařová E.: (ref) 190
Tichý M.: (l) 793, (s) 846
Tlustoš P.: (l) 807,
(ref) 397
Trnka O.: (l) 310, 515
Tuček M.: (ref) 1038
Tukač V.: (rec) 617
Tůma P.: (ref) 200
Tušarová I.: (l) 790
Uher M.: (ref) 44, 895,
1002
Ulrichová J.: (b) 605,
(os.zp.) 859, (s) 845
Urban A.: (l) 722
Urbanová M.: (cm) 246
Vacek J.: (l) 556
Vácha R.: (l) 811
Valachová M.: (ref) 486
Vančo J.: (l) 60
Vanko M.: (ref) 384
Vičar J.: (os.zp.) 114
Víteček J.: (l) 569
Vítková K.: (cm) 241
Vlašínová H.: (l) 569
Vobecký M.: (l) 327
Wolf R.: (os.zp.) 356
Vollárová O.: (l) 411
Vopálenký P.: (ref) 468
Vosmanská M.: (ref) 190
Vošta J.: (ref) 713
Vymětal J.: (b) 346,
(os.zp.) 112
Vyskočilová P.: (cm) 250
Vysloužilová M.: (l) 811
Wágner T.: (b) 96
Wallace R.: (b) 341
Yosypchuk B.: (l) 144
Zahradníček J.:
(os.zp.) 357, 623
Zahradník R.: (b) 85, 827,
(os.zp.) 110
Zajoncová L.: (ref) 36
Zalán Z.: (l) 730
Zámostný P.: (rec) 684,
685, (z) 606
Zapadlo M.: (cm) 241
Záruba K.: (ref) 881
Zeman A.: (ref) 689
Žemberyová M.: (l) 303
Zima J.: (l) 144
Zítka O.: (cm) 225
Zukal A.: (ref) 208
Zvolánková M.: (ref) 190

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÁ

vydává

CHEMICKÉ LISTY

CHLSAC 101, 535 –1059 (2007)

Vedoucí redaktor

Editor

B. KRATOCHVÍL

Redakční kruh

Editorial Board

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

Zahraniční a oblastní redaktori

Foreign and Regional Editors

F. ŠVEC (USA), V. VĚTVIČKA (USA), L. OPLETAL (HRADEC KRÁLOVÉ), P. TARKOWSKI (OLOMOUC)

Redakční rada

Advisory Board

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

Výkonná redaktorka

Editorial Assistant

R. ŘÁPKOVÁ

Ročník 101 (2007)

Volume 101 (2007)

Listy chemické, ročník 131 – Časopis pro průmysl chemický, ročník 117

Str. 535– 1059

ISSN 0009-2770

