

**Může použití vodíku jako motorového paliva vyřešit problém skleníkového efektu oxidu uhličitého?**

Problém tzv. globálního oteplování přičítaného růstu koncentrace oxidu uhličitého v zemské atmosféře je v současné době populárním problémem, který byl navíc zpolitizován. Tento úvodník píše proto, že jsem se již vícekrát setkal v televizi, v rozhlasu nebo v tisku s tím, že problém byl uzavřen konstatováním, že může být v budoucnu vyřešen přechodem na vodík, jako motorové palivo. Na tomto příkladu chci ukázat, jak mohou závěry o „ochraně životního prostředí“ bez znalosti technologického zázemí vést k matoucím závěrům.

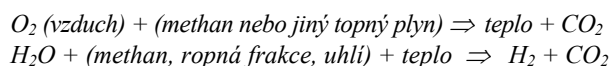
Je samozřejmé, že z hlediska místa použití vozidla může být vodík pokládán za palivo šetrné k životnímu prostředí. Protože vodík neobsahuje uhlík, není při jeho spalování produkován oxid uhličitý ani jiné uhlikaté škodlivé látky, produkované při použití benzínu, motorové nafty či zemního plynu jako paliva, např. zbytky nedokonale spálených organických sloučenin či saze. Při použití vodíku mohou ovšem vznikat oxidy dusíku a ozon. Závisí to na typu použitého motoru. Je-li vodík spalován ve spalovacím motoru, pak vznikají, je-li použit motor založený na spalovacích článcích, pak nevznikají. Spalovací články pracují na principu obrácené elektrolyzy vody. Při elektrolyze vody je do článku veden stejnosměrný elektrický proud a produktem je kyslík a vodík. Do spalovacího článku je veden kyslík a vodík a produktem je stejnosměrný elektrický proud využitý k pohonu vozidla. Z hlediska místa použití vozidla poháněná vodíkem, podobně jako metro, pouliční elektrická dráha a elektrické vlaky poháněné elektrickým proudem, jsou šetrná k životnímu prostředí.

Z hlediska globálního je však nutné brát při posuzování ekologické šetrnosti použití vodíku jako paliva v úvahu způsob výroby použitého vodíku, protože výroba vodíku je většinou spojena s produkcí velkých množství oxidu uhličitého. V tom je právě jádro problému. K výrobě vodíku je možné využít dva principy:

– Vodík je vyráběn elektrolyzou vody. Pak šetrnost použití vodíku jako paliva závisí na zdroji elektrického proudu. Vodík je z hlediska emisí oxidu uhličitého šetrným palivem v případě, kdy je elektrický proud získáván ze sluneční energie (vodní a větrné elektrárny a sluneční baterie, geotermální energie) nebo z energie jaderné. Je-li elektrický

proud vyráběn v tepelných elektrárnách, je výroba vodíku spojena s významnými emisemi oxidu uhličitého a jiných škodlivých látek. Jen tyto látky nejsou vypouštěny v místě použití vozidla, ale ve vzdálené elektrárně. Totéž platí o elektrické dopravě. V této souvislosti pokládám za matevní veřejnosti i naznačovat, že z hlediska ochrany životního prostředí je žádoucí rušit jaderné elektrárny.

– Vodík je vyráběn redukcí vody zemním plynem, ropnými produkty nebo uhlím. Výroba vodíku je složitá a náročná, protože reakce probíhají při vysoké teplotě a jsou endotermní. Uhlíkatý materiál je tedy používán jednak jako chemické činidlo k redukcí, dále pak jako palivo k získání tepla. Proces probíhá podle zjednodušeného schéma:



Při výrobě vodíku je běžné, že na tunu vodíku vzniká okolo 10 tun oxidu uhličitého. Je tedy zřejmé, že pouhý přechod na vodík jako motorové palivo problém emisí oxidu uhličitého nemůže vyřešit. Řešením může být jen zásadní strukturální přestavba výroby energie.

Chtěl bych však upozornit na to, že výroba vodíku má zásadní význam pro ochranu životního prostředí v jiné oblasti. Vodík je základní reakční složkou pro odstraňování sloučenin síry a dusíku z motorových paliv a pro hloubkové zpracování ropy, tedy pro úspory ropy. Umožňuje vyrábět paliva, která nezatěžují životní prostředí emisemi síry.

Zde bych chtěl ještě upozornit na další potenciální zdroj matení veřejnosti. Týká se použití „bioetanolu“ a „bionafty“ jako paliv. Tato paliva jsou v tisku a v televizi někdy uváděna, bez hlubšího vysvětlení, jako paliva šetrná k životnímu prostředí. Chemikům je problém jasný. Jejich „šetrnost“ k životnímu prostředí plyne ze skutečnosti, že oxid uhličitý vznikající jejich spalováním byl získán při pěstování z atmosféry. V jiných směrech tato paliva nejsou šetrnější než paliva vyráběná z ropy a výfukové plyny z nich jsou stejně nebezpečné jako výfukové plyny z ropných paliv. Tento fakt nemusí být laické veřejnosti bez vysvětlení zřejmý.

Josef Horák

## ŠPECIÁCIA ARZÉNU VO VODÁCH S VYUŽITÍM TECHNÍK AAS

INGRID HAGAROVÁ

Geologický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovenská republika  
hagarova@fns.uniba.sk

Došlo 23.5.06, prijaté 31.8.06.

Kľúčové slová: arzén, špeciácia, atómová absorpčná spektrometria, technika generovania hydridov, technika elektrotermickej atomizácie

### Obsah

1. Úvod
2. Stabilita špecií arzénu
3. Využitie techniky ETAAS v špeciálnej analýze arzénu
4. Využitie techniky HGAAS v špeciálnej analýze arzénu
5. Využitie spojenia HG-ETAAS v špeciálnej analýze arzénu
6. Záver

### 1. Úvod

Arzén je toxický prvok, ktorý sa môže vo vzorkách životného prostredia vyskytovať vo forme anorganických aj organických zlúčenín v štyroch oxidačných stupňoch +V, +III, 0 a –III, pričom najčastejšie zastúpené oxidačné stupne sú +III a +V. V prírodných vodách sa nachádza predovšetkým vo forme anorganických oxyaniónov ako arzeničnan (As(V)) alebo arzenitan (As(III)). Vďaka biologickej aktivite môžu byť tieto anorganické druhy čiastočne detoxifikované a transformované na organické zlúčeniny arzénu, a to predovšetkým monometylarzeničnan (MMAs(V)) alebo dimetylarzeničnan (DMAs(V)). Koncentrácie týchto dvoch metylovaných druhov zistené

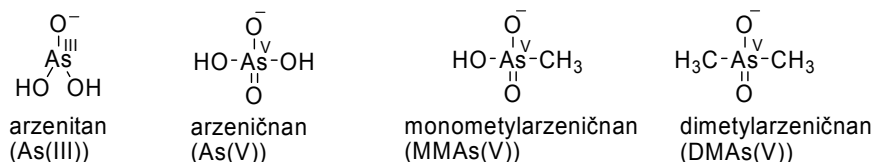
v povrchových vodách sa však pohybujú na ultrastopových úrovniach (MMAs(V) < 0,02–0,22  $\mu\text{g l}^{-1}$ ; DMAs(V) < 0,02–0,62  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) a ich detekcia metódami AAS v mnohých prípadoch nie je možná bez použitia vhodnej prekoncentračnej techniky<sup>1</sup>. Vzorce najčastejšie zastúpených druhov arzénu vo vodách sú uvedené na obr. 1 (cit.<sup>2</sup>). Schéma metylácie anorganických foriem arzénu je uvedená na obr. 2 (cit.<sup>3</sup>).

Keďže toxicita arzénu závisí od chemických foriem a oxidačného stavu, v ktorom sa arzén nachádza (anorganický As(III) je toxickejší ako anorganický As(V) a metylované formy arzénu sú menej toxické ako anorganické soli<sup>4</sup>), je zrejmé, že pre hodnotenie toxicity arzénu a jeho zlúčenín vo vzorkách životného prostredia, je stanovenie celkového obsahu arzénu nepostačujúce. Z tohoto dôvodu je otázka špeciácie v prípade arzénu vysoko aktuálna a viac-menej nevyhnutná.

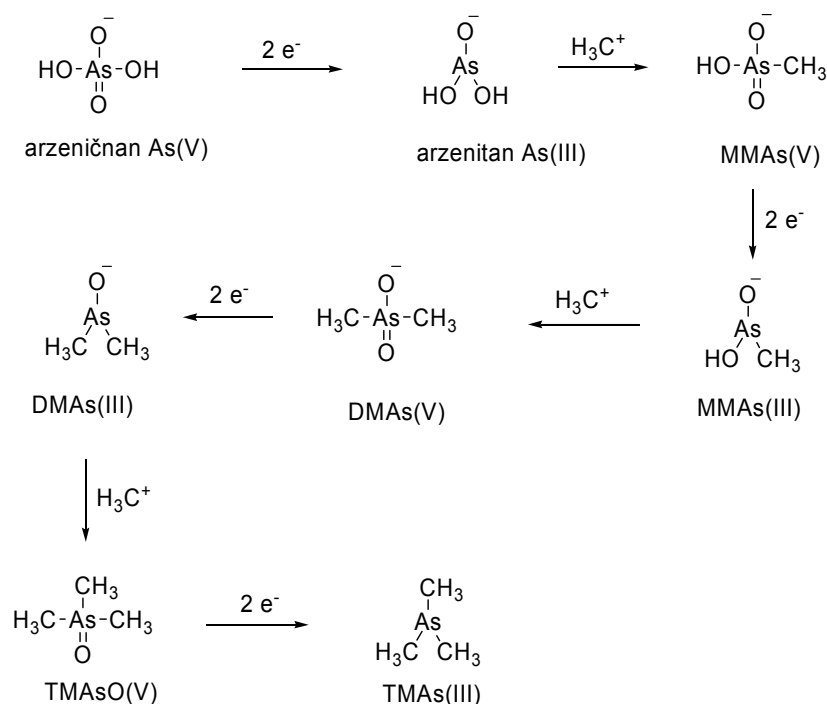
Keďže voda patrí k najčastejšie študovaným matriciam<sup>5,6</sup>, väčšina špeciálnych štúdií v prípade arzénu je zameraná práve na špeciáciu arzénu v tomto type prírodných látok.

K najpoužívanejším technikám pre stanovenie arzénu patria techniky atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) (cit.<sup>7</sup>), a to predovšetkým technika generovania hydridov (HGAAS), technika elektrotermickej atomizácie (ETAAS) a v poslednom období aj spojenie techniky generovania hydridov s následnou atomizáciou hydridov v elektrotermickom atomizátore (HG-ETAAS). Derivatizáciu s využitím tvorby hydridov v prípade použitia HGAAS, ale aj HG-ETAAS možno tiež využiť na špeciáciu tých foriem arzénu, ktoré sú schopné tvoriť hydridy. V týchto prípadoch je však potrebné striktné kontrolovať reakčné podmienky, pri ktorých selektívne reagujú jednotlivé formy arzénu.

V tomto článku sú uvedené publikácie, v ktorých sa využíva HGAAS alebo HG-ETAAS na špeciáciu aj detekciu najčastejšie zastúpených druhov arzénu vo vodách, ako aj práce venované spojeniu HPLC-ETAAS, ale aj HPLC-HGAAS na špeciáciu a stanovenie arzénu vo vodách.



Obr. 1. Najčastejšie zastúpené druhy arzénu vo vodách<sup>2</sup>

Obr. 2. Schéma biometylácie arzénu<sup>3</sup>

## 2. Stabilita špecií arzénu

Stabilita sledovaných špecií v reálnych vzorkách je jedným z kľúčových problémov, ktoré je potrebné v špeciálnej analýze vyriešiť. Pretože vzorky životného prostredia sa zvyčajne neanalyzujú ihneď po odbere a uskladnenie vzoriek môže viesť aj k značnej zmene špecií pôvodne sa nachádzajúcich vo vzorke, je vypracovanie postupov vhodných na stabilizáciu jednotlivých špecií základnou podmienkou pre spoľahlivú špeciálnu analýzu. K hlavným zdrojom nestability špecií patria chemické reakcie medzi jednotlivými špecií, interakcie medzi materiálom nádoby, v ktorej je vzorka uskladnená a jednotlivými špecií, mikrobiálna aktivita, teplota, pH, svetlo atď. Z uvedeného je zrejmé, že pre spoľahlivú špeciálnu analýzu je nevyhnutné zistiť a eliminovať vplyv spomenutých faktorov na stabilitu sledovaných špecií<sup>8</sup>.

Štúdie venované stabilite rôznych zlúčenín arzénu vo vodách sú zamerané predovšetkým na anorganické formy arzénu, arzeničnan a arzenitan. Kyselina sírová (0,2 % v/v) bola použitá na stabilizáciu As(III) a As(V) v destilovanej vode, ale aj v reálnych vzorkách vôd pri laboratórnej teplote po dobu 125 dní (cit.<sup>9</sup>). Ako vhodný materiál na uskladnenie vôd pri špeciácii arzénu sa odporúčajú nádoby z pyrexu a z polyetylénu, ale iba vtedy, ak je pH vzoriek udržiavané na hodnote 1,5. Pri vyšších hodnotách pH boli pozorované značné straty obidvoch sledo-

vaných špecií (až do 40 %), a v týchto prípadoch sú vhodnejšie polyetylénové nádoby. Ďalšia kyselina, ktorá bola použitá na stabilizáciu As(III) vo vzorkách vôd v nádobách z pyrexu aj polyetylénu, bola HCl (cit.<sup>10</sup>). As(III) bol stabilný 6 týždňov, ak boli vzorky okyslené na pH 2 a uchovávané v chlade pri teplotách okolo 0 °C, pričom deoxygenácia vzoriek nebola v tomto prípade potrebná. Ak sa vzorky neuchovávali v chlade, ale boli rovnako okyslené, bola táto stabilizácia účinná 2 týždne, ale pod podmienkou deoxygenácie vzoriek. Metylované druhy arzénu boli stabilné niekoľko mesiacov, ak boli stabilizované 4 ml koncentrovanej HCl na 1 l vzorky<sup>11</sup> alebo sterilne filtrované cez 0,2 μm filtre<sup>12</sup>. V literatúre možno nájsť aj postupy, ktoré používajú na stabilizáciu vzoriek HNO<sub>3</sub> (1 ml na 1 l vzorky) a kyselinu askorbovú (100 mg na 1 l vzorky)<sup>13</sup>. Použitie HCl a HNO<sub>3</sub> na stabilizáciu As(III) a As(V) porovnali vo svojej práci aj ďalší autori<sup>14</sup>, ktorí podotýkajú, že pri použití obidvoch kyselín dochádzalo k takmer okamžitej k oxidácii As(III) na As(V). Okrem uvedených kyselín je možné na stabilizáciu anorganických druhov arzénu použiť aj prídavok disodnej soli kyseliny etyléndiaminotetraoctovej (EDTA)<sup>15</sup>, ktorá umožňuje stabilizovať As(III) a As(V) až 3 mesiace pri teplote 20 °C v nepriehľadných nádobách. Prídavok EDTA sa odporúča uprednostniť pred pridaním koncentrovaných kyselín HCl, HNO<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (cit.<sup>16</sup>). Avšak použitie 6 mol l<sup>-1</sup> HCl možno považovať za vhodné pre stabilizáciu celkového anor-

ganického arzénu (As(III) + As(V)), 0,12 mol  $\Gamma^{-1}$  kyselinu octovú pre stabilizáciu As(III)+DMAs(V) a citrátový tlmivý roztok s pH 4,4 pre stabilizáciu As(III) (cit.<sup>17</sup>). Niektorí autori poukazujú na to, že nebola potrebná stabilizácia vzoriek riečnej vody, ak sa analýzy uskutočnili v relatívne krátkom čase po odbere (20–26 hodín)<sup>18</sup>. Za týchto podmienok však zistili, že sú As(III), As(V), MMAs(V) a DMAs(V) stabilné vo väčšine vzoriek iba 3–4 dni. Stabilita organozlúčenín arzénu vyžaduje upravenie pH vzoriek a uskladnenie v tme. Potvrdzujú to štúdie, pri ktorých boli pripravené roztoky obsahujúce samostatne As(III), As(V), arzenobetain (AsB), arzenocholín (AsC), MMAs(V) a DMAs(V) uskladnené v tme pri presne kontrolovanom pH stabilné až jeden rok<sup>19</sup>. V týchto prípadoch nebola zistená degradácia jednotlivých foriem arzénu ani pri zvýšení teploty na 40 °C. V prípade rôznych zmesí spomínaných zlúčenín už bola pozorovaná značná degradácia a zmena pomeru pôvodne sa nachádzajúcich zlúčenín v modelových zmesných roztokoch. Štúdie stability v modelových roztokoch obsahujúcich As(III), As(V), AsB, AsC, MMAs(V) a DMAs(V) pripravených v deionizovanej vode, ktoré boli zahrievané na teplotu varu viedli k zisteniam, že dochádzalo k značnej oxidácii aj metylácii<sup>20</sup>. Po 4 mesiacoch uskladnenia vzoriek pri 20 °C za prítomnosti svetla bol As(III) pôvodne prítomný vo vzorkách úplne zoxidovaný na As(V). Rovnaké roztoky obsahujúce As(III), avšak uskladnené v tme pri 40 °C, zaznamenali iba nepatrnú zmenu (v dôsledku nízkej mikrobiálnej aktivity). Podobné pokusy so zmesou obsahujúcou DMAs(V), AsC a As(V) uskladnené pri 20 °C a 40 °C viedli k záverom, že dochádzalo k tvorbe MMAs(V) po 2 mesiacoch, zatiaľ čo As(III) vznikol po 4 mesiacoch pri 20 °C. Pri 40 °C bol vznik As(III) spozorovaný po 2 mesiacoch a zánik As(III) bol spozorovaný po 4 mesiacoch. Keď bola spomínaná zmes uskladnená pri 4 °C, nebola zistená žiadna zmena v pôvodne pripravenom modelovom roztoku. Boli tiež študované komplexnejšie modelové roztoky obsahujúce Zn, Mn, Na, Al, K, Fe, Cu, Ca, Cl, fosforečnan, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MMAs(V) a DMAs(V) (cit.<sup>21</sup>). V tomto prípade dochádzalo k oxidácii As(III) na As(V) pri 4 °C, 20 °C aj 40 °C, pričom oxidácia sa zvyšovala priamo úmerne s narastajúcou teplotou, pri ktorej boli vzorky uskladnené.

Z uvedeného je zrejmé, že štúdiu stability stanovovaných špecií za rôznych podmienok musí byť v špeciálnej analýze venovaná prvoradá pozornosť. Zistenie optimálnych podmienok pre uskladnenie a stabilizáciu jednotlivých špecií, ako aj zistenie maximálneho času, za ktorý ešte nedochádza k zmene špecií je nevyhnutnosťou. V tejto oblasti však ešte stále zostávajú mnohé problémy nevyriešené<sup>4,8</sup>.

### 3. Využitie techniky ETAAS v špeciálnej analýze arzénu

ETAAS, ktorá umožňuje spoľahlivo stanoviť celkové stopové obsahy veľkého počtu analytov v rôznych typoch

matric, slúži v špeciálnej analýze ako selektívny a vysoko citlivý detektor po predchádzajúcej separácii sledovaných špecií<sup>22–24</sup>. V prípade arzénu je však stanovenie spojené s riešením závažného problému, ktorým je strata arzénu z atomizátora, ku ktorej môže dôjsť už pri relatívne nízkej teplote. Na jeho zadržanie v atomizátore v priebehu pyrolýzy je preto potrebná tzv. „modifikácia analytu“. Arzén, ktorý je pôvodne prchavejší ako matrica, v ktorej sa nachádza je, vďaka modifikácii chemicky a tým aj teplotne stabilizovaný a zadržiavaný v atomizátore v priebehu pyrolýzy, pri ktorej dochádza k odstráneniu rušivej matrice. Prvým chemickým modifikátorom pri stanovení As technikou ETAAS bol dusičnan nikelnatý<sup>25</sup>. Odvtedy bolo pre termickú stabilizáciu arzénu opísaných mnoho ďalších chemických modifikátorov, ktoré sú spomínané v prehladnom článku venovanom stanoveniu arzénu vo vzorkách životného prostredia technikami AAS, ktorý bol publikovaný v Chemických listoch v roku 2005 (cit.<sup>7</sup>). Spôsoby pre zavedenie modifikátora do atomizátora sú rôzne. Je možné nainjektovať kvapalnú modifikátor samostatne pred nainjektovaním vzorky alebo po nainjektovaní vzorky, poprípade nainjektovať vzorku, ktorá obsahuje priamo prídavok modifikátora. Okrem uvedených spôsobov, inovatívny trend v ETAAS zaznamenalo používanie tzv. „permanentných modifikátorov“. Pojem permanentná modifikácia bol po prvý krát použitý v práci Shuttlera a spol.<sup>26</sup> pri stanovení As, Bi a Se. Existuje niekoľko spôsobov permanentného nanosenia modifikátora na vnútornú stenu grafitovej kvety alebo na platformu vloženú do grafitovej kvety. Z nich k najčastejšie používaným patrí „stuttering“<sup>27</sup> alebo „elektrodepozícia“<sup>28,29</sup>. V literatúre je opísaných niekoľko výhod pri použití permanentných modifikátorov, z ktorých k najdôležitejším patrí skrátenie času stanovenia a zvýšenie životnosti grafitovej kvety<sup>30</sup>. K najčastejšie používaným modifikátorom, ktoré môžu slúžiť ako permanentné modifikátory pri stanovení arzénu patria platínové kovy (Ir, Pd, Pt, Rh, Ru) (cit.<sup>30–33</sup>) a karbidotvorné prvky (Zr, Nb, Ta, W) (cit.<sup>30,31,33</sup>).

Ako už bolo spomenuté, ETAAS možno použiť iba na stanovenie celkového arzénu nachádzajúceho sa vo vzorkách. Pre špeciáciu jeho jednotlivých foriem je preto potrebné pred samotnou detekciou použiť vhodnú separačnú techniku, ktorá slúži jednak na oddelenie sledovanej formy analytu, ale aj na jej nakoncentrovanie. Medzi technikami, ktoré sú používané na separáciu rôznych špecií arzénu<sup>34,35</sup>, patrí k najpoužívanejším vysokoúčinná kvapalinová chromatografia (HPLC)<sup>36,37</sup>. Najčastejšie separované formy arzénu sú anióny As(III), As(V), MMAs(V) a DMAs(V) alebo kationy AsB, AsC a TMs(V) (tetrametylarséniový kation). Používané mody HPLC sú aniónovo-výmenná HPLC buď s izokratickou alebo gradientovou elúciou alebo kationovo-výmenná HPLC s izokratickou elúciou. V prípade separácie súčasne aniónov aj kationov sa používa technika spájania kolón, ktorá kombinuje aniónovo-výmennú a reverzno-fázovú separáciu<sup>38</sup>. Spojenie HPLC-ETAAS možno realizovať v off-line alebo v on-line kombinácii. Off-line kombinácia vyžaduje účinnú separáciu a následný zber jednotlivých



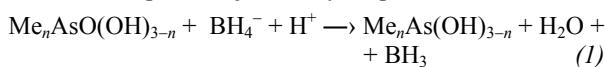
frakcií<sup>39</sup>. On-line kombinácia v tomto prípade naráža na dva zásadné problémy, a to na malé objemy (desiatky  $\mu\text{l}$ ), ktoré môžu byť dávkané do elektrotermického atomizátora a na problém prietokového usporiadania s typicky neprietokovým detektorom. K vyriešeniu prvého problému napomohla miniaturizácia separačných kolón, pri použití ktorých je možné nainjektovať celý elučný objem do predhriatej grafitovej kvety. Pre vyriešenie druhého spomenutého problému je potrebné použiť časovo-nastaviteľný separačný systém s peristaltickou pumpou pre nainjektovanie vzorky do kolóny spolu s programovateľnou autosamplovou pumpou pre nainjektovanie vzorky do grafitovej kvety. Vyriešeniu týchto problémov je v súčasnej dobe venovaná značná pozornosť<sup>40–42</sup> a on-line kombinácia separačnej techniky s ETAAS detekciou patrí nepochybne k najmodernejšiemu vývoju v stopovej a špeciálnej analýze.

#### 4. Využitie techniky HGAAS v špeciálnej analýze arzenu

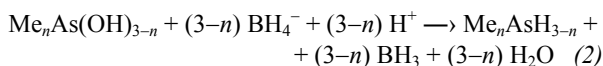
Technika generovania hydridov patrí k najpoužívanejším technikám na stanovenie arzenu už od svojho uvedenia Holakom v roku 1969 (cit.<sup>43</sup>). Vyznačuje sa pomerne vysokou citlivosťou a jednoduchou inštrumentáciou. Je založená na tvorbe kovalentného hydridu, ktorý je z roztoku analyzovanej vzorky vedený do atomizátora (najčastejšie kremenná kveta), ktorý môže byť vyhrievaný plameňom alebo elektricky. Na začiatku boli postupy pre generovanie arzenovodíka spojené s rozpúšťaním kovov (Zn, Mg, Al) v minerálnych kyselinách, pri ktorom vznikal vodík, ktorý následne reagoval s As(III) za vzniku  $\text{AsH}_3$ . Ďalšie redukčné činidlá, ktoré boli použité pri tvorbe arzenovodíka, sú  $\text{TiCl}_3$  (cit.<sup>44</sup>) a  $\text{SnCl}_2$  (cit.<sup>45</sup>) v prostredí koncentrovanej HCl, alebo Al v zásaditom prostredí – známa ako Fleitmannova reakcia (cit.<sup>46,47</sup>). Neskôr sa do popredia dostala účinná redukcia s  $\text{NaBH}_4$ , ktorá je takmer univerzálne používaná na generovanie hydridov od svojho uvedenia (cit.<sup>48</sup>). To, že k najpoužívanejším patrí práve redukcia s  $\text{NaBH}_4$  potvrdzujú aj prehľadné články Nakaharu<sup>49</sup>, Campella<sup>50</sup>, Yana a Nia<sup>51</sup>, Kumara a Riyazuddina<sup>52</sup>.

Pri štúdiu tvorby hydridov bolo zistené, že aj pri použití vysokých koncentrácií  $\text{NaBH}_4$  a pri optimálnych podmienkach koncentrácie použitej kyseliny, sú odozvy prislúchajúce As(V) o 10 % nižšie v porovnaní s As(III) (cit.<sup>53</sup>). Je to z toho dôvodu, že tvorba arzenovodíka z As(V) prebieha v dvoch krokoch. Prvým je redukcia As(V) na As(III) (rovnica 1) a až následne tvorba arzenovodíka (rovnica 2). Keďže redox reakcia, ktorá zahŕňa prenos elektrónu je pomerne pomalá a závislá od pH, je možné uvedené poznatky využiť na rozlíšenie spomínaných foriem arzenu<sup>4</sup>. Pre As(V) sa odporúča uskutočniť reakciu pri  $\text{pH} \leq 1$  (najčastejšie v prostredí 1–2 mol  $\text{l}^{-1}$  HCl), zatiaľ čo pre As(III) sa odporúča mierne kyslé prostredie s pH okolo 5 (cit.<sup>54–60</sup>). MMAAs(V) a DMAAs(V) tvoria odpovedajúce hydridy  $\text{MeAsH}_2$  a  $\text{Me}_2\text{AsH}$  pri pH 1. Okrem pH

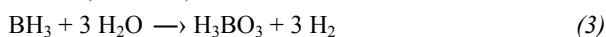
však v prípade špeciácie zohráva dôležitú úlohu aj kinetika reakcií a komplexácia jednotlivých špecií<sup>61,62</sup>.



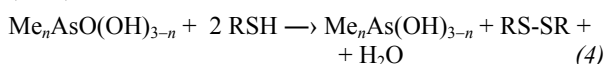
kde Me = metyl a  $n$  sa môže pohybovať od 0 do 3.



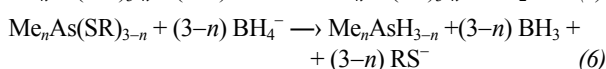
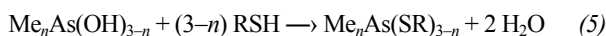
Vzniknutý  $\text{BH}_3$  hydrolyzuje za vzniku kyseliny boritej a vodíka (reakcia 3).



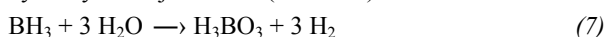
Pri celkovom stanovení arzenu sa práve preto odporúča zredukovať As(V) na As(III), pričom sa používajú rôzne redukčné roztoky ako aj rozdielne postupy. K najpoužívanejším patrí redukcia s KI a kyselinou askorbovou<sup>63–65</sup>. Okrem uvedenej redukcie je možné použiť na redukciu As(V) na As(III) aj činidlá obsahujúce –SH skupinu, ako napríklad L-cystein, L-cystin alebo tioglycerol<sup>66–69</sup>. Tieto tioly boli použité ako redukčné činidlá pred pridaním  $\text{NaBH}_4$  a viedli k získaniu rovnakých signálov pre štyri špecie arzenu (As(III), As(V), MMAAs(V) aj DMAAs(V)). V tomto prípade činidlo (RSH) redukuje As(V) na As(III) a anión ( $\text{RS}^-$ ) viaže vznikajúci As(III) (rovnice 4 a 5). Následná reakcia s  $\text{NaBH}_4$  vedie k vzniku odpovedajúceho hydridu (reakcia 6). Tento postup však neumožňuje rozlíšiť medzi anorganickým As(III) a As(V) (cit.<sup>66</sup>).



kde Me = metyl a  $n$  sa môže pohybovať od 0 do 3.



Aj v tomto prípade vzniknutý  $\text{BH}_3$  hydrolyzuje za vzniku kyseliny boritej a vodíka (reakcia 7).



Existujú dva základné spôsoby generovania hydridov, a to kontinuálny, alebo vsádkový<sup>4</sup>. Pri vsádkovom usporiadaní (batch-HGAAS) reagujú oksylená vzorka a redukčné činidlo v reakčnej nádobe a vzniknutý hydrid je buď priamo vedený prúdom inertného plynu do atomizátora, alebo je zadržaný využitím kolekcii tlakovú alebo vymrazením a až následne je vedený prúdom nosného plynu do atomizátora. Pri kontinuálnom usporiadaní sa oksylená vzorka a redukčné činidlo stretávajú v prietoku a vzniknutý hydrid je separovaný od kvapaliny v separátore fáz. Pri kontinuálnom usporiadaní môže ísť o kontinuálne prietokové usporiadanie (CF-HGAAS)<sup>70–72</sup>, o prietokové injekčné usporiadanie (FI-HGAAS)<sup>73,74</sup> alebo o sekvenčné injekčné usporiadanie (SI-HGAAS)<sup>75,76</sup>. Aj v týchto prípadoch môžu byť hydridy vedené priamo do atomizátora alebo môžu byť zadržané pomocou kolekcii tlakovej<sup>77</sup> alebo vymrazením<sup>78–80</sup>.

Hlavnou výhodou HGAAS je separácia analytu od matrice, čo znižuje riziko interferencií<sup>81,82</sup>. Problémom

v uvedenom systéme však ostávajú interferencie kovov skupín VIII.B a I.B periodického systému<sup>83–86</sup> a vzájomné interferencie hydridotvorných prvkov<sup>87–93</sup>. Mechanizmus interferencií, ktoré sú spôsobené prechodovými prvkami, je možné vysvetliť vznikom zrazeniny týchto kovov pri reakcii s  $\text{NaBH}_4$ , ktorá môže následne viazať a katalyticky rozložiť vznikajúce hydridy<sup>94</sup>. Zavedenie FI-HGAAS viedlo k značnému eliminovaniu interferencií spôsobených prechodovými prvkami<sup>95–97</sup>, predovšetkým z dvoch dôvodov. Pri použití FI systému namiesto vsádzkového usporiadania sú koncentrácie redukčného činidla zvyčajne nižšie a vznik interferujúcich zrazenín je znížený<sup>95,97</sup>. Ďalším dôvodom je tzv. kinetická diskriminácia. Redukcia hydridotvorných prvkov je rýchla a reakcia je ukončená skôr ako začne redukcia kovu za vzniku interferujúceho druhu. Taktiež separácia hydridov v separátore fáz od matrice vzorky je veľmi rýchla.

Vo väčšine špeciálnych štúdií sa využívajú dva postupy, ktoré umožňujú stanoviť celkový arzén po predchádzajúcej redukcii  $\text{As(V)}$  v silne kyslom prostredí a samostatne stanoviť  $\text{As(III)}$  v miernom kyslom prostredí s využitím zvyčajne nižších koncentrácií  $\text{NaBH}_4$  (cit.<sup>75,98–100</sup>). Pre stanovenie celkového anorganického arzenu boli však opísané aj postupy bez použitia predredukcie  $\text{As(V)}$  (cit.<sup>74,76</sup>).

Rozdielne postupy, ktoré umožňujú stanoviť štyri najčastejšie sa vyskytujúce formy arzenu vo vodách, možno nájsť v nasledujúcich prácach. Quiníaia a Rollemberg<sup>17,101</sup> použili štyri postupy pre selektívne stanovenie  $\text{As(III)}$ ,  $\text{As(III)+As(V)}$ ,  $\text{As(III)+DMAs(V)}$  a  $\text{As(III)+As(V)+DMAs(V)}$ . Yano a spol.<sup>102</sup> vypracovali tri postupy na selektívne stanovenie  $\text{As(III)}$ ,  $\text{As(III)+As(V)}$  a postup na stanovenie celkového  $\text{As}$  (organického aj anorganického). Bundaleska a spol.<sup>70</sup> navrhli štyri postupy, ktoré umožňujú stanoviť spoločne  $\text{As(III)+As(V)+MMAs(V)}$ ,  $\text{As(III)+DMAs(V)}$ ,  $\text{As(III)+As(V)+DMAs(V)}$  a  $\text{As(III)+As(V)+DMAs(V)+MMAs(V)}$ . Růde a Puchelt<sup>103</sup> stanovovali samostatne  $\text{As(III)}$ ,  $\text{MMAs(V)+DMAs(V)}$  a  $\text{As(III)+As(V)+MMAs(V)+DMAs(V)}$ .

HPLC separácia v spojení s HGAAS detekciou umožňuje bežne stanoviť tie zlúčeniny arzenu, ktoré sú schopné tvoriť hydridy. Okrem jednoduchých separácií  $\text{As(III)}$  a  $\text{As(V)}$  (cit.<sup>104,105</sup>) je možné v literatúre nájsť aj práce venované oddeleniu  $\text{As(III)}$ ,  $\text{As(V)}$  a  $\text{DMAs(V)}$  (cit.<sup>106</sup>) alebo  $\text{As(V)}$ ,  $\text{MMAs(V)}$  a  $\text{DMAs(V)}$  (cit.<sup>107</sup>). Vzájomná separácia  $\text{As(III)}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{MMAs(V)}$ ,  $\text{DMAs(V)}$ ,  $\text{AsC}$  a  $\text{AsB}$  a ich následné stanovenie je spojené s problémom, ktorý súvisí s neschopnosťou  $\text{AsC}$  a  $\text{AsB}$  tvoriť hydridy. Tieto zlúčeniny sú odolné voči pôsobeniu koncentrovaných kyselín a oxidačných činidiel (alebo ich zmesí)<sup>108</sup>. V tomto prípade sa ukázala byť účinná UV-fotooxidácia. Spojenie HPLC-UV-fotooxidácie a následnej detekcie HGAAS je opísané v práci Lópeza a spol.<sup>109</sup>. Toto spojenie bolo využité práve pri separácii a následnom stanovení už spomínaných šiestich zlúčenín arzenu. Separácia iba organických zlúčenín arzenu ( $\text{MMAs(V)}$ ,  $\text{DMAs(V)}$ ,  $\text{AsB}$ ,  $\text{AsC}$ ,  $\text{TMAOs(V)}$  a  $\text{TMAVs(V)}$ ) pomocou HPLC a následné stanovenie HGAAS s využitím on-line spojenia s UV-fotooxidáciou je tiež opísaná v práci Tsaleva a spol.<sup>110</sup>.

## 5. Využitie spojenia HG-ETAAS v špeciálnej analýze arzenu

Okrem kremennej kvety vyhrievanej plameňom alebo elektricky je možné pre atomizáciu hydridov využiť aj elektrotermické atomizátory. Sú tri možnosti ich použitia, a to *in situ* zachytenie hydridov, ktoré využíva elektrotermický atomizátor pre zber hydridu aj pre jeho atomizáciu<sup>111–114</sup>, on-line atomizácia<sup>115–117</sup> a atomizácia z absorpčných roztokov obsahujúcich zachytené hydridy<sup>118</sup>. *In situ* zber a nakoncentrovanie hydridu zlepšuje detekčné limity oproti priamemu zavedeniu hydridu do atomizátora<sup>119</sup>.

Chemická modifikácia využívaná pri stanovení arzenu ETAAS je aj v tomto spojení nevyhnutnosťou, pričom sa využívajú predovšetkým permanentné modifikátory. Najčastejšie sú steny grafitovej kvety alebo platforma vložená do grafitovej kvety potiahnuté vrstvou platinového kovu ( $\text{Ir}$ ,  $\text{Pd}$ ) (cit.<sup>98,120–122</sup>) alebo karbidotvorného prvkov ( $\text{Zr}$ ,  $\text{W}$ ) (cit.<sup>122</sup>).

Selectívnu tvorbu hydridov pri striktno kontrolovaných podmienkach možno využiť aj v tomto spojení na špeciáciu najčastejšie sa vyskytujúcich druhov arzenu vo vodách. Špeciáciu  $\text{As(III)}$  a  $\text{As(V)}$  opísali vo svojej práci Niedzielski a Siepak<sup>121</sup>. Štyri rôzne postupy pre stanovenie celkového arzenu,  $\text{As(III)+As(V)}$ , samostatne  $\text{As(III)}$  a  $\text{As(III)+DMAs(V)}$  opísali Bermejo-Barrera a spol.<sup>122</sup>.

## 6. Záver

Maximálne prípustné koncentrácie  $\text{As}$  v pitnej vode boli legislatívou mnohých krajín (vrátane Európskej únie) ustanovené na  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  (cit.<sup>123</sup>). Svetová zdravotnícka organizácia (WHO) znížila túto koncentráciu z  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  v roku 1993, Americká agentúra na ochranu životného prostredia (USEPA) až v roku 2001. Mnohé ďalšie krajiny majú stále maximálnu prípustnú koncentráciu  $\text{As}$  v pitnej vode  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  (cit.<sup>123</sup>). V potravinovom kódexe Slovenskej republiky<sup>124</sup> sú uvedené dve maximálne prípustné koncentrácie  $\text{As}$  v pitnej vode.  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  platí pre dojčenskú a stolovú vodu a  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  platí pre vody minerálne.

Uvedené limitné koncentrácie platia pre celkový obsah arzenu nachádzajúceho sa vo vodách. Poznatky o rozdielnej miere toxických účinkov jednotlivých zlúčenín arzenu však určite budú viesť k snahe uzákoniť limitné koncentrácie pre rozdielne formy tohoto analytu. Toto všetko si vyžaduje vypracovanie spoľahlivých postupov špeciácie, ktoré budú môcť byť použité aj v bežných prevádzkových laboratóriách. K najdostupnejším technikám, ktoré možno použiť na stanovenie celkových stopových koncentrácií arzenu patria techniky HGAAS a ETAAS. Využitie spojenia HG-ETAAS umožňuje v mnohých prípadoch stanoviť až ultrastopové koncentrácie. Vypracovanie jednoduchých postupov špeciácie s využitím selektívnej tvorby hydridov pri striktno kontrolovaných reakčných podmienkach umožňuje využiť techniku HGAAS ako aj

spojenie HG-ETAAS na rozlíšenie bežne sa vyskytujúcich foriem arzénu vo vodách. Spojenie HPLC-ETAAS a HPLC-HGAAS umožňuje oddeliť, ale aj nakoncentrovať rozdielne zlúčeniny arzénu. V porovnaní s finančne náročnými metódami<sup>125,126</sup> (napr. HPLC-ICP-MS) používanými na špeciáciu rôznych analytov, ktoré sú častokrát v mnohých laboratóriách nedostupné, je reálny predpoklad, že špeciácii s využitím spomínaných dostupných techník bude venovaná stále vysoká pozornosť.

*Táto práca vznikla za podpory Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva SR a Slovenskej akadémie vied (grant VEGA č. 1/4464/07).*

## LITERATÚRA

- Hwang C. J., Jiang S. J.: *Anal. Chim. Acta* 289, 205 (1994).
- Hung D. Q., Nekrassova O., Compton R. G.: *Talanta* 64, 269 (2004).
- Le X. C., Lu X., Ma M., Cullen W. R., Aposhian H. V., Zheng B.: *Anal. Chem.* 72, 5172 (2000).
- Burguera M., Burguera J. L.: *Talanta* 44, 1581 (1997).
- Das A. K., de la Guardia M., Cervera M. L.: *Talanta* 55, 1 (2001).
- Terlecka E.: *Environ. Monitor. Assess.* 107, 259 (2005).
- Hagarová I., Žemberyová M.: *Chem. Listy* 99, 578 (2005).
- Gómez Ariza J. L., Morales E., Sánchez-Rodas D., Giráldez I.: *Trends Anal. Chem.* 19, 200 (2000).
- Cheam V., Agemian H.: *Analyst* 105, 737 (1980).
- Aggett J., Kriegman M. R.: *Analyst* 112, 153 (1987).
- Crescelius E. A., Bloom N. S., Cowan C. E., Jenne E. A., v knihe: *Speciation of Selenium and Arsenic in Natural Waters and Sediments*. EPRI, Battelle Northwest Laboratories, Washington 1986.
- Andreae M. O.: *Limnol. Oceanogr.* 24, 440 (1979).
- Chatterjee A., Das D., Mandal B. K., Chowhury T. R., Samanta G., Chakraborti D.: *Analyst* 120, 643 (1995).
- Hall G. E. M., Pelchat J. C., Gauthier G.: *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 205 (1999).
- Huang J. E., Ilgen G.: *Anal. Chim. Acta* 512, 1 (2004).
- Bednar A. J., Ranville J. F., Wildeman T. R.: *Environ. Sci. Technol.* 36, 2213 (2002).
- Quináia S. P., Rollemberg M. C. E.: *J. Braz. Chem. Soc.* 12, 37 (2001).
- Anderson R. K., Thomson M., Culbard E.: *Analyst* 111, 1153 (1986).
- Mürrer A. J. L., Abidtrup A., Poulsen O. M., Christensen J. M.: *Analyst* 117, 677 (1992).
- Demessmay C., Ollé M., Porthault M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 348, 205 (1994).
- Quevauviller P., de la Calle M. B., Maier E. A., Cámara C.: *Mikrochim. Acta* 118, 131 (1995).
- Das A. K., Chakraborty R.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 357, 1 (1997).
- Welz B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 53, 169 (1998).
- Welz B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 54, 2081 (1999).
- Ediger R. D.: *At. Abs. Newslett.* 14, 127 (1975).
- Shuttler I., Feuerstein M., Schlemmer G.: *J. Anal. At. Spectrom.* 7, 1299 (1992).
- Tsalev D. L., Slaveykova V. I., Mandjukov P. B.: *Spectrochim. Acta Rev.* 13, 225 (1990).
- Tsalev D. L.: *At. Spectrosc.* 12, 169 (1991).
- Bulska E., Liebert-Ilkowska K., Hulanicki A.: *Spectrochim. Acta, Part B* 53, 1057 (1998).
- Borba da Silva J. B., Bertília M., Giacomelli O., Gonçalves de Souza I., Curtius A.: *J. Microchem. J.* 60, 249 (1998).
- Tsalev D. L., Slaveykova V. I., Lampugnani L., D'Ulivo A., Georgieva R.: *Spectrochim. Acta, Part B* 55, 473 (2000).
- Volynsky A. B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 59, 1799 (2004).
- Moreda-Piñeiro J., Moscoso-Pérez C., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Fernández-Fernández E., Prada-Rodríguez D.: *Anal. Chim. Acta* 431, 157 (2001).
- Ali I., Jain C. K.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 84, 947 (2004).
- Karthikeyan S., Hirata S.: *Anal. Lett.* 36, 2355 (2003).
- Guerin T., Astruc A., Astruc M.: *Talanta* 50, 1 (1999).
- Pohl P., Prusisz B.: *Trends Anal. Chem.* 23, 63 (2004).
- Gong Z., Lu X., Ma M., Watt C., Le X. C.: *Talanta* 58, 77 (2002).
- Do B., Robinet S., Pradeau D., Guyon F.: *J. Chromatogr. A* 918, 87 (2001).
- Fang Z. L.: *Spectrochim. Acta, Part B* 53, 1371 (1998).
- Burguera J. L., Burguera M.: *Spectrochim. Acta, Part B* 56, 1801 (2001).
- Wang J., Hansen E. H.: *Trends Anal. Chem.* 24, 1 (2005).
- Holak W.: *Anal. Chem.* 41, 1712 (1969).
- Pollock E. N., West S. J.: *At. Absorpt. Newsl.* 12, 6 (1973).
- Maruta T., Sudoh G.: *Anal. Chim. Acta* 77, 37 (1975).
- Burguera M., Burguera J. L., Brunetto M. R., de la Guardia M., Salvador A.: *Anal. Chim. Acta* 161, 105 (1991).
- Burguera M., Burguera J. L.: *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 229 (1993).
- Braman R. S., Justen L. L., Foreback C. C.: *Anal. Chem.* 44, 2195 (1972).
- Nakahara T.: *Anal. At. Spectrosc.* 6, 163 (1983).
- Campbell A. D.: *Pure Appl. Chem.* 64, 227 (1992).
- Yan X. P., Ni Z. M.: *Anal. Chim. Acta* 291, 89 (1994).

52. Kumar A. R., Riyazuddin P.: *Anal. Sci.* 21, 1401 (2005).
53. Narsito H., Agterdenbos J.: *Anal. Chim. Acta.* 197, 315 (1987).
54. Dědina J.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 323, 771 (1986).
55. Van Elteren J. T., Das H. A., de Ligny C. L., Agterdenbos J., Bax D.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* 179, 211 (1994).
56. Masscheleyn P. H., Delaune R. D., Partick W. H.: *Environ. Sci. Technol.* 25, 1414 (1991).
57. Michel P., Averty B., Colandini V.: *Mikrochim. Acta* 109, 35 (1992).
58. Howard A. G., Comber S. D. W.: *Mikrochim. Acta* 109, 27 (1992).
59. Cabredo Pinillos S., Sanz Asensio J., Galban Bernal J.: *Anal. Chim. Acta* 300, 321 (1995).
60. Howard A. G.: *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 267 (1997).
61. Anderson R. K., Thompson M., Culbard E.: *Analyst* 111, 1143 (1986).
62. Sperling M., Yin X., Welz B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 46, 1789 (1991).
63. Sigríst M. E., Beldomérico H. R.: *Spectrochim. Acta, Part B* 59, 1041 (2004).
64. Müller J.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 363, 572 (1999).
65. Carrero P., Malavé A., Burguera J., Burguera M., Rondón C.: *Anal. Chim. Acta* 438, 195 (2001).
66. Kumaresan M., Riyazuddin P.: *Curr. Sci.* 80, 837 (2001).
67. Čelková A., Kubová J., Streško V.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 355, 150 (1996).
68. Shraim A., Chiswell B., Olszowy H.: *Talanta* 50, 1109 (1999).
69. Bortoleto G. G., Cadore S.: *Talanta* 67, 169 (2005).
70. Bundelaska J. M., Stafilov T., Arpadjan S.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 85, 199 (2005).
71. Bujdoš M., Kubová J., Streško V.: *Anal. Chim. Acta* 408, 103 (2000).
72. Akter K. F., Chen Z., Smith L., Davey D., Naidu R.: *Talanta* 68, 406 (2005).
73. Narcise C. I. S., Coó L. C., del Mundo F. R.: *Talanta* 68, 298 (2005).
74. Coelho N. M. M., Cósme da Silva A., Moraes da Silva C.: *Anal. Chim. Acta* 460, 227 (2002).
75. Yin X. F., Zhang J. J., Wang X. F.: *Chin. J. Anal. Chem.* 32, 1365 (2004).
76. Antemidis A. N., Zachariadis G. A., Stratis J. A.: *Anal. Chim. Acta* 547, 237 (2005).
77. Zhang B. G., Wang Y., Wang X. S., Chen X. L., Feng J. X.: *Talanta* 42, 1095 (1995).
78. Hsiung T. M., Wang J. M.: *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 923 (2004).
79. Molénat N., Astruc A., Holeman M., Maury G., Pinel R.: *Analisis* 27, 795 (1999).
80. Burguera J. L., Burguera M., Rivas C., Carrero P.: *Talanta* 4, 531 (1998).
81. Tsalev D. L.: *Spectrochim. Acta, Part B* 55, 917 (2000).
82. Smichowski P., Fariás S.: *Microchem. J.* 67, 147 (2000).
83. Welz B., Melcher M.: *Analyst* 109, 569 (1984).
84. Welz B., Melcher M.: *Anal. Chim. Acta* 153, 297 (1983).
85. Welz B., Schubert-Jacobs M.: *J. Anal. At. Spectrom.* 1, 23 (1986).
86. Bax D., Agterdenbos J., Worrell E., Beneken-Kolmer J.: *Spectrochim. Acta, Part B* 43, 1349 (1988).
87. Verlinden M., Deelstra H.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 296, 253 (1979).
88. Dědina J.: *Anal. Chem.* 54, 2059 (1982).
89. Walcerz M., Bulska E., Hulanicki A.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 346, 622 (1993).
90. Krakovská E., Mackových D.: *Chem. Papers* 50, 121 (1996).
91. de la Calle-Gutiñas M. B., Torralba R., Madrid Y., Palacios M. A., Bonilla M., Cámara C.: *Spectrochim. Acta, Part B* 47, 1165 (1992).
92. Welz B., Melcher M.: *Anal. Chim. Acta* 131, 17 (1981).
93. Erdem N., Henden E.: *Anal. Chim. Acta* 505, 59 (2004).
94. Welz B., Schubert-Jacobs M.: *J. Anal. At. Spectrom.* 1, 23 (1986).
95. Welz B., Sucmanova M.: *Analyst* 118, 1425 (1993).
96. Yamamoto M., Yasuda M., Yamamoto Y.: *Anal. Chem.* 57, 1382 (1985).
97. Welz B., Sucmanova M.: *Analyst* 118, 1417 (1993).
98. Cabon J. Y., Cabon N.: *Anal. Chim. Acta* 418, 19 (2000).
99. Cabon J. Y., Cabon N.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 368, 484 (2000).
100. Nielsen S., Hansen E. H.: *Anal. Chim. Acta* 343, 5 (1997).
101. Quinária S. P., Rollemberg M. C. E.: *J. Brazil Chem. Soc.* 7, 37 (1997).
102. Yano Y., Miyama T., Ito A., Yasuda T.: *Anal. Sci.* 16, 939 (2000).
103. Rűde T. R., Puchelt H.: *Anal. Bioanal. Chem.* 350, 44 (1994).
104. Raessler M., Michalke B., Schulte-Hostede S., Kepptur A.: *Sci. Total Environ.* 258, 171 (2000).
105. Niedzielski P., Siepak M., Novotný K.: *Centr. Europ. J. Chem.* 2, 82 (2004).
106. Buyuktuncel E., Bektas S., Salih B., Evirgen M. M., Genc O.: *Fresenius Environ. Bull.* 6, 494 (1997).
107. Tsalev D. L., Sperling M., Welz B.: *Talanta* 51, 1059 (2000).
108. Stringer C. E., Attrep M.: *Anal. Chem.* 51, 731 (1979).
109. López M. A., Gómez M. M., Palacios M. A., Cámara C.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 346, 643 (1993).
110. Tsalev D. M., Sperling M., Welz B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 55, 339 (2000).
111. Dědina J.: *Prog. Anal. Spectrosc.* 11, 251 (1988).
112. Branch C. H., Hutchinson D.: *Analyst* 110, 163 (1985).
113. Sturgeon R. E., Willie S. N., Sproule G. I., Berman S.

- S.: *J. Anal. At. Spectrom.* 2, 719 (1987).
114. Kaláhne R., Henrion G., Hulanicki A., Gabroš S., Walcerz M.: *Spectrochim. Acta, Part B* 52, 1509 (1997).
115. Dittrich K., Mandry R.: *Analyst* 111, 269 (1986).
116. Dittrich K., Mandry R.: *Analyst* 111, 277 (1986).
117. Sperling M., Yin X. F., Welz B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 46, 1789 (1991).
118. Fišera M., Hladký Z., Ríšová J.: *Chem. Papers* 50, 8 (1996).
119. Matusiewicz H., Sturgeon R. E.: *Spectrochim. Acta, Part B* 51, 377 (1996).
120. Moreda-Piñeiro J., Moscoso-Pérez C., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Fernández-Fernández E., Prada-Rodríguez D.: *Talanta* 53, 871 (2001).
121. Niedzielski P., Siepak M.: *Centr. Europ. J. Chem.* 3, 82 (2005).
122. Bermejo-Barrera P., Moreda-Piñeiro J., Moreda-Piñeiro A., Bermwjo-Barrera A.: *Anal. Chim. Acta* 374, 231 (1998).
123. Smedley P. L., Kinniburgh D. G.: *Appl. Geochem.* 17, 517 (2002).
124. <http://www.svssr.sk/sk/legislativa/kodex/kodex.asp>, stiahnuté dňa 28.3.2006.
125. Coelho N. M. M., Coelho L. M., de Lima E. S., Pastor A., de la Gurdia M.: *Talanta* 66, 818 (2005).
126. Hymer C. B., Caruso J. A.: *J. Chromatogr., A* 1045, 1 (2004).

**I. Hagarová** (*Geological Institute, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Speciation of Arsenic in Waters by AAS Techniques**

Inorganic As(III) and As(V), and methylated As(V) are the most frequent species found in natural waters. This article provides information about the determination of these species by hydride-generation AAS or hydride-generation electrothermal AAS using different reaction media.

## VYUŽITÍ AKUMULACE DUSITANŮ PŘI BIOLOGICKÉM ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD

PAVEL ŠVEHLA<sup>a</sup>, PAVEL JENÍČEK<sup>b</sup>, JAN HABART<sup>a</sup>, ALEŠ HANČA<sup>a</sup> a JINDŘICH ČERNÝ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Katedra agrochemie a výživy rostlin, Česká zemědělská universita v Praze, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6, <sup>b</sup> Ústav technologie vody a prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
svehla@af.czu.cz

Došlo 30.6.06, přijato 12.12.06.

Klíčová slova: čištění odpadních vod, odstraňování dusíku, akumulace dusitanů, nitritace, denitritace, kalová voda

### Obsah

1. Úvod
  - 1.1. Postupy vedoucí ke snížení koncentrace dusíku v odpadní vodě
  - 1.2. Kalová voda vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu
2. Nitritace/denitritace – biologický postup vedoucí ke snížení koncentrace dusíku založený na akumulaci dusitanů
3. Nitritace/denitritace – výsledky testů s kalovou vodou
  - 3.1. Akumulace dusitanů při nitrifikaci kalové vody
  - 3.2. Denitritace – převedení dusitanového dusíku na plynný dusík N<sub>2</sub>
4. Závěr

### 1. Úvod

Jednou z hlavních priorit při čištění odpadních vod v čistírnách odpadních vod (ČOV) je odstranit z čištěné vody s maximální možnou účinností sloučeniny dusíku. Přísun dusíku do přírodních vod je nežádoucí z několika důvodů. Sloučeniny dusíku se společně s dalšími nutrienty (především fosforem) podílejí na eutrofizaci povrchových vod a umožňují tak v mnoha případech nadměrný růst zelených organismů<sup>1</sup>. Při vysokých koncentracích amoniakálního dusíku v přírodních vodách hrozí nebezpečí poklesu koncentrace rozpuštěného kyslíku, neboť dochází k jeho spotřebě v důsledku průběhu přirozené nitrifikace, tedy biochemické oxidace amoniakálního dusíku za aerobních podmínek na dusičnany<sup>2</sup>. Amoniakální dusík navíc působí (především při vyšších hodnotách pH, při kterých roste zastoupení

nedisociovaného NH<sub>3</sub>) toxicky na ryby i další vodní organismy<sup>1</sup>.

#### 1.1. Postupy vedoucí ke snížení koncentrace dusíku v odpadní vodě

Převažující formou výskytu dusíku v odpadních vodách je amoniakální dusík (N-amon). Postupy odstraňování N-amon z odpadních vod můžeme rozdělit na dvě základní skupiny: na postupy fyzikálně-chemické a postupy biologické. Mezi běžné fyzikálně-chemické postupy vedoucí k významnému snížení koncentrace amoniakálního dusíku v odpadních vodách s vysokou koncentrací N-amon patří stripování amoniaku<sup>3,4</sup>, srážení s hořečnatými ionty<sup>2,5</sup>, iontová výměna či oddestilování z alkalického prostředí<sup>2</sup>. V literatuře je možno nalézt i zmínky o možnosti odstraňování N-amon z odpadní vody membránovou technologií<sup>6</sup> a sorpcí na přírodním zeolitu<sup>7</sup>.

#### Fyzikálně-chemické postupy

Fyzikálně-chemické postupy jsou zpravidla spojeny s dávkováním různých chemických činidel, což je fakt, který způsobuje významný nárůst provozních nákladů spojených s procesem čištění. Navíc ve většině případů dochází ke vnášení cizorodých chemických látek do zpracovávané vody. Z těchto důvodů jsou v současné době nejprogresivnější variantou čištění odpadních vod za účelem odstranění N-amon biologické postupy.

#### Biologické postupy

Tradiční biologický postup odstraňování dusíku z odpadních vod spočívá v biochemické oxidaci amoniakálního dusíku na dusičnany (nitrifikace) a v jejich následné biochemické redukci na plynný dusík (denitrifikace)<sup>2</sup>. Nitrifikace probíhá ve dvou stupních. V prvním (proces je nazýván nitritace) se N-amon oxiduje na dusitany s využitím činnosti bakterií rodů *Nitrosomonas* a *Nitrosococcus*, β-proteobakterií oxidujících amoniak a dalších mikroorganismů. Ve druhém (proces označujeme jako nitrataci) jsou vzniklé dusitany oxidovány na dusičnany mikroorganismy rodů *Nitrobacter*, *Nitrospira* aj.<sup>2,8</sup>. Obě skupiny mikroorganismů (nitrifikační i nitratační) jsou litotrofní, což znamená, že jako zdroj uhlíku nepotřebují organické látky. Důležitým faktem je, že nitrifikační bakterie patří mezi aerobní organismy, které jako akceptor elektronů při oxidaci amoniakálního a dusitanového dusíku využívají kyslík. Ten musí být v čištěné vodě v dostatečné míře přítomen. Za denitrifikaci jsou odpovědné bakterie rodů *Micrococcus*, *Pseudomonas* atd.<sup>2</sup>. Vzhledem k tomu, že se jedná o organotrofní mikroorganismy, potřebují ke svému životu jako zdroj uhlíku organické látky, které musejí být pro jejich optimální činnost v čištěné vodě v dostatečném množství

přítomny. Denitrifikačním organismům vyhovují tzv. anoxické podmínky, při kterých ve vodním prostředí není přítomen rozpuštěný kyslík. Pro oxidaci organických látek využívají tyto mikroorganismy jako akceptor elektronů dusičnanový, popř. dusitanový dusík<sup>9</sup>.

V některých případech je zpracování odpadní vody postupem nitrifikace/denitrifikace významně komplikováno složením čištěné vody. Tento problém je velice aktuální mimo jiné u odpadních vod s vysokou koncentrací N-amon a s nízkým koncentračním poměrem CHSK/N (CHSK = chemická spotřeba kyslíku), tedy u vod s relativně nízkou koncentrací organických látek oproti koncentraci anorganického dusíku.

Nízké koncentrace CHSK v odpadní vodě jsou při vysokých koncentracích N-amon příznivé pro průběh nitrifikace, neumožňují však účinný průběh denitrifikace z důvodu nedostatku organického substrátu. Vysoké koncentrace amoniakálního dusíku navíc často vedou k ovlivnění průběhu nitrifikace, v mnohých případech je možno zaznamenat akumulaci dusitanů<sup>10,11</sup> a jejich následné převedení na dusičnany bývá problematické. Z těchto důvodů je v poslední době velký zájem o nové, netradiční biologické metody, které využívají právě hromadění dusitanů během nitrifikace odpadní vody.

### 1.2. Kalová voda vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu

Typickým příkladem odpadní vody s nízkým koncentračním poměrem CHSK/N je kalová voda vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu na ČOV<sup>4,12</sup>. Kalová voda je na ČOV zpravidla vrácena k čištění před primární (mechanický), popř. před sekundární (biologický) stupeň čištění odpadní vody. Vysoká koncentrace N-amon a nízký poměr CHSK/N v kalové vodě se může významnou měrou podílet na problémech s dodržováním koncentračních limitů dusíkatých látek na odtoku z ČOV, jejichž hodnoty se v posledních letech výrazně zpřísnily v důsledku implementace evropské legislativy do legislativy ČR (cit.<sup>13</sup>). Problémy s účinností odstraňování dusíkatého znečištění na ČOV spojené s kalovou vodou je však možno poměrně elegantně řešit jejím samostatným předčištěním, které má za cíl odstranit z ní významnou část amoniakálního dusíku a teprve potom ji vypouštět do hlavní linky čištění odpadní vody<sup>10,11,14–20</sup>. Perspektivní variantou pro oddělené čištění kalové vody jsou právě biochemické postupy založené na akumulaci dusitanů.

## 2. Nitritace/denitritace – biologický postup vedoucí ke snížení koncentrace dusíku založený na akumulaci dusitanů

Tento postup vychází z odstraňování dusíku nitrifikací a denitrifikací. Princip procesu nitritace/denitritace spočívá v tom, že biochemická oxidace N-amon je řízena tak,

aby jejím produktem byly pouze dusitany, aniž by docházelo k jejich další oxidaci na dusičnany. Poté následuje redukce dusitanového dusíku na dusík elementární. Výhody tohoto procesu jsou zřejmé, porovnáme-li stechiometrické rovnice popisující procesy nitritace/denitritace a nitrifikace/denitrifikace:

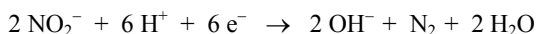
Nitritace:



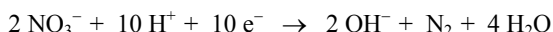
Nitrifikace:



Denitritace:



Denitrifikace:



Z těchto rovnic vyplývá, že při ideálně provozovaném procesu nitritace/denitritace lze v průběhu nitritace ušetřit až 25 % potřebného množství kyslíku<sup>21</sup>, který bývá při biologickém čištění odpadních vod dodáván zpravidla ve formě tlakového vzduchu. Výhoda denitritace oproti obvyklé denitrifikaci spočívá v úspoře až 40 % organického substrátu<sup>21</sup>. V chemických rovnicích denitritace a denitrifikace jsou organické látky reprezentovány elektrony ( $\text{e}^-$ ), které jakožto oxidující se látky během procesu odevzdávají. Úspora organického substrátu je významná právě při čištění odpadních vod s nízkým koncentračním poměrem CHSK/N, při jejichž zpracování tradičním postupem nitrifikace/denitrifikace je organický substrát deficitní. V případě využití externího zdroje substrátu (např. methanolu) je tedy možno významným způsobem snížit náklady na jeho pořízení.

## 3. Nitritace/denitritace – výsledky testů s kalovou vodou

Dlouhodobé testy zaměřené na studium procesu nitritace/denitritace při odděleném zpracování kalové vody vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu probíhají v laboratorním měřítku od srpna roku 2000 na Ústavu technologie vody a prostředí na VŠCHT v Praze a na Katedře agrochemie a výživy rostlin na ČZU v Praze.

Laboratorní model se skládá ze dvou reaktorů, přičemž objem každého reaktoru činí 1,5 l. V prvním (provzdušňovaném) reaktoru probíhá nitritace, ve druhém (mechanicky promíchávaném) denitritace. Jako organický substrát byl použit primární kal z ČOV, který vzniká při primárním čištění odpadních vod usazováním nerozpuštěných látek především organického původu v tzv. usazovacích nádržích. Průtok jednotlivými reaktory a přísun organického substrátu je zajištěn s využitím peristaltických čerpadel. Testovaná kalová voda obsahovala amoniakální dusík v koncentraci mezi 600 a 1500 mg l<sup>-1</sup>. Pro inokulaci obou reaktorů potřebnou biomasou byl použit vratný aktivovaný kal z pražské ústřední čistírny odpadních vod (ÚČOV Praha).

Tabulka I

Koncentrace jednotlivých forem výskytu anorganického dusíku v nitrifikačním reaktoru během jeho zapracování

Počet dní testu	Koncentrace [ $\text{mg l}^{-1}$ ]		
	N-amon	N- $\text{NO}_2^-$	N- $\text{NO}_3^-$
7	429	9	30
13	546	79	26
17	604	325	8
21	469	611	9
24	498	561	8
28	531	577	10

Bylo zjištěno, že při zapracování nitrifikačního reaktoru je zapotřebí určité doby pro adaptaci biomasy na podmínky panující v reaktoru při zpracování kalové vody, jejíž složení je významně odlišné od složení běžné odpadní vody, kterou mikroorganismy zpracovávají v aktivním systému na ÚČOV Praha. Doba potřebná pro adaptaci činí v daných podmínkách 2–4 týdny.

Koncentrace jednotlivých forem výskytu anorganického dusíku během zapracování nitrifikačního reaktoru jsou uvedeny v tabulce I. Koncentrace N-amon v surové kalové vodě se v tomto období pohybovala v rozmezí od 1050 do 1250  $\text{mg l}^{-1}$ . Během prvních cca dvou týdnů byla významná část N-amon v reaktoru vystřipována v důsledku vysokých hodnot pH (8,6–9,1) a intenzivní aerace. Z toho plynou relativně nízké koncentrace N-amon vyskytující se v tomto období v nitrifikačním reaktoru. Po zapracování reaktoru poklesla hodnota pH v důsledku činnosti nitrifikačních organismů<sup>1</sup> na cca 6,5. V těchto podmínkách již odvětrávání N-amon nebylo významné. Dalšího zvýšení účinnosti nitrifikace je možno dosáhnout regulací hodnoty pH v nitrifikačním reaktoru.

Koncentrace dusičnanového dusíku v nitrifikačním reaktoru byla velice nízká po celou dobu provozu systému. Proces denitrifikace probíhal při dostatečném množství dodávaného organického substrátu bez významných obtíží a dusitanů v něm byly odstraňovány již od počátku jejich tvorby v nitrifikačním reaktoru.

### 3.1. Akumulace dusitanů při nitrifikaci kalové vody

Pokud má být odpadní voda zpracovávána za využití nitrifikace, je prvním hlavním cílem při zapracování systému získat biomasu, ve které bude převládat činnost nitrifikačních organismů nad činností organismů nitrifikačních. Při laboratorních testech prováděných na výše popsaném laboratorním modelu bylo akumulace dusitanů dosaženo během celého období provozu systému, aniž by bylo potřeba za tímto účelem do procesu jakkoliv významně zasahovat. Koncentrace N- $\text{NO}_3^-$  nepřesahovaly 30  $\text{mg l}^{-1}$  při koncentraci N- $\text{NO}_2^-$  řádově ve stovkách  $\text{mg l}^{-1}$ .

Existuje celá řada faktorů zmiňovaných v literatuře v souvislosti s potlačením činnosti nitrifikačních organismů

vyvolávajícím akumulaci dusitanů při nitrifikaci odpadních vod. Jejich využívání k cílené represi nitrifikace však vede zpravidla i k omezení využitelnosti postupu nitrifikace/denitrifikace.

Někteří autoři<sup>10,20</sup> tvrdí, že akumulace dusitanů v systému je možno dosáhnout tím, že nitrifikační reaktor funguje jako chemostat a doba zdržení biomasy aktivovaného kalu v systému je totožná s dobou zdržení vstupující vody. Na tomto principu pracuje např. systém SHARON (Single reactor system for High activity Ammonia Removal Over Nitrite), který je již v provozním měřítku využíván pro oddělené čištění kalové vody na některých ČOV v Nizozemí. Krátká doba zdržení aktivovaného kalu vede podle zastánců tohoto postupu k získání potřebného složení biomasy. Činnost pomalu rostoucích mikroorganismů provádějících biochemickou oxidaci dusitanů na dusičnany je do značné míry eliminována právě tímto faktorem.

Charakteristickým rysem nitrifikačního reaktoru našeho laboratorního modelu je naopak velice dlouhá doba zdržení kalu (z prvního stupně není odtahován přebytečný kal), produkce kalu je velmi nízká v důsledku malého množství odstraňovaných organických látek. I při těchto podmínkách byla tvorba dusičnanů v nitrifikačním reaktoru minimální a nepotvrdila se tak nutnost provozovat systém při velice krátké době zdržení biomasy. Pozitivním důsledkem tohoto uspořádání reaktoru je zabránění limitace zatížení reaktoru krátkou dobou zdržení nitrifikační biomasy, neboť lze předpokládat, že se zvyšováním zatížení reaktoru (a s tím souvisejícím zkracováním kontaktu organismů se substrátem i zkracováním času na množení mikroorganismů) by mikroorganismy v určitém momentě „přestaly stíhat“ amoniakální dusík odstraňovat.

Často diskutovanou otázkou je případný vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku na potlačení nitrifikace. V literatuře převládá názor, že při nižších koncentracích rozpuštěného kyslíku dochází k inhibici činnosti mikroorganismů odpovědných za oxidaci dusitanů na dusičnany a k následné akumulaci dusitanů v systému<sup>17,22</sup>. Koncentrace rozpuštěného kyslíku v prvním stupni našeho laboratorního modelu se pohybovala v jednotlivých etapách provozu v rozmezí 0,2–8  $\text{mg l}^{-1}$  a i při vysokých koncentracích  $\text{O}_2$  přibližujících se za dané teploty



rozpuštnosti kyslíku ve vodě byly koncentrace dusičnanů velice nízké. Během provozu modelu se tak v daných podmínkách nepotvrdila nezbytnost limitované koncentrace rozpuštěného kyslíku pro potlačení procesu nitratace předpokládaná v literatuře. V nitrifikačním reaktoru je proto možno udržovat stabilně vysokou koncentraci rozpuštěného kyslíku, aniž by se tím snižoval poměr koncentrací  $\text{N-NO}_2^-$  a  $\text{N-NO}_3^-$ . To je velice důležité, neboť dostatečná koncentrace kyslíku je jedním z hlavních předpokladů nezbytných pro optimální průběh procesu nitrifikačního<sup>23</sup>.

Dalším faktorem objevujícím se v literatuře v souvislosti se selekcí nitrifikačních organismů ve prospěch nitrifikačních bakterií je teplota. Autoři práce<sup>24</sup> např. předpokládají, že optimální teplotní rozmezí, při kterém jsou růstové rychlosti mikroorganismů oxidujících amoniakální dusík vyšší než růstové rychlosti organismů oxidujících dusitanový dusík, je mezi 30 až 36 °C. Z tohoto důvodu probíhá řada poloprovozních i provozních zařízení provádějících nitrifikační kalové vody na ČOV při teplotách 30 až 40 °C (cit.<sup>10,11</sup>). Teplota 18–27 °C, při které byly naše testy prováděny, se ukázala jako vhodná pro dosažení účinné nitrifikační při minimální účinnosti nitratace. Nepotvrdila se tak nutnost provozovat systém při vyšších teplotách zmiňovaná často v literatuře a je možno předpokládat, že nitrifikační reaktor bude moci v reálných podmínkách díky vysoké teplotě kalové vody (anaerobní rozklad kalu v metanizačních nádržích probíhá zpravidla při teplotách v rozmezí 35–55 °C) pracovat ve většině případů bez vyhřívání i v zimních měsících, což může významným způsobem snížit provozní náklady spojené s procesem.

Podstatný vliv na složení nitrifikační biomasy a na to, zda je rychlost tvorby dusitanového dusíku při oxidaci amoniakálního dusíku vyšší než rychlost spotřeby dusitanového dusíku při jeho konverzi na dusičnanový dusík, může mít koncentrace amoniakálního a dusitanového dusíku v systému. Toxický účinek se předpokládá především u nedisociovaných forem výskytu (tj. u  $\text{NH}_3$  a  $\text{HNO}_2$ ), přičemž se uvádí, že nitrifikační organismy jsou vůči těmto vlivům podstatně citlivější než organismy nitrifikační<sup>21,25–27</sup>. Koncentrace volného amoniaku a volné kyseliny dusité velice úzce souvisí s hodnotou pH v systému<sup>1</sup> a případný inhibiční vliv amoniakálního či dusitanového dusíku je proto nutno posuzovat se zřetelem na aktuální hodnotu pH. Autoři práce<sup>28</sup> ale tvrdí, že proces nitratace je inhibován kromě nedisociovaného  $\text{NH}_3$  také zvýšeným výskytem disociovaného iontu  $\text{NO}_2^-$ . Nitrifikační reaktor našeho laboratorního modelu pracoval při hodnotách překračujících koncentrace jednotlivých forem výskytu dusíku uvedené ve výše uvedených citacích jako hodnoty způsobující inhibiční činnosti nitrifikačních organismů.

Proces biochemické oxidace amoniakálního dusíku na dusitanový dusík je několikastupňovým dějem, během kterého vznikají určité meziprodukty<sup>29</sup>. Autoři práce<sup>30</sup> uvádějí, že proces nitrifikační probíhá ve dvou fázích, přičemž amoniakální dusík je nejprve převáděn na hydroxylamin ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), ze kterého následně vzniká

dusitanový iont. Z toho plyne, že během nitrifikační může v některých případech docházet k akumulaci hydroxylaminu v systému. Hydroxylamin může mít také významný inhibiční vliv na proces biochemické oxidace dusitanového dusíku na dusičnanový a jeho zvýšená koncentrace může proto vést k inhibiční činnosti nitrifikačních organismů a následně akumulaci dusitanů během procesu<sup>30</sup>. Výskyt meziproduktů procesu nitrifikačního souvisí se zatížením nitrifikačního reaktoru dusíkem, neboť je možno předpokládat, že koncentrace těchto látek se bude zvyšovat společně se zvyšujícím se zatížením reaktoru dusíkem. Nitrifikační reaktor laboratorního modelu úspěšně pracoval při objemovém zatížení amoniakálním dusíkem pohybujícím se v rozsahu od 0,3 do 1,6  $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$ , což jsou hodnoty významně převyšující hodnoty v běžných aktivizačních systémech na mechanicko-biologických ČOV.

Na základě výše uvedených údajů lze předpokládat, že v daných podmínkách může být za akumulaci dusitanů v nitrifikačním reaktoru našeho laboratorního modelu zpracovávajícího kalovou vodu zodpovědná trojice faktorů: vysoká koncentrace amoniakálního dusíku (popř. jeho nedisociované formy  $\text{N-NH}_3$ ), vysoká koncentrace dusitanového dusíku (popř. jeho nedisociované formy  $\text{N-HNO}_2$ ) a vysoké zatížení reaktoru amoniakálním dusíkem. Cílem dalších testů bylo proto posoudit vliv těchto faktorů na průběh procesu. Byl proveden jednorázový kinetický test, při kterém byla pokusům podrobena aktivizační směs (směs čištěné vody a aktivovaného kalu) pocházející z nitrifikačního reaktoru. Použitá biomasa byla tedy adaptovaná na prostředí nitrifikačního reaktoru. Test probíhal v odměrném válci, ve kterém byly zachovány stejné podmínky jako v původním reaktoru.

Z nitrifikačního reaktoru bylo odebráno 0,5 l aktivizační směsi. Koncentrace amoniakálního dusíku ve směsi byla velice nízká, přičemž zbývající amoniakální dusík byl velmi rychle po započítání testu převeden na dusitanový dusík. Proto byla za těchto podmínek vyloučena možnost inhibičního působení amoniakálního dusíku. Případný negativní vliv meziproduktů nitrifikačního na průběh nitratace při vysokém zatížení byl v těchto podmínkách vyloučen, neboť do systému nepřicházela během testu surová kalová voda a k procesu nitrifikačního tudíž nedocházelo.

Po dobu přibližně tři týdnů nedocházelo v systému k podstatným změnám, koncentrace dusičnanového dusíku nepřesahovala 50  $\text{mg l}^{-1}$ . Po třech týdnech testu se však koncentrace dusičnanového dusíku v odměrném válci začala významně zvyšovat na úkor koncentrace dusitanového dusíku. Po dalších dvou týdnech byly již veškeré dusitany (cca 1200  $\text{mg l}^{-1} \text{N-NO}_2^-$ ) převedeny na dusičnany.

Koncentrace  $\text{N-NO}_2^-$  i hodnota pH v modelu byly v době provedení testu srovnatelné s hodnotami v odměrném válci, ve kterém test probíhal. Přestože vysoká koncentrace dusitanového dusíku má bezpochyby významný negativní vliv na aktivitu nitrifikačních organismů běžného aktivovaného kalu z ČOV<sup>25,28</sup>, kinetický test jednoznačně prokázal, že nitrifikační organismy jsou po určitém čase schopny adaptace na velice vysoké koncentrace

Tabulka II

Závislost účinnosti odstranění dusitanového dusíku a jeho koncentrace v denitritačním reaktoru na koncentračním poměru CHSK/N

Poměr CHSK/N [g g <sup>-1</sup> ]	Účinnost odstranění N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [%]	Koncentrace N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [mg l <sup>-1</sup> ]
3,99	64	219
5,16	78	138
6,49	94	28
7,35	100	0

N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> a tento faktor tedy v daných podmínkách není pro docílení akumulace dusitanů v nitrifikačním reaktoru rozhodující.

Vzhledem k průběhu provedeného testu je možno učinit závěr, že za akumulaci dusitanů v reaktoru je za daných podmínek odpovědná vysoká koncentrace N-amon (resp. nedisociovaného NH<sub>3</sub>) a intenzivní průběh nitrifikace při vysokém zatížení nitrifikačního reaktoru amoniakálním dusíkem. Z provedených testů není zatím možno určit, který z těchto dvou zmíněných faktorů je rozhodující. Posouzení vlivu těchto dvou faktorů na průběh procesu je cílem dalších experimentů.

### 3.2. Denitritace – převedení dusitanového dusíku na plynný dusík N<sub>2</sub>

Laboratorní testy potvrdily možnost využít primární kal jako organický substrát pro denitritaci. Použití primárního kalu, který je na ČOV zpravidla k dispozici, může vést k významnému snížení provozních nákladů spojených s praktickou realizací systému nitrifikace/denitritace na ČOV, neboť využívání externích zdrojů organického substrátu, např. methanolu, který používají provozovatelé systému SHARON<sup>10</sup>, je spojeno s významnými finančními výdaji. Primární kal byl před dávkováním do modelu zbaven hrubých nerozpuštěných nečistot cezením, aby nedocházelo k problémům při jeho čerpání laboratorním peristaltickým čerpadlem. Jiné úpravy primárního kalu nebyly prováděny. Bylo zjištěno, že účinnost procesu denitritace je závislá za daných podmínek v podstatě pouze na množství a kvalitě použitého substrátu. Kvalitou substrátu je v tomto případě míněn především obsah snadno biologicky rozložitelných organických látek v primárním kalu. K úplnému odstranění dusitanů je zapotřebí dosáhnout poměru CHSK homogenizovaného primárního kalu a dusitanového dusíku na vstupu do denitritačního reaktoru přibližně 7:1 g g<sup>-1</sup>. Závislost účinnosti odstranění dusitanů a jejich koncentrace v denitritačním reaktoru na koncentračním poměru CHSK primárního kalu a N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> je zřejmá z hodnot uvedených v tabulce II. Poměr 7:1 g g<sup>-1</sup> je ve srovnání s hodnotami uváděnými v literatuře<sup>10,31</sup> při použití methanolu, popř. kyseliny octové, významně vyšší. Je však třeba si uvědomit, že zdaleka ne veškeré organické látky obsažené v primárním kalu a stanovené jako CHSK jsou biologicky rozložitelné a využitelné jako substrát pro denitrifikaci.

Regulací podmínek při provozu nitrifikačního a denitritačního reaktoru bylo dosaženo celkové účinnosti odstranění dusíku z kalové vody převyšující 90 % (cit.<sup>23</sup>).

### 4. Závěr

Postup nitrifikace/denitritace je velice perspektivní variantou biologického odstraňování dusíku z odpadních vod s nízkou koncentrací organických látek obsahujících velké množství amoniakálního dusíku založenou na akumulaci dusitanů během nitrifikace. Dlouhodobý provoz laboratorního modelu simulujícího oddělené čištění kalové vody vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu na velkých čistírnách odpadních vod prokázal, že potlačení nitrifikace a následné akumulace dusitanů je možno v daných podmínkách docílit bez větších obtíží. Využití vysoké koncentrace amoniakálního dusíku a vysokého zatížení nitrifikačního reaktoru dusíkem jakožto faktorů podporujících akumulaci dusitanů navíc neznamená omezení průběhu nitrifikace nebo nárůst provozních nákladů spojených s procesem jako v případě využití dalších faktorů k cílené akumulaci dusitanů (krátká doba zdržení biomasy, vysoká teplota, limitovaná koncentrace kyslíku atd.). Postup se zdá být vhodnou variantou i pro čištění dalších typů odpadních vod s vysokými koncentracemi amoniakálního dusíku (kapalná fáze organického materiálu anaerobně zpracovaného v reaktorech bioplynových stanic, odpadní vody vznikající v různých odvětvích průmyslu atd.).

*Vypracováno v rámci řešení výzkumného projektu podporovaného GA ČR 104/07/P037, v rámci řešení výzkumného záměru MSM 6046070901 a v rámci řešení vnitřního grantu FAPPZ ČZU číslo 21140/1312/21/3113 (IG 11./07).*

### LITERATURA

1. Pitter P.: *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT, Praha 1999.
2. Chudoba J., Dohányos M., Wanner J.: *Biologické čištění odpadních vod*. SNTL, Praha 1991.
3. Katehis D., Diyamandoglu V., Fillos J.: *Water Environ. Res.* 70, 231 (1998).
4. Teichgräber B., Stein A.: *Water Sci. Tech.* 30, 41 (1994).
5. Wu Q., Bishop P. L., Keener T. C., Stallard J., Stile

- L.: Water Sci. Tech. 44 (1), 161 (2001).
6. Malý J., Malá J., Tvarůžek P.: *Odpadní vody–Wastewater 2001, Mladá Boleslav, 15.–17. 5. 2001*. Conference proceedings (Wanner J., Sýkora V., ed.), str. 307.
  7. Pokorná E., Jeníček P.: *Anaerobie 2005, Klatovy, 29.–30. 9. 2005*. Sborník z konference (odborný garant Dohányos M.), str. 133.
  8. Benáková A., Hausner M., Müller E., Bartáček J., Wanner J., Wilderer P.: *Odpadní vody–Wastewater 2005, Teplice, 10.–12. 5. 2005*. Conference proceedings-full papers (Růžičková I., Koller M., Svojitka J., Wanner J., ed.), str. 73.
  9. Dohányos M., Zábranská J., Jeníček P., Fialka P., Kajan M.: *Anaerobní čistírenské technologie*. NOEL 2000, Brno 1998.
  10. van Kempen R., Mulder, J. W., Uijterlinde C. A., Loosdrecht M. C. M.: Water Sci. Tech. 44, 145 (2001).
  11. Fux Ch., Boehler M., Huber P., Brunner I., Siegrist H.: J. Biotechnol. 99, 295 (2002).
  12. Rosén B., Ullman A., Ragnarsson N.: Water Sci. Tech. 37, 17 (1998).
  13. *Nařízení vlády ČR č. 61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do kanalizací a o citlivých oblastech*
  14. Jeníček P., Švehla P., Zabrankska J., Dohányos M.: Water Sci. Tech. 49, 73 (2004).
  15. Teichgräber B: Water Sci. Tech. 28, 531 (1993).
  16. Barnes: J.CIWEM 14, 401 (2000).
  17. Mossakowska A., Reinius L.-G., Hultman B.: Water Environ. Res. 69, 1128 (1997).
  18. Sliemers A. O., Derwort N., Gomez J. L. C., Strous M., Kuenen J. G., Jetten M. S. M.: Water Res. 36, 2475 (2002).
  19. Helmer C., Tromm C., Hipen A., Rosenwinkel K. H., Seyfried C. F., Kunst S.: Water Sci. Tech. 43, 311 (2001).
  20. van Dongen U., Jetten M. S. M., van Loosdrecht M. C. M.: Water Sci. Tech. 44, 153 (2001).
  21. Abeling U., Seyfried C. F.: Water Sci. Tech. 26, 1007 (1992).
  22. Schmidt I., Sliemers O., Schmid M., Bock E., Fuerst J., Kuenen J. G., Jetten M. S. M., Strous M.: FEMS Microbiol. Rev. 27, 481 (2003).
  23. Švehla P., Jeníček P.: *Odpadové vody 2004, Tatranské Zruby, 20.–22.10. 2004*. Zborník z 3. konferencie s medzinárodnou účasťou (Bodík I., Hutňan M., ed.), str. 175.
  24. Ford D. L., Churchwell R. L., Kachtick J. W.: J. Water Poll. Contr. Fed. 52, 2726 (1980).
  25. Anthonisen A. C., Loehr R. C., Prakasam T. B. S., Srinath E. G.: J. Water Poll. Contr. Fed. 48, 835 (1976).
  26. Mauret M., Paul E., Puech-Costes E., Maurette M. T., Baptiste P.: Water Sci. Tech. 34, 245 (1996).
  27. Balmelle B., Nguyen K. M., Capdeville B., Cornier J. C. and Deguin A.: Water Sci. Tech. 26, 1017 (1992).
  28. Buday J., Drtil M., Hutňan M., Derco J.: Chem. Pap. 53, 379 (1999).
  29. Kunc F., Ottová V.: *Mikrobiologie pro posluchače studijního oboru technologie vody*. Vydavatelství VŠCHT, Praha 1998.
  30. Yang L., Alleman J. E.: Water Sci. Tech. 26, 997 (1992).
  31. Rahmani H., Rols J. L., Capdeville B., Cornier J. C., Deguin A.: Water Res. 29, 1745 (1995).

**P. Švehla<sup>a</sup>, P. Jeníček<sup>b</sup>, J. Habart<sup>a</sup>, A. Hanč<sup>a</sup>, and J. Černý<sup>a</sup>** (<sup>a</sup>Department of Agrochemistry and Plant Nutrition, Czech University of Agriculture, Prague, <sup>b</sup>Department of Water Technology and Environmental Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague): **The Use of Accumulation of Nitrite in Biological Treatment of Wastewater**

#### Purpose of review

Nitrogen compounds are important pollutants of waste water. A common method of nitrogen removal from waste water is biological nitrification/denitrification. The method is not applicable to all types of waste water. Very problematic is, for example, its application to waste water with a low COD/nitrogen concentration ratio. For this type of waste waters, the nitritation/denitritation method was developed, which is based on nitrite accumulation during nitrification. The method is a shortcut version of the nitrification/denitrification process. The nitrogen removal proceeds in this case through nitrite.

#### Findings

The nitritation/denitritation method was tested on laboratory scale as an alternative to separate biological treatment of the sludge liquor formed in dewatering of digested sludge. No significant production of nitrate was observed in the laboratory model. The nitrate nitrogen concentration was lower than 30 mg l<sup>-1</sup> whereas the nitrite nitrogen concentration reached several hundreds of mg l<sup>-1</sup>. As the carbon source for the denitritation process was used primary sludge from a waste water treatment plant, which led to a decrease in operating costs. Due to controlled conditions in the nitritation and denitritation reactors, the ammonia removal efficiency was higher than 90 %.

#### Conclusions

The nitritation/denitritation process is a promising method of ammonia removal from waste waters with low COD/N concentration ratios. A high ammonia concentration and loading rate in the nitritation reactor are the important factors for nitrite accumulation, which is necessary for the process.

## FRAKCIONÁCIA, ŠPECIAČNÁ ANALÝZA A STANOVENIE TÁLIA V ENVIRONMENTÁLNYCH VZORKÁCH

MILAN KALIŠ, PETER MATÚŠ, MAREK BUJDOŠ A JÁN MEDVEĎ

*Geologický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, Slovensko  
medvedj@fns.uniba.sk*

Došlo 19.6.06, prepracované 9.2.07, prijaté 1.3.07.

Kľúčové slová: tálium, špeciačná analýza, frakcionácia, environmentálne vzorky

### Obsah

1. Úvod
2. Rozklad vzoriek
3. Separácia a prekoncentrácia Tl spoluzrážaním
4. Frakcionácia Tl
  - 4.1. Jednoduchá (jednokroková) extrakcia
  - 4.2. Sekvenčná (viackroková) extrakcia
5. Špeciačná analýza Tl
  - 5.1. Selektívna extrakcia Tl(I)
  - 5.2. Selektívna extrakcia halogenidov Tl(III)
  - 5.3. Selektívna extrakcia ďalších zlúčenín Tl(III)
  - 5.4. Separácia na tuhých sorbentoch
  - 5.5. Iónová chromatografia
6. Metódy stanovenia
  - 6.1. Atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS)
  - 6.2. Atómová emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP AES)
  - 6.3. Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP MS)
7. Záver

### 1. Úvod

Rastúce znečistenie jednotlivých zložiek životného prostredia, hlavne vôd, pôd, sedimentov a následne aj živých organizmov vplyvom antropogénnej činnosti si vyžaduje pravidelný monitoring anorganických i organických komponentov. Z anorganických prvkov sa pozornosť sústreďuje najmä na toxické prvky. Jedným z takýchto prvkov je tálium, ktoré je toxické vo všetkých svojich zlúčeninách. Toxicky pôsobí na enzýmy a inhibuje tvorbu keratínu (spôsobuje vypadávanie vlasov). Toxické účinky sa

ďalej prejavujú depresiami, poruchami nervového systému a halucináciami. Pomerne rýchlo je distribuované krvou do tkaniva. Vysoké koncentrácie tália boli zistené v obličkách ( $>5,5\times$  viac ako v ostatných tkanivách), kde dochádza k jeho akumulácii<sup>2</sup>. Z ľudských orgánov je okrem obličiek najčastejšie postihnutá aj pečeň. Do organizmu sa tálium vstrebáva i cez pokožku<sup>1</sup>. Smrteľná dávka pre človeka je približne 15–20 mg kg<sup>-1</sup> (cit.<sup>2</sup>). Napriek tomu, že v prírode patrí medzi menej bežné prvky, vyskytuje sa častejšie ako zlato. Jeho priemerný obsah v zemskej kôre je v rozmedzí od 0,5 do 1 mg kg<sup>-1</sup> (cit.<sup>3</sup>), v pôdach od 0,10 do 0,80 mg kg<sup>-1</sup> (cit.<sup>4</sup>), vo vodách od 1,2 do 82 ng l<sup>-1</sup> a v poľnohospodárskych produktoch od 0,01 do 8,6 ng g<sup>-1</sup> (cit.<sup>5</sup>). Priemerné obsahy tália v ďalších prírodných materiáloch sú uvedené v tab. I.

Akumulácia tália v rastlinách je veľmi závislá od hodnoty pôdneho pH a od rastlinného druhu, napr. akumulácia tália v repke olejnej, vo fazuli a v pšenici je o 50 % väčšia pri pH 5,6 ako pri pH 6,2. Bioakumulácia tália v repke olejnej a v bielej kapuste je výrazne väčšia oproti obsahu tália vo fazuli, v mrkve a v zeleri<sup>5</sup>. V prírodnom prostredí je tálium akumulované aj mikroorganizmami, napr. baktériami s následným vznikom biometalytých procesov – tvorba dimetyltália<sup>14,15</sup>. Tálium sa v prírode vyskytuje zriedka, väčšinou v stopových obsahoch ako sprievodný prvok hliníka v bauxitoch, alebo ako prímes v rôznych sulfidických rudách. Môže vytvárať viacero minerálov s obsahom Tl od 16 do 60 %, napr. crooksit – (Cu, Tl, Ag)<sub>2</sub>Se, lorandit – TlAsS<sub>2</sub>, hutchinsonit – (Tl, Pb)<sub>2</sub>(Cu, Ag)As<sub>5</sub>S<sub>10</sub>, avicennit – Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, urbait – Hg<sub>3</sub>Tl<sub>4</sub>As<sub>8</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>20</sub>, hatchit – PbTlAgAs<sub>2</sub>S<sub>5</sub>.

Relatívne vysoké koncentrácie tália obsahuje len niekoľko polymetalických ložísk vo svete (napr. Švajčiarsko, Srbsko a stredná Ázia). V pôdnych a vodných systémoch je dominantným oxidačným stupňom tália Tl(I), ktorý v pôdnych minerálnych zložkách (silikátoch) izomorfne zastupuje K(I), napr. v živcoch. Forma Tl(I) sa nepodieľa na spoluzrážaní s amorfnými hydroxidmi, karbonátmi a nie je ani pevne viazaná na organickú hmotu. V sedimentoch je Tl(I) nabohatené v sulfidickej zložke, hlavne v pyrite<sup>15</sup>. Ak je Tl(I) oxidované na trojmocnú formu, prakticky kvantitatívne sa spoluzráža s hydroxidmi Mn (cit.<sup>16</sup>), Fe (cit.<sup>17</sup>), Al (cit.<sup>18</sup>) a Zr (cit.<sup>19</sup>). Vyšší oxidačný stupeň Tl(III) môže prevažovať v niektorých vodných systémoch, napr. vo vode jazier Michigan, Huron a Erie je Tl(III) zastúpené  $68 \pm 8$  % z celkovo rozpustného obsahu Tl (cit.<sup>20</sup>). Tálium je často sprevádzané Pb/Zn/Ag-sulfidickými a zlatonosnými rudami, ale bolo zistené aj na ložiskách ďalších prvkov, napr. Cd, As, Sb a Hg. Najväčšia časť tália v zemskej kôre je viazaná na pyrity. Zdroje vody môžu byť kontaminované táliom z priemyselných a komunálnych odpadov. Z uvedeného dôvodu sú pre obsahy tália v pitných vodách, odpadoch a ich výluhoch

Tabuľka I  
Priemerné obsahy tália v prírodných materiáloch

Typ materiálu	Obsah Tl [mg kg <sup>-1</sup> ]	Lit.
<i>Vyvrelé horniny</i>		
Ultrabázické	0,05	6
Bázické	0,18	6
Intermediárne	0,55	6
Kyslé	1,70	6
Alkalické	1,20	6
<i>Sedimentárne horniny</i>		
Karbonáty	0,05	6
Vápence	0,50	7
Droby	0,30	6
Karbonáty hlbokomorské	0,16	6
Íly hlbokomorské	0,60	6
Mn-konkrécie	1,90–199,80	6, 7
Morské sedimenty	0,20–5,70	6, 8
Sladkovodné sedimenty	0,35	9
<i>Metamorfované horniny</i>		
Bridlice	0,70	10
Eklogity	0,30	11
Ruly	0,37	11
Ílovité bridlice a fylity	0,46	11
Kremence	0,02	11
<i>Rudy</i>		
Galenit (PbS)	1,40–20,0	12
Sfalerit (ZnS)	8,0–45,0	12
Pyrit (FeS <sub>2</sub> )	5,0–23,0	12
Uhlie	0,05–10,0	13
Pôdy	0,2–2,7	7, 11
Suchozemské rastliny	0,015	11
Suchozemský cicavci	0,005	11

stanovené normované limitné koncentrácie. Ďalej sa tálium vyskytuje v popolčkoch a prachu, ktorý vzniká pri pražení sulfidických rúd olova a zinku (až 5 g kg<sup>-1</sup>), uvoľňuje sa tiež spaľovaním fosílnych palív.

Tálium sa používa ako prímes do supravodivých materiálov, optických skiel, Pb-Ag a Au zliatin (zvyšuje rezistenciu voči kyselinám), v elektronike, pri galvanickom pokovovaní a pri príprave depilačných prostriedkov<sup>21,22</sup>.

Priame stanovenie tália a jeho foriem metódami atómovej spektrometrie v koncentráciách nižších ako 10 ng ml<sup>-1</sup> je obtiažne v dôsledku vyššej medze stanoviteľnosti týchto techník. Z uvedeného dôvodu je nutné zaradiť do analytického postupu separačno-prekoncentračný krok.

## 2. Rozklad vzoriek

Cieľom metód rozkladu vzoriek je deštrukcia organických a anorganických zložiek bez straty prchavých analytov. Pri žíhaní je potrebné brať do úvahy prchavosť Tl zlučenín. Veľa Tl(III) zlučenín sa rozkladá už pri 400–500 °C. Na celkový rozklad pevných vzoriek (horniny, pôdy, sedimenty) za účelom stanovenia tália sa používajú kyseliny, HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HF, resp. ich zmesi napr. HNO<sub>3</sub>/HF (cit.<sup>23</sup>) a HNO<sub>3</sub>/HCl/HF (cit.<sup>24</sup>). Vzorky s biologickou matricou sa rozkladajú lúčavkou kráľovskou a tiež zmesou HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (cit.<sup>25</sup>). Vzorky sulfidov sa pomerne ľahko rozkladajú s Br<sub>2</sub>/HCl (cit.<sup>26</sup>). V súčasnosti sa

uvedené rozklady najčastejšie vykonávajú za zvýšeného tlaku a teploty v PTFE (polytetrafluóretylén, teflon) autoklávoch alebo mikrovlnných peciach.

### 3. Separácia a prekoncentrácia Tl spoluzrážaním

Spoluzrážacie (koprecipitačné) metódy boli primárne vyvinuté pre prekoncentráciu kovových prvkov z environmentálnych vzoriek vôd, pre stanovenie nečistôt v kovoch a stanovenie ťažkých kovov v soliach a biologických maticiach. V oblasti analýzy vôd a biologických vzoriek sa spoluzrážacie postupy používajú na separáciu Tl a iných stopových prvkov od alkalických kovov, kovov alkalických zemín a halogenidov. Podrobne bolo skúmané použitie viacerých tuhých kolektorov, napr.  $\text{MnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , ktoré sa ľahko rozpúšťajú v  $\text{HNO}_3$  (cit.<sup>19,21</sup>). Ak je na zrážanie  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  použitý  $\text{NH}_4\text{OH}$  miesto  $\text{NaOH}$ , tak je spolu s Tl separované aj Ga a In, čo má význam pri ich nakoncentrovaní zo sulfidických rúd, keďže Cu, Zn, Ag, Hg a Cr(VI) v prevažnej miere ostávajú v roztoku<sup>27</sup>. Obdobne je Tl kvantitatívne sorbované na ZnS pri pH 5,6 a na  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  v prostredí zriedenej  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (cit.<sup>28</sup>). Pre zrážanie ťažkých kovov a Tl boli použité aj ditiokarbamáty pri pH 4–7 (cit.<sup>29</sup>). Taktiež zrazeniny AgCl, AgI a  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , predovšetkým v prítomnosti EDTA, môžu slúžiť pre selektívnu prekoncentráciu Tl zo vzoriek vôd<sup>30</sup>.

### 4. Frakcionácia Tl

#### 4.1. Jednoduchá (jednokroková) extrakcia

Mobilita tália v sedimentoch, v horninách a v pôdach sa dá odhadnúť po aplikácii vhodných extrakčných postupov. V kontaminovaných riečnych sedimentoch boli zistené veľmi stabilné, resp. nemobilné formy tália. Z celkového obsahu  $2 \text{ mg kg}^{-1}$  Tl len 15 % bolo rozpustných v  $1 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  a menej než 1 % pri  $\text{pH} > 2$  (cit.<sup>31</sup>). Forma Tl(I) bola extrahovaná deionizovanou vodou a výmenná frakcia tália bola extrahovaná s  $1 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Martin a spol.<sup>32</sup> extrahovali jednotlivé formy tália z pôd kontaminovaných pyritovou hlušinou. Použili roztoky kyseliny octovej, EDTA a  $\text{CaCl}_2$ .

#### 4.2. Sekvenčná (viackroková) extrakcia

Po aplikácii sekvenčnej extrakcie podľa Tessiera/Förstnera na nekontaminované pôdy boli namerané najväčšie koncentrácie tália v organickej a v silikátovej frakcii<sup>33,34</sup>. V kontaminovaných pôdach boli najvyššie obsahy tália zistené vo výmeniteľnej frakcii<sup>35</sup>. Sekvenčná extrakcia podľa Tessiera/Förstnera modifikovaná

Sagerom<sup>36</sup> a Psennerom a spol.<sup>37</sup> bola použitá na frakcionáciu tália v riečnych sedimentoch<sup>21</sup>. Zistilo sa, že tálium je viazané v najväčšej miere na výmeniteľnú frakciu a v najmenšej miere na vapenaté íly. Lukaszewski a spol.<sup>38</sup> sledovali mobilné formy Tl v pôdach a v skládkach odpadov. Villar a spol.<sup>39</sup> aplikovali BCR (Community Bureau of Reference) sekvenčný extrakčný postup<sup>40</sup> na pôdne vzorky, aby vyhodnotili mobilitu tália v pôdnom systéme.

### 5. Špeciálna analýza Tl

#### 5.1. Selektívna extrakcia Tl(I)

Komplexy Tl(I) sú obvykle slabé. Selektivita separácie môže byť zvýšená maskovaním nežiadúcich katiónov roztokom kyanidu, citrátu alebo EDTA. Pre izoláciu tália spoločne s ďalšími ťažkými kovmi zo slabo alkalického prostredia môžu byť použité rôzne činidlá, napr. ditiokarbamát, ditizón, tiooxín alebo diantipyryltiomočovina<sup>41</sup>. Kawaguchi<sup>42</sup> extrahoval tálium zo vzoriek prírodných vôd vo forme ditizonátového komplexu do chloroformu a následnou spätnou extrakciou do roztoku  $\text{HNO}_3$ . Špeciálne stanovenie Tl(I) bolo vykonané po maskovaní Tl(III) citrátom. Selektívna extrakcia Tl(I) do chloroformu sa dá dosiahnuť použitím 2-merkaptobenzotiazolu v prítomnosti kyanidov pri pH 6–9 (cit.<sup>43</sup>).

#### 5.2. Selektívna extrakcia halogenidov Tl(III)

Aniónové halogenidové alebo tiokyanátové komplexy Tl(III) reagujú s étermi (diizopropyl éter, dibutyl éter), esterami (amyl acetát), ketónmi (metyl isobutyl ketón, cyklohexanón) alebo amínmi (trioctylamín, difenylamín, benzylamín) za vzniku rozpustných extrahovateľných komplexov. Tetrachlórotaláty (III) sú kvantitatívne extrahovateľné z prostredia  $0,8\text{--}10 \text{ mol l}^{-1}$  HCl do dietyl-, diizopropyl- a dibutyl éteru<sup>44,45</sup>. Extrakcia tetrabromotalátov je selektívnejšia. Z prostredia  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$  HBr je tálium extrahovateľné spolu s Au, Sb, Sn a Hg. Prostredie hydroxylamín/ $0,5 \text{ mol l}^{-1}$  HBr umožňuje selektívnu extrakciu Tl (cit.<sup>46</sup>). Spätnú extrakciu tália do vodnej fázy je možné vykonať s 5% kyselinou askorbovou<sup>47</sup>.

Ternárne komplexy Tl(III) sú extrahovateľné spolu s halidmi z kyslých roztokov do relatívne inertných rozpúšťadiel, napr. extrakciou z prostredia  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  roztoku HBr s tri-*n*-octylamínom do benzénu<sup>48</sup>, z  $0,001 \text{ mol l}^{-1}$  roztoku HCl s 1-(2-pyridylazo)-2-naftolom (PAN) do chloroformu<sup>49</sup> a z  $3\text{--}8 \text{ mol l}^{-1}$  roztoku HCl s dioktyl sulfoxidom do benzénu<sup>50</sup>. Dimetyltálium je extrahovateľné s PAN z amoniakálneho roztoku EDTA do  $\text{CHCl}_3$  (cit.<sup>47</sup>).

#### 5.3. Selektívna extrakcia ďalších zlúčenín Tl(III)

Tiokyanátové komplexy Tl(III) sa v silno kyslom

prostredí rozkladajú. Tálum je extrahovateľné z 0,04 mol l<sup>-1</sup> roztoku KSCN do pyridínu spolu s Al, V, Fe, Cu, Mo, Ag, In a U (cit.<sup>51</sup>). Tl(III) je extrahovateľné z prostredia 1 mol l<sup>-1</sup> roztoku malonátu pri pH 4 kvapalným vymieňačom iónov (Amberlit LA-2) do xylénu, pričom je separované od Zn, Cd, Pb, Fe, Ga a In (cit.<sup>52</sup>). Tálum je spolu s Fe, Cu a Zn extrahovateľné do butanolu z prostredia 0,1 mol l<sup>-1</sup> octanového pufru pri pH 5,5 s použitím kvapalného vymieňača kationov Versatic 10 (cit.<sup>53</sup>).

#### 5.4. Separácia na tuhých sorbentoch

Hydratovaný oxid zirkoničitý a fosforečnan zirkoničitý selektívne sorbujú Tl(III) zo zriedených roztokov HCl (cit.<sup>54</sup>). Používajú sa ako vymieňače kationov v kyslých a ako vymieňače aniónov v alkalických roztokoch. Tl(I) sa reverzibilne sorbuje na molybdeničnanofosforečnan zirkoničitý<sup>55</sup>. Na aktívnom uhlíku sa sorbuje asi 90 % Tl (III) z prostredia 3–5 mol l<sup>-1</sup> HCl spolu s Cu, Cd a Sb. Desorpcia Tl z aktívneho uhlíku sa dá dosiahnuť len dvojnásobným odkúrením s HNO<sub>3</sub> (cit.<sup>56</sup>). Pre mnohoprvkovú prekoncentráciu Tl(I) s ďalšími ťažkými kovmi na aktív-

nom uhlíku sú vhodné komplexné formy tália (napr. dietylditiokarbamáty a etyl xantáty), ktoré sa tvoria v slabom alkalickom roztoku. Zvýšenie selektivity sorpcie Tl sa dosiahne maskovaním ďalších iónov s citrátmi, vínami alebo fluoridmi<sup>57</sup>. Chloridové a bromidové komplexy Tl (III) sa sorbujú na silno bázičkových aniónových vymieňačoch, ktoré môžu byť využité na prekoncentráciu týchto komplexov z vodných vzoriek. Zriedenou HNO<sub>3</sub> sa desorbujú veľa rôznych kationov, ale komplexy tália sú desorbiteľné až po ich redukcii, napr. vodným roztokom SO<sub>2</sub> (cit.<sup>58</sup>). Len Tl a Au sa sorbujú z prostredia 1–3 mol l<sup>-1</sup> HCl na polystyrén-divinylbenzénový ionex XAD-4. Polyakrylát Amberlit XAD-7 selektívne sorbuje Tl, Au a Sb z roztoku 1–2 mol l<sup>-1</sup> HCl (cit.<sup>56</sup>). Na separáciu Tl(III) pri pH 1,5 bol použitý Chelex-100, ktorý zachytáva tálum vo forme kyano-komplexov Tl(III) (cit.<sup>14,20</sup>).

Na inertnom nosiči (silikagél, C-18, hydroxyetylmetakrylát, sieťovaný polystyrén, sférická celulóza) môže byť fixované reaktívne kvapalné činidlo, ktoré reaguje s rôznymi formami tália<sup>59</sup>. Otruba a spol.<sup>60</sup> skúmali sorpciu tália vo forme iónových asociátov chlórkomplexov Tl (III) s kvartérnymi iónovými soľami (kationaktívny tenzid

#### Tabuľka II

Dostupné certifikované referenčné materiály environmentalného charakteru s údajmi obsahov Tl

Materiál	Označenie	Obsah [mg kg <sup>-1</sup> ]	Údaj
<i>Pôdy</i>			
San Joaquin Soil	NIST SRM 2709	0,74	C <sup>a</sup>
Montana Soil	NIST SRM 2710	(1,3)	I <sup>b</sup>
Montana Soil	NIST SRM 2711	2,47 ± 0,15	C
Podzolic Soil	CRM GBW 07401	1,0 ± 0,2	C
Chestnut Soil	CRM GBW 07402	0,62 ± 0,28	C
Limy-yellow Soil	CRM GBW 07404	0,94 ± 0,33	C
Yellow-red Soil	CRM GBW 07405	1,6 ± 0,4	C
Yellow-red Soil	CRM GBW 07406	2,4 ± 0,6	C
Sandy Soil B	HPS CRM SA-B	58,0 ± 2,0	C
<i>Sedimenty</i>			
Stream Sediment 2	CRM GBW 07302	1,9 ± 0,5	C
Stream sediment 4	CRM GBW 07304	1,2	C
Stream Sediment 11	CRM GBW 07311	2,9 ± 0,5	C
<i>Rastliny</i>			
Lucerne P-Alfalfa			
Bush Twigs and Leaves	CRM GBW 07603	(0,01)	I
Poplar Leaves	CRM GBW 07604	(0,01)	I
Tea	CRM GBW 07605	(0,024)	I
<i>Živočišný materiál</i>			
Human Hair	CRM GBW 07601	(0,014)	I
<i>Vody</i>			
Trace Elements in Water	NIST SRM 1643c	(0,0079 mg L <sup>-1</sup> )	I
<i>Popoly</i>			
Ash from City Waste disposal incinerator	CRM 176	2,85	C

<sup>a</sup>C – certifikované údaje; <sup>b</sup>I – informatívne údaje

*N*(1-karbaetoxypentadecyl)-trimetylamónium bromid  $C_{21}H_{44}ONBr$  na modifikovanom silikagéle C18. Na elúciu asociátu použili etanol.

### 5.5. Iónová chromatografia

Silno kyslý vymieňač kationov Nucleosil 10-SA bol použitý pre iónovo-chromatografickú separáciu Tl a ďalších kationov so zaradeným derivatizačným krokom (reakcia s 4-(2-pyridylazo)resorcinom (PAR) pri pH 11)<sup>36</sup>. Coetzee a spol.<sup>61</sup> oddelili Tl(III) od Tl(I) prevedením Tl(III) do komplexnej aniónovej formy Tl(III)-DTPA. Forma Tl(I) komplex s DTPA netvorí. Obe špecie Tl boli oddelené iónovou chromatografiou na katexovej kolóne Dionex. Ióny Tl(I) boli následne eluované s  $HNO_3$ .

## 6. Metódy stanovenia

V posledných rokoch je problematike vývoja analytických postupov na stanovenie tália v environmentálnych vzorkách venované veľké úsilie. Na tento účel sa používajú viaceré inštrumentálne techniky: voltametria<sup>34,62</sup>, neutrónová aktivačná analýza, spektrofotometria<sup>63</sup>, hmotnostná spektrometria<sup>61</sup>, atómová emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou ICP OES (cit.<sup>61</sup>) a metódy atómovej absorpčnej spektrometrie AAS (cit.<sup>20,64</sup>), najmä s elektrotermickou atomizáciou ETAAS (cit.<sup>21,36,42,45,65</sup>) a s generovaním hydridov HGAAS (cit.<sup>66–68</sup>). Metódy separácie a detekcie sú stále zdokonaľované a navrhované sú aj ich nové kombinácie. Najviac využívané techniky v tejto oblasti sú založené na spojení chromatografických metód s metódami atómovej spektrometrie<sup>69</sup>. Na kontrolu správnosti celkových obsahov tália existuje už pomerne veľký počet certifikovaných referenčných materiálov (tab. II).

### 6.1. Atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS)

Technika ETAAS sa pomerne často používa pre stanovenie veľmi nízkych obsahov tália. Medza stanovenia Tl v roztokoch pri použití vlnovej dĺžky 276,8 nm je dostatočne nízka ( $0,027–0,5 \mu g l^{-1}$ ) (cit.<sup>65</sup>), ale chloridy a fluoridy majú interferenčné vplyvy na analytický signál. Podobne aj niektoré kationy, hlavne Fe, prítomné vo väčšom množstve znižujú signál<sup>70</sup>. Z toho dôvodu je potrebné oddeliť tálium od matrice vzorky (použitie metódy prídavku štandardu nie je dostačujúce)<sup>71</sup>. Pretože nie všetky spektrálne interferencie sú dostatočne známe, je potrebné použiť korekciu pozadia. V ETAAS sa teplota rozkladu analyzovaných roztokov pohybuje od 400 do 500 °C; atomizácia prebieha pri teplote 2200–2500 °C (cit.<sup>5,21,64,65</sup>). V prítomnosti halogenidov sa teplota rozkladu redukuje, naproti tomu chemické modifikátory dovoľujú rozklad pri vyšších teplotách. Nízke obsahy halogenidov môžu byť odparené so zriedenou  $H_2SO_4$  ešte pred rozkladom Tl

(cit.<sup>71</sup>). V  $0,02 mol l^{-1}$  roztoku amónnej soli EDTA pri pH 10 je tolerancia voči chloridom 400× väčšia ako v  $0,1 mol l^{-1} HNO_3$  (cit.<sup>72</sup>). Počas stanovenia tálium nevytvára karbidy. Grafítové kyvetky s ochrannou vrstvou poskytujú v závislosti od matrice roztoku vyššie signály<sup>73</sup>. Prídavok rôznych chemických modifikátorov, napr.  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Pd(NO_3)_2$  alebo  $Mg(NO_3)_2$  (cit.<sup>74</sup>), sa osvedčil najmä z dôvodu eliminácie halogenidov. Chemický modifikátor Pd/Mg dovoľuje rozklad až pri 1000 °C a prídavok Pd zvyšuje teplotu rozkladu až na 1400 °C, ale  $Ni(NO_3)_2$  má malý účinok (rozklad < 600 °C) (cit.<sup>74</sup>). Za účelom stabilizácie teplotných podmienok v spojení s rovnomerným vyhrevom atomizátora sa odporúča použitie kyvetiek s ochrannou vrstvou a platformou<sup>36</sup>. Presnosť stanovenia Tl vyjadrená relatívnu štandardnou odchýlkou sa pohybuje od 4 do 12 % (cit.<sup>36,45,65</sup>).

### 6.2. Atómová emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP AES)

Najcitlivejšou emisnou čiarou Tl pri použití indukčne viazanej plazmy je čiara 190,86 nm, nutné je však prostredie vákuu. Pri bežných pracovných podmienkach je možné použiť štyri emisné čiary 276,78; 351,92; 375,72 a 535,04 nm (cit.<sup>75</sup>). Citlivosť uvedených analytických čiar Tl je však nevyhovujúca pre získanie prijateľných výsledkov zo vzoriek s variabilnou maticou. Preto ich priama aplikácia na roztoky rozložených vzoriek hornín, pôd a biologických vzoriek je omedzená<sup>5</sup>. Pri excitačnej frekvencii 50 MHz sa dosahuje lepšia medza dôkazu ako pri 100 MHz (cit.<sup>75</sup>). Tálium sa ľahko excituje, optimálne signály v pomere k pozadiu sa dosahujú už pri nízkych výkonoch

### 6.3. Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP MS)

ICP MS je relatívne nová analytická metóda, pri ktorej indukčne viazaná plazma slúži ako zdroj iónov analyzovaných hmotnostným spektrometrom, najčastejšie kvadrupólovej konštrukcie. Hmotnostné spektrá sú jednoduchšie ako spektrá optické, čím sa znižuje vplyv spektrálnych interferencií, napriek tomu v plazme môže dochádzať k asociácii atómov a iónov, a preto je potrebné venovať pozornosť zloženiu matrice a chemickej úprave vzoriek tak, aby nedochádzalo k hmotnostným prekryviam. Metóda poskytuje lepšiu dôkazuschopnosť ako ICP AES a ETAAS, lineárnu kalibráciu v rozsahu až 5 poriadkov<sup>76</sup>, možnosť stanovenia nuklidov od relatívne atómovej hmotnosti 3 do 256. Veľkou výhodou použitia metódy ICP MS v oblasti analýzy jednotlivých zložiek životného prostredia je možnosť rýchleho, spoľahlivého a súbežného stanovenia veľa prvkov a izotopových pomerov z pomerne malého objemu vzorky<sup>77</sup>. Ďalšou výhodou je možnosť stanovenia v oblasti ppt obsahov prvkov ( $ng l^{-1}$ ) bez potreby ich pre-



koncentrácie alebo použitia chemických modifikátorov na elimináciu interferenčných vplyvov<sup>80</sup>.

Stetzenbach a spol.<sup>81</sup> použili metódu ICP MS s ultrazvukovým zhmlovačom na stanovenie tália v podzemných vodách. Medza dôkazu pre Tl bola  $2 \text{ ng L}^{-1}$ , pričom koncentrácia Tl bola v rozmedzí od 280 do  $400 \text{ ng L}^{-1}$ . Ketterer a Fiorentino<sup>82</sup> pri stanovení špecií Tl metódou ICP MS najskôr vykonali separáciu Tl(I) vo forme TlBr zrazeniny; Tl(III) zostáva v roztoku. Coetzee a spol.<sup>83</sup> kombináciou chromatografickej metódy s ICP MS detekciou získali medzu dôkazu  $25 \text{ ng L}^{-1}$  pre Tl(I) a  $70 \text{ ng L}^{-1}$  pre Tl(III). Karlsson a spol.<sup>84</sup> zistili ICP MS stanovením, že obsahy Tl v jazernej vode centrálnej časti Švédska boli v rozsahu od  $15\text{--}150 \text{ ng L}^{-1}$ . Ďalší autori analyzovali pôdne výluhy v lúčavke kráľovskej metódou ICP MS (cit.<sup>85,86</sup>). Obsahy Tl sa pohybovali v rozsahu od  $0,08$  do  $3,67 \text{ mg kg}^{-1}$ .

## 7. Záver

V poslednom období sa veľká pozornosť v oblasti environmentálneho výskumu sústreďuje na frakcionáciu a špeciálnu analýzu, najmä toxických látok, za účelom stanovenia koncentrácie príslušných frakcií a špecií, nakoľko údaje o ich celkovej koncentrácii poskytujú len málo informácií o ich mobilite v životnom prostredí a tendencii akumulovať sa v organických a anorganických systémoch.

Predkladaná práca podáva stručný prehľad o separačno-prekoncentračných postupoch a metódach stanovenia tália a jeho rôznych frakcií, resp. foriem v prírodných vzorkách. Výber významných článkov a knižných prác umožní doplniť poznatky, ktoré môžu byť využité pri riešení uvedenej problematiky.

*Táto práca bola podporovaná Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva SR a Slovenskej akadémie vied VEGA č. 1/3555/06, 1/3561/06, 1/4463/07, 1/4464/07 a 1/0272/08 a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVT-20-042002, LPP-0038-06, LPP-0188-06, SK-CZ-0044-07 a APVV-0539-07.*

## LITERATÚRA

- Lee A. G.: *The Chemistry of Thallium*. Pergamon Press, London 1971.
- Boyarsky I., Crisan A. D.: *Toxicity, Thallium*. eMedicine, Department of Emergency Medicine, Magee-Women's Hospital of the University of Pittsburgh Medical Center, Pittsburgh 2006.
- Alloway B. J.: *Heavy Metals in Soils*. Blackie, Glasgow and London, J. Wiley and Sons, New York 1990.
- Bowen H. J. M.: *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, New York 1979.
- Sager M., v knihe: *Thallium in the Environment* (Nriagu J. O., ed.), chap. 5, J. Wiley and Sons, New York 1998.
- Sahl K., Albuquerque C. A. R., Shaw D. M.: *Handbook of Geochemistry* (Wedepohl K. H. ed.), Vol. II, Section 5. Springer-Verlag, Berlin 1978.
- Smith I. C., Carson B. L.: *Trace Metals in the Environment: Volume 1, Thallium*. Ann Arbor Science, Ann Arbor 1977.
- Shaw D. M.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 2, 118 (1952).
- IPCS: *Thallium*. International Program on Chemical Safety, Environmental Health Criteria 182, World Health Organization, Geneva, Switzerland 1996.
- Shaw D. M.: *Phys. Chem. Earth* 2, 164 (1957).
- Nriagu J. O. (ed.): *Thallium in the Environment*. J. Wiley and Sons, New York 1998.
- Zitko V.: *Chemistry, Application, Toxicity and Pollution Potential of Thallium*. Technical Report Number 518. Department of the Environment, Fisheries and Marine Service, Research and Development Directorate, Biological Station, St. Andrews, New Brunswick, Canada 1975.
- Bowen H. J. M.: *Trace Elements in Biochemistry*. Academic Press, New York 1966.
- Twining B. S., Twiss M. R., Fisher N. S.: *Environ. Sci. Tech.* 37, 2720 (2003).
- Schedlbauer O. F., Heumann K. G.: *Appl. Organomet. Chem.* 14, 330 (2000).
- Voskresenskaya N. T., Cekhonya T. I.: *Geokhim.* 1396 (1980).
- Geilmann W., Neeb K. H.: *Fres. Z. Anal. Chem.* 165, 251 (1959).
- Pfreppe G.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 193, 179 (1963).
- Veselago L. S., Novikov A. I.: *Radiokhim.* 19, 192 (1977).
- Lin T. S., Nriagu J.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 3394 (1999).
- Sager M.: *Microchim. Acta* 106, 241 (1992).
- Adriano D. C.: *Trace Elements in Terrestrial Environments – Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*. Springer-Verlag, New York 2001.
- Hubert A. E., Chao T. T.: *Talanta* 32, 568 (1985).
- Zdanowicz V. S., Finneran T. W., Kothe R., v knihe: *Sampling and Analytical Methods of the National Status and Trends Program National Benthic Surveillance and Mussel Watch Projekts 1984–1992*, Volume III, Comprehensive Descriptions of Elemental Analytical Methods (Lauenstein G. G., Cantillo A. Y., ed.) chap. 2. National Oceanic and Atmospheric Administration, Silver Spring, Maryland 1993.
- Chapman J. F., Leadbeater B. E.: *Anal. Lett.* 13, 439 (1980).
- Jones J. A., Lee A. F.: *Rep. Natl. Inst. Metall.* 1979, 2022.
- Yan D., Zhang J., Schwedt G.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 331, 601 (1988).
- Rudnev N. A., Malofeeva G. I., Rasskazova V. S.: *Zav. Lab.* 27, 20 (1961).
- Brüggerhoff H., Jackwerth E., Raith B., Stratmann A.,

- Gonsior B.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 311, 252 (1982).
30. Berndt H., Jackwerth E.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 283, 15 (1977).
  31. Günther K., Henze W., Umland F.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 327, 301 (1987).
  32. Martin F., Garcia I., Dorransoro C., Simon M., Aguilar J., Ortiz I., Fernandez E., Fernandez J.: *Soil & Sed. Cont.* 13, 25 (2004).
  33. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M.: *Anal. Chem.* 51, 844 (1979).
  34. Solomons W., Förstner U.: *Metals in the Hydrocycle*. Springer, Berlin 1984.
  35. Lehn H., Schoer J.: *Proc. Int. Conf. Heavy Met. Environm., Athens, 1985*, 286.
  36. Sager M., Pucsko R., Belocky R.: *Arch. Hydrobiol.* 84, 37 (1990).
  37. Psenner R., Pucsko R., Sager M.: *Arch. Hydrobiol.* 70, 111 (1984).
  38. Lukaszewski Z., Karbowska B., Zembruski W.: *Elektroanalysis* 15, 480 (2003).
  39. Villar M., Alava F., Lavilla I., Bendicho C.: *J. Anal. At. Spectr.* 16, 1424 (2001).
  40. Quevauviller Ph., Rauret G., López-Sánchez J. F., Rubio R., Ure A., Muntau H.: *The Certification of the EDTA-extractable Contents (Mass Fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in Sediment Following a Three-step Sequential Extraction Procedure*. European Commission BCR information reference materials. Brussels 1977.
  41. Degtev M. I., Toropov L. I., Makhnev Yu. A.: *Zh. Prikl. Spekr.* 48, 278 (1988).
  42. Kawaguchi H.: *Bunseki Kagaku* 49, 801 (2000).
  43. Itawi R. K., Turel Z. B.: *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.* 87, 151 (1984).
  44. Zolotov Yu. A., Alimarin I. A., Sukhanovskaya A. I.: *Zh. Anal. Khim.* 20, 165 (1965).
  45. Cvetković J., Arpadjan S., Karadjova I., Stafilov T.: *Spectrochim. Acta*, Part B 57, 1101 (2002).
  46. Sager M., Tölg G.: *Microchim. Acta* II, 231 (1982).
  47. Günther K., Umland F.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 333, 6 (1989).
  48. Tsukahara I., Sakakibara M., Yamamoto T.: *Anal. Chim. Acta* 83, 251 (1976).
  49. Rao K. A., Acharya B. V., Muralidhar N., Rangamannar B.: *Radioanal. Nucl. Chem.* 94, 351 (1985).
  50. Reddy A. S., Reddy M. L. P.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 94, 259 (1985).
  51. Ramakrishna R. S., Fernandopulle M. E.: *Anal. chim. Acta* 60, 87 (1972).
  52. Rao R. R., Khopkar S. M.: *Bunseki Kagaku* 33, E473 (1984).
  53. Kar S. B., Ray U. S. J.: *Indian Chem. Soc.* 62, 701 (1985).
  54. Singh N. J., Tandon S. N.: *Anal. Lett.* 10, 701 (1977).
  55. Jain A. K., Agrawal S., Singh R. P.: *J. Radioanal. Chem.* 60, 111 (1980).
  56. Yang X. G., Jackwerth E.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 331, 588 (1988).
  57. Kimura M.: *Talanta* 24, 194 (1977).
  58. Pfepper J.: *J. Chromatogr.* 110, 133 (1975).
  59. Sahoo S. K., Khopkar S. M.: *Analyst (London)* 113, 1781 (1988).
  60. Otruba V., Adamová D.: *Proceedings, XIII<sup>th</sup> Seminar on Atomic Spectrochemistry, Podbanské, sept. 1996* (Krakovská E., ed.), p. 302 (1996).
  61. Coetzee P. P., Fischer J. L., Hu M.: *Water SA* 29, 17 (2003).
  62. Schedlbauer O. F., Heumann K. G.: *Anal. Chem.* 71, 5459 (1999).
  63. Deb M. K., Agnihotri P. K., Thakur M., Mishra R. K.: *Chem. Spec. Bioavail.* 10, 53 (1998).
  64. Ebarvia B., Macalalad E., Rogue N., Rubeška I.: *J. Anal. At. Spectr.* 3, 199 (1988).
  65. Čundeva K., Pavlovska G., Stafilov T.: *J. Serb. Chem. Soc.* 66, 709 (2001).
  66. Yan Du., Yan Z., Cheng Guang-shen, Li An-mo: *Talanta* 31, 133 (1984).
  67. Aznarez J., Vidal J. C., Marco L., Galban J.: *Euroanalysis VI, Paris, Sept. 7–11, 1987*. Abstracts, GAMS, Abstract Th 613, Paris 1987.
  68. Yhu D., Xu S. K.: *At. Spectr.* 21, 136 (2000).
  69. Harrison R. M., Rapsomanikis S.: *Environmental Analysis Using Chromatography Interfaced with Atomic Spectroscopy*. Ellis Howood Limited, J. Wiley and Sons, New York 1989.
  70. Machata G., Binder R.: *Z. Rechtsmed.* 73, 29 (1973).
  71. Slavin W., Carnrick G. R., Manning D. C.: *Anal. Chim. Acta* 138, 103 (1982).
  72. Matsusaki K., Yoshimo T.: *Bunseki Kagaku* 35, 931 (1986).
  73. Beaty M., Barnett W., Grobrenski Z.: *At. Spectr.* 1, 72 (1980).
  74. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J. R.: *Anal. Chem.* 60, 2567 (1988).
  75. Boumans P. W. J. M.: *Spectrochim. Acta, Part B* 44 1285 (1989).
  76. Sansoni B., Brunner W., Wolff G., Ruppert H., Ditttrich R.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 331, 154 (1988).
  77. Bendl J., Koubek J., Sychra V.: *Sborník přednášek ze semináře „Anorganická analýza v životním prostředí“ 27.02. – 02. 03. 1995 v Komorní Lhotce* (Helán V., ed.), str. 63 (1995).
  78. Park Ch. J., Hall G. E. M.: *J. Anal. At. Spectrom.* 3, 355 (1988).
  79. Gregoire D.C.: *Spectrochim. Acta, Part B* 42, 895 (1987).
  80. Chou L. Ch., Moffatt J. D., v kniže: *Thallium in the Environment*. (Nriagu J. O., ed.), chap. 7, J. Wiley and Sons, New York 1998.
  81. Stetzenbach K. J., Amano M., Kremer D. K., Hodge V. F.: *Ground Water* 32, 976 (1994).
  82. Ketterer M. E., Fiorentino M. A.: *Anal. Chem.* 67, 4004 (1995).
  83. Coetzee P. P., Fischer J. L., Hu M.: *Water SA* 29, 17 (2003).

84. Karlsson S., Bäckström M., Lifvergren T.: ICP Information Newsletter 28, 556 (2003).  
 85. Zbiral J., Medek P., Kuban V., Cizmárov E., Nemeč P.: Commun. Soil. Sci. Plant. Anal. 31, 2045 (2000).  
 86. Sanka M., Nemeč P.: ICP Information Newsletter 8, 558 (2003).

**M. Kališ, P. Matúš, M. Bujdoš, and J. Medved'**  
*(Geological Institute, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic):*  
**Fractionation, Speciation Analysis and Determination of Thallium in Environmental Samples**

The natural sources of Tl are less bioavailable and hence of less concern in regulation than its anthropogenic

sources. Tl is more toxic to mammals than Hg, Cd, Pb, Ag, Cu or Zn and has been responsible for many poisonings. Tl occurs in two oxidation states, Tl(I) and Tl(III), the former being the predominant species in natural environment. In contrast to inorganic compounds, in which the Tl(I) ion is more stable in aqueous solutions than the Tl(III) ion, the latter is more stable in organic compounds. As the Tl concentrations in environmental samples are in the  $\mu\text{g kg}^{-1}$  range or less, it is necessary to use separation and preconcentration techniques, such as coprecipitation. The frequently used methods of Tl fractionation and speciation analysis are extraction, ion exchange and ion chromatography. They are combined with Tl determination using voltammetry, neutron activation analysis, spectrophotometry, mass spectrometry, inductively coupled plasma optical emission spectrometry and electrothermal and hydride-generation AAS.

## VŠCHT Praha přijme na Ústav biochemie a mikrobiologie odborného pracovníka

### Požadavky:

- VŠ vzdělání přírodovědného zaměření,
- znalost technik molekulární biologie.

### Nabízíme:

- místo ve výzkumném centru REMOROST: Regulace morfogeneze rostlinných buněk a orgánů,
- zajímavou práci na moderně vybaveném pracovišti,
- příležitost k osobnímu rozvoji,
- pracoviště v blízkosti metra,
- zaměstnanecké výhody (šest týdnů dovolené, pružnou pracovní dobu, příspěvek na stravování, rekreaci, penzijní připojištění, návštěvu kulturních zařízení).

**Nástup:** 1.11. 2007  
 na dobu určitou (3 roky)

**Kontakt:** Ústav biochemie a mikrobiologie, prof. RNDr. Olga Valentová, CSc.,  
 e-mail: olga.valentova@vscht.cz, tel. 220 445 102

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### STANOVENÍ FORMALDEHYDU VE VZDUCHU REFLEXNÍ SPEKTROFOTOMETRIÍ

VLADIMÍR PITSCHMANN<sup>a</sup>, ZBYNĚK KOBLIHA<sup>b</sup>, EMIL HALÁMEK<sup>b</sup> a IVANA TUŠAROVÁ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Oritest spol s r.o., Na Bělidle 21, 150 00 Praha 5,

<sup>b</sup> Ústav ochrany proti zbráním hromadného ničení, Univerzita obrany, Brno, Víta Nejedlého 691, 682 01 Vyškov  
pitschmann@oritest.cz, zbynek.kobliha@unob.cz

Došlo 16.1.06, přepracováno 12.5.06, přijato 31.8.06.

**Klíčová slova:** formaldehyd, kontrola ovzduší, indikační páska, 4-amino-3-hydrazino-5-sulfanyl-1,2,4-triazol, reflexní spektrofotometrie

### Úvod

Formaldehyd (HCHO) je karcinogenní chemikálie široce používaná při organických syntézách. Patří mezi důležité průmyslové toxické inhalační látky. Nejvýznamnějšími zdroji znečištění ovzduší jsou spalovací procesy v dopravě, průmyslu a v energetice. Přípustný limit HCHO v ovzduší podle Světové zdravotnické organizace (WHO) činí 0,08 ppm (0,1 mg m<sup>-3</sup>), přípustný expoziční limit (PEL) v České republice je 0,5 mg m<sup>-3</sup> a nejvyšší přípustná koncentrace v pracovním prostředí (NPK-P) je 1,0 mg m<sup>-3</sup>.

Stanovení těchto koncentrací vyžaduje vývoj a zavedení citlivých, spolehlivých a specifických analytických metod a technických prostředků. K dispozici je řada přímých i nepřímých fyzikálních, fyzikálně-chemických a chemických metod stanovení HCHO ve vzduchu, ale pouze některé z nich vyhovují uvedeným požadavkům<sup>1</sup>. V souboru známých metod si dosud udržují významné postavení metody založené na kolorimetrickém a spektrofotometrickém vyhodnocení, které umožňují konstrukci relativně citlivých a selektivních plynových analyzátorů. Příkladem je kolorimetrický senzor HCHO založený na použití visící kapky kyseliny chromotropové, jejíž změna zbarvení je snímána fotodiodami<sup>2</sup>. Byl vyvinut přenosný monitor ke sledování přítomnosti HCHO v ovzduší, který využívá detekční tablety impregnované chemickým činidlem na bázi 1-fenyl-1-aminopropan-2-onu (cit.<sup>3</sup>). Je znám také plynový senzor s filtrem ze skelných vláken, který je

před analýzou nasycen roztokem 4-amino-3-hydrazino-5-sulfanyl-1,2,4-triazolu a KOH (cit.<sup>4</sup>).

Jiným příkladem jsou prostředky založené na použití indikačních pásek, které jsou předem nebo v průběhu stanovení impregnovány vhodnými chromogenními činidly. Na indikační pásku, která se odvíjí ze zásobní cívky, je kontinuálně přiváděna atmosféra kontaminovaná HCHO, jenž poskytuje s chromogenními činidly charakteristické zbarvení. Toto zbarvení se vyhodnocuje s použitím techniky reflexní kolorimetrie nebo spektrofotometrie. V poslední době byla popsána monitorovací páska nasycená hydroxylamin sulfátem, který působením HCHO uvolňuje kyselinu sírovou, a acidobazickým indikátorem methylovou žlutí (pH 2,9–4,0, červená–žlutá)<sup>5</sup>.

Cílem této práce bylo ověřit možnosti spektrofotometrického stanovení HCHO ve vzduchu s použitím upravené bavlněné indikační pásky, na níž bylo dávkováno chromogenní činidlo na bázi 4-amino-3-hydrazino-5-sulfanyl-1,2,4-triazolu. Toto činidlo poskytuje s HCHO modrý produkt tetrazinového typu, který je v literatuře podrobně popsán<sup>6</sup>.

### Experimentální část

#### Chemikálie a zařízení

##### Chemikálie a indikační páska

Ke stanovení formaldehydu byly použity 4-amino-3-hydrazino-5-sulfanyl-1,2,4-triazol (AHST), kyselina chlorovodíková (37%), hydroxid sodný a chloristan sodný, vše Sigma-Aldrich, čistota p.a. Pro aplikaci na indikační pásece bylo připraveno dvousložkové chromogenní činidlo. První složka byla připravena rozpuštěním 1,0 g AHST ve 100 ml 5% HCl. Druhá složka obsahovala 15% NaOH nebo nasycený roztok NaClO<sub>4</sub> v 15% roztoku NaOH. Roztoky byly připravovány denně čerstvé.

Konstrukce pásky byla tvořena osnovou z bavlněných nití (šířka 15 mm, tloušťka 0,31–0,33 mm, hmotnost 2,8 g m<sup>-1</sup>, podélná nasákavost minimálně 19 mm min<sup>-1</sup>). Bavlněná páska byla upravena impregnací roztokem, který obsahoval 0,3 g tetraboritanu disodného dekahydrátu, 0,45 g kyseliny trihydrogenborité, 0,1 g chloridu sodného, 2,5 g silikagelu (frakce do 5 μm) a 3,0 g dextranu na 100 ml vody. Po impregnaci byla páska vysušena volně na vzduchu a potom dosušena v exsikátoru s tuhým KOH.

##### Zařízení

Měření na indikační pásece byla provedena s použitím přenosného reflexního spektrofotometru LMG 173 (Dr. Lange, Německo) s těmito charakteristikami – polychromatická wolframová lampa, světelný zdroj typ C, zorné pole 10° (C/10°), geometrie měření 45/0°, měřící

otvor 10 mm, spektrální rozsah 400–700 nm, rozlišení 10 nm, reprodukovatelnost měření barevné odchylky  $\Delta E = 0,15$ .

Další používané zařízení byla vývěva XDS-10C (BOC Edwards, Velká Británie) se zapojeným průtokoměrem, UV-VIS spektrofotometr Helios Alpha (Thermo Electron, Velká Británie) a termostatovaná hermetická zkušební komora o objemu 617 dm<sup>3</sup> (Lamon, ČR).

#### Pracovní postupy

Ve zkušební komoře byly připraveny různé koncentrace formaldehydu zahříváním přesně odměřeného množství vodného roztoku HCHO (36–37% formalín) na topném tělese při teplotě 60 °C. Skutečná koncentrace HCHO byla kontrolována klasickou metodou s acetylacetonem<sup>7</sup> upravenou pro spektrofotometrické vyhodnocení. Ve zkušební komoře byla udržována teplota vzduchu  $24 \pm 2$  °C a relativní vlhkost vzduchu 60 ± 15 %.

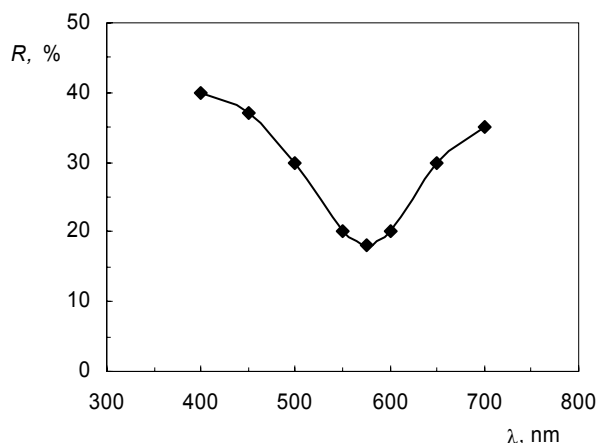
Při stanovení HCHO ve zkušební komoře bylo na indikační pásku postupně přidáno 30 µl první složky chromogenního činidla (AHST) a 30 µl druhé složky chromogenního činidla (15% NaOH). Takto impregnovanou indikační páskou byl vzorek plynného formaldehydu prosáván po dobu 1 minuty pomocí vývěvy nastavené na rychlost průtoku 1 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Pro uchycení indikační pásky byl sestrojen adaptér, který umožňoval vytvoření barevné skvrny o průměru 13 mm. Vzniklé zbarvení bylo vyhodnoceno 2 minuty po odběru vzorku.

Získané hodnoty jsou aritmetickým průměrem ze 3 měření v třídímní barevném systému CIE-L\*a\*b\*, s neutrální osou jasů (L\*), chromatickou zeleno-červenou osou (a\*) a chromatickou modro-žlutou osou (b\*). Barevná odchylka  $\Delta E$  (totální barevná diference) je definovaná na základě rozdílů mezi jednotlivými souřadnicemi srovnávacích objektů podle rovnice  $\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ , jak uvádí monografie<sup>8</sup>.

#### Výsledky a diskuse

Při studiu indikačních pásek byly ověřeny textilní materiály vyrobené z bělené bavlny, celulosy a ze skleněných vláken. Nejlepší výsledky byly dosaženy s použitím bavlněného materiálu upraveného silikagelem. Při kontaktu HCHO s chromogenním činidlem na této indikační pásce vzniká prakticky okamžitě modré až purpurové zbarvení, které je stabilní v rozmezí 2 až minimálně 20 minut. Závislost odrazu světla na vlnové délce (reflexní faktor) je vyjádřena reflexní křivkou na obr. 1. Závislost vývoje zbarvení na čase je patrna z naměřených hodnot uvedených v tabulce I. Použití nasyceného roztoku NaClO<sub>4</sub> v 15% NaOH je výhodnější, protože zajišťuje menší barevné pozadí chromogenního činidla při měření.

Typickou závislost analytického signálu ( $\Delta E$ ) na koncentraci HCHO vyjadřuje kalibrační závislost na obr. 2. Pro sestavení kalibrační závislosti bylo použito diferenční



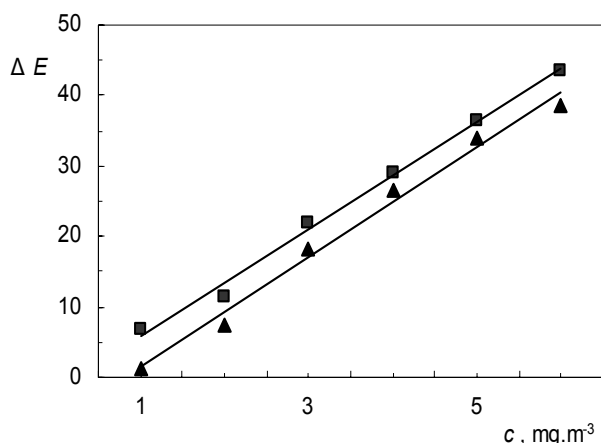
Obr. 1. Závislost reflexního faktoru ( $R$ ) na vlnové délce ( $\lambda$ ) pro 2,1 µg HCHO

Tabulka I

Vývoj zbarvení indikační pásky v závislosti na čase (po přidání nasyceného roztoku NaClO<sub>4</sub> v 15% NaOH, hodnoty platí pro 2,1 µg HCHO)

Čas [min]	L*	a*	b*
ihned	67,25	0,43	-3,77
1	62,90	1,83	-10,75
2	61,57	2,10	-12,83
3	61,29	2,19	-13,29
5	61,23	2,32	-13,39
10	61,05	2,76	-13,38
15	61,02	3,12	-13,14
20	61,08	3,38	-13,09

měření. Rovnice regresních přímků jsou  $y = 7,578x - 1,698$  ( $R^2 = 0,9941$ ) pro případ postupu s NaClO<sub>4</sub>/NaOH a  $y = 7,8266x - 6,3847$  ( $R^2 = 0,9889$ ) pro případ použití NaOH, kde  $y$  je barevná odchylka  $\Delta E$ ,  $x$  je koncentrace HCHO v mg m<sup>-3</sup>. Ze směrnice regresních přímků vyplývá, že oba postupy stanovení jsou přibližně stejně citlivé. Při optimálních podmínkách analýzy činí mez detekce HCHO v ovzduší 0,07 mg m<sup>-3</sup>, která odpovídá barevnému rozdílu měření od slepého pokusu  $\Delta E = 1,0$ . Mez stanovení, vypočítaná z regresní přímky, činí 1 mg m<sup>-3</sup>. Tabulka II ukazuje, že navržený způsob stanovení HCHO je srovnatelný s ostatními kolorimetrickými a spektrofotometrickými metodami. V porovnání s použitím známé monitorovací pásky s acidobazickým indikátorem<sup>5</sup> je dosažená detekční mez nižší i při 30násobně kratší době odběru vzorku kontaminovaného vzduchu.



Obr. 2. Závislost  $\Delta E$  na koncentraci HCHO v ovzduší po přidání nasyceného roztoku NaClO<sub>4</sub> v 15% NaOH (■) a po přidání 15% NaOH (▲); doba odběru vzduchu 1 minuta, rychlost průtoku 1 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, teplota v komoře 25 °C, relativní vlhkost vzduchu 45 %

Tabulka II

Porovnání kolorimetrických a spektrofotometrických metod stanovení HCHO ve vzduchu

Metoda	Detekční limit [mg m <sup>-3</sup> ]	Doba odběru vzorku [min]	Lit.
Detekční trubička	0,1	3	9
Monitorovací páska	0,1	30	5
Senzor	0,05	3	4
Navržený způsob	0,07	1	–

Efektivnost záchytu HCHO na indikační pásce, zjištěná porovnáním s výsledky dosaženými metodou nanášení definovaného vodného roztoku HCHO, činí 95 %. Provedený test reprodukovatelnosti prokázal, že relativní standardní odchylka odezvy je 7,5 % pro 0,07 mg m<sup>-3</sup> HCHO v ovzduší. Metoda s použitím AHST je vysoce selektivní, vliv různých látek v ovzduší je v literatuře podrobně popsán<sup>4</sup>.

Suchá indikační páska je dostatečně stabilní. Při skladování a uchovávání v hermeticky uzavřeném obalu neztrácí své vlastnosti ani po dobu několika let. Připravený roztok AHST je použitelný ke stanovení HCHO na indikační pásce po dobu nejméně 24 hodin, roztoky s obsahem NaOH lze používat i po dobu několika měsíců.

Navržená indikační páska má univerzální použití a v kombinaci s chromogenním činidlem na bázi AHST je vhodná ke stanovení HCHO v ovzduší. Metoda je rychlá, citlivá a selektivní. Tato technologie může být uplatněna v spektrofotometrických plynových analyzátoch, které pracují na principu monitorovací pásky se zařízením pro kontinuální dávkování činidel. Může být využita také pro běžnou praxi v analytických laboratořích.

#### LITERATURA

1. Motyka K., Mikuška P.: Chem. Listy 99, 13 (2005).
2. Pretto A., Milani M. R., Cardoso A. A.: J. Environ. Monit. 2, 566 (2000).
3. Terauchi Y., Kawabe T., Nakano N., Suzuki Y., Suzuki K.: Bunseki Kagaku 54, 65 (2005).
4. Kawamura K., Kerman K., Fujihara M., Nagatani N., Hashiba T., Tamiya E.: Sens. Actuators, B 105, 495 (2005).
5. Nakano N., Nagashima K.: J. Environ. Monit. 1, 255 (1999).
6. Dickinson R. G., Jacobsen N. W.: Chem. Commun. 1970, 1719.
7. Nash T.: Biochem. J. 55, 416 (1953).
8. Berns R. S.: *Billmeyer and Salzman's Principles of Color Technology*. Wiley, New York 2000.
9. [http://www.msa-tubes.com/english/e\\_pdf/508681e.pdf](http://www.msa-tubes.com/english/e_pdf/508681e.pdf), staženo 13. prosince 2005.

V. Pitschmann<sup>a</sup>, Z. Kobliha<sup>b</sup>, E. Haláček<sup>b</sup>, and I. Tušarová<sup>a</sup> (<sup>a</sup>Oritest Ltd., Prague, <sup>b</sup>University of Defence, Brno – NBC Defence Institute, Vyškov): **Determination of Formaldehyde in Air Using Reflectance Spectrophotometry**

A method for determination of formaldehyde in air using 4-amino-3-hydrazino-5-sulfanyl-1,2,4-triazole as chromogenic reagent has been described. The blue coloration formed on an indicator strip was evaluated using reflectance spectrophotometry. The detection limit is at least 0.07 mg m<sup>-3</sup> of HCHO (the WHO limit is 0.1 mg m<sup>-3</sup>) after taking an air sample for 1 min at the flow rate 1 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

## AKUTNÍ TOXICITA PRVKŮ VZÁCNÝCH ZEMIN A JEJICH SLOUČENIN

ROBERT FILIPÍ<sup>a</sup>, KAREL NESMĚRÁK<sup>a</sup>,  
MARIAN RUCKÍ<sup>b</sup>, ZDENĚK ROTH<sup>b</sup>,  
IVETA HANZLÍKOVÁ<sup>b</sup> A MILOŇ TICHÝ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Hlavova 8, 128 43 Praha 2, <sup>b</sup> Státní zdravotní ústav, Šrobárova 48, 100 42 Praha 10

mtichy@szu.cz; nesmerak@natur.cuni.cz

Došlo 8.2.07, přijato 25.5.07.

Klíčová slova: toxikologie, akutní toxicita, prvky vzácných zemin, test *Tubifex tubifex*, QSAR

### Úvod

Řada patnácti prvků třetí vedlejší skupiny periodické soustavy prvků, od lanthanu po lutecium, je známa pod společným názvem lanthanoidy nebo prvky vzácných zemin. Které to jsou? Jistě každému chemikovi vytane účinná říkánka na jejich zapamatování: Laciné Ceny Prasat Nedovolily Prometheovi Smést Evropu, Gdýž Théby Dýchaly Horkou Erotickou Tmou Ybišku Lučního (na gramatiku nehleďme) s atomovými čísly 57–71.

Noční mýru vyvolal mezi chemiky objev černého minerálu u městečka Ytterby poblíž Stockholmu. Minerál sbíral a studoval švédský důstojník Karl Axel Arrhenius od roku 1787 (cit.<sup>1,2</sup>). Od té doby mnoho významných chemiků strávilo spoustu času nad identifikací složení. Až po téměř sto letech se podařilo separovat prvky s atomovými čísly 57 až 71 v dostatečném množství a dostatečné čistotě, aby bylo možné stanovit jejich fyzikálně chemické vlastnosti.

Prvky vzácných zemin však nejsou v přírodě zastoupeny nijak vzácně. Nejhojnější je cer, kterého se, údajně, v přírodě vyskytuje mnohem více než olova nebo kadmia. Nejvzácnější prvek této skupiny, thulium, je v přírodě zastoupen více než jod<sup>3</sup>. Nevyskytují se v čisté formě, ale v množství rozličných minerálů, jako jsou monazit (směsný fosforečnan ceru, lanthanu a dalších lanthanoidů), bastnezit (komplexní fluorid – uhličitán lanthanoidů), euxenit (obsahující Y a Ce), gadolinit (Y), fergusonit (Y), betafit (Ce) a další desítky minerálů. Jejich největší naleziště jsou v Číně. Vedle Číny se nalézají též ve východní Africe, na poloostrově Kola v severní Evropě, ve východní Kanadě nebo jižní Brazílii, Austrálii nebo Indii<sup>4</sup>.

Jejich „tajemno“ spočívá v uspořádání jejich elektronových obalů. V periodické soustavě prvků skupina prvků

vzácných zemin následuje ve sloupci po boru, hliníku, skandiu a yttriu. Jejich uskupení do společné série je následkem uspořádání základní elektronové konfigurace jejich atomů. Elektronový orbital O (2+6+1) a P (2) jsou částečně obsazeny, aniž by byl obsazen orbital 4f v elektronovém orbitalu N. Tento orbital 4f je obsazován počínaje cerem, obsazování elektrony postupně plynuje pokračuje a končí u lutecia. Tato skutečnost vyplnění 4f orbitalu, který patří orbitalu N, ačkoliv vyšší orbitály O a P jsou již částečně obsazeny, je specifická a typická pro prvky vzácných zemin. Uspořádání elektronů ve valenčních orbitalech tak zůstává stále stejné jako u lanthanu, tj. jeden elektron v orbitalu 5d a dva v 6s. Tvoří nejčastěji trojmocné kationty. A tato skutečnost má za následek jejich podobnou chemickou reaktivitu i další fyzikálně chemické vlastnosti. Podle zkušeností a závěrů technik analýz QSAR (Quantitative Structure – Activity Relationships, kvantitativní vztahy mezi chemickou strukturou a biologickou účinností)<sup>5</sup> by měly být podobné i jejich toxické vlastnosti.

Vývoj analýzy prvků vzácných zemin, jejich rozšíření v zemědělství i v průmyslu a využití v atomových reaktorech zvýšilo zájem o tyto opomíjené prvky<sup>1</sup>.

Směsi sloučenin prvků vzácných zemin jsou široce používány v čínském zemědělství, aby se zvýšila úroda, již více než dvacet let<sup>6,7</sup>. Výzkum vlivu sloučenin vzácných zemin na zemědělskou produkci je prováděn již od roku 1972 (cit.<sup>8</sup>). Lanthanoidy jsou ve směsích, takže nelze vztahovat účinek na individuální z nich, ani zjistit, zda účinek není či je specifický pro některý prvek. Např. při laboratorním pěstování rýže zvyšovaly úrodu soli lanthanu v množství 0,05–6 mg l<sup>-1</sup> v tekutém hnojivu, zatímco v terénním pokuse žádný vliv na růst rýže nebyl pozorován<sup>9</sup>. Koncentrace 0,09 mg La<sup>3+</sup> na litr zvyšovala růst kořenů kukuřice v laboratoři o 36 %, avšak žádný účinek na výtěžek suché váhy nebyl měřitelný, což se projevilo i u dalších rostlin<sup>10</sup>. Podle početných publikací malá množství prvků vzácných zemin v krmivu mohou zvýšit tělesnou váhu hovězího dobytka, prasat, kuřat, ryb nebo králíků a mohou zvyšovat i produkci mléka nebo produkci vajec<sup>11</sup>.

Používání fosfátových hnojiv může být dalším zdrojem prvků vzácných zemin, které se dostávají do atmosféry a do půdy<sup>12</sup>. Katalyzátory používané při krakování ropy a ve spalovacích zařízeních jsou připravovány z monazitu a bastnezitu bohatých na prvky vzácných zemin a představují tak zdroj prvků vzácných zemin. Usazeniny v moři při Kalifornii jsou již z těchto činností zamořeny a je pravděpodobné, že tomu tak je i na jiných místech světa<sup>13</sup>.

Užívání a unikání do přírodního prostředí i expozice lidí sloučeninami nebo ionty prvků vzácných zemin se tedy stalo dosti významné. Nedávné studie naznačují, že jejich používání by mohlo být perspektivní v mnoha různých lidských činnostech.

Přestože o toxicitě solí a sloučenin prvků vzácných zemin existuje jen málo znalostí, jsou považovány pro člověka jen za slabě toxické, o toxickém vlivu na životní prostředí není známo dohromady nic<sup>1,14</sup>. Prvky vzácných zemin se kumulují ve vnitřních orgánech myši a králíků<sup>15</sup>.

Existují publikace, které upozorňují na skutečnost, že podávání solí prvků vzácných zemin může v některých orgánech ovlivňovat koncentraci vápenatých iontů. Bylo publikováno, že vzrůst koncentrace vápenatých iontů je více podporován prvky uprostřed řady vzácných zemin než těmi těžšími (Er, Tm, Yb) nebo naopak lehčími (Ce, Pr). Lanthanoidy se kumulují zejména v játrech, slinivce, plicích a kostech, kde dochází ke změnám. Ionty prvků vzácných zemin jsou z krve odstraněny během jednoho dne, v orgánech však zůstávají dlouhou dobu. Byla pozorována retence 70–80 % s poločasem vylučování stovek dnů<sup>16–20</sup>. Autoři<sup>18</sup> našli, že byla ovlivněna pouze koncentrace vápníku. Koncentrace vápníku vzrostla několikanásobně v játrech, slinivce a plicích, kde byla nalezena vysoká koncentrace prvků vzácných zemin. Autoři se domnívali, že účinek na koncentraci vápníku je způsoben podobným poměrem iontů prvků vzácných zemin, jako má ion vápníku.

Akutní toxicita všech prvků vzácných zemin se projevuje špatnou pohyblivostí údů a únavou. Chronická expozice králíků po intravenózní aplikaci různých solí prvků vzácných zemin způsobila degeneraci jater a slinivky<sup>21</sup>. Chloridy lanthanu, ceru, praseodymu a neodymu mohou po intravenózní aplikaci způsobit u králíků změny v hemoglobinu, leukocytech a erythrocytech, po orální aplikaci ale žádné účinky nalezeny nebyly<sup>22</sup>. Po inhalační expozici morčat fluoridům nebo oxidům prvků vzácných zemin byla zaznamenána progresivní retence v plicích, avšak žádná fibróza nebyla pozorována<sup>23</sup>. Expozice lidí parám vzácných zemin způsobila pouze svrbění a ostřejší vnímání pachů a chutí<sup>24</sup>. Hepatotoxický účinek byl zjištěn u potkanů po intravenózní aplikaci ceru a praseodymu<sup>17</sup>.

Sloučeniny a komplexy prvků vzácných zemin mají cytotoxický účinek<sup>25</sup>. Mohou sloužit jako aditiva při léčení kožních popálenin<sup>26</sup>. Cheláty gadolinia jsou používány jako kontrastní látka při sledování tělních tekutin<sup>27</sup>, případně implantáty obsahující radioaktivní yttrium nebo terbiu jsou používány při radioterapii<sup>28</sup>.

Je také pravděpodobné, že lanthanoidy významně a specificky ovlivňují biochemické a fyziologické procesy v tkáních živočichů, včetně člověka. Například gadolinium a praseodym způsobují pokles aktivity cytochromů P450 v hepatocytech nebo ionty lanthanu blokují kalciové kanály v buňkách. Mění aktivity některých enzymů jako ionty dysprosia a lanthanu aktivitu  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPasy nebo ionty europia a terbia inhibují kalcineurin. Ionty prvků vzácných zemin působí na pochody v nervových buňkách nebo blokují některé membránové receptory např. pro GABA nebo glutamát<sup>29</sup>.

Účinky na organismy tedy nemusí být jen netoxické a sloučeniny vzácných zemin jsou, nehledě na to, užívány při nejrůznějších lidských činnostech. Je vysoce pravděpodobné, že ke kontaminaci přírody i člověka těmito sloučeninami dochází. Aby se zjistilo jak mohutně, je nutné jejich systematictější sledování jak ve složkách životního i pracovního prostředí, tak při expozici lidí.

Cílem této práce je stanovit akutní toxicitu chloridů

prvků vzácných zemin a porovnat ji se známými solemi. Je stanoven index akutní toxicity EC50 pro zástavu pohybu oligochaeta *Tubifex tubifex*, EC50(T.t.) (cit.<sup>30</sup>), který koreluje s indexy stanovenými s jinými vodními organismy, jejichž testy jsou užívány pro legislativní účely podle platných norem<sup>31</sup>. EC50(T.t.) lze tedy odpovědně využít pro výpověď o nebezpečnosti chemických sloučenin.

## Experimentální část

### Material

Byly použity chloridy lanthanoidů od firmy Aldrich nebo Sigma v čistotě 99 % nebo vyšší. Chlorid manganatý dihydrát byl od firmy Merck čistoty extra pure. Jejich vodné roztoky byly připraveny rozpuštěním v deionizované vodě o pH 5,7 a vodivosti  $0,5 \text{ mS m}^{-1}$ , získanou čištěním přes Milli-Q Water Purification System (Millipore, USA).

Pro testování byly použity nitěnky (oligochaeta *Tubifex tubifex*), které byly zakoupeny vždy čerstvé v akvaristickém obchodě. Byly uchovávány v provzdušňované vodě v akvariu při teplotě kolem  $10^\circ\text{C}$ . Před použitím byly hodinu aklimatizovány při laboratorní teplotě. Jejich kvalita byla vždy kontrolována stanovením EC50(T.t.) chloridu manganatého a regulačním diagramem<sup>30,32</sup>.

### Metody testování

Index akutní toxicity EC50(T.t.) byl stanoven jako koncentrace, způsobující zástavu pohybu 50 % jedinců oligochaeta *Tubifex tubifex* (nitěnky) po třiminutové expozici vodnému roztoku chloridů prvků vzácných zemin<sup>30,32</sup>. Index EC50(T.t.) byl stanoven klasickým způsobem ze závislosti velikosti účinku (počet nehybných nitěnek) na koncentraci exponující látky. Pro stanovení bylo použito 6 kusů nitěnek náhodně vybraných o velikosti mezi 2 a 4 cm. Počet nehybných jedinců byl počítán přesně (pomocí stopek) tři minuty od vložení nitěnek do roztoku. Hodnota EC50(T.t.) byla počítána metodou podle Weilové<sup>33</sup>. Pro správný výpočet je nutné, aby ve čtyřech postupně naředěných roztocích byla účinnost od 0 do 100 %. Každý bod křivky byl měřen současně v témže roztoku třikrát (ve třech Petriho miskách) a to třikrát v různé dny. Tak pro jednu výslednou hodnotu EC50(T.t.) bylo získáno nejméně 9 jednotlivých hodnot EC50(T.t.), dosti pro slušné statistické hodnocení výsledků.

Indexy akutní toxicity měřené na myších a na potkanech byly získány z literatury nebo toxikologických datových souborů<sup>34–38</sup>.

U zjištěných hodnot EC50(T.t.) byly vypočteny jejich 95% intervaly spolehlivosti podle Weilové<sup>33</sup>. Na základě provedené statistické analýzy stovek výsledků měření EC50(T.t.) byla vypočtená přesnost korigována na experimentálně zjištěné rozdíly tak, že se pro další porovnání dat použil dvojnásobek střední chyby určené podle Weilové<sup>32</sup>.



## Výsledky

Byly stanoveny hodnoty EC50(T.t.) pro chloridy celé série prvků vzácných zemin<sup>30</sup> (tab. I). Pro diskusi o akutní toxicitě těchto solí byly sebrány také údaje o LD50 na myších z různých zdrojů (viz tab. I).

Pro porovnání EC50(T.t.) byly použity aproximativní u-testy<sup>39</sup>. U nich se v soulase s metodou klouzavých průměrů (Thomson-Weilová) předpokládá logaritmicko-normální rozložení odhadnutých hodnot EC50(T.t.). Hodnoty u-testu byly počítány podle vzorce:

$$u = [\log EC50_A - \log EC50_B] / [s^2(\log EC50_A) + s^2(\log EC50_B)]^{1/2} \quad (1)$$

kde  $s(\log EC50)$  je dvojnásobná střední chyba určená podle Weilové, A označuje jednu z porovnávaných látek, B druhou.

Výsledky u-testů s použitím kritických hodnot pro normální rozložení, kde pro simultánní testování byla použita kritická hodnota pro hladinu významnosti  $\alpha = 0,05$  dělená počtem analyzovaných porovnání (91) ( $0,05/91 = 0,00055$ )  $u_{krit} = 3,481$ , jsou krátce uvedeny níže. U-test hodnotí významnosti rozdílů mezi EC50(T.t.) jednotlivých chloridů pro rozhodnutí, zda naměřené údaje ukazují na rozdíly mezi chloridy prvků vzácných zemin nebo zda jsou rozdíly v mezích chyb měření.

Ze všech párových testů bylo nejvíce rozdílů mezi EC50(T.t.) chloridu samaria, a to s chloridy ceru (5,10), terbia (4,31), dysprosia (5,28), thulia (4,95), yterbia (4,05) a lutecia (3,94). Na hranici významnosti byl rozdíl mezi chloridy ceru a neodymia (3,50). Jiné významné rozdíly v souboru chloridů prvků vzácných zemin nebyly nalezeny. Párová srovnání tedy ukazují, že statisticky významné rozdílná je zejména hodnota EC50(T.t.) pro chlorid samaria.

Tabulka I

Index akutní toxicity stanovený na myších po orálním (or.) a intraperitoneálním (ip.) podání (LD50) a na nitěnkách (EC50 (T.t.)). Hodnoty jsou uváděny pro bezvodé soli

Chlorid	LD50			LD50 <sup>ref</sup>		EC50(T.t.)	
	[mg kg <sup>-1</sup> ]	[mmol kg <sup>-1</sup> ]	[mg kg <sup>-1</sup> ]	[mmol kg <sup>-1</sup> ]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	
	or.	or.	ip.	ip.			
LaCl <sub>3</sub>	---	---	121	0,49 <sup>34</sup>	0,076	18,6	
CeCl <sub>3</sub>	5277	21,4	353	1,43 <sup>34</sup>	0,085	21,0	
PrCl <sub>3</sub>	4500	18,2	359	1,45 <sup>34</sup>	0,075	18,7	
NdCl <sub>3</sub>	3692	14,5	347	1,39 <sup>34</sup>	0,072	18,0	
SmCl <sub>3</sub>	---	---	365	1,42 <sup>34</sup>	0,069	17,7	
EuCl <sub>3</sub>	3527	13,7	387	1,50 <sup>34</sup>	0,073	19,0	
	5000		550 <sup>37</sup>				
GdCl <sub>3</sub>	---	---	378	1,43 <sup>34</sup>	0,074	19,4	
			378 <sup>35</sup>				
TbCl <sub>3</sub>	3631	13,7	332	1,25 <sup>34</sup>	0,081	21,5	
DyCl <sub>3</sub>	7650	28,5	343	1,28 <sup>34</sup>	0,083	22,2	
	7650		585 <sup>38</sup>				
HoCl <sub>3</sub>	5165	19,0	312	1,15 <sup>34</sup>	0,071	19,4	
	7200		560 <sup>38</sup>				
ErCl <sub>3</sub>	4417	16,1	226	0,83 <sup>34</sup>	0,083	22,6	
	6200		535 <sup>38</sup>				
TmCl <sub>3</sub>	4294	15,6	332	1,21 <sup>34</sup>	0,083	22,7	
YbCl <sub>3</sub>	4836	17,3	300	1,07 <sup>34</sup>	0,080	22,4	
LuCl <sub>3</sub>	7074	25,1	315	1,12 <sup>34</sup>	0,088	24,8	
CdCl <sub>2</sub>	156	0,85	3,67	0,02	0,090	16,4	
BaCl <sub>2</sub>	150	0,72	56	0,27	0,075	15,7	
NiCl <sub>2</sub>	369	2,85	26,2	0,20	0,103	13,3	

Všechny údaje o EC50(T.t.) byly měřeny v jedné laboratoři. Číslo citace patří celé řádce směrem dopředu.

Po zjištění, že mezi indexy akutní toxicity chloridů prvků vzácných zemin nejsou rozdíly statisticky významné, jsme považovali i údaje o LD50 o jednotlivých látkách za hodnoty s rozptylem kolem průměru a získali následující údaje: průměrná koncentrace EC50(T.t.)  $\pm$  S.D. je  $0,0781 \pm 0,0058$  (mol l<sup>-1</sup>) (n = 14), LD50(myš, or)  $18,5 \pm 4,8$  (mmol kg<sup>-1</sup>) (n = 11), LD50(myš, ip)  $1,22 \pm 0,28$  (mmol kg<sup>-1</sup>) (n = 14).

## Diskuse

Chlorid samaria je podle u-testu toxicitější než chloridy ostatních prvků vzácných zemin, pokud jsou hodnoty uváděny v koncentračních jednotkách mol l<sup>-1</sup>. Pokud jsou hodnoty EC50(T.t.) vyjádřeny v hmotnostních jednotkách, rozdíly mezi solemi se minimalizují. Hodnoty EC50(T.t.) chloridů prvků vzácných zemin tak tvoří poměrně homogenní systém údajů. To odpovídá specifickému obsazování atomových orbitalů elektrony, kdy u všech prvků vzácných zemin jsou valenční sféry obsazeny stejně, a velmi podobným hodnotám fyzikálně chemických vlastností i reaktivity.

Tento náález byl porovnán s indexy akutní toxicity stanovenými s jinými testovacími objekty. Nejvíce údajů bylo nalezeno o LD50 na myších po intraperitoneálním, případně orálním podání. Údaje o stanovení LD50 na myších, ale i na jiných testovacích organismech, i v původní literatuře<sup>35–38</sup> mají závažný nedostatek, a to, že není udáno, zda sůl byla vázána do aplikovaného roztoku bezvodá nebo jako hydrát. V tabulce jsou uvedeny všechny nalezené údaje. Údaje z cit.<sup>34</sup> měly uvedené číslo CAS. Tím bylo určeno, že jde o bezvodou sůl, a bylo tedy možné vypočítat molární koncentraci aplikovaného roztoku i hodnotu LD50 v molární koncentraci. V tabulce je vidět, že údaje z cit.<sup>35–38</sup> jsou vesměs vyšší než z cit.<sup>34</sup>, ale nikoliv systematicky: např. DyCl<sub>3</sub> podaný orálně nebo GdCl<sub>3</sub> intraperitoneálně jsou stejné. Proto byly pro další úvahy využity hodnoty pouze z cit.<sup>34</sup>. Protože nejsou známy chyby stanovení, ani nejsou detailní informace o podmínkách stanovení, není možné provést testy statistické významnosti rozdílů mezi shromážděnými daty o LD50 chloridů prvků vzácných zemin, stanovených na myších.

Údaje LD50 stanovené na myších po intraperitoneálním podání jsou k dispozici pro celý soubor chloridů vzácných zemin i z jednoho datového souboru<sup>34</sup>. Kromě chloridu lanthanu, jehož hodnota LD50 (myš, ip.) je podstatně nižší, hodnoty pro chloridy ostatních prvků vzácných zemin lze charakterizovat průměrnou hodnotou  $1,22$  mmol kg<sup>-1</sup> a standardní odchylkou  $0,279$  pro 14 solí. Stejnou analýzu lze provést s dostupnými hodnotami LD50 (myš, or)<sup>34</sup>: průměrná hodnota pro 14 solí je  $18,5$  mmol kg<sup>-1</sup> a standardní odchylka  $4,78$ . Podstatné je, že obvyklá tendence těchto indexů akutní toxicity je vykazovat relativně, v sérii látek, vyšší nebo nižší toxicitu souběžně<sup>31</sup>, zde není zachována. Chyba údajů je vysoká. Hod-

noty i LD50 lze pak pokládat za podobné v celé sérii chloridů prvků vzácných zemin v mezích ukázané chyby.

Rozdíly mezi hodnotami EC50(T.t.) jsou statisticky nevýznamné stejně jako mezi hodnotami jejich fyzikálně-chemických vlastností a lze je popsat pseudoQSAR rovnicí (2):

$$\begin{aligned} \text{EC50(T.t.)} &= \text{konst.} = 0,0781 \pm 0,0058 \text{ (mol l}^{-1}\text{)} & (2) \\ \log \text{EC50(T.t.)} &= -1,107 \end{aligned}$$

Pokud jde o „slabou toxicitu“<sup>1,14</sup>: při porovnání indexů akutní toxicity EC50(T.t.) solí vzácných zemin s indexy např. pro BaCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub> nebo MnCl<sub>2</sub> (tab. I) vycházejí chloridy prvků vzácných zemin pro oligochaeta, vodní organismy, stejně toxické jako chloridy barya nebo kadmia, které jsou klasifikovány jako toxické (tab. I). U myši tomu tak není a chloridy vzácných zemin jsou skutečně pro myši asi o jeden řád méně toxické.

Akutní toxicita sice nemusí být rozhodující pro konečný výrok o „toxicitě“ látek, ale rozhodně něco napovídá. V naší studii přinejmenším o dopadu na nezávadnost nebo závadnost solí a sloučenin prvků vzácných zemin na životní prostředí, zejména na vodní organismy. Vzhledem ke stoupajícímu používání sloučenin prvků vzácných zemin v nejrůznějších oblastech lidské činnosti, ke stoupajícímu množství jejich odpadu a kontaminaci produktů zemědělství a potravinářského průmyslu, je rozhodně vhodné se jimi zabývat a získat další údaje o toxicitě i jinými metodami v chronických pokusech.

## Závěr

Byly sebrány informace o výskytu a využívání sloučenin prvků vzácných zemin a znalosti o jejich toxicitě. Znalosti o jejich toxicitě je minimálně a většinou s neúplnými podmínkami studia. Prvky vzácných zemin jsou běžně označovány za slabě toxické. Nicméně vzhledem k opakujícím se laboratorním nálezům o jejich kumulaci v játrech, slezině a kostech, k jejich možnému vlivu na metabolismus vápníku a jeho sloučenin v organismech a vzhledem k jejich šířícímu se používání v zemědělství a medicíně byla stanovena akutní toxicita chloridů všech prvků vzácných zemin.

Výsledky získané testem *Tubifex* EC50(T.t.) potvrdily, že toxické účinky sloučenin sledují velikost případných fyzikálně-chemických vlastností. Ty se podle (ne) obsazování elektronových orbitalů valenčními elektrony v řadě patnácti prvků vzácných zemin liší velmi málo. Rozdíly mezi hodnotami EC50(T.t.) jsou statisticky rovněž nevýznamné a lze je popsat pseudoQSAR rovnicí (2).

Akutní toxicita těchto solí je pro vodní organismy tedy srovnatelná s akutní toxicitou chloridu kadmátového nebo barnatého, které jsou klasifikovány jako toxické.

Aby byly upřesněny přírodní zdroje i člověkem způsobené znečištění prostředí sloučeninami prvků vzácných zemin, je zapotřebí dalších analytických studií a monitorování<sup>2</sup>. Pro rozhodnutí o jejich dopadu na zdraví lidí a příro-

dy a pro informaci, zda jsou slabě toxické nebo vysoce toxické, jsou nutné další toxikologické testy. Epidemiologické studie musí porovnat významný výskyt sloučenin prvků vzácných zemin a významně se vyskytující toxické účinky či choroby v této oblasti. Alarmující je laboratorně potvrzený jejich vliv na metabolismus iontů a sloučenin vápníku v těle a jejich kumulace v důležitých orgánech, jako jsou játra, slinivka a kosterní systém.

*Tato práce byla podpořena částečně grantem evropské unie (evropská komise FP6 č. kontraktu 003956), částečně grantem GA ČR 203/06/1265 a IGA NJ/7435-3, výzkumným záměrem MSM0021620857 a Státním zdravotním ústavem v Praze. Za technickou pomoc děkujeme paní Rút Uzlové.*

#### LITERATURA

- Haley T. J.: J. Pharm. Sci. 54, 663 (1965).
- Hedrick J. B.: J. Alloys Compd. 225, 609 (1995).
- Greenwood N. N., Earnshaw A.: *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, Oxford 1984.
- Kanazawa Y., Kamitani M.: J. Alloys Compd. 408–412, 1339 (2006).
- Tichý M.: *Účinnost xenobiotik a chemická struktura*. Zdrav. nakl. Avicenum, Praha 1983.
- Xu X. K., Zhu W. Z., Wang Z. J., Witkamp G. J.: Sci. Total. Environ. 293, 97 (2002).
- Panx X., Li D. C., Peng A.: Environ. Sci. Pollut. Res. 9, 143 (2002).
- Buckingham S., Maheswaran J., Meehan B., Peverill K.: Rare Earths '98, Mater. Sci. Forum 315, 339 (1999).
- Xie Z. B., Zhu J. G., Chu H. Y., Zhang Y. L., Zeng Q., Ma H. L., Cao Z. H.: J. Plant Nutr. 25, 2315 (2002).
- Diatloff E., Smith F. W., Asher C. J.: J. Plant Nutr. 18, 1963 (1995).
- Shen Q., Zhang J., Wang C.: Feed Ind. 12, 21 (1991).
- Volokh A. A., Gorbunov A. V., Gundorina S. F., Revich B. A., Frontasyeva M. V., Pal C. S.: Sci. Total. Environ. 95, 141 (1990).
- Olmez I., Sholkovitz E. R., Hermann D., Eganhouse R. P.: Environ. Sci. Technol. 25, 310 (1991).
- Klassen C. D. (ed.): *The Basic Science of Poisons*. McGraw Hill, New York 2001.
- Vincke E., Oelkers H. A.: Arch. Exptl. Pathol. Pharmacol. 188, 465 (1938).
- Kostival K., Kargacin B., Kandela M.: Biol. Trace Elem. Res. 21, 213 (1989).
- Hirano S., Suzuki K. T.: Environ. Health Persp. 104, Suppl.1, 85 (1996).
- Nakamura Y., Tsumura Y., Tonogai Y., Shibata T., Ito Y.: Fund. Appl. Toxicol. 37, 106 (1997).
- Nakamura Y., Tsumura Y., Tonogai Y., Ito Y.: Jpn. J. Toxicol. Environ. Health 39, 121 (1993) (CA 118, 162762).
- Nagano M., Shimada H., Funakoshi T., Akira Yasutake A.: J. Health Sci. 46, 314 (2000).
- Fischer F., Roeckl K. W.: Arch. Exptl. Pathol. Pharmacol. 189, 4 (1938).
- Oelkers H. A., Vincke E.: Arch. Exptl. Pathol. Pharmacol. 188, 53 (1938).
- Schepers G. W. H., Delahant A. B., Redlin A. J.: A.M.A. Arch. Ind. Health 12, 297 (1955).
- Gehrcke E., Lau E., Meinhardt O.: Z. Ges. Naturwissenschaften 5, 106 (1939) (podle ref. 1).
- Kostova I., Kostova R., Momekov G., Trendafilova N., Karaivanova M.: J. Trace Elem. Med. Biol. 18, 219 (2005).
- Garner J. P., Heppell P. S. J.: Burns 31, 539 (2005).
- Adding L. C., Bannenberg G. L., Gustafsson L. E.: Cardiovasc. Drug. Rev. 19, 41 (2001).
- Bhargava B., Kerthikeyan G., Tripuraneni P.: Am. J. Cardiovasc. Drugs 4, 385 (2004).
- Palacz A., Czekaj P.: Acta Biochim. Polonica 47, 1107 (2000).
- Tichý M., Rucki M., Hanzlíková I., Roth Z.: ATLA 35, 229 (2007).
- Tichý M., Rucki M., Hanzlíková I., Roth Z.: Mechanistic log Pow based QSAR with EC50 of oligochaeta Tubifex tubifex. Environ. Toxicol. Chem., zasláno do tisku 2007.
- Tichý M., Rucki M.: Pracov. Lék. 48, 225 (1996).
- Weil C. S.: Biometrics 8, 249 (1952).
- Thomson MICROMEDEX ChemKnowledge System, RTECS, Vol. 71.
- Gangolli S. (ed.): *Dictionary of Substances and Their Effects*. Royal Society of Chemistry, třetí elektronické vydání 2005 (www.knovel.com).
- Salas M., Tuchweber B.: Arch. Toxicol. 36, 115 (1976).
- Haley T. J., Komesu N., Colyin G., Koste L., Upham H. C.: J. Pharm. Sci. 54, 643 (1965).
- Haley T. J., Koste L., Komesu N., Efros M., Upham H. C.: Toxicol. Appl. Pharmacol. 8, 37 (1966).
- Sachs L.: *Statistische Auswertung Methoden*. Str. 293. Springer Verlag, Berlin 1969.

**R. Filipi, K. Nesměrák, M. Rucki, Z. Roth, I. Hanzlíková, and M. Tichý** (Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Science, Charles University, Prague; National Institute of Public Health, Prague): **Acute Toxicity of Rare Earth Elements and Their Compounds**

Acute toxicity of chlorides of rare earth elements has been determined as EC50 for movement inhibition of oligochaeta *Tubifex tubifex*, EC50(T.t.). There is no statistically significant difference among EC50 values for the rare earth chlorides. Their QSAR is: EC50(T.t.) =  $0.0781 \pm 0.0058$  (mol l<sup>-1</sup>) (n=14) and log EC50(T.t.) = -1.107, corresponding to the fact that there is also no sig-

nificant difference in the values of their physicochemical properties. The EC50(T.t.) values are comparable with those of, e.g., BaCl<sub>2</sub> or CdCl<sub>2</sub> classified as toxic compounds. Thus, the EC50(T.t.) indicates the hazard of rare earth salts for aqueous environment as well. The literature

search shows that usage and waste of rare earth elements and their compounds are increasing. Several laboratory findings indicate their possible influence on calcium metabolism in organisms.



Společnost Sigma-Aldrich, s.r.o. ([www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com)), která je dceřinou společností stejnojmenné americké firmy, zabývající se výrobou a distribucí laboratorních chemikálií, hledá nového spolupracovníka/spolupracovnici na funkci

### Sales Specialist –Life Science

Vaším úkolem bude zajišťovat rozvoj prodeje v oblasti Life Science produktů

**Požadujeme:**

- ukončené VŠ vzdělání se zaměřením na biochemii, molekulární biologii, mikrobiologii apod.,
- experimentální zkušenosti v některém z uvedených oborů,
- dobrá znalost AJ,
- dobrá uživatelská znalost PC,
- komunikativní schopnosti,
- spolehlivost a vysoké pracovní nasazení,
- ŘP skup. B,
- ochota intenzivně cestovat,
- výhodou dokončené postgraduální vzdělání v některém z uvedených oborů.

**Nabízíme:**

- dobré platové podmínky,
- služební automobil,
- samostatnou práci v uvedené oblasti,
- kvalitní technické zázemí,
- perspektivní zaměstnání u prosperující zahraniční společnosti.

Zájemce žádáme, aby zaslali svůj životopis v ČJ a AJ s přehledem dosavadní praxe k rukám ředitelky společnosti: [Daniela.Dornerova@sial.com](mailto:Daniela.Dornerova@sial.com)

---

---

## VYUŽITIE ORGANO-MINERÁLNEHO KOMPLEXU PRI BIOREMEDIÁCIÍ KONTAMINOVANÝCH PÔD

KATARÍNA DERCOVÁ<sup>a</sup>, ZUZANA SEJÁKOVÁ<sup>a</sup>, MARIANNA SKOKANOVÁ<sup>a</sup>, GABRIELA BARANČIKOVÁ<sup>b</sup>, JARMILA MAKOVNÍKOVÁ<sup>c</sup> a JAN RŮŽIČKA<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Oddelenie biochemickej technológie, Ústav biotechnológie a potravinárstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, <sup>b</sup> Výskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôdy, Bratislava, <sup>c</sup> Regionálna stanica Prešov, Reimanova 1, 080 01 Prešov, <sup>d</sup> Výskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôdy, Bratislava, <sup>e</sup> Regionálna stanica Banská Bystrica, Mládežnícka 36, 974 05, Banská Bystrica, SR, <sup>f</sup> Ústav inžinierstva ochrany životného prostredia, Fakulta technologická, Univerzita Tomáša Bati v Zlíne, nám. TGM 275, 762 72 Zlín, ČR  
katarina.dercova@stuba.sk

Došlo 2.2.06, prepracované 24.10.06, prijaté 26.10.06.

Kľúčové slová: bioremediácia, *Comamonas testosteroni*, humínové kyseliny, klinoptilolit, organo-minerálny komplex, PCP, pentachlórphenol, zeolit

### Úvod

Imobilizačné procesy pozorované v pôde sú predmetom veľkého záujmu, nakoľko môžu viesť k značnému zníženiu biodostupnosti a tým aj toxicity xenobiotík, napr. pesticídov<sup>1</sup>. Schopnosť pôdy zadržiavať organické kontaminanty sa pripisuje adsorpčným javom a chemickým reakciám na aktívnych povrchoch pôdnej organickej hmoty a minerálnych častíc. Pôdna organická hmota umožňuje v priebehu humifikácie inkorporáciu mnohých organických xenobiotík, ktoré sú štruktúrne podobné humusovým látkam<sup>2,3</sup>. Jav imobilizácie má niekoľko dôležitých dôsledkov: a) množstvo zlúčeniny dostupnej pre interakciu s biotou je znížené, v dôsledku klesajúcej biodostupnosti dochádza k poklesu toxicity; b) vytvorené komplexy zlúčenín sú zvyčajne menej toxické než ich pôvodné zlúčeniny; c) väzba znižuje vyplavovanie chemikálií cez pôdny profil a tak zabráňuje kontaminácii spodných vôd. Nakoľko žiadne negatívne dôsledky imobilizácie neboli v laboratórnom výskume ani v praktických aplikáciách pozorované, je možné tento proces použiť na imobilizáciu a detoxifikáciu nebezpečných zlúčenín ako súčasť dekontaminačných techník<sup>4</sup>.

Organická hmota je považovaná za jeden z najdôležitejších parametrov pôdneho prostredia, ktorý ovplyvňuje pohyb, resp. sorpciu anorganických i organických kontaminantov v pôde. Podporuje prirodzenú schopnosť pôd eliminovať kontaminanty, imobilizovať ich a tým zabrániť napr. ich prieniku do potravinového reťazca. Väzba na humus predstavuje jednu z najdôležitejších reakcií, ktorými sú transformované antropogénne chemikálie v prírode. Humínové kyseliny (HK) reprezentujú spolu s fulvo kyselinami a humínom tri základné frakcie humusu. HK však patria medzi najdôležitejšie frakcie humifikovanej pôdnej organickej hmoty, pretože na rozdiel od fulvo kyselín a humínu, ktoré sa podieľajú asi 8 % na celkovom kolobehu uhlíka, podiel HK je až 16 % (cit.<sup>5,6</sup>). HK sú mimoriadne aktívne pri interakciách s rôznymi organickými a anorganickými kontaminantami, ovplyvňujú ich mobilitu, biodostupnosť, degradáciu a fytotoxickosť<sup>7,8</sup>. Organická frakcia pôdy a sedimentov je zodpovedná za sorpciu predovšetkým hydrofóbných zlúčenín, medzi ktoré patria chlórované fenoly, najmä pentachlórphenol (PCP), polychlórované bifenyly (PCB) a polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU). V porovnaní s ílovými minerálmi pôd a sedimentov sú nepolárne polutanty sorbované prednostne na organickú hmotu. Rozsah tejto retencie priamo koreluje s rozdeľovacím koeficientom oktanol–voda  $K_{ow}$  (vyjadruje hydrofóbcitu príslušnej chemikálie) a percentom organického uhlíka  $C_{org}$  v pôde alebo v sedimente. Niektoré kontaminanty, napríklad fenoly, sú prekurzormi HK, zabudovávajú sa do ich štruktúry, čím sa stráca ich charakter toxického kontaminantu<sup>4</sup>. K zabudovaniu do štruktúry však pravdepodobne dochádza len v prítomnosti mikrobiálnych enzýmov, inak táto väzba nebola pozorovaná<sup>9,10</sup>. Je známe, že HK sa viažu na povrch pôdnych častíc a dokonca i na povrch mikroorganizmov a bol u nich preukázaný i pozitívny vplyv na ich biologickú aktivitu<sup>11</sup>. Majú teda výrazný potenciál využiteľný v priebehu biodegradačných procesov pri dekontaminácii prostredia.

V prirodzenom pôdnom prostredí sú anorganické i organické zložky pôdy vo vzájomnej interakcii. Existuje viacero spôsobov remediácie kontaminovaných pôd využívajúcich chemické, fyzikálno-chemické a biologické postupy. Mnohé z týchto dekontaminačných postupov sú mimoriadne energeticky a ekonomicky náročné a využívajú sa hlavne na silne znečistených lokalitách. Väčšina pôdneho fondu však nevykazuje extrémne hodnoty znečistenia, ale v podstate každá lokalita obsahuje pomerne rôznorodú zmes anorganických i organických polutantov, ktoré za určitých podmienok môžu kontaminovať potravinový reťazec, resp. prenikať do podzemných vôd. Pôda má schopnosť do určitej miery redukovať biodostupné kontaminanty a to ich interakciou s anorganickými (ílové minerály) a organickými (pôdna organická hmota) pôdnymi zložkami, čím sa znižuje ich transport v horizontálnom i vertikálnom smere. V tejto súvislosti preto viacerí autori skúmajú retenčnú schopnosť rôznych anorganicko-organických komplexov. Ílové minerály, ako sú kaolín, zeolit a bentonit, sa využívajú predovšetkým na znižovanie koncentrácie ťažkých kovov<sup>12–15</sup>. V súčasnosti sa zvy-

šenie účinnosti zeolitov dosahuje jednak prípravou syntetických zeolitov<sup>16,17</sup>, ale tiež väzbou rôznych organických zlúčenín na zeolit<sup>18</sup>. Úspešne boli využité aj sorbenty na báze humínových kyselín izolovaných z rašeliny a hnedého uhlia na zníženie mobility ťažkých kovov v pôde<sup>19</sup>.

V tejto práci je organo-minerálny komplex (OMK), pripravený naviazaním lignitových HK na zeolit, študovaný z pohľadu možnej imobilizácie chlórovaných organických kontaminantov. Je potrebné uviesť, že sa jedná o nepedologické použitie výrazu „organo-minerálny komplex“, nakoľko z pedologického hľadiska sa jedná o súbor prirodzených pôdných zložiek, nie umele v laboratóriu pripravený komplex, ako v našom prípade, aj keď pozostáva z prírodných materiálov. Cieľom je sklbenie a využitie excelentných sorpčných vlastností HK ako aj zeolitu<sup>20,21</sup>, vyvinutie novej metódy na dekontamináciu pôd, založenej na aplikácii OMK do pôdy. Chlórované aromatické zlúčeniny patria medzi nebezpečné kontaminanty v dôsledku vysokej priemyselnej produkcie, značnej perzistencie, bioakumulácie a toxicity. Veľkú skupinu chlórovaných aromatických zlúčenín predstavujú chlórphenoly, ktoré sa v dôsledku svojich vynikajúcich vlastností intenzívne využívali v mnohých odvetviach priemyslu i poľnohospodárstva viac ako 50 rokov. Z tohto dôvodu sa nachádzajú v značných koncentráciách v pôde, vode i sedimentoch. Najväčšie využitie medzi chlórphenolmi mal pentachlórphenol (PCP), ktorý sa ešte v nedávnej minulosti intenzívne používal ako všestranný herbicíd, fungicíd a insekticíd, pri ochrane a konzervácii dreva a tiež pri pestovaní ryže. PCP sa v pôde nachádza aj ako degradačný produkt bežne používaných pesticídov (lindánu, pentachlórbenzenu, kyseliny fenoxiacetátovej a hexachlórbenzenu) a v tejto práci je študovaný ako reprezentant organochlórových aromatických polutantov.

## Experimentálna časť

### Pôdne typy

Sorpčné a biodegradačné experimenty boli realizované v troch definovaných pôdných typoch odobratých z kľúčových monitorovacích lokalít v rámci siete Monitoringu poľnohospodárskych pôd Slovenska a charakte-

rizovaných podľa FAO: černozezem karbonátová, fluvizem glejová a regozem arenická. Detailné charakteristiky týchto pôd sú uvedené v tab. I.

### Humínové kyseliny (HK)

HK boli extrahované z Juhomoravského lignitu (lokalita Hodonín)<sup>22</sup> modifikovanou metódou IHSS (cit.<sup>23</sup>). HK boli charakterizované elementárnou analýzou (CHN), stanovením karboxylovej kyslosti a <sup>13</sup>C NMR spektrami, z ktorých boli vypočítané percentuálne zastúpenie alifatického (C<sub>alif</sub>) a aromatického (C<sub>ar</sub>) uhlíka a stupeň aromaticity ( $\alpha$ ). Základné parametre HK sú uvedené v tab. II.

### Zeolit-klinoptilolit

Zeolit typu klinoptilolit pochádza z Nižného Hrabovca (SR). Detailné charakteristiky zeolitu sú uvedené v tab. III. Zeolit bol charakterizovaný nasledovnými veličinami: iónovo výmennou kapacitou 0,876 mol kg<sup>-1</sup> a stabilitou voči kyselinám 79,52 %. Molekulová absorpcia H<sub>2</sub>O na zeolit je 20,96 %. Zeolit obsahoval 84 % klinoptilolitu, 8 % nízkotlakového kristobalitu, 3 až 4 % živca a stopy kremeňa.

### Organo-minerálny komplex (OMK)

OMK, pripravené na základe už predchádzajúcich prác<sup>14</sup>, pozostávali z lignitových humínových kyselín (organická zložka) naviazaných na zeolit typu klinoptilolit (anorganická zložka). HK boli rozpustené v 0,01 M-NaOH o koncentráciách: 5, 25, 50, 100, 200, 500, 1000 a 2000 mg l<sup>-1</sup>. K 10 g zeolitu bolo pridaných 50 ml roztoku HK. Slepá vzorka predstavovala minerál miešaný s 0,01 M-NaOH. Suspenzia sa miešala 12 h pri laboratórnej teplote. Pevná fáza (OMK) bola centrifugovaná, premytá destilovanou vodou a vysušená pri 50 °C.

### Adsorpcia chlórphenolov na pôdu s prídavkom OMK

OMK bol pridaný do pôdy tak, aby predstavoval 5 hm.%. Sorpčný experiment bol realizovaný v 2 g zmesi pôda-OMK. Zmes sa zaliala 50 ml destilovanej vody

Tabuľka I

Základné charakteristiky sledovaných pôd

Lokalita	Klasifikácia pôdy	pH [H <sub>2</sub> O]	pH [CaCl <sub>2</sub> ]	CaCO <sub>3</sub> [%]	% frakcie < 0,01 mm	P [mg kg <sup>-1</sup> ]	K [mg kg <sup>-1</sup> ]	N <sub>t</sub> [mg kg <sup>-1</sup> ]
Voderady	ČMa <sup>c</sup>	8,12	7,77	1	40	168	230	1531
Nacina Ves	FM <sub>G</sub>	5,86	5,46	0	41	26	247	1968
Moravský Ján	RMa	5,55	4,75	0	6	74	223	1643

ČMa<sup>c</sup> – černozezem arenická karbonátová, FM<sub>G</sub> – fluvizem glejová, RMa – regozem arenická

Tabuľka II

Základné charakteristiky pôdnej organickej hmoty ( $C_{org}$ , HK/FK,  $Q_6^4$ ) a humínových kyselín (C, H, N, O, COOH,  $C_{alif}$ ,  $C_{ar}$ ,  $\alpha$ ) sledovaných pôd a lignitu

Pôda/HK	$C_{org}$ [%]	HK/FK	$Q_6^4$ [%]	Elementárne zloženie [atóm. %]				COOH [meq g <sup>-1</sup> HK]	$C_{alif}$ [%]	$C_{ar}$ [%]	$\alpha$ [%]
				C	H	N	O				
ČMa <sup>c</sup>	1,16	1,3	3,8	47,8	29,5	3,4	19,5	4,2	33,7	42,2	55,6
FM <sub>G</sub>	1,43	0,8	4,8	39,9	40,7	3,3	16,1	2,5	46,9	32,8	41,1
RMa	0,75	0,7	4,8	42,6	37,3	3,5	16,7	3,6	41,8	38,6	48,0
Lignit	27,5	–	–	51,1	28,8	1,1	19,1	4,5	34,7	44,0	55,9

Tabuľka III

Základné charakteristiky zeolitu (klinoptilolit)

Rozsah	Zrnitostné zloženie [mm]		Merný povrch [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Špecifická hustota [kg m <sup>-3</sup> ]	Vlhkosť [%]
	D <sub>50</sub>	d <sub>80</sub>			
0,0–0,3	0,062	0,20	135	2333	5,6

a pridal sa PCP v DMSO tak, aby výsledná koncentrácia PCP bola 10 mg l<sup>-1</sup>. Vzorky sa umiestnili na rotačnú trepačku (180 ot min<sup>-1</sup>) pri teplote 28 °C na 1 hodinu. Pevná fáza sa scentrifugovala (15 min, 5000 ot min<sup>-1</sup>), supernatant odliat, extrahoval a analyzoval pomocou HPLC.

#### Desorpcia chlórphenolov z OMK a pôdy

Po skončení adsorpčného experimentu a centrifugácii sa sediment kvantitatívne preniesol do 100 ml Erlenmeyerovej banky so zábrusom. Na fritu sa navázilo 0,5 g Siliporu za účelom stanovenia množstva odpareného chlórphenolu. Sediment sa okysliť 50 ml zmesi kyseliny dusičnej a sírovej (1:1; pH 2,5) a umiestnil na rotačnú trepačku (180 ot min<sup>-1</sup>) pri 28 °C na 24 hodín. Po tomto čase sa vzorky scentrifugovali (15 min, 5000 ot min<sup>-1</sup>), supernatant sa odliat, extrahoval a analyzoval pomocou HPLC.

#### Mikroorganizmus a biodegradácia

Bakteriálny kmeň *Comamonas testosteroni* CCM 7350 je izolát z čistiarenských kalov s deklarovanou schopnosťou využívať fenol ako zdroj uhlíka. Bol identifikovaný a uložený v Zbierke mikroorganizmov CCM Brno. Biodegradácia PCP v pôde v prítomnosti bakteriálneho kmeňa *C. testosteroni* CCM 7350 prebiehala v laboratórnych podmienkach v reálnej pôdnej vzorke fluvizem, černoze a regozem (bez a s prídavkom OMK) s počiatočnou koncentráciou PCP 10, 50 a 100 mg kg<sup>-1</sup>. Pre každú počiatočnú koncentráciu PCP sa použili 3 série pôdnych vzoriek. Experiment trval v prvej sérii 7 dní, v druhej sérii 17 a v tretej 24 dní. Pôdne vzorky boli najprv vysterilizované (2 h, 120 kPa) za účelom inaktivácie prirodzenej pôdnej mikroflóry. Všetky tri série vzoriek boli umele kontaminované PCP a inokulované bakteriálnym kmeňom *C. testosteroni* CCM 7350 (0,5 g sušiny na

1 kg pôdy). Vzorky boli pravidelne vlhčené vodou tak, aby sa udržiavala hodnota 60 % maximálnej kapilárnej kapacity a boli priebežne premiešavané za dodržania sterilných podmienok. Statická kultivácia prebiehala v tme pri teplote 28 °C.

#### Extrakcia chlórphenolov z pôdy

Extrakcia PCP z pôdy bola uskutočnená alkalickou hydrolyzou s NaOH a po následnom okyslení bola uskutočnená destilácia chlórphenolov vodnou parou. Po úprave pH sa uskutočnila extrakcia *n*-hexánom.

#### Extrakcia, čistenie extraktu

Po skončení destilácie sa obsah predlohy zliat do jednodlitového oddeľovacieho lievika a pH sa upravilo na 1–3. Z kyslého prostredia sa po 5-minútovom pretrepávaní PCP dvakrát extrahoval 15 ml *n*-hexánu. Účinnosť extrakcie PCP bola 80 %. Vrchné organické vrstvy sa zbierali do 100 ml oddeľovacieho lievika, kde sa fázy nechali dokonale oddeliť. Hexánová fáza sa prepúšťala cez vrstvu bezvodého Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do 100 ml varnej banky s okrúhlym dnom a zábrusom. Nakoniec sa rozpúšťadlo odparilo na vákuovej rotačnej odparke RVO-64 do sucha pri 40–45 °C. Získaný odparok sa rozpustil v 5 ml metanolu a následne bol stanovený HPLC analýzou.

#### Stanovenie chlórovaných fenolov kvapalinovou chromatografiou

Na stanovenie chlórovaných fenolov bol použitý kvapalinový chromatograf LC-10AT VP firmy Shimadzu. Podmienky HPLC: náplňová kolóna WATREX 250 × 4 mm Nucleosil 120-5 C18, mobilná fáza metanol:voda:kyselina octová (90:10:1), prietok 0,9 ml min<sup>-1</sup>, spektrofotometric-

ký detektor, citlivosť 1 V/2,5 A. Množstvo chlórovaných fenolov a fenolu vo vzorkách bolo vypočítané pomocou kalibračnej závislosti zostrojenej za rovnakých podmienok. Stanovovalo sa aj množstvo chlórovaných fenolov odparených z média, ktoré sa zachytávali počas experimentu na sorbente Silipor C 18. Sorbent umiestnený na frite v sklenenej kolóne sa premyl 4 ml metanolu a analyzoval pomocou HPLC.

## Výsledky a diskusia

Predtým, než sa väzba xenobiotík na OMK využije ako dekontaminačná procedúra, musí byť preskúmaná stabilita viazaného komplexu. Biologické a fyzikálno-chemické faktory, predovšetkým aktivita mikroorganizmov a kyslé dažde, sú považované za primárne faktory, zodpovedné za uvoľnenie viazaných nezabudovaných reziduí polutantov. Z tohto dôvodu je dôležité uskutočniť sorpčné experimenty, stanoviť adsorpciu, desorpciu a retenciu PCP na pôdu a pôdu s daným sorbentom, teda testovaným OMK.

Vplyv kyslých dažďov bol simulovaný znížením pH prídavkom zmesi kyseliny dusičnej a sírovej následne po procese adsorpcie PCP v príslušnej pôdnej vzorke. Inokulum baktérií *C. testosteroni* bolo vnesené do sterilnej pôdy, aby sa eliminovala kompetícia allochtónnych (pridaných) a autochtónnych (prírodných pôdnych) mikroorganizmov. Všetky experimenty boli merané v troch paralelkách.

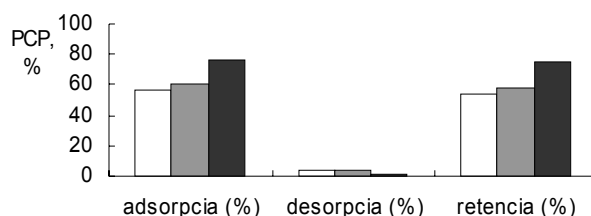
### Adsorpcia, desorpcia a retencia PCP v pôdach s OMK

Sorpčné charakteristiky PCP, teda adsorpcia, desorpcia a retencia boli študované v reálnych definovaných vzorkách pôd s prirodzenou mikroflórou (regozem, černoze a fluvizem) líšiacich sa základnými charakteristikami, ktoré zohrávajú kľúčovú rolu, konkrétne aj pri sorpcii kontaminantov. Veľmi dôležitá je koncentrácia organického uhlíka a prítomnosť aromatických štruktúr (tab. I a tab. II). Adsorpcia PCP bola stanovená po 1 h, desorpcia po 24 h a retencia, teda množstvo zadržaného PCP, bolo vypočítané po odpočítaní desorbovaného množstva od adsorbovaného. V prípade adsorpcie bola v čase dlhšom ako 1 h už dosiahnutá rovnováha medzi voľným a sorbovaným PCP, takže s predlžujúcim sa časom už nedochádzalo k zvyšovaniu adsorbovaného množstva PCP. Okamžitá adsorpcia predstavovala cca 75 % hodnoty adsorpcie po 1 h. Desorpcia bola realizovaná v podmienkach zníženého pH, čo simulovalo kyslé dažde, po pôsobení ktorých sa predpokladá uvoľnenie PCP zo štruktúry OMK pridaného do reálnych pôdnych vzoriek.

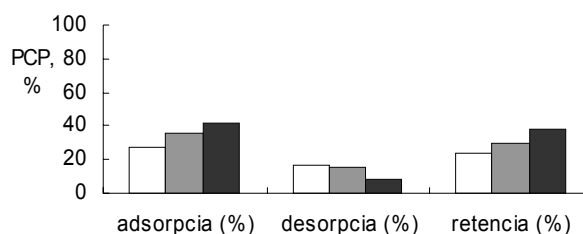
Na prípravu OMK sme použili HK izolované z lignitu. V jednej z našich predchádzajúcich prác<sup>24</sup> bolo zistené, že lignitové HK obsahujú niekoľko násobne viac organického uhlíka a aj percentuálne zastúpenie aromatických štruktúr je vyššie ako v prípade HK izolovaných

z pôdnych typov využívaných poľnohospodárskych pôd (tab. II). Práve od týchto parametrov výrazne závisí sorpcia organických kontaminantov. V predchádzajúcich experimentoch sme zistili, že so stúpajúcou koncentráciou HK viazaných na zeolite adsorpcia aj retencia PCP stúpala<sup>25</sup>. Nakoľko sa v súvislosti s prípravou OMK zistilo, že vyššie koncentrácie ako 5 g kg<sup>-1</sup> neboli z hľadiska novej technologickej prípravy ekonomické (množstvo naviazaných HK oproti ostávajúcim v roztoku), pracovali sme ďalej s touto koncentráciou, teda 5 mg HK na 1 g zeolitu<sup>14</sup>. Charakteristika použitého zeolitu (klinoptilolitu), ktorý predstavoval anorganickú zložku organominerálneho komplexu, je uvedená v tab. III. Jeho úlohu pri väzbe ťažkých kovov, ktoré sú často súčasťou kontaminácie aj organickými zlúčeninami, sme študovali v prítomnosti Cd a Pb (cit.<sup>26</sup>).

Adsorpcia PCP v nesterilnej pôde s prídavkom OMK bola vyššia ako v samotnej pôde alebo v pôde s prídavkom zeolitu pre pôdny typ regozem a černoze (obr. 1 a 2). Desorpcia PCP klesala v opačnom poradí. OMK má teda lepší adsorpčno-desorpčný pomer než pôda samotná, resp. pôda so zeolitom. Rozdiel medzi sorpciou kontaminantu na samotnú pôdu, príp. na pôdu so zeolitom a sorpciou na OMK s naviazanými humínovými kyselinami je možné pripísať sorpčným vlastnostiam HK. Tento fakt podčiarkuje úlohu HK v tomto väzobnom procese. Prídavok HK k pôde zvýši počet voľných väzbových miest pre kontami-

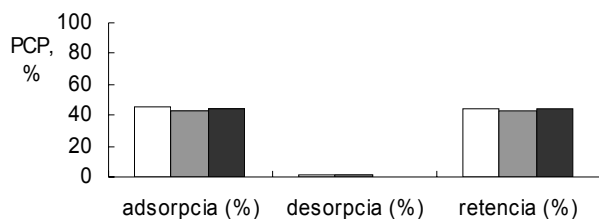


Obr. 1. Adsorpcia, desorpcia a retencia PCP (10 mg l<sup>-1</sup>) v regozemi; □ pôda, ■ pôda + zeolit, ■ pôda + OMK



Obr. 2. Adsorpcia, desorpcia a retencia PCP (10 mg l<sup>-1</sup>) vo černoze; □ pôda, ■ pôda + zeolit, ■ pôda + OMK





Obr. 3. Adsorpcia, desorpcia a retencia PCP ( $10 \text{ mg l}^{-1}$ ) vo fluvizemi; □ pôda, ■ pôda + zeolit, ■ pôda + OMK

nant v dôsledku štruktúry HK, ktoré obsahujú rôzne funkčné skupiny. U fluvizeme, ktorá má najvyšší podiel organického uhlíka z testovaných pôd (tab. II), bola adsorpcia i retencia PCP na rovnakej hodnote v pôde, v pôde so zeolitom i v pôde s prídavkom OMK (obr. 3). Zrejme prídavok sorbentu (v našom prípade OMK) už sorpciu organických kontaminantov naviazaných na organický uhlík podstatnejšie neovplyvní. Zo študovaných pôd sa ako najúčinnější z pohľadu sorpčných charakteristík javí regozem, v ktorej bola dosiahnutá najvyššia adsorpcia a najnižšia desorpcia a tým najvyššia retencia. Uvedený jav je možné vysvetliť nízkou sorpčnou kapacitou regozeme v dôsledku nízkeho obsahu  $C_{ox}$  ako aj nízkou kvalitou POH v tomto pôdnom type. Dodanie OMK môže teda výrazným spôsobom ovplyvniť sorpčné charakteristiky daného pôdneho typu.

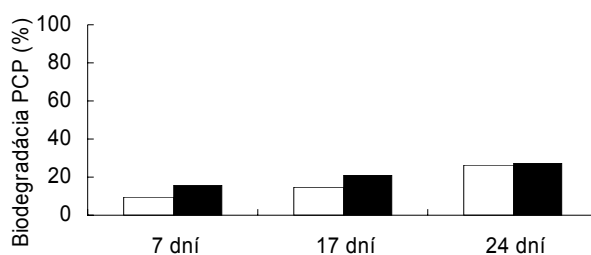
#### Biodegradácia PCP v pôdach s prídavkom OMK

Po stanovení adsorpcie a retencie bolo našim cieľom študovať funkciu OMK ako možného sorbentu za účelom imobilizácie PCP priamo v pôde počas biodegradácie PCP. Zámerom bolo sledovať sorpciu, teda zníženie biodostupnosti PCP a tým aj možné zníženie jeho toxicity voči prežívaniu a degradačnej aktivite prítomných mikroorganizmov a následne postupné uvoľňovanie reverzibilne viazaného PCP činnosťou mikroorganizmov a znížením pH (simulácia kyslých dažďov) a jeho biodegradáciu.

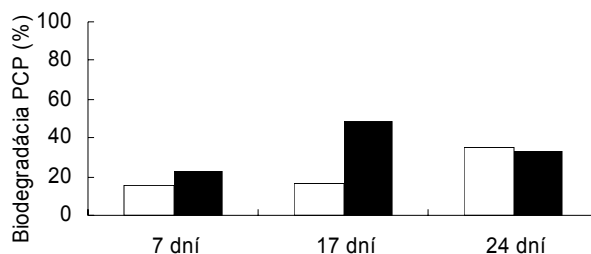
Biodegradácia PCP bola sledovaná pri jeho dvoch počiatočných koncentráciách ( $10 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ) v sterilnej pôde bez prídavku OMK a v pôde s prídavkom OMK. Pôda bola inokulovaná bakteriálnym izolátom *C. testosteroni* CCM 7350 s deklarovanou schopnosťou využívať fenol ako zdroj uhlíka<sup>27</sup> za aeróbných podmienok. Vzorky boli analyzované po 7, 17 a 24 dňoch. Jedna z testovaných koncentrácií ( $10 \text{ mg l}^{-1}$ ) bola zvolená pod hodnotou  $ID_{50}$  pre PCP ( $15 \text{ mg l}^{-1}$ ) a druhá nad touto hodnotou ( $100 \text{ mg l}^{-1}$ ), teda toxickejšia<sup>28</sup>. Abiotická degradácia v sterilnej pôde bez prítomnosti mikroorganizmov predstavovala po 24 dňoch maximálne 4 % pridaného PCP, pričom z tohto množstva asi polovica (2 %) boli zachytené na sorbente Silipor v aparátúre a stanovené ako

odpar.

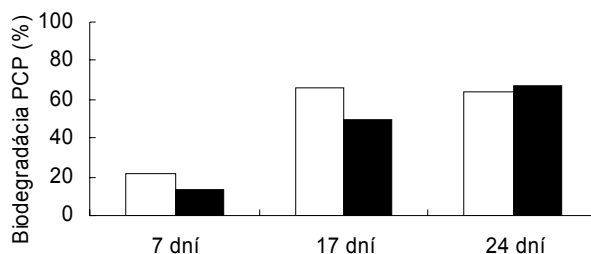
Na obr. 4 a 7 je uvedená biodegradácia PCP v regozemi a na obr. 5 a 8 biodegradácia v černoze. V sérii experimentov s fluvizemou, uvedených na obr. 6 a 9, bola biodegradácia PCP po 7 dňoch výrazne nižšia vo vzorkách s prídavkom OMK ( $10$  resp.  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  –  $14$  resp.  $1$  %) ako v samotnej pôde ( $22$  resp.  $10$  %). Došlo teda k sorpcii určitého množstva PCP na OMK. Po 17 dňoch degradácia PCP výrazne stúpila v oboch vzorkách, čo naznačuje jeho postupné uvoľnenie PCP z väzby. Degradácia bola však stále nižšia vo vzorkách s prídavkom OMK ( $10$  resp.  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  –  $49$  resp.  $9$  %) než v samotnej pôde ( $10$  resp.  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  –  $66$  resp.  $32$  %). Až po 24 dňoch dosiahlo percento degradácie PCP v pôde s prídavkom OMK ( $67$  resp.  $36$  %) hodnotu degradácie PCP v samotnej pôde bez OMK ( $64$  %



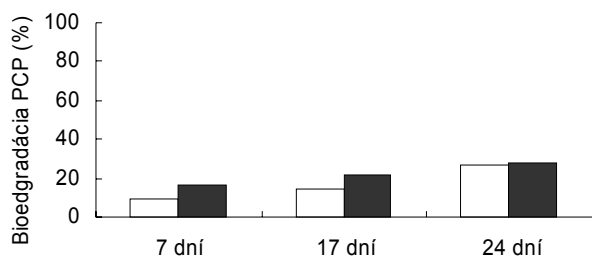
Obr. 4. Biodegradácia PCP ( $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ) v regozemi bez prídavku a s prídavkom OMK; □ pôda, ■ pôda + OMK



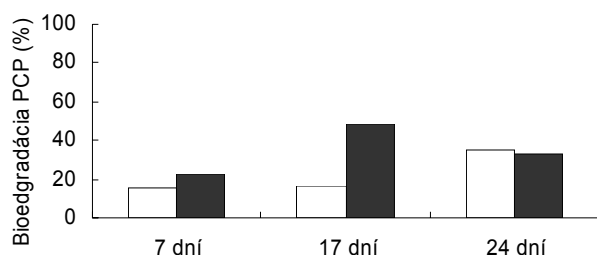
Obr. 5. Biodegradácia PCP ( $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ) v černoze bez prídavku a s prídavkom OMK; □ pôda, ■ pôda + OMK



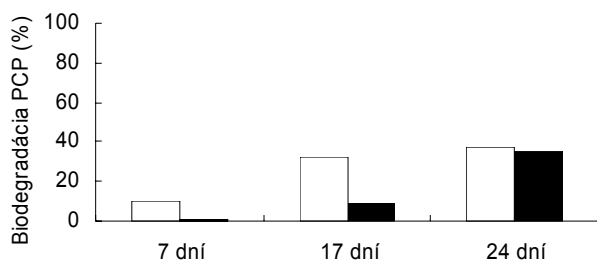
Obr. 6. Biodegradácia PCP ( $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ) vo fluvizemi bez prídavku a s prídavkom OMK; □ pôda, ■ pôda + OMK



Obr. 7. Biodegradácia PCP (50 mg kg<sup>-1</sup>) v regozemi bez prídavku a s prídavkom OMK; □ pôda, ■ pôda + OMK



Obr. 8. Biodegradácia PCP (50 mg kg<sup>-1</sup>) v černoze bez prídavku a s prídavkom OMK; □ pôda, ■ pôda + OMK



Obr. 9. Biodegradácia PCP (50 mg kg<sup>-1</sup>) vo fluvizemi bez prídavku a s prídavkom OMK; □ pôda, ■ pôda + OMK

resp. 37 %). To v podstate znamená, že väzba je reverzibilná a v prítomnosti mikroorganizmov a v podmienkach kyslého pH dochádza k postupnému uvoľneniu PCP pre degradáciu. Pravdepodobne dochádza k čiastočnej transformácii PCP, nie k jeho mineralizácii. Dokazujú to medzi produkty, väčšinou nižšie chlórované fenoly, ktoré boli v tomto štádiu experimentov detegované pomocou HPLC na základe retenčných časov a porovnané s ich štandardami. Celkovo je možné konštatovať, že tendencia procesu sorpcie, uvoľňovania a postupnej degradácie PCP je pre všetky tri študované pôdne typy zhodná. Najvýraznejšie sa efekt sorpcie a následného uvoľňovania prejavuje pri nižšej testovanej koncentrácii PCP (10 mg kg<sup>-1</sup>). Pri vyššej,

toxickejšej koncentrácii PCP (50 mg kg<sup>-1</sup>) je pozorovaný počas biodegradácie PCP v regozemi a černoze aj akýsi čiastočný ochranný príp. stimulujúci efekt zrejme predovšetkým humínových kyselín naviazaných v OMK. Usúdili sme to na základe predbežných pozorovaní buniek v prítomnosti HK pomocou elektrónového mikroskopu. HK vytvárali na povrchu bunky akýsi „ochranný obal“. Vyžaduje si to však v blízkej dobe detailnejšie štúdium ďalších účinkov HK na mikroorganizmy, akými sú možná väzba na bakteriálny povrch, zabránenie priameho toxického efektu pentachlórfenolu na bunky mikroorganizmov a tiež potenciálna stimulácia biodegradácie.

## Záver

Na základe našich výsledkov je možné usúdiť, že nami testovaný organo-minerálny komplex, pozostávajúci z lignitových humínových kyselín viazaných na zeolit-klinoptilolit, sa javí ako efektívny zachytávač PCP s potenciálnym využitím pre aplikáciu v remedičných technológiách za účelom podpory prirodzenej schopnosti pôd znižovať množstvo biodostupných kontaminantov. Sorpčné vlastnosti PCP sú podmienené typom pôdy, obsahom pôdnej organickej hmoty, najmä obsahom organického uhlíka a jeho percentuálnym zastúpením v aromatických štruktúrach. Obe zložky použitého OMK, zeolit a humínové kyseliny, sú prírodného pôvodu a nemajú negatívny vplyv na prirodzené pôdne prostredie. Naše predbežné výsledky sú v zhode so zisteniami ďalších autorov, ktorí uvádzajú, že mikrobiálnymi enzýmami katalyzovaná inkorporácia xenobiotík do humusu poskytuje účinnú metódu pre detoxifikáciu nebezpečných polutantov<sup>4</sup>. Rýchla a účinná adsorpcia a nízka desorpcia môžu slúžiť ako alternatívna dekontaminačná technológia pre zníženie obsahu PCP v pôdach. Imobilizáciu tohto kontaminantu na OMK je potenciálne možné použiť v pôde a) s nedostatočným zastúpením prirodzených pôdnych mikroorganizmov, ale aj pri b) dostatočnom zastúpení mikroorganizmov, avšak pri vysokej koncentrácii kontaminantu ako „predúpravu“ následnej biodegradácie. Znížením koncentrácie kontaminantu, znížením jeho biodostupnosti a tým aj možným znížením toxicity voči prítomným mikroorganizmom a následne jeho postupným uvoľňovaním (činnosťou mikroorganizmov a tiež vplyvom kyslých dažďov) sa vytvoria vhodnejšie podmienky pre degradačnú aktivitu prítomných či už pôvodných bakteriálnych kmeňov alebo inokulovaných baktérií.

*Práca bola realizovaná v rámci finančnej podpory grantu VEGA MŠ SR (č. 1/1309/04). Autori ďakujú za spoluprácu pri príprave a poskytnutí organo-minerálnych komplexov doc. Ing. M. Pekařovi, PhD. a doc. Ing. M. Klučákovej, PhD. z Ústavu fyzikálnej chémie VUT Brno.*

## Použité skratky a symboly

$C_{org}$	koncentrácia organického uhlíka
$C_{ox}$	koncentrácia oxidovateľného uhlíka
$C_{alif}$	koncentrácia alifatického uhlíka
$C_{ar}$	koncentrácia aromatického uhlíka
FAO	Food and Agriculture Organisation
HK	humínové kyseliny
$K_{ow}$	rozdeľovací koeficient
$N_t$	celkový dusík
OMK	organo-minerálny komplex
PAU	polycyklické aromatické uhl'ovodíky
PCP	pentachlórfenol
POH	pôdna organická hmota
$Q_6^d$	spektrálny parameter, reprezentujúci pomer optickej denzity meranej v roztoku humínových kyselín pri 465 a 650 nm. Z fyzikálno-chemického hľadiska reflektuje relatívny obsah dvojitých a aromatických väzieb. Nízka hodnota $Q_6^d$ indikuje vysokú stabilitu a humifikáciu pôdneho humusu.
$\alpha$	stupeň aromaticity ( $C_{alif}/C_{ar}$ )

## LITERATÚRA

- Hatzinger P., Alexander M.: Environ. Sci. Technol. 29, 537 (1995).
- Calderbank A.: Rev. Environ. Contam. Toxicol. 108, 71 (1989).
- Bollag J. M., Dec J., Huang P. M.: Adv. Agronomy 63, 237 (1997).
- Bollag J. M.: Immobilisation of pesticides in soil through enzymatic reactions. In: *Biotechnology for the Environment: Soil Remediation*, Vol. 3A, (Aghatos N., Reineke W., ed.). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 93, 2002.
- Lawson G. J., Stewart D.: Coal humic acids. In: *Humic Substances II, In Search of Structure*, (Hayes M. H. B., McCarthy P., Malcolm R. L., Swift R. S., ed.), str. 642. John Wiley & Sons, Chichester 1989.
- Tan K. H.: *Humic Matter in Soil and Environment. Principles and Controversies*, str. 386. Marcel Dekker, New York 2003.
- Clapp C. E., Hayes M. H. B., Senesi N., Bloom P. R., Jardine P. M. (ed.): Humic Substance and Chemical Contaminants. Soil Sci. Soc. Am., Madison 2001.
- Veselá L., Kubal M., Kozler J., Innemanová P.: Chem. Listy 99, 711 (2005).
- Sarkar J., Malcolm R., Bollag J. M.: Soil Sci. Soc. Am. J. 52, 688 (1988).
- Bollag J. M.: Environ. Sci. Technol. 26, 1876 (1992).
- Feifíčovú D., Šnajdr J., Siglová M., Čejková A., Masák J., Jirků V.: Chimia 59, 749 (2005).
- Taylor M. D., Theng B. K. G.: Soil Sci. Plant Anal. 26, 765 (1995).
- Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C.: Chemosphere 48, 1081 (2002).
- Barančíková G., Madaras M., Makovníková J., Klučáková M., Pekař M., Dercová K.: *Tretie pôdoznalecké dni v SR*. Zborník referátov z konferencie pôdoznalcov SR. Societas Pedologica Slovaca, VÚPOP Bratislava, A4, CD ROM, (Sobocká J., Jambor P., ed.). Mojmírovce, SR, 22. – 24. jún 2004.
- Reháková M., Čuvanová S., Gaval'ová Z., Rimár J.: Chem. Listy 97, 260 (2003).
- Öste A. L., Lexmond T. M., Riemsdijk van H.: J. Environ. Qual. 31, 813 (2002).
- Vácha R., Podlešáková E., Němeček J., Poláček O.: Plant Soil Environ. 48, 335 (2003).
- Huttenloch O., Roehl K. E., Czurda K.: Environ. Sci. Technol. 35, 4260 (2001).
- Kwiatkowska J., Maciejewska A.: Heavy metals availability for plants under influence of organic matter from brown coal. In: *Humic Substances: Nature's most Versatile Materials*, Proceedings, Boston, str. 295, 2002.
- Búgel M., Szabová T., Leščinská M.: Acta Montan. Slovaca 4, 61 (1999).
- Dercová K., Sejáková Z., Barančíková G., Čechová Z.: *Odborný seminár Prírodné a syntetické zeolity na Slovensku, Bratislava 2005*. Zborník, str. Pr5 1-8, CD ROM. FChPT STU, Bratislava 2005.
- Kučerík J., Pekař M., Klučáková M.: Petrol. Coal 45, 58 (2003).
- Swift R. S.: *Organic Matter Characterization. In: Methods of Soil Analysis*. Part 3. Chemical Methods-SSSA, Book Series, 5, 1011 (1996).
- Barančíková G., Klučáková M., Madaras M., Makovníková J., Pekař M.: Humic Subst. Environ. 3, 3 (2003).
- Dercová K., Vrana B., Baláž Š., Šándorová A.: J. Ind. Microbiol. 16, 325 (1996).
- Dercová K., Barančíková G., Makovníková J., Sejáková Z., Skokanová M.: *Vedecké práce VÚPOP, Bratislava (v tlači)*.
- Dercová K., Barančíková G., Sejáková Z.: *Abstracts Book of 13<sup>th</sup> Int. Biodeterioration and Biodegradation Symposium, Madrid 2005*. (Garcia A. N., Moreno D. A., ed.), str. 260. Madrid 2005.
- Skokanová M., Dercová K., Sejáková Z.: *Proceedings of Junior Scientist Conference, Vienna 2006*. (Elmenreich W., Kaiser H., ed.), str. 267. Vienna 2006.

**K. Dercová<sup>a</sup>, Z. Sejáková<sup>a</sup>, M. Skokanová<sup>a</sup>, G. Barančíková<sup>b</sup>, J. Makovníková<sup>c</sup>, and J. Růžička<sup>d</sup>**  
(<sup>a</sup>*Department of Biochemical Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava,* <sup>b</sup>*Soil Conservation Research Institute, Prešov,* <sup>c</sup>*Soil Conservation Research Institute, Banská Bystrica, Slovak Republic* <sup>d</sup>*Department of Environment Protection Engineering, Faculty of Technology, Tomáš Baťa University, Zlín, Czech Republic*): **Use of an Organo-Mineral Complex in Remediation of Contaminated Soil**

This contribution provides data on the use of an organo-mineral complex (OMC) to remove chlorinated organic pollutants from soil. The key role in reduction of bioavailability of soil contaminants in soil is played by the organic matter, mainly by humic acids. Adsorption/desorption experiments with pentachlorophenol (PCP) as

a model chloroaromatic compound, were carried out with OMC on the basis of clay mineral (zeolite) and organic matter, both natural products with excellent sorption properties. Their sorption characteristics were studied with three types of unsterilized soil in the presence of indigenous microorganisms. Subsequently, biodegradation of PCP was studied in the same types of sterilized soils bioaugmented with bacterial isolate *Comamonas testosteroni* CCM 7350, with and without addition of OMC. The immobilization effect of OMC depends on the concentration of PCP and organic carbon content in soil. The activity of microorganisms and the effect of acid rains lead to gradual release of the reversibly bound PCP. OMC appeared to be a good trap for PCP with potential application in bioremediation technology. Fast and effective adsorption, and low and gradual desorption may serve as pretreatment steps of biodegradation for reducing the PCP content in soil and thus reducing its potential toxicity.

## ZMĚNA POHYBLIVOSTI KADMIA A ZINKU V ČISTÍRENSKÝCH KALECH PO JEJICH ÚPRAVĚ

ALEŠ HANČ, PAVEL TLUSTOŠ, JIŘINA  
SZÁKOVÁ a JIŘÍ BALÍK

Katedra agrochemie a výživy rostlin, Česká zemědělská  
univerzita, 165 21 Praha 6  
hanc@af.czu.cz

Došlo 30.6.06, přijato 1.8.07.

Klíčová slova: čistírenský kal, kadmium, zinek, mobilita,  
frakcionace, vápenc, vápno, bentonit, zeolit

### Úvod

S rostoucím úsilím o zlepšení kvality povrchových vod v naší republice se v posledních letech prudce zvyšuje počet čistíren odpadních vod a tím pádem i produkce kalů z těchto čistíren, pro které je nutno hledat vhodné způsoby využití nebo odstranění. Nejčastěji se kaly využívají v zemědělství<sup>1</sup>, skládají se<sup>2</sup> nebo se spalují<sup>3</sup>. K přednostem využívání kalů v zemědělství (kompostované s jinými surovinami nebo aplikované přímo na zemědělskou půdu) patří zejména významný přísun makroprvků (dusík, fosfor, draslík, vápník, hořčík) a organické hmoty do půdy. Čistírenské kaly jsou vhodným hnojivem vzhledem k poklesu používání statkových a minerálních hnojiv. Aplikace čistírenských kalů do zemědělské půdy je obecně ekonomicky nejefektivnějším využitím kalů<sup>4</sup> a je prioritním směrem využívání tohoto odpadu v Evropské unii. V České republice je aplikace stabilizovaných čistírenských kalů na zemědělskou půdu upravena vyhláškou<sup>5</sup>.

Hlavním omezením pro masovou a nekontrolovatelnou aplikaci kalů do půdy je výskyt rizikových prvků (zejména těžkých kovů)<sup>6</sup>, organických polutantů<sup>7</sup> a patogenních mikroorganismů<sup>8</sup>. Působení jednotlivých skupin je odlišné jak ve vztahu k prostředí, tak i v délce působení a nákladům na likvidaci.

K nejsledovanějším rizikovým prvkům v čistírenských kalech se řadí As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb a Zn. Podle povahy sloučenin patří k toxickým popř. karcinogenním látkám, jejichž vliv se zpravidla projevuje až v delším časovém období (kumulativní efekt). Největším nebezpečím je jejich dlouhý poločas rozpadu, a tudíž i velice nesnadná detoxikace. Především v dlouhodobém horizontu patří tato skupina sloučenin mezi nejvíce nebezpečné.

Mezi hlavní faktory ovlivňující mobilitu rizikových prvků v půdě a v kalech se řadí hodnota pH (cit.<sup>9</sup>), oxidač-

ně-redukční podmínky<sup>10</sup>, obsah a kvalita organické hmoty a jílovitých minerálů<sup>11–13</sup> a také délka skladování čistírenských kalů<sup>14</sup>.

Cílem tohoto experimentu bylo zjistit vliv úpravy čistírenského kalu vápencem, vápnem, bentonitem a zeolitem během skladování za aerobních a anaerobních podmínek na změnu jednotlivých frakcí kadmia a zinku v takto ošetřeném čistírenském kalu.

### Materiál a metody

V inkubačních pokusech se sledovala změna chování kadmia a zinku v ošetřených kalech za přesně daných podmínek. Inkubační pokus byl založen s kaly ze 3 čistíren odpadních vod, jejichž charakteristika je uvedena v tabulce I, v aerobní a anaerobní variantě podle následujícího schématu:

- kal,
- kal + vápenc (v dávce 19,6 % CaCO<sub>3</sub> z hmotnosti sušiny kalu, t. j. 7 % Ca z hmotnosti sušiny kalu),
- kal + pálené vápno (v dávce 10 % CaO z hmotnosti sušiny kalu, t. j. 7 % Ca z hmotnosti sušiny kalu),
- kal + bentonit (v dávce 30 % z hmotnosti sušiny kalu),
- kal + zeolit (v dávce 30 % z hmotnosti sušiny kalu).

Všechny varianty byly založeny ve třech opakováních. Vzorky z každé nádoby byly odebrány v čase 1, 2, 4 a 8 měsíců od založení pokusu.

V každém odběru byl stanoven obsah sušiny, hodnota pH, celkový obsah dusíku a obsah organického uhlíku. Před inkubací, ve 4. a 8. měsíci byl zjištěn obsah Cd a Zn v pěti frakcích dle modifikované metodiky SM&T EUR 14763 EN (cit.<sup>15</sup>) – vodorozpuštná (H<sub>2</sub>O), výměnná

Tabulka I  
Charakteristika jednotlivých kalů (I, II a III) před inkubací

Ukazatel	I	II	III
Obsah sušiny, %	28	17	18
pH/CaCl <sub>2</sub>	8,0	8,2	8,0
Obsah celkového N, % v sušině	3,8	5,1	4,8
Obsah C <sub>org</sub> , % v sušině	42	42	36
Obsah C ve výluhu 0,01M CaCl <sub>2</sub> , mg kg <sup>-1</sup> sušiny	2418	2593	3448
Celkový obsah Cd, mg kg <sup>-1</sup> sušiny	3,23	5,20	2,42
Celkový obsah Zn, mg kg <sup>-1</sup> sušiny	1554	984	1653
Obsah Cd ve výluhu 0,01M CaCl <sub>2</sub> , mg kg <sup>-1</sup> sušiny	0,0011	0,0015	0,0010
Obsah Zn ve výluhu 0,01M CaCl <sub>2</sub> , mg kg <sup>-1</sup> sušiny	0,515	0,883	1,35

(0,1 mol l<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COOH), frakce vázaná na oxidy Mn a Fe (0,1 mol l<sup>-1</sup> NH<sub>2</sub>OH.HCl), organická (8,8 mol l<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 1 mol l<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) a reziduální frakce (rozdíl mezi celkovým obsahem a součtem obsahů prvku v jednotlivých frakcích).

Kvůli přesnějšímu sledování vazeb kadmia a zinku v čistírenských kalech byla provedena frakcionace humusových látek. Byla použita metoda určená pro půdy<sup>16</sup>, avšak vzhledem k rozdílným vlastnostem půdy a kalů musela být upravena<sup>17</sup>. Byl získán alkalický výluh (AV) a výluh huminových kyselin (HK), ve kterých byl stanoven obsah Cd a Zn. Obsah těchto prvků ve frakci fulvokyselin (FK) byl dopočítán jako rozdíl mezi obsahem v AV a HK.

Obsah Cd a Zn v jednotlivých frakcích byl stanoven metodou bezplamenové a plamenové AAS na přístroji Varian Spectr AA300. Pro kontrolu správnosti výsledků byl použit certifikovaný referenční materiál RM 12-03-12 Sludge s následujícím výsledkem: v materiálu obsahujícím 1,97 ± 0,21 mg Cd kg<sup>-1</sup> a 1310 ± 40 mg Zn kg<sup>-1</sup> bylo nalezeno 1,83 ± 0,09 mg Cd kg<sup>-1</sup> a 1454 ± 88 mg Zn kg<sup>-1</sup>.

## Výsledky a diskuse

Dostatečné množství vzduchu vedlo ke zvyšování obsahu Cd v nejmobilnějších frakcích (vodorozpustná a výměnná) u neošetřeného kalu. V těchto podmínkách bylo zaznamenáno zvýšení obsahu Cd v oxidové frakci (6,5 krát ve druhé polovině inkubace ve srovnání s časem 0). Naopak obsah Cd v organické a reziduální frakci se snížil (v organické z 29 % a v reziduální z 63 % před inkubací, na 21 % v organické a 34 % v reziduální frakci na konci inkubace). Pokles obsahu Cd v organické frakci souvisel s intenzivnějším rozkladem organické hmoty při dostatku vzduchu a jeho translokací do labilnějších forem. Stejná zjištění byla nalezena při aerobní inkubaci čistírenských kalů z 5 čistíren odpadních vod<sup>18</sup>. U kalů ošetřených vápenatými hmotami došlo v našem pokusu na konci inkubace ke snížení obsahu Cd ve vodorozpustné, výměnné i oxidové formě. Nejvyšší vzestup byl zaznamenán u reziduální (rostlinám nepřístupné) frakce. Větší vliv na transformaci Cd do nepřístupných forem mělo vápno než vápennec. Kaly ošetřené bentonitem a zeolitem vykazaly ze všech variant nejvyšší obsah kadmia v přístupných formách (v průměru 14 % z celkového obsahu Cd) a ve formě oxidové. U kalu se zeolitem tvořil podíl oxidové frakce Cd na konci inkubace polovinu z jeho celkového obsahu. Nejmenší podíl v této variantě zaujímal reziduální frakce (14 % z celkového obsahu Cd), což je nejméně ze všech zkoumaných variant.

U anaerobně skladovaných neošetřených čistírenských kalů se kadmium v přístupné formě téměř nevyskytovalo (0,17 % ve vodorozpustné a 0,59 % ve výměnné formě z celkového obsahu). V průběhu skladování došlo také ke snížení koncentrace kadmia v oxidové frakci (u všech variant). Většina kadmia v anaerobních podmínkách byla tedy vázána v organické a reziduální frakci.

V případě organické frakce to bylo způsobeno patrně vyšší hodnotou pH kalu (o 1,5 jednotky vyšší ve srovnání s aerobní variantou), která přispěla k disociaci karboxylových kyselin, což mohlo vést ke zvýšení množství adsorpčních míst. Vysoký obsah Cd v reziduální frakci byl patrně způsoben jeho precipitací ve formě CdS při nedostatku vzduchu. Vazba kadmia se sulfidy je nejvýznamnější formou pevně imobilizace v anaerobním prostředí<sup>19</sup>. Vlivem ošetření čistírenského kalu vápencem a vápnem došlo v našem experimentu na konci skladování ke snížení obsahu Cd v organické frakci (na 24 % z celkového obsahu kadmia). V těchto variantách jednoznačně převažovala reziduální frakce tohoto prvku (po osmiměsíční inkubaci tvořila 73 % z celkového obsahu). Kal ošetřený bentonitem se vyznačoval ustáleným obsahem Cd v organické frakci (40 %). Nejvyšší podíl prvku v této frakci byl u kalu ošetřeného zeolitem (52 %).

Obecně byly u zinku přístupné podíly prvků zastoupeny ve větší míře než u kadmia. Podíl Zn ve vodorozpustné frakci u neošetřeného kalu skladovaného za aerobních podmínek se za celou dobu inkubace nezměnil. Ve výměnné a oxidové frakci se s časem zvýšil (o 439 %, resp. o 100 % na konci inkubace ve srovnání s jejím počátkem). Výsledky naznačují trend ke snižování podílu Zn v organické a reziduální frakci při zvyšující se délce aerobní inkubace. U kalů ošetřených vápenatými hmotami došlo v aerobních podmínkách ke snížení přístupného podílu Zn (zvláště v výměnné frakci), u kalů s bentonitem a zeolitem byla situace opačná. V pokusech jiných autorů<sup>20</sup> se v odpadních kalech ošetřených vápnem po 100 dnech inkubace průkazně snížily obsahy Zn, Cu, Mn a Ni ve vodorozpustné a výměnné frakci. U zinku byl zaznamenán pokles jeho zastoupení v těchto frakcích z 55 % na počátku skladování na 10 % na jeho konci. U ošetřených kalů došlo v našem experimentu v průběhu inkubace ke zvyšování organické frakce zinku, s výjimkou kalu ošetřeného zeolitem, ve kterém se tento podíl ustálil na 18 %. S tím souviselo snížení obsahu zinku v reziduální frakci.

Při nedostatku vzduchu se podíl Zn v jednotlivých frakcích změnil až ve druhé polovině inkubace. K výraznějšímu zvýšení došlo na rozdíl od kadmia u oxidové (o 36 %) a organické frakce (o 26 % ve srovnání s počátkem inkubace), naopak 2,5 krát snížený obsah zinku byl nalezen v reziduální frakci. McLaren a Clucas<sup>21</sup> zjistili, že se po šestiměsíční anaerobní inkubaci čistírenských kalů většina Zn nacházela v oxidové frakci (60 %). Dále se zinek vyskytoval v organické frakci (25 %) a specificky sorbovaný podíl Zn byl zastoupen v 7 % z jeho celkového obsahu. Reziduální a přístupná frakce (stanovená ve výluhu Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) byly zastoupeny minimálně. Ve všech anaerobních variantách našeho experimentu převažoval podíl Zn vázaný v organické frakci. Zinek vstupuje ochotně do chelátových vazeb, a proto podíl Zn v organických komplexech (v půdách) může činit až 60 % z celkového množství rozpustných forem<sup>22</sup>. Nejvyšší podíly v této formě byly zjištěny u kalu ošetřeného vápencem (69 % z jeho celkového obsahu). Kaly ošetřené bentonitem a zeolitem vázaly větší množství Zn ve výměnné frakci

oproti ostatním variantám, což je způsobeno větší kationtovou výměnnou kapacitou na povrchu těchto hornin. Největší vliv na snížení přístupných forem Zn při aerobním i anaerobním způsobu skladování vykázal přírůstek vápna a vápence.

Před inkubací bylo kadmium poutáno více ve frakci huminových kyselin (55 % z alkalického výluhu). Fulvokyseliny obvykle tvoří mobilnější komplexy s těžkými kovy ve srovnání s huminovými kyselinami<sup>23</sup>. U neošetřeného aerobně inkubovaného kalu došlo v polovině inkubace ke zvýšení podílu Cd ve frakci fulvokyselin a ke konci inkubace k jeho následnému úbytku v této frakci na 56 %. Podobný vývoj lze sledovat i u ošetřených kalů inkubovaných za přístupu vzduchu.

U neošetřených kalů skladovaných bez přístupu vzduchu došlo v polovině inkubace ke zvýšení obsahu Cd ve frakci fulvokyselin a následně k jeho mírnému poklesu v této frakci. V ošetřených anaerobních variantách se obsah kadmia ve frakci huminových kyselin zvýšil mnohem výrazněji ve srovnání s aerobními variantami. Riffaldi a spol.<sup>24</sup> zjistili, že při nízkých koncentracích kadmia v kalcích byl tento prvek vázán zejména ve frakci fulvokyselin. Při vyšších koncentracích byly tyto vazby slabší. To odpovídá i našim zjištěním. Nejvyšší obsah Cd ve frakci fulvokyselin byl zaznamenán v kalu III (143 ppb), který obsahoval ze 3 testovaných kalů nejméně celkového kadmia (2,42 mg kg<sup>-1</sup>). Dále následoval kal I (120 ppb Cd ve FK z celkového obsahu 3,23 mg Cd kg<sup>-1</sup>) a kal II (113 ppb Cd v FK z celkového obsahu 5,2 mg Cd kg<sup>-1</sup>). Ve všech sledovaných variantách našeho pokusu převažoval podíl Zn ve fulvokyselinách (82 %). K podobným výsledkům došli Borůvka a Drábek<sup>25</sup>, kteří zkoumali rozdělení zinku, kadmia a olova mezi frakcemi humusu v silně kontaminované půdě. Zjistili, že zinek a kadmium byly zadržovány nejvíce ve frakci fulvokyselin. Podíl těchto prvků ve frakci huminových kyselin byl nízký. Pouze olovo vykázalo významnější zastoupení ve frakci huminových kyselin. Tyto výsledky naznačují vyšší pohyblivost organicky vázaných forem Cd a Zn ve srovnání s Pb.

V neošetřené variantě našeho pokusu se při skladování za přístupu vzduchu, v první polovině inkubace, mírně zvýšil podíl zinku ve frakci fulvokyselin. Ve druhé polovině skladování zůstal tento podíl na stejné úrovni. V kalcích ošetřených vápencem a bentonitem se ve druhé polovině inkubace podíl Zn ve fulvokyselinách zvýšil. Naopak v kalcích ošetřených vápnem došlo k mírnému poklesu obsahu prvku v této frakci (z 82 % na 78 %). Ve variantě ošetřené zeolitem byl sledovaný podíl zinku neměnný (89 % Zn se nacházelo ve fulvokyselinách, 11 % ve frakci huminových kyselin). Nejnižší absolutní obsahy zinku byly zjištěny ve 4. měsíci v kalu ošetřeném bentonitem (v alkalickém výluhu 96 ppm Zn, v huminových kyselinách 14 ppm Zn). Na konci inkubace byl nejnižší obsah Zn nalezen v alkalickém výluhu kalu ošetřeného vápnem (104 ppm Zn) a ve frakci huminových kyselin v kalu s bentonitem (13 ppm Zn).

V kalcích skladovaných bez přístupu vzduchu byl zaznamenán větší podíl zinku ve frakci huminových kysel-

lin (20 %) než v aerobních podmínkách. U neošetřeného kalu došlo v průběhu inkubace ke snížení podílu Zn ve fulvokyselinách a tedy ke zvýšení jeho obsahu ve frakci huminových kyselin. V kalu ošetřeném vápencem se obsah zinku v huminových kyselinách snížil. Naopak v kalu se zeolitem došlo k jeho nárůstu v této frakci (ze 16 % na 22 %). Ve zbývajících dvou variantách ke změnám nedošlo. Ve 4. měsíci byl nejvyšší obsah Zn v alkalickém výluhu zjištěn v neošetřeném kalu (292 ppm Zn). V 8. měsíci byl nejvyšší obsah Zn při anaerobním způsobu skladování čistírenských kalů naměřen u varianty s vápencem (v alkalickém výluhu 241 ppm Zn, t. j. 122 % neošetřeného kalu).

## Závěr

U zinku byly přístupné frakce (vodorozpustná a výměnná) zastoupeny ve větší míře než u kadmia. U kalů ošetřených vápenatými hmotami se obsah Cd a Zn v přístupných frakcích na konci aerobní inkubace snížil. Většina kadmia a zinku byla v anaerobních podmínkách vázána v organické a reziduální frakci. Nedostatek vzduchu při skladování kalů vedl k vyššímu podílu kadmia a zinku vázaného ve frakci huminových kyselin ve srovnání s aerobními podmínkami. Přírůstek vápence při aerobním skladování a přírůstek vápna při anaerobním skladování kalů měl výraznější vliv na zvýšení podílu kadmia ve frakci huminových kyselin než přírůstek bentonitu a zeolitu. Zinek byl v kalcích ve srovnání s kadmíem více vázán ve frakci fulvokyselin. Mezi jednotlivými kaly byly zjištěny rozdíly v zastoupení Cd a Zn ve frakcích.

*Autoři děkují za finanční podporu získanou v rámci výzkumného záměru MSM 6046070901.*

## LITERATURA

- O'Connor G. A., Elliott H. A., Basta N. T., Bastian R. K., Pierzynski G. M., Sims R. C., Smith J. E.: *J. Environ. Qual.* 34, 7 (2005).
- O'Kelly B. C.: *J. Air Waste Manage. Assoc.* 55, 765 (2005).
- Hartman M., Svoboda K., Veselý V., Trnka O., Chour J.: *Chem. Listy* 97, 976 (2003).
- Smith S. R.: *Agricultural Recycling of Sewage Sludge and the Environment*. CAB International, Wallingford 1996.
- Vyhláška MŽP č. 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě, ve znění pozdějších předpisů.*
- Bencko V., Cikrt M., Lener J.: *Toxické kovy v pracovním a životním prostředí*. Avicenum, Praha 1984.
- Brändli R. C., Bucheli T. D., Kupper T., Furrer R., Stadelmann F. X., Tarradellas J.: *J. Environ. Qual.* 34,

- 735 (2005).
8. Gerba C. P., Smith J. E.: *J. Environ. Qual.* 34, 42 (2005).
  9. Hanč A., Tlustoš P., Száková J., Balík J.: *Plant Soil Environ.* 52, 64 (2006).
  10. Chuan M. C., Shu G. Z., Liu J. C.: *Water Air Soil Pollut.* 90, 543 (1996).
  11. Alloway B.: *Heavy Metals in Soils*. John Wiley & Sons, New York 1990.
  12. Kabata – Pendias A., Pendias H.: *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton 1986.
  13. Hanus R., Kolaříková I., Brabec L., Kočířík, M., Příkryl R., Jelínek E., Zikánová A.: *Chem. Listy* 99, 246 (2005).
  14. Lake D. L., Kirk P. W.W., Lester J. N.: *J. Environ. Qual.* 13, 175 (1984).
  15. Ure A., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135 (1993).
  16. Apfenthaler R., Nováková, J., Kubát J.: *Výběr metod pro stanovení základních chemických a biologických charakteristik půdy*. Výzkumný ústav rostlinné výroby, Praha 2000.
  17. Hanč A.: *Doktorská disertační práce*. Česká zemědělská univerzita, Praha 2004.
  18. Tlustoš P., Kaewrahn S., Balík J., Száková J., Hanč A., Pavlíková D.: *Rostl. Vyr.* 47, 554 (2001).
  19. Bingham F. T., Page A. L., Strong J. E.: *Soil Sci.* 130, 32 (1980).
  20. Fang M., Wong J. W. C.: *Environm. Pollut.* 106, 83 (1999).
  21. McLaren R. G., Clucas L. M.: *J. Environ. Qual.* 30, 1968 (2001).
  22. Tesař S., Vaněk V.: *Výživa rostlin a hnojení*. VŠZ, Praha 1992.
  23. Borůvka L., Drábek O., Martinez V. M.: *Sborník z konference Macro and Trace Elements: Distribution of heavy metals between fractions of humic substances in soil*. Friedrich Schiller University, Jena 2002.
  24. Riffaldi R., Levi-Minzi R., Saviozzi A., Tropea M.: *J. Environ. Qual.* 12, 253 (1983).
  25. Borůvka L., Drábek O.: *Sborník z konference Mikroelementy 2002: Rozdělení těžkých kovů mezi frakcemi humusu v silně kontaminované půdě*. Nová Rabyň 2002.

**A. Hanč, P. Tlustoš, J. Száková, and J. Balík**  
(*Department of Agrochemistry and Plant Nutrition, Czech University of Agriculture, Prague*): **The Changes of Cadmium and Zinc Mobility in Sewage Sludges after Their Treatment**

#### Background and objectives

Major limitation of the sewage sludge use in agriculture is a potential release of heavy metals from the sludge and their accumulation to toxic levels in the topsoil. The total content of the metals can be important for long-term assessment of sewage sludge application, but only an available portion of the metal can immediately affect its accumulation in plant biomass. The influence of materials affecting pH (limestone, lime) and sorption capacity (bentonite, zeolite), added to sewage sludges of various origin and incubated under aerobic and anaerobic conditions for eight months, on the distribution of Cd and Zn was studied.

#### Materials and Methods

The modified SM&T EUR 14763 EN sequential extraction procedure was applied to evaluate water-soluble, exchangeable, Fe/Mn oxide-bound, organic-bound, and residual cadmium and zinc in the treated sewage sludge. In alkaline solution (AS) and humic acid solution (HA), obtained by fractionation of humic substances, Cd and Zn contents were determined. The content of fulvic acids (FA) was calculated as  $FA = AS - HA$ .

#### Results

The Zn proportion in water-soluble and exchangeable fractions was greater than that of Cd. Limestone and lime addition to sludge decreased the Cd and Zn contents in available fraction at the end of aerobic incubation. Most Cd and Zn was bound in sludge incubated under anaerobic conditions in organic and residual fractions. Lack of air caused a higher portion of organic Cd and Zn in humic acid fraction compared with aerobic conditions. The limestone addition to sludge and aerobic or anaerobic incubation strongly enhanced the Cd proportion in humic acid fraction compared with bentonite and zeolite addition. A greater cadmium proportion was bound in humic acid fraction compared with zinc.



## PROBLÉM PERZISTENTNÍCH ORGANICKÝCH POLUTANTŮ V ČISTÍRENSKÝCH KALECH URČENÝCH K PŘÍMÉ APLIKACI NA ZEMĚDĚLSKOU PŮDU

RADIM VÁCHA, VIERA HORVÁTHOVÁ, MARKÉTA VYSLOUŽILOVÁ a JARMILA ČECHMÁNKOVÁ

*Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy Praha, Žabovřeská 250, 156 27 Praha 5 – Zbraslav  
vacha@vumop.cz*

Došlo 14.8.06, přijato 1.8.07.

**Klíčová slova:** perzistentní organické polutanty, kaly z čistíren odpadních vod, zemědělská půda

### Úvod

Kaly z komunálních čistíren odpadních vod je možno využít, případně likvidovat několika způsoby<sup>2,5</sup>. Jedním z nich je i přímá aplikace čistírenských kalů na zemědělskou půdu<sup>1</sup>. Protože hygienizované kaly obsahují vysoký podíl organické hmoty a prvků, využitelných pro výživu rostlin, jsou vhodným materiálem v rámci agrotechnických opatření. Druhou stránku věci představuje jejich hygienická nezávadnost, která je u nás legislativně ošetřena vyhláškou MŽP ČR 504/2004, která je novelizovanou podobou vyhlášky 382/2001 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě. Vyhláška stanoví podmínky aplikace kalů z čistíren odpadních vod (ČOV) na zemědělskou půdu, včetně přehledu limitních koncentrací rizikových látek a patogenních organismů, obsažených v kalech. Z rizikových látek se jedná o obsahy osmi rizikových prvků (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb a Zn) a obsahy organicky vázaných halogenů (AOX) a sumy šesti kongenerů PCB (28+52+101+138+153+180).

S rozvojem vědních oborů, zaměřených na zátěž složek prostředí rizikovými látkami, se stále rozšiřuje spektrum sledovaných prvků a sloučenin. Perzistentní organické polutanty (POP) představují významnou skupinu látek s vysokou potenciální toxicitou, zatěžující životní prostředí. Výjimkou není v tomto směru ani zemědělská půda<sup>12</sup>. Rostoucí význam POP v prostředí lze dokumentovat např. implementací Stockholmské úmluvy v podmínkách České republiky, kde v jejím rámci proběhla národní inventura POP v životním prostředí<sup>4</sup>.

Obsahy vybraných sloučenin ze skupiny POP v půdách se zabývá metodický postup MŽP ČR z roku

1996, kritéria znečištění zemin a podzemní vody, limitní obsahy POP v zemědělských půdách jsou pak uvedeny ve vyhlášce MŽP ČR 13/1994 Sb. s tím, že výběr sloučenin akceptoval tzv. „holandský seznam“, který se snažil o podchyzení zdravotně nejzávažnějších látek. Protože limitní hodnoty ve vyhlášce byly odvozeny pouze statisticky z některých zahraničních pramenů a nikoliv na základě reálné zátěže našich zemědělských půd POP, ve skutečných podmínkách se příliš neosvědčily. Nejen proto byl vypracován návrh novelizace této vyhlášky<sup>11</sup>, ve kterém byly navrženy hodnoty POP, odvozené z původního návrhu jejich limitních hodnot<sup>10</sup>. Tyto limitní hodnoty reprezentují horní hranici variability pozadí zátěže našich půd POP (tzv. požadové hodnoty) a v navržené podobě novelizace vyhlášky reprezentují tzv. preventivní limit. Pro POP neexistuje, a to ani v podmínkách celosvětových, hierarchicky vyšší limitní hodnota, která by byla vztažena k přestupu těchto látek do rostlin, tak je tomu v návrhu vyhlášky pro rizikové prvky (tzv. indikační limit). Důvodem je jen velmi obtížně sledovatelná transferová cesta nemobilních POP z půdy do rostlin, jejich přeměny na jiné typy sloučenin a také jiné typy rizik zátěže POP, ke kterým se může řadit např. expozice lidského organismu při pobytu na zatížených plochách (vytěkání POP z půdy do ovzduší). V tomto směru se dnes obecně přistoupilo k principu komplexních analýz rizika na extrémněji kontaminovaných plochách.

Výzkumem POP v kalech ČOV se dlouhodobě zabývá již řada zahraničních pracovišť<sup>6,14,15</sup>, v posledních letech je tato problematika sledována i u nás (např. monitoring UKZÚZ). V rámci výzkumů byla věnována pozornost obsahům jednotlivých skupin POP v kalech a jejich vstupu do půd, případně i zemědělských plodin. Bylo konstatováno, že kaly ČOV jsou významným zdrojem POP a jejich dlouhodobá aplikace může vést k významnému nárůstu koncentrací POP v půdách. Z těchto důvodů byl v rámci EU předložen návrh novelizace již značně letité směrnice 86/278/EEC, udávající doporučené maximální rozpětí obsahů šesti rizikových prvků (Cd, Cu, Hg, Ni, Pb a Zn). Návrh novelizace byl ve formě pracovního dokumentu (Working document on sludge) přístupný i odborné veřejnosti. Materiál obsahoval zpřísnění dosavadních kritérií platné směrnice a zároveň zavedl kritéria nová, a to především v oblasti perzistentních organických polutantů. Stanovil maximální koncentrace pro sedm skupin POP, sumu organicky vázaných halogenů (AOX), lineární alkybenzeny vázané na síru (LAS), di(2-ethylhexyl)ftaláty (DEHP), nonylfenoly a nonylfenoloxyláty (NPE), sumu devíti polyaromatických uhlovodíků (PAU) a sumu sedmi kongenerů PCB (28+52+101+118+138+153+180). Dále byla stanovena maximální hodnota mezinárodního toxického ekvivalentu (I-TEQ) pro polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny a dibenzofurany (PCDD/F). Přijetí pracovního dokumentu legislativou EU bylo komplikováno zájmy různých skupin a finančními omezeními, odvíjejících se od vysoké ceny analýz POP. V konečné fázi nebyl předložený návrh akceptován a v platnosti zůstává i nadále původní verze směrnice 86/278/EEC.

V rámci projektu NAZV při MZe ČR (QD 1297) řešilo naše pracoviště problematiku POP v kalech ČOV. Cílem byl návrh doporučených maximálních obsahů vybraných sloučenin ze skupiny POP v kalech ČOV, určených k přímé aplikaci na zemědělskou půdu.

## Experimentální část

Návrh doporučených limitních koncentrací POP v kalech ČOV byl realizován na základě následujících aktivit projektu:

- šetření obsahů POP v souboru 46 vzorků kalů z čistíren odpadních vod z území ČR,
- výsledků nádobového a mikroparcelkového pokusu, zaměřeného na sledování POP v půdách a rostlinách, po aplikaci kalů ČOV,
- využití návrhu novelizace směrnice EU, 86/278/EEC (Working document on sludge).

### Sledování obsahu POP v souboru 46 vzorků kalů ČOV

Byly vybrány čistírny odpadních vod, které reprezentovaly spádové oblasti:

- krajských a okresních měst,
- měst se zvýšeným zastoupením průmyslu,
- obcí do 15 000 obyvatel.

Do sledování byly zahrnuty především ČOV využívající anaerobní mezofilní stabilizaci kalů, menší počet vzorků byl odebrán v ČOV, které ještě využívaly starší technologie stabilizace kalů na kalových polích. Vzorky byly odebrány do uzavřených skleněných nádob, po transportu byly až do vlastní laboratorní analýzy zamrazeny. Seznam sledovaných POP je identický s jejich seznamem ve vyhlášce 13/1994 Sb., a je uveden např. v práci<sup>12</sup>. Zahrnuje následující skupiny sledovaných látek:

- monocyklické aromatické uhlovodíky (MAU), uváděné též jako BTEX,
- polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU),
- sumu šesti kongenerů polychlorovaných bifenyly (PCB<sub>6</sub>),
- hexachlorbenzen (HCB),
- DDT a rezidua jeho rozkladu, DDD a DDE,
- polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny a dibenzofurany (PCDD/F).

Obsahy PCDD/F byly stanoveny z finančních důvodů (vysoká cena analýz) v omezeném souboru šestnácti vzorků kalů. V souladu s postupy WHO byly detegovány obsahy sedmnácti nejdůležitějších kongenerů a z nich byla dále vypočtena hodnota mezinárodního toxického ekvivalentu (I-TEQ PCDD/F).

Odběry vzorků kalů ČOV byly provedeny v roce 2001 a 2002. Stanovení POP bylo provedeno v akreditovaných laboratořích formou zakázky.

## Nádobový a mikroparcelkový pokus

Tyto dva experimenty byly založeny na jaře roku 2003 a probíhaly ve vegetačním období roku 2003 a 2004. V obou pokusech byly využity dva identické kaly z oblasti severomoravského regionu, charakteristické především vyšším obsahem polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) a polychlorovaných bifenyly, sledovaných ve formě sumy šesti kongenerů (PCB<sub>6</sub>). Kaly byly použity v souladu s podmínkami vyhlášky 382/2001 Sb., v dávkách přepočítaných na 5 t sušiny/ha.

V nádobovém pokusu, založeném v Mitscherlichových pokusných nádobách (6 kg zeminy) ve třech opakovaných, byly použity tři půdní typy (černozem modální, kambizem modální a kambizem arenická), mikroparcelkový polní pokus byl založen na kambizemi modální na rulách, v oblasti Českomoravské vysočiny. Mikroparcelkový pokus byl realizován ve třech opakovaných a dvou variantách (oraná a neoraná), které sledovaly vliv agrotechniky na osud POP v půdě. Oraná varianta byla každých 14 dní přeryta v mocnosti orničního horizontu (cca 25 cm).

Nádobový pokus byl v roce 2003 oset ředkvičkou setou, polní pokus hořčicí bílou. V roce 2004 byly oba pokusy osety pastinákem setým. Po sklizni plodiny byl stanoven její výnos, byly odebrány vzorky půd a rostlin, ve kterých byly stanoveny obsahy POP.

Vyhodnocení experimentů bylo provedeno s využitím základních statistických metod.

## Výsledky a diskuse

Ze zjištěných hodnot POP ve vzorcích kalů odebráných ve 46 čistírnách odpadních vod na území ČR, byly vypočítány průměrné hodnoty obsahů POP v kalech, jako 90% percentila po vyloučení odlehklých hodnot. Vypočítané hodnoty jsme porovnali s referenčními hodnotami pro sloučeniny POP v půdách ČR (cit.<sup>10</sup>). Porovnáním uvedených hodnot (tabulka I) můžeme posoudit, s jakou intenzitou vstupují jednotlivé sloučeniny do zemědělských půd při aplikaci čistírenských kalů. Ve třetím řádku tabulky je uveden v procentickém vyjádření rozdíl mezi běžnou zátěží kalů a zemědělských půd jednotlivými sloučeninami. Z výsledků vyplynulo, že nejvýraznější nárůst POP v kalech oproti půdám byl zjištěn u toluenu ve skupině MAU, fenantrenu a B(ghi)perylenu ve skupině PAU a PCB<sub>6</sub> u chlorovaných sloučenin. V případě DDT a jeho reziduí bylo v kalech relativně nejvíce zastoupeno DDE.

Při srovnání průměrných koncentrací POP v souboru vzorků kalů s jejich legislativními normami můžeme konstatovat, že s rezervou vyhovují obsahy PCB<sub>6</sub> podmínkám vyhlášky 382/2001 Sb., stejný závěr vyplynul i ze srovnání s návrhem novelizace legislativy EU. Problematická je však skupina PAU, kde hodnota 9, 371 mg kg<sup>-1</sup> překračuje o více než 30 % navržený limit EU. Průměrná hodnota I-TEQ PCDD/F v souboru vzorku odebráných kalů zcela bezpečně splňuje původně navržený limit EU. Pouze v jednom

Tabulka I

Srovnání průměrných hodnot obsahů POP v kalech a jejich referenčních hodnot v půdách ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ , \* I-TEQ  $\text{ng kg}^{-1}$ )

Ukazatel	Fl	P	Ph	B(b)F	B(a)A	A	B(a)P	I(cd)P	B(k)F	B(ghi)P	Ch	N	$\Sigma$ PAU
Referenční hodnota – půda	300	200	150	100	100	50	100	100	50	50	100	50	1000
Pozad'ová hodnota – kaly	2412	1626	2407	1316	759	433	949	535	572	686	1148	132	9371
Rozdíl v %	804	813	1605	1316	759	866	949	535	1144	1372	1148	264	937,1
Ukazatel	B	T	X	Eb	PCB	HCB	DDT	DDE	DDD	PCDD/ F*			
Referenční hodnota – půda	30	30	30	40	20	20	15	10	10	1			
Pozad'ová hodnota – kaly	50	7300	150	37	183	18	20	36	10	37,7			
Rozdíl v %	167	24333	500	92	917	89	130	361	98	3770			

případě byla hodnota I-TEQ PCDD/F v kalu překročena, a to více než dvojnásobně, zvýšená hodnota byla dána do souvislosti s výskytem průmyslu, zaměřeného na výrobu kartonu a obalových materiálů. Tato hodnota byla analýzou odlehých hodnot ze souboru vyloučena.

Z výsledků nádobového a mikroparcelkového pokusu jednoznačně vyplynulo, že aplikace kalů v dávce 5 t sušiny/ha významně neovlivnila obsahy sledovaných POP v půdách a plodinách. U rostlin byl srovnáním nadzemní a kořenové části zjištěn značný rozdíl v obsahu sledovaných POP, především u PAU, MAU a PCB<sub>6</sub> dosahovaly vyšších hodnot koncentrace v nadzemní části rostlin. Srovnáním obsahů uvedených sloučenin v omytých a neomytých rostlinách byla potvrzena hypotéza o povrchové kontaminaci rostlin (imisi spady, prašnost z půdy), která významně převyšuje vstup těchto látek do rostlin transferovou cestou půda-rostlina. Pouze v případě MAU byl v prvním roce trvání pokusu zjištěn mírný nárůst koncentrací v půdě i rostlině na variantě, hnojené kalem s vyšší zátěží MAU. V druhém roce byl nárůst koncentrací již málo patrný. Nebyly konstatovány významnější rozdíly v obsahu POP v půdě a rostlinách na oraných a neoraných variantách mikroparcelkového pokusu.

Vlastnímu návrhu doporučených maximálních koncentrací vybraných POP v kalech ČOV, určených k přímé aplikaci na zemědělskou půdu, předcházely následující aktivity a zjištění:

1. Byly stanoveny požad'ové hodnoty v souboru 46 vzorků kalů ČOV z celého území ČR, které reprezentovaly spádové komunální oblasti velkých aglomerací, obcí na úrovni okresních měst i obcí menších, a dále oblasti se zvýšeným výskytem průmyslu.
2. Vegetační pokusy neprokázaly, že by čistírenské kaly se zvýšenými obsahy POP, aplikované v souladu s vyhláškou MŽP ČR č. 382/2001 Sb., významně ovlivnily v průběhu dvou let obsahy POP v plodinách, které byly zvoleny jako testovací. Zároveň však

respektujeme vlastní zjištění<sup>13</sup>, vycházející z monitoringu POP v půdách ČR i zjištění zahraničních autorů, o prokázané kumulaci některých POP v půdách s opakovanou a dlouhodobou aplikací kalů ČOV.

3. Byly sledovány návrhy obsahu POP pro kaly ČOV v rámci EU (návrh novelizace směrnice 86/278/EEC).
4. Byla provedena zjednodušená bilance vstupu POP do půd aplikací kalů ČOV, dle norem vyhlášky 382/2001, resp. 504/2004 Sb., která nezohledňovala event. rozklad POP v půdách. Z vypočtených údajů vyplynulo, že teoretický nárůst koncentrací POP v půdě při aplikaci kalů ČOV by vedl ke zdvojnásobení současných požad'ových koncentrací POP v zemědělských půdách ČR v časovém horizontu cca 300 let.
5. Maximální koncentrace v kalech ČOV byly navrženy pro sloučeniny, které jsou sledovány také v půdách ČR a jejichž hodnoty jsou obsaženy i v legislativě (vyhláška MŽP ČR č. 13/1994 Sb.) a byla respektována průměrná zátěž našich kalů a požad'ová zátěž zemědělských půd ČR těmito látkami.

Na základě výše uvedeného byly navrženy doporučené maximální koncentrace vybraných POP v kalech ČOV, které jsou prezentovány v tab. II. Tyto hodnoty jsou zde porovnány s původním návrhem novelizace evropské legislativy (směrnice 86/278/EEC) a s referenčními hodnotami POP v našich zemědělských půdách. Ze srovnání je patrné, že úroveň zátěže našich čistírenských kalů POP je nižší, než požadavky stanovené původním návrhem novelizace legislativy EU. Proto také maximální doporučené koncentrace mohly být v tomto směru upraveny. Jedinou výjimkou jsou již zmiňované PAU, pokud by byl prosazen původní evropský návrh, více než polovina vzorků z námi testovaného souboru ČOV by limit pro sumu PAU – 6000  $\mu\text{g kg}^{-1}$  nesplnila. Musíme konstatovat, že nevidíme důvod k navržení tak přísného limitu pro danou skupinu

Tabulka II

Doporučené mezní koncentrace POP v kalech ČOV ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ , \* I-TEQ  $\text{ng kg}^{-1}$ )

Ukazatel	$\Sigma$ PAU	$\Sigma$ MAU	PCB <sub>6</sub>	HCB	DDT	DDE	DDD	PCDD/F *
Doporučený limit kaly	10000	10000	600	60	60	60	30	80
Původní návrh EU kaly	6000	–	800	–	–	–	–	100
Ref. hodnota, půdy ČR	1000	130	20	20	15	10	10	1

látek. Pokud porovnáme navržené hodnoty POP pro kaly s jejich požadovými hodnotami v našich zemědělských půdách, zjistíme, že zatímco navržená evropská hodnota PCDD/F v kalech je stonásobkem její požadové hodnoty v půdách, v případě sumy PAU je pouze šestinásobkem. Je snad potenciální toxicita, případně perzistence PAU v půdě o tolik vyšší, než v případě PCDD/F? Zůstává tedy otázkou, zda původní evropský návrh zohlednil spíše běžné hodnoty POP v kalech nebo skutečnou potenciální rizikovitost jednotlivých sloučenin.

## Závěry

Spektrum sledovaných sloučenin ze skupiny POP bylo přizpůsobeno současné legislativě ČR zabývající se ochranou zemědělského půdního fondu. V rámci ČR počítáme s pokračujícím výzkumem v oblasti POP a aplikace odpadních látek do půd, který bude zaměřen na další sloučeniny této závažné skupiny rizikových látek. Případně legislativní využití získaných výsledků závisí na konfrontaci potřeb ochrany půdního fondu a reálnosti využití kalů ČOV v zemědělství z hlediska finančních nároků na chemickou analýzu vzorků, tlaku zájmových skupin zpracovatelů kalů i dalších faktorech. Složitost uvedeného procesu byla dokumentována v rámci EU zamítnutím návrhu novelizace směrnice 86/278/EEC.

## Seznam symbolů

Fl	fluoranten
P	pyren
Ph	fenantren
B(b)F	benzo(b)fluoranten
B(a)A	benzo(a)antracen
A	antracen
B(a)P	benzo(a)pyren
I(cd)P	indeno(c,d)pyren
B(k)F	benzo(k)fluoranten
B(ghi)P	benzo(ghi)perylen
Ch	chrysen
A	antracen
$\Sigma$ PAU	suma polycyklických aromatických uhlovodíků
B	benzen
T	toluen
X	xylén
Eb	ethylbenzen

## LITERATURA

1. Budňáková M.: Odpadové fórum 6, 10 (2005).
2. Dohányos M.: Odpadové fórum 5, 8 (2004).
3. EU Commission Regulation: EU Sewage sludge directive, Brussels (EC) No 86/278/1986.
4. Holoubek I.: *Národní inventura Persistentních organických polutantů v České republice*. TOCOEN Report No. 249 (2003).
5. Kutil J.: Odpadové fórum 5, 19 (2004).
6. Markard C.: Korrespondenz Abwasser 35, 449 (1988).
7. Ministerstvo životního prostředí ČR: *Vyhláška MŽP, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, Sbirka zákonů č. 13/1994*, str. 89.
8. Ministerstvo životního prostředí ČR: Metodický pokyn odboru pro ekologické škody MŽP – kritéria znečištění zemin a podzemní vody, OEŠ/čst.3/1996.
9. Ministerstvo životního prostředí ČR: *Vyhláška MŽP o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě, Sbirka zákonů č. 382/2001*, str. 8341.
10. Němeček J., Podlešáková E., Pastuszková M.: Rostl. Výr. 42, 49 (1996).
11. Sánka M., Němeček J., Podlešáková E., Vácha R., Beneš S.: *Vypracování kritických hodnot obsahů rizikových prvků a organických cizorodých látek v půdě a jejich příjem rostlinami z hlediska ochrany kvality a kvantity zemědělské produkce*. Zpráva pro MŽP ČR, (2002).
12. Vácha R., Podlešáková E., Němeček J., Poláček O.: Chem. Listy 10, 590 (2001).
13. Vácha R., Vysloužilová M., Horváthová V.: Plant Soil Environ. 51, 464 (2005).
14. Webber M. D., Singh S. S.: <http://sis.agr.gc.ca/cansis/publications/health/chapter09.html>, staženo 2001.
15. Witte H.: Korrespondenz Abwasser 35, 440 (1988).

**R. Vácha, V. Horváthová, M. Vysloužilová, and J. Čechmáňková** (Research Institute for Soil and Water Conservation, Prague, Czech Republic): **Problem of Persistent Organic Pollutants in Sludge for Application in Agricultural Soil**

A set of 45 samples of sludge from wastewater plants in the Czech Republic were collected. The selection of a wastewater plant reflected the extent of the observed

area (district towns and smaller settlements) as well as the occurrence of industrial wastewater. The background values of selected persistent organic pollutants (POPs) from the group of polyaromatic hydrocarbons (PAHs), PCB6, DDT and DDT residues were processed in the set of samples. The contents of polychlorinated dibenzo[1,4]dioxines and dibenzofurans (PCDD/F) were measured in

16 sludge samples. Two selected sludge samples with maximum load of POPs were used for pot and field test where the fate of POPs and their transfer into plants were observed. The maximum values of selected POPs in the sludges for agricultural soil applications were recommended on the basis of own results and a proposed EU directive draft.

## BIOLOGICKÉ AUDITY CHLADICÍCH VOD

JANA ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ  
a TÁŇA MATULOVÁ

Ústav technologie vody a prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28 Praha 6  
jana.ambrozova@vscht.cz

Došlo 23.1.06, přijato 1.8.07.

Klíčová slova: chladicí vody, biologický audit, biofilmy a nárosty, monitoring, hydrobiologický a mikrobiologický rozbor

### Obsah

1. Úvod
2. Návrh a koncepce biologického auditu chladicích vod
3. Příklad hloubkového biologického auditu
4. Možné výstupy, výsledky a řešení technických problémů
5. Závěry

### 1. Úvod

S biologickým oživením vod a jeho negativním působením na technologické procesy se velmi často můžeme setkat nejen ve vodárenství a čistírenství, ale i tam, kde se voda používá např. pro potřeby chlazení. Problematika biologického oživení je bohužel v energetickém průmyslu někdy nedořešena. Technolog aplikuje biocidní přípravek či jiný kondicionační preparát až tehdy, když se biologické oživení pomnoží nad takovou mez, kdy již samo o sobě způsobuje nejen senzorké, ale i technické závady. Není se čemu divit, protože za prvé není nic legislativně předepsáno a tím pádem i vyžadováno (tak proč by se toto provádělo?), a za druhé není dosti zdůrazněno a tím i doporučeno provádět monitoring biologické kvality vod používaných v chladicích systémech. Systém chladicích věží je často ideálním prostředím pro tvorbu nejen mikrobiálních povlaků, biofilmů a nárostů, ale současně i prostředím, ve kterém se mohou pomnožovat některé nepříjemné mikroorganismy, zvláště pak patogenní, kterými je např. bakterie rodu *Legionella*, která může být obsluhou chladicích vod inhalována ve formě kapiček a může způsobit buď legionářskou nemoc či pontiackou horečku. Její možný výskyt je dosti často opomíjen a někdy i ignorován. Mezi výskytem této patogenní bakterie a dalšími mikroorganismy ve vodách chladicích okruhů existuje spojitost. Některé mikroorganismy (např. nálevníci nebo améby) poskytnou bakterii *Legionella* úkryt nebo jsou jejími hostiteli.

Samozřejmě, že biologického oživení se nelze jednoduše zbavit. V chladicí vodě bude přítomno vždy v nějaké koncentraci (míře, množství, počtu), ale tuto koncentraci je možné řídit a minimalizovat. Jak? Velmi jednoduchým způsobem. A tím je biologický audit chladicích systémů. Na základě znalosti mikrobiální aktivity mikroorganismů v dotčených chladicích vodách lze pak vhodně provádět manipulace v systémech.

### 2. Návrh a koncepce biologického auditu chladicích vod

Pojem biologického auditu byl poprvé použit v roce 1999, kde byl blíže specifikován jako tzv. hydrobiologický audit v souvislosti s hodnocením vodárenských zařízení<sup>1</sup>. Od té doby začíná být postupně používán pro různé posuzování např. ekologického stavu lokality, funkčnosti a chodu úpraven vod, čistíren odpadních vod a dalších technologických uspořádání. Navrhujeme používat termín biologického auditu i v případě posuzování chladicích vod, kde má smysl hovořit o biologickém oživení. Na konferenci „Pitná voda Tábor 2004“ (cit.<sup>2</sup>) byly uvedeny aplikace hydrobiologických poznatků při rozhodování rekonstrukcí vodárenské soustavy a návrh na monitoring, kterým je komplexní posouzení stavu celé distribuční sítě, tj. komplexně sledovat jakost vody kontinuálně od zdroje surové vody (vodárenská nádrž, vodárenský tok, přivaděče) do úpravny vody (vstup, systém úpravy, výstup) a pak již stav upravené vody v průběhu její dopravy ke spotřebiteli (vodojemy, akumulace, čerpací stanice, kalníky, hydranty).

Základní koncepcí biologického auditu chladicích vod by mělo být komplexní a hloubkové postižení biologického oživení chladicích vod v celém provozu. Nejprve by se biolog měl seznámit s provozem a zjistit místa, kudy se může dostávat kontaminace či odkud může být přiváděn zdroj buď nutrientů či samotného biologického oživení. Doporučujeme sledovat zdroj surové vody (volná voda a stěry), dále pak technologickou linku (pokud je používána pro úpravu vody – koncepce stejná jako v případě posuzování vodárenské linky s koagulací a filtrací) a rozvod chladicí vody (cirkulační chladicí okruh, čerpadla, technická voda nedůležitá, technická voda důležitá, apod. dle provozního schématu sledovaném provozu). Pokud je potřeba zjistit možný vliv odluhů či odkalů na okolní prostředí, pak je doporučeno provést základní baterii testů toxicity na 4 vybraných testovacích organismech. Jelikož je v rozvodných systémech zjevná spíše přítomnost bakterií než samotných řas, doporučujeme provádět komplexní biologický monitoring, tj. provádět nejen stanovení mikroskopického obrazu (tím pádem kvalitativní a kvantitativní rozbor pomocí mikroskopu v počítací komůrce typu Cytus I.), ale i stanovení základních mikrobiologických ukazatelů, např. kultivovatelných mikroorganismů se specifikací růstu při 22 a 36 °C, železitých bakterií, mikromycet, dále pak hygienicky významných bakterií, např. koliformních, termotolerantních koliformních (z nich pak *Escherichia*

*coli*), enterokoků, hygienicky významných bakterií (např. *Pseudomonas aeruginosa*) a popř. i dalších a v současné době výrazně monitorovaných bakterií rodu *Legionella*<sup>3,4</sup>.

Zdrojem surové vody (a současně i přídavné vody) do chladicích okruhů nesmí být toky či nádrže, které jsou charakteristické zvýšeným biologickým oživením, vyšším obsahem organických látek a nutrientů, umožňujících další rozvoj organismů. Nepříjemným zjištěním je možný výskyt vláknitých sinic či zelených řas, které se mohou podílet na zarůstání chladicích věží a dotčených systémů. Proto zde navrhuje, aby současně v místě přívodu surové vody do systému byla osazena i sledovací aparatura s kupónem pro případné sledování nárůstů. Jedině tak lze zjistit a popř. i potvrdit výsledek mikroskopického obrazu vzorku volné vody a předejít tak tvorbě nárůstů, tvořené převážně vláknitými mikroorganismy (bakterie, sinice, řasy, mikromycety, stopkatí nálevníci, apod.). Tento bod významně souvisí s další problematikou, a tou je zarůstání teplosměnných ploch. Díky tvorbě úsad, nánosů, biologických slizů a nárůstů na teplosměnných plochách je účinnost kondenzátorů parních turbín a různých typů průmyslových chladičů a výměníků podstatně snížena. Navíc k tomuto značně přispívají i organismy, které se dostávají z ovzduší v podobě klidových stádií z chladicích věží buď do cirkulující vody a nebo se kondenzují v nádržích situovaných pod chladicími věžemi. Biofilm snižuje přestup tepla, omezuje účinnost korozních inhibitorů a jiných přísad a navíc, což je pro nás důležité, mohou se v něm pomnožovat i potenciálně patogenní mikroorganismy (např. *Legionella* sp.).

Chladicí věže jsou vhodným místem pro rozvoj nárůstů, které mají vliv na rozrušování stavebních materiálů. Jedná se o produkty fotosyntézy, navíc respirace řas působí měknutí a drobení povrchu betonových konstrukcí. V místě přístupu světla rostou sinice a řasy, které tvoří modrozelené, zelené a slizké visící provazce a chomáče, do kterých se zachytávají další mikroorganismy. Nepříjemným je pak výskyt patogenních mikroorganismů, zejm. pak bakterií rodu *Legionella*. Nárůsty na chladicích věžích je možno značně omezit vhodně volenými preventivními opatřeními, upravujícími základní životní podmínky – přístup světla, zdroj a přísun živin, teplotu vody. Doporučením k zamezení či omezení tvorby nárůstů je volba vhodného vodního zdroje přídavné vody, umístění odběrového objektu. Správné ošetření systémů lze provádět na základě provedeného biologického monitoringu, který přihlíží nejen k aktuálnímu stavu lokality, ale počítá i s biologickou prognózou vývoje jakosti vody.

Spolu s problematikou tvorby nárůstů úzce souvisí i tvorba úsad, které vznikají sedimentací unášených částic, chemickým srážením látek rozpuštěných ve vodě a korozními procesy. Na jejich tvorbě se podílejí mikroorganismy, např. bakterie v první fázi osídlení okruhu a dále i vyšší druhy organismů např. řasy, mikromycety a živočichové. Z toho důvodu se v chladicích okruzích používají látky označované jako inhibitory s protikorozním účinkem a dále biocidní látky snižující či zamezující tvorbu biofil-

mů a možné pomnožování živých mikroorganismů. Před tím, než se technolog rozhodne pro aplikaci výše uvedených přípravků, měl by se zaměřit na jednotlivé technologické celky, které do styku s oživenou vodou či vzduchem přicházejí. Doporučením před použitím přípravků je jejich otestování přímo na vodě v systémech, neboť nesprávně zvolený přípravek může obsahovat aditiva, které vykazují stimulační účinky na mikroorganismy, podporují jejich růst a pomnožování a tím vyvolávají nutnost aplikace dalších biocidních preparátů. Je nutno je co nejdříve vyloučit z používání a nahradit vhodnějšími. Často používané korozní inhibitory na bázi polyfosfátů zase způsobují eutrofizaci recipientu a znehodnocení jeho vody pro další uživatele níže po toku. Aplikace biocidních preparátů proti řasovým nárůstům se často provádí diletantsky bez konzultací s biologem a bez předchozího ověření laboratorními pokusy. Kontinuální dávkování nízkých koncentrací biocidů do chladicích vod vede k rezistenci přítomných mikroorganismů. V některých případech jsou pozorovány i odchylky od normálního vzhledu buněk, přítomnost teratologických či bizarních útvarů<sup>5,6</sup>.

### 3. Příklad hloubkového biologického auditu

Postup uvedený v tomto příspěvku lze s úspěchem použít na rozvody chladicích vod. Pro příklad nemusíme chodit daleko, protože Ústav technologie vody a prostředí VŠCHT Praha spolupracoval na této problematice spolu s jadernou elektrárnou Temelín ČEZ, a.s. (dále ETE), kde probíhal hloubkový monitoring biologického stavu chladicích systémů. Musíme připomenout, že podobný hloubkový monitoring v takovém rozsahu (počet lokalit, rozsah a četnost vzorkování, výběr analýz a stanovení) nebyl uskutečněn, tudíž lze říct, že je v tomto ohledu provoz jaderné elektrárny Temelín průkopníkem. Tento průzkum probíhal od roku 2003 až do roku 2005 (cit.<sup>7</sup>) a byl zaměřen na následující problematiku:

- hydrobiologický audit chladicích vod ETE (od 28.2.2003 do 29.2.2004, na základě smlouvy TE/00009233) (cit.<sup>3,4</sup>),
- ekotoxikologické a biologické posouzení, vyhodnocení účinnosti (od 12.11.2003 do 12.5.2004, na základě smlouvy TE/00011406) (cit.<sup>8</sup>),
- monitoring tvorby bakteriálních povlaků v rozvodných systémech (od 1.6.2004 do 30.6.2005, na základě smlouvy TE/13918).

Co bylo předmětem sledování, které můžeme doporučit i pro další provozovatele systémů s chladicími vodami (tedy nejen jaderných elektráren, ale obecně provozů s chladicími vodami)? Na základě předběžných jednání byl vznesen požadavek na zpracování hydrobiologického auditu systému chladicích okruhů. Cílem auditu bylo zachycení sezónního chování oživení doplňované přídavné vody a chladicí vody v jednotlivých sledovaných okruzích (cirkulační chladicí okruh, technická voda důležitá a technická voda nedůležitá).

Dále bylo požadováno následující:

- Zpracování programu pravidelného monitoringu sledování biologické aktivity v systémech chladicích okruhů, četnost odběru vzorků, metodika sledování a způsob vyhodnocení. Dále doporučení kritických hodnot sledovaných parametrů, určení řídicích a diagnostických parametrů a stanovení normální provozní hodnoty a iniciační úrovně.
- Zpracování postupu činností pro případ překročení iniciačních úrovní řídicích parametrů.
- Provedení vyškolení dvou pracovníků ETE na metodiky biologického sledování chladicích okruhů.

Na základě výsledků, zjištěných v průběhu řešení úkolu v letech 2003 až 2005, byla práce dále rozšířena<sup>9</sup>. Prováděl se monitoring tvorby bakteriálních povlaků v rozvodných systémech chladicích okruhů a přívodních řadech. Metodika sledování byla založena na osazení smyček testovacími kupóny (zde mikroskopická podložní skla či plexisklové podélné kupóny o rozměrech 100×14 mm, stíraná plocha 82×14 mm), na kterých se vytváří biofilm. Ten byl po zvolené době expozice (zde např. 14, 26, 28, 30, 32, 56, 63, 82, 84, 86, 112 dnech, atd.) testován v laboratoři na přítomnost hygienicky významných a přiležitostně patogenních bakterií. Tímto způsobem lze zjistit dynamiku tvorby nárostu, jeho charakter a složení, převažující organismy, kdy se začíná tvořit, jaký mají vliv dávované chemikálie a jaká je jejich účinnost, apod.

Monitoring byl kompletně doplněn o zhodnocení hydrobiologických parametrů, tj. kvalitativní a kvantitativní stanovení biologického oživení stanovením mikroskopického obrazu dle platných norem ČSN. Na vzorcích volné vody byly ověřovány nastavené normální a iniciační úrovně, které byly pro provoz stanoveny na základě předchozích sledování v roce 2003 a 2004. Výsledky byly doplňovány i údaji o koncentraci chlorofylu-a jako míry objemové biomasy řas a sinic.

Navrženo bylo i sledování možné přítomnosti bakterie *Legionella* sp. Vzorky byly zamrazeny a v současné době jsou testovány pomocí amplifikační molekulárně biologické analýzy PCR (polymerázové řetězcové reakce). Na základě charakteru biologického oživení byla zjištěna účinnost dávovaných biocidů.

### 3.1. Metodika odběrů a sledované biologické ukazatele

#### *Odběr vzorků*

Byl sledován charakter volné vody a nárostů tvořících se na ponořených sledovacích kupónech. Sledování bylo rozděleno do několika dílčích sérií odběrů vzorků volné vody, nárostů a stěrů z ploch exponovaných sledovacích kupónů. Testovací kupóny byly osazeny v dostatečných rozestupech na společném laně a ponořeny do vody v systémech. Na každém místě bylo aplikováno celkem 8 testovacích kupónů, aby bylo možné odebírat jak repli-

káty, tak i provádět dlouhodobější sledování a série po 14, 28 (30) a více dnech. Odběr vzorků volné vody se řídil zásadami dle norem ISO 5667. Odběr vzorků nárostů byl prováděn sterilní vatovou stěrkou namočenou ve sterilním fyziologickém roztoku, kdy se setře plocha vymezená kupónem nejdříve tahy v jednom směru, pak ještě jednou tahy ve směru kolmém. Stěrka se zalomila do příslušné zábrusové lahvičky označené názvem odběrového místa tak, aby se do lahvičky dostala pouze kratší, rukou nedotčená část stěrky. Vzorek se řádně protřepal a uložil do chladicí tašky.

#### *Kvalitativní a kvantitativní hydrobiologický rozbor*

Z důvodu zjištění charakteru biologického oživení ve sledovaných systémech a ověření nastavené normální a iniciační úrovně bylo prováděno stanovení mikroskopického obrazu dle následujících norem: stanovení biosestonu dle ČSN 75 7712, stanovení abiosestonu dle ČSN 75 7713 a stanovení nárostů dle ČSN 75 7715. Podrobný postup stanovení byl uveden na 22. konzultačním semináři Energetické provozy v průmyslu v Brně a následně publikován v č. 21 Bulletinu Energochemie<sup>10</sup>. Cílem pozorování charakteru nárostů byl monitoring účinnosti dávovaných chemikálií do systémů (pokud jsou dávkovány). Vyhodnocení bylo založeno na zjištění přítomných mikroskopicky pozorovatelných organismů a stanovení jejich počtu v objemu vody, obvykle v 1 ml. Mikroskopický rozbor poskytuje výsledky ve velmi krátké době a není náročný na laboratorní materiál. Pracovníci v provozu mají možnost tímto způsobem rychle monitorovat charakter kvality vody nebo nárostů. Systémy s chladicími vodami lze sledovat i na základě jiného kvantitativního hydrobiologického ukazatele a tím je stanovení koncentrace chlorofylu-a, který je ukazatelem objemové biomasy fototrofních organismů (tj. sinic a řas).

#### *Mikrobiologický rozbor*

Z mikrobiologických ukazatelů byly vybrány organismy kultivovatelné při 36 °C (ČSN ISO 6222), organismy kultivovatelné při 22 °C (ČSN ISO 6222), koliformní bakterie (modifikace TNV 75 7837 metodou přímého výsevu na povrch Endo-agaru), termotolerantní koliformní bakterie (modifikace TNV 75 7835 metodou přímého výsevu na povrch m-FC agaru), enterokoky (modifikace ČSN EN ISO 7899-2 metodou přímého výsevu na povrch Slanetz-Bartley agaru), mikromycety (metodou přímého výsevu na povrch kultivačního média), železité bakterie, *Pseudomonas aeruginosa* a sulfát redukující bakterie.

#### *Uvádění výsledků*

Výsledky se v případě mikroskopického obrazu uvádějí v počtech organismů zjištěných v 1 ml vzorku, tj. org./ml. V případě bakterií se výsledky uvádí jako tzv. kolonie tvořící jednotku zjištěné v použitém objemu vzorku, tj. KTJ/použitý objem vzorku (zde 1 ml, 10 ml a 100 ml).



#### 4. Možné výstupy, výsledky a řešení technických problémů

Předmětem tohoto článku není uvádět charakter biologického oživení v průběhu celého monitoringu, ale spíše jeho charakter naznačit a některé sledované ukazatele usměrnit. Např. literatura<sup>11</sup> uvádí následující parametry pro biologické oživení systému oběhových soustav, které by nemělo překročit uvedenou mez:

- mikroskopický obraz  $10^4$  mikroorganismů v 1 ml,
- $5 \cdot 10^4$  KTJ/1 ml psychofilních bakterií,
- $10^4$  KTJ/1 ml mezofilních bakterií,
- hodnota saprobního indexu  $S = 2,5$ .

Pro zajímavost jsou v tabulce I uvedeny typické mikrobiologické parametry chladicích vod.

O těchto vybraných parametrech a jejich limitech je nutno polemizovat, protože vychází ze zcela jiné situace (třicet let stará situace, viz tab. II), než je v současné době

a navíc řeší pouze problematiku volné vody a nikoli nárostů, tj. toho, co energetiky trápí nejvíce. Naším sledováním docházíme ke zcela jiným hodnotám biologického oživení chladicích vod, navíc tyto hodnoty doplňujeme i o sledování mikrobiální aktivity biofilmů tvořících se na stěnách sledovaných kupónů<sup>9</sup>.

Dále uvedený přehled nabízí řídicí parametry pro biologické oživení, zjištěné na základě ročního sledování systémů v letech 2003–2004. Tyto parametry, limity či hodnoty nejsou nikým předepsány, byly vytvořeny pro kontrolu a manipulaci sledovaného provozu. Limit, uváděný jako tzv. normální hodnota, je hodnotou ukazující běžný režim systémů. Limit, označený jako tzv. iniciační úroveň, je již hodnotou, jejíž překročení značí nežádoucí stav biologického oživení v systémech a při jeho dlouhodobějším překračování může vést k narušování materiálu rozvodů a dále i jejich chodu. Tato hodnota může poukazovat i na nesprávně volené dávky biocidů či biodispergátorů a četnost těchto dávek.

Tabulka I

Příklad hodnot mikrobiologických ukazatelů chladicích vod<sup>12</sup>

Ukazatel	Hodnota
Amonizační bakterie	$10^6$ KTJ/1 ml
Nitrifikační bakterie	$10^3$ – $10^4$ KTJ/1 ml
Denitrifikační bakterie	$10^4$ KTJ/1 ml
Enterokoky	$10^3$ KTJ/1 ml
<i>Clostridium perfringens</i>	$10^2$ KTJ/1 ml
Desulfurikační bakterie	$10^2$ KTJ/1 ml
Sírné oxidativní bakterie	$10^2$ KTJ/1 ml
Železité bakterie	$10^1$ KTJ/1 ml
Psychofilní bakterie	$10^3$ KTJ/1 ml
Mezofilní bakterie	$10^3$ KTJ/1 ml
Bakterie č. <i>Enterobacteriaceae</i>	$10^4$ KTJ/1 000 ml
Sporulující aerobní bakterie	$10^2$ KTJ/1 ml
Sporulující anaerobní bakterie	$10^1$ KTJ/1 ml

#### 5. Závěry

Použití biologických rozborů (hydrobiologických a bakteriologických) v systémech chladicích vod má svůj význam a poskytuje neocenitelné výsledky pro další rozhodování při manipulaci s chladicími vodami, ošetřenými na různých úrovních. Mikroskopické rozborů jsou nenáročné na čas a provedení, důležité je vyškolení personálu, který bude provádět pravidelné kontroly a zjišťovat tak účinnost dávkovaných kondicionačních prostředků. Tím se může včas předcházet problémům, způsobených biologickým oživením. Při kontrole systému je neméně důležitý fakt komplexního přístupu k bio-monitoringu celého systému, tj. provádění kontroly od samotného vstupu surové vody do systému až po její rozvod jejími jednotlivými subsystemy. Provozovatel jakéhokoliv provozu s chladicími vodami by měl mít přehled o charakteru jeho biologického oživení. Jedině tak dokáže včas zareagovat a zvolit vhodnou strategii v ošetřování chladicích systémů.

Je nutné zdůraznit a připomenout, že hodnoty uvádě-

Tabulka II

Porovnání mikrobiologických ukazatelů na základě našeho sledování a údajů zjištěných z literatury<sup>11,12</sup>

Ukazatel	Naše sledování		Cit. <sup>12</sup>
	voda	stěr	voda
Kultiv. mikroorganismy při 22 °C	$10^5$ KTJ/1 ml	$10^7$ KTJ/100 ml	$10^3$ KTJ/1 ml
Kultiv. mikroorganismy při 37 °C	$10^6$ KTJ/1 ml	$10^7$ KTJ/100 ml	$10^3$ KTJ/1 ml
Koliformní bakterie	$10^5$ KTJ/1 ml	$10^7$ KTJ/100 ml	10 KTJ/1 ml
Enterokoky	1 KTJ/1 ml	$10^2$ KTJ/100 ml	$10^3$ KTJ/1 ml
Železité bakterie	$10^4$ KTJ/1 ml	$10^8$ KTJ/100 ml	$10^1$ KTJ/1 ml
Mikromycety	$10^5$ KTJ/1 ml	$10^8$ KTJ/100 ml	Nestanoveno
Mikroskopický obraz	$10^5$ org./ml	$10^7$ org./ml	$10^4$ org./ml, cit. <sup>11</sup>

né v článku jsou informativní. Každý provoz by měl charakter vod po biologické stránce zhodnotit individuálně, provést podrobný biologický audit a hodnoty konzultovat s odborníkem.

#### LITERATURA

1. Sládečková A.: *Zborník odborných prác z konferencie s medzinárodnou účasťou Pitná voda, Trenčianske Teplice, 10.–11.10.1999*, str. 126.
2. Ambrožová J.: *Sbor. konf. Pitná voda 2004, Tábor 7.–10.6.2004*, str. 215.
3. Ambrožová J.: Hydrobiologický audit systému chladicích vod. *Zpráva I. pro ETE*, na základě objednávky č. TE/00009233 ze dne 13.2.2003, str. 124.
4. Ambrožová J.: Hydrobiologický audit systému chladicích vod. *Zpráva II. pro ETE*, na základě objednávky č. TE/00011406 ze dne 11.11.2003, str. 55.
5. Ambrožová J.: Ekotoxikologická problematika ošetřených chladicích vod. *Průručka pre pracovníkov v technologických laboratóriach Atómovej elektrárne o.z. Mochovce*, arch. č. 22022, seminář Hydrotechnológia, s.r.o. Bratislava, 2002, str. 28.
6. Ambrožová J., Matulová T., Nekovářová J.: *Sbor. konf. Vodárenská biologie 2005, Praha 2.–3.2.2005*, str. 78.
7. Ambrožová J., Horčíčková L., Matulová T.: *Sbor. konference „Chemie energetických oběhů V.“ (5<sup>th</sup> International Power Cycle Chemistry Conference by IAPWS), Praha 1.–3.9.2004*, str. 19.
8. Ambrožová J., Horčíčková L., Matulová T.: *Vodní hospodářství 54*, 28 (2005).
9. Ambrožová J., Matulová T.: Monitoring tvorby bakteriálních povlaků z mikrobiologického a hydrobiologického hlediska v systémech chladicích vod. *Zpráva I. pro ETE*, na základě objednávky č. TE/13918 ze dne 1.6.2004, str. 144.
10. Ambrožová J.: *Bulletin Energochemie*, č. 21, 2004, CD-rom, str. 18.
11. Sládečková A., Sládeček V.: *Hydrobiologie*. Skriptum ČVUT, Praha 1995.
12. Dočkal P.: *Vodní hospodářství chladicích okruhů*. SNTL, Praha 1990.

**J. Říhová Ambrožová and T. Matulová**  
(Department of Water Technology and Environmental Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague):  
**Biological Surveying of Cooling Circuits**

This study describes general procedures for surveying and monitoring cooling circuits (hydrobiological and microbiological parameters) and specifies parameters that should be monitored (including pathogenic organisms, such as Legionella) to prevent growth of microorganisms. Toxicity tests are also recommended.

## DISKUSE

## NIEKOĽKO DISKUSNÝCH PRIPOMIENOK

JOZEF TATIERSKY

Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta  
Univerzity Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4

tatiersky@fns.uniba.sk

Podobne ako Pavel Pitter<sup>1</sup>, aj ja som si so záujmom prečítal článok Evy Julákovovej „Rovnice, jednotky a veličiny – jak s nimi?“<sup>2</sup>. Popri nesporných kladoch článku považujem za vhodné upozorniť na niektoré nepresnosti.

## 1. Objemový zlomok a objemová koncentrácia

Terminológia v oblasti veličín vyjadrujúcich zloženie roztokov prekonala v druhej polovici 20. storočia veľké zmeny<sup>3–10</sup> vďaka činnosti IUPAC (cit.<sup>11,12</sup>) aj Medzinárodnej organizácie pre štandardizáciu v Ženeve (ISO)<sup>13</sup>.

Pomerne živá diskusia<sup>14–20</sup> o takejto, na prvý pohľad nezaujímavej téme, svedčí o tom, že terminológia veličín vyjadrujúcich zloženie roztokov nie je dostatočne ustálená a všeobecne akceptovaná – a to aj napriek veľkému úsiliu spomínaných kompetentných ustanovizní. Stačí si prezrieť učebnice a príručky chemického charakteru vydané v posledných rokoch, či niektoré informačné letáky o liekoch...

V súvislosti s uvedeným článkom môžem konštatovať, že medzi chronicky problematické veličiny patrí **objemový zlomok** (so značkou  $\varphi$ ). Autorka totiž v článku tvrdí: „...koncentrace objemová (jednotka  $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$  – jelikož po vykrátení je vlastne bezrozměrná, je identická s objemovým zlomkem  $\varphi$ , ...)“

Podobný problém sa pred časom vyskytol aj v článku Evy Holečkovej:

„Koncentrace složky ... je definována jako podíl množství složky a objemu směsi. ... Jestliže vyjádříme množství látky B objemem, získáme vztah pro objemovou koncentraci. Používanějším pojmem je objemový zlomek:  $\varphi_B = V_B/V$ . ... Objemový zlomek se uvádí buď s jednotkou „jedna“ ... nebo v procentech. ... Pro malé hodnoty objemových zlomků se mohou používat jednotky objemu“ (cit.<sup>18</sup>).

Ťažkosť spočíva v často používanej nesprávnej definícii: „objemový zlomok je podiel objemu látky a objemu roztoku“. Správna definícia totiž znie: objemový zlomok je podiel objemu zložky zmesi a súčtu objemov všetkých zložiek pred zmiešaním<sup>10</sup>, v matematickom vyjadrení<sup>21</sup>:

$$\varphi_B = V_B / \sum_i (V_i)$$

Norma<sup>9</sup> definuje túto veličinu odlišne – pomocou molových zlomkov a molárných objemov čistých látok pri danej teplote a tlaku, ktoré sú rovnaké pre všetky zložky, no matematickou úpravou dospejeme k rovnakému vzťahu, ako vyplýva z definície IUPAC. Hodnotu objemového

zlomku môžeme v súlade s normou<sup>8</sup> vyjadriť rozličným spôsobom, napr.  $\varphi_B = 0,75 = 75\% = 75 \text{ mL/dL} = 0,75 \text{ cm}^3/\text{cm}^3 = 750 \text{ cm}^3/\text{dm}^3 = 750 \mu\text{L/mL}$ ...

Definícia IUPAC zodpovedá všeobecnej definícii zlomkov: zlomky sú dané pomerom veličín toho istého druhu, pričom veličina v čitateli sa týka jednej zložky zmesi a v menovateli je súčet týchto veličín pre všetky zložky zmesi<sup>10</sup>. Pri hmotnostnom zlomku môžeme menovateľ v matematickej definícii nahradiť hmotnosťou zmesi, keďže súčet hmotností všetkých zložiek zmesi je hmotnosť zmesi (roztoku). Objem roztoku sa však zvyčajne líši od súčtu objemov východiskových látok, preto v prípade objemového zlomku nie je možné menovateľ nahradiť objemom roztoku, ako správne poznamenal František Zemánek<sup>20</sup>.

Nesprávna definícia objemového zlomku a celý chaos okolo tejto veličiny súvisí pravdepodobne (aspoň na Slovensku) s legislatívou týkajúcou sa liehu. Napríklad zákon<sup>22</sup> definuje „koncentráciu“ liehu takto:

„Na účely tohto zákona sa rozumie ... koncentráciou liehu:

1. hmotnostné percento určené pomerom hmotnosti 100-percentného etylalkoholu, ktorý sa nachádza vo výrobku, k celkovej hmotnosti tohto výrobku násobeným číslom 100,
2. objemové percento určené pomerom objemu 100-percentného etylalkoholu, ktorý sa nachádza vo výrobku pri teplote 20 °C, k celkovému objemu tohto výrobku násobeným číslom 100.“

Netreba azda diskutovať o tom, že ide o archaickú terminológiu spred viac ako 30 rokov, hoci je v liehovarníctve stále bežná. Pojmy „objemové percento“, „hmotnostné percento“ sú anachronizmy, ktoré môžeme považovať za označenie spôsobu vyjadrenia hodnoty objemového, resp. hmotnostného zlomku. Často sa však tieto zastarané pojmy nesprávne dokonca považujú za samostatné veličiny; na túto tému odporúčam vynikajúcu štúdiu Alexandra Schütza.<sup>23</sup> Pojem „koncentrácia“ má vďaka terminologickej práci ISO a IUPAC špeciálny (aj keď nie jedinečný) význam a nemožno ho použiť ako všeobecný pojem zahŕňajúci ktorúkoľvek veličinu vyjadrujúcu zloženie roztoku<sup>8,10</sup>.

Veličina **objemová koncentrácia** je síce okrajovo zachytená v terminologickom kompendiu IUPAC (cit.<sup>10</sup>), doteraz však nemá normou ISO pridelenú značku; spravidla sa označuje symbolom  $\sigma$  (cit.<sup>24</sup>). Analogicky, ako ostatné koncentrácie, sa objemová koncentrácia definuje ako podiel objemu rozpustenej látky B a objemu roztoku pri danej teplote a tlaku:

$$\sigma_B = V_B/V_R$$

Definícia objemovej koncentrácie teda zodpovedá často používanej nesprávnej definícii objemového zlomku. Tvrdenie iného legislatívneho dokumentu je preto z hľadiska uvedenej definície korektné:

„Objemová koncentrácia etanolu vo vode je pomer objemu etanolu obsiahnutého v roztoku k celkovému objemu roztoku pri 20 °C“ (cit.<sup>25</sup>).

To však už nemožno povedať o skutočnosti, keď ten

istý právny predpis odporúča na vyjadrovanie takto definovanej veličiny používať značku % obj. Treba sa totiž zamyslieť nad tým, či možno objemovú koncentráciu uvádzať v percentách, aj keď v čitateli aj menovateli definičného vzťahu je objem.

Ako príklad použijeme roztok, ktorý vznikol zmiešaním 20,00 g etanolu a 80,00 g vody. Pri 20 °C je hustota etanolu 0,7893 g cm<sup>-3</sup>, hustota vody 0,9982 g cm<sup>-3</sup> a hustota vzniknutého roztoku 0,9687 g cm<sup>-3</sup>. Objemový zlomok etanolu v roztoku bude:

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 25,34 \text{ cm}^3 / (25,34 \text{ cm}^3 + 80,14 \text{ cm}^3) = 25,34 / 105,48 = 0,2402 = 24,02 \%$$

Objemová koncentrácia etanolu bude mať hodnotu:

$$\sigma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 25,34 \text{ cm}^3 / (103,23 \text{ cm}^3) = 0,2455 \text{ cm}^3/\text{cm}^3 = 0,2455$$

Ak by sme hodnotu objemovej koncentrácie vyjadrili v percentách (24,55 %), znamenalo by to, že 100,00 cm<sup>3</sup> tohto roztoku obsahuje 24,55 cm<sup>3</sup> etanolu, čo je pravda. No zároveň by to znamenalo, že zvyšok (75,45 %) musí byť voda, teda 75,45 cm<sup>3</sup>. To však už nie je pravda; v skutočnosti je tam 77,66 cm<sup>3</sup> vody. Vyjadrením v percentách by sme sa dopustili hrubej fyzikálnej chyby. Správnym vyjadrením hodnoty objemovej koncentrácie sú preto napríklad formy: 0,2455 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> alebo 245,5 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> alebo 24,55 mL/dL.

Výrazný rozdiel medzi správne a nesprávne definovaným objemovým zlomkom (resp. objemovou koncentraciou) sa prejaví až pri vyjadrovaní zloženia roztokov plynov v kvapalinách: napríklad pri vodnom roztoku amoniaku vzniknutom z 10,00 g amoniaku a 90,00 g vody. Správne definovaný objemový zlomok amoniaku bude mať pri 20 °C hodnotu 99,50 %, nesprávne definovaný objemový zlomok 160,5 = 16 050 % (!)<sup>17</sup>, objemová koncentrácia amoniaku však bude mať hodnotu 160,5 dm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>.

Objemový zlomok a objemová koncentrácia teda nie sú identické veličiny ( $\varphi_B \neq \sigma_B$ ) a objemovú koncentráciu z dôvodu fyzikálnej správnosti nie je správne vyjadrovať v percentách.

Som presvedčený, že prechod legislatívy na správnu definíciu a fyzikálnu jednotku buď objemového zlomku alebo objemovej koncentrácie alebo náležité použitie inej veličiny by určite neznamenalo krach nášho liehovarníctva.

## 2. Hmotnostná koncentrácia

Autorka v článku z neznámych dôvodov odporúča používať na označovanie hmotnostnej koncentrácie značku  $c_B$ , ktorá však nepatrí medzi odporúčané značky ISO ani IUPAC. Vo svojej reakcii na to upozornil Pavel Pitter a uviedol, že na označovanie hmotnostnej koncentrácie treba podľa normy používať značku  $\rho$  (cit.<sup>1</sup>). Som však presvedčený, že jeho zdôvodnenie je nesprávne: „...má stejný rozměr a tudíž stejnou značku jako hustota...“

Veličiny s rovnakou fyzikálnou jednotkou nemusia mať rovnakú značku. Z dôvodu všeobecnej zrozumiteľnosti meraní je počet fyzikálnych jednotiek limitovaný (SI). Počet veličín je však prakticky neobmedzený: hmotnosť

jablák, hrušiek, lietadla, lode, človeka... Preto majú často aj veličiny s tou istou fyzikálnou jednotkou rôzne názvy aj symboly; predovšetkým vtedy, ak sú rozlične definované, napr.: látkové množstvo ( $n$ , jednotka mol), rozsah reakcie ( $\xi$ , jednotka mol), nábojové číslo iónu ( $z$ , jednotka 1), disociačný zlomok ( $\alpha$ , jednotka 1), tlak ( $p$ , jednotka Pa), osmotický tlak ( $\Pi$ , jednotka Pa), reakčná Gibbsova energia ( $\Delta_r G$ , jednotka J mol<sup>-1</sup>), reakčná entalpia ( $\Delta_r H$ , jednotka J mol<sup>-1</sup>).

Práve z dôvodu možnosti záměny a nejasností začala IUPAC odporúčať na označovanie hmotnostnej koncentrácie popri značke  $\rho$  aj značku  $\gamma$  (cit.<sup>10,21</sup>). Rovnica na prepočet hmotnostného zlomku na hmotnostnú koncentráciu by bola pri použití značky  $\rho$  pre hmotnostnú koncentráciu dosť nezrozumiteľná, keďže v rovnici vystupuje aj hustota roztoku. Značka  $\gamma$  takýto problém nerobí:

$$\gamma_B = w_B \cdot \rho_R$$

Zároveň nemôžem súhlasiť s tvrdením autorky:

„... koncentrace hmotnostní ... používa se spíše výjimečně“ (cit.<sup>2</sup>).

To platí azda len pre základné, stredné a do istej miery aj pre vysoké školy. V praxi je hmotnostná koncentrácia často používaná, hoci si to neuvedomujeme: napríklad vo forme hmotnostnej koncentrácie sa vyjadruje obsah iónov v každej minerálke (Ca<sup>2+</sup> 56,2 mg L<sup>-1</sup>), obsah škodlivín v ovzduší a vode (SO<sub>2</sub> 130 μg m<sup>-3</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 130 mg L<sup>-1</sup>), obsah hemoglobínu v krvi (130 g L<sup>-1</sup>) a iné parametre analýzy.

## 3. Koncentrácia látkového množstva

Autorka článku konštatovala, že používanie značky M je veľmi bežný spôsob vyjadrovania koncentrácie látkového množstva a zároveň vyhlásila za jediné správne jej písanie vo forme 0,1M-HCl (cit.<sup>2</sup>). K tomu sa žiada dodať niekoľko slov.

Značka M- (alebo M ako vyjadrenie tzv. „molárnej“ koncentrácie, „molarity“ namiesto jednotky mol L<sup>-1</sup>) je azda najstarším zachovaným symbolom z archeologickej minulosti vyjadrovania zloženia roztokov. Nájdeme ju napríklad v zásadách zohľadňujúcich návrhy IUPAC z roku 1953 spolu s ostatnými, menej úspešnými „spoločníkmi“: molálnou (m-), normálnou (N-) a formálnou (F-) koncentraciou<sup>3</sup>. Faktom je, že už v roku 1969 IUPAC navrhla postupne obmedzovať jej používanie<sup>5</sup>.

Značka M patrí nepochybne k laboratórnemu žargónu, ktorý je však pre svoju stručnosť a zrozumiteľnosť (v odbornej verejnosti) tak vžitý, že sa dodnes používa aj vo vedeckých publikáciách. Normy ISO ju vôbec nespomínajú. V poznáme č. 15 k tabuľke v časti 2.10 Zelenej knihy IUPAC sa však dočítame:

„... Units commonly used for amount concentration are mol L<sup>-1</sup> (or mol dm<sup>-3</sup>), mmol L<sup>-1</sup>, μmol L<sup>-1</sup> etc., often denoted M, mM, μM etc. (pronounced molar, millimolar, micromolar)“ (cit.<sup>21</sup>).

A v Zlatej knihe IUPAC sa pri koncentracii látkového množstva uvádza:

„... The common unit is mole per cubic decimetre (mol dm<sup>-3</sup>) or mole per litre (mol L<sup>-1</sup>) sometimes denoted by M“ (cit.<sup>10</sup>).

Z toho vyplýva, že na taký spôsob zápisu, ako odporúča autorka článku<sup>2</sup> nejstevuje nijaká platná medzinárod-

na dohoda, odporúčanie ani norma (na ktoré sa autorka často odvoláva). Navyše je používanie tejto značky veľmi rôznorodé (napr. aj  $K = 0,88 \text{ M}^{-1}$ ,  $\varepsilon = 300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Preto všetky tvrdenia typu správne/nesprávne v tejto oblasti sú príliš odvážne.

Súhlasím s názorom Pavla Pittera, že používanie značky  $M$  je nevhodné<sup>1,14,15</sup>. Zároveň si však myslím, že nemožno ignorovať množstvo vedeckých prác používajúcich túto značku.

#### 4. Symboly konštant a premenných

Sadzba značiek konštant, veličín, premenných, jednotiek, používanie interpunkcie a ďalšie pikantérie sú aj pre dlhodobu publikačne aktívnych ľudí často španielskou dedinou. Autorka<sup>2</sup> si totiž zdánlivo protirečí:

„Podobne se píše vždy stojaté i symbol Ludolfova čísla  $\pi$ , Eulerova čísla  $e$  ... a dalších – jsou to konstanty, nikoliv proměnné.“

Zároveň však o dve strany ďalej píše:

„...tento počet udává Avogadrova konstanta  $N_A$  (...  $N_A$  má jednotu  $\text{mol}^{-1}$ ).“

V prípade Ludolfovoho čísla máme použiť stojaté písmo ( $\pi$ ), lebo ide o konštantu. V prípade Avogadrovej konštanty ( $N_A$ ) však autorka symbol píše kurzívou. Žiada sa preto dodať, že stojaté písmo sa používa pre symboly matematických konštant ( $\pi$ ,  $e$ ,  $i$ ); fyzikálne konštanty sa píše kurzívou ( $R$ ,  $N_A$ ,  $F$ ...)<sup>21</sup>.

#### 5. Záver

Nemôžeme tvrdiť, že v oblasti terminológie veličín vyjadrujúcich zloženie roztokov bol dosiahnutý vrchol dokonalosti. Pojmy sú väčšinou definované dostatočne jasne, hoci niektoré z nich majú odlišný význam v laickom jazykovom prejave a v odbornej komunikácii. Stáva sa tiež, že nový obsah niektorých pojmov je pre odbornú verejnosť nezrozumiteľný, „ťažšie stráviteľný“ alebo ho nepokladá za dôležitý, a tak z rozličných príčin radšej zostáva pri starých „osvedčených“ pojmoch. Sú však aj pojmy, ktoré ešte čakajú na jasné postulovanie tiež v normách ISO (napr. objemová koncentrácia).

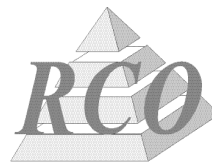
Riešenie terminologických problémov je prekvapujúco aj otázkou autority. Argument na to, čo sa smie a nesmie v oblasti terminológie, nemôžeme hľadať v učebniciach alebo v článkoch – tie sú totiž vždy názorom ich autora – a týka sa to aj tohto článku.

Jedným z možných riešení problému terminológie by bola flexia praxe, ktorá však niekedy zachádza do absurdností (z matematicko-fyzikálneho hľadiska) ako je to napríklad v prípade zápisu 2 % (w/v) alebo je zrozumiteľná len pre úzky okruh odborníkov. Druhým východiskom je široká odborná diskusia a rešpektovanie dosiahnutých dohôd (ISO, IUPAC), no zároveň je nutná sústavná pripravenosť na zmenu k lepšiemu.

Novinkám v terminológii alebo v pravidlách technického spracovania textov sa teda určite nevyhneme. Ich prijatie a používanie závisí od našej flexibility.

#### LITERATÚRA

1. Pitter P.: Chem. Listy 99, 528 (2005).
2. Juláková E.: Chem. Listy 99, 250 (2005).
3. Fyzikálně-chemická sekce názvoslovné komise: Chem. Listy 47, 1722 (1953).
4. IUPAC: J. Am. Chem. Soc. 82, 5517 (1960).
5. IUPAC (v českej verzii): Chem. Listy 64, 897 (1970).
6. Dvořák J., Slavíček E.: Chem. Listy 64, 933 (1970).
7. ČSN 01 1307: *Veličiny a jednotky ve fyzikální chemii*. ÚNM, Praha 1984.
8. STN ISO 31-0: *Veličiny a jednotky. 0. část: Všeobecné zásady*. ÚNMS SR, Bratislava 1997 (resp. jej český ekvivalent ČSN ISO 31-0).
9. STN ISO 31-8: *Veličiny a jednotky. 8. část: Fyzikální chemia a molekulová fyzika*. ÚNMS SR, Bratislava 1997 (resp. jej český ekvivalent ČSN ISO 31-8).
10. Zlatá kniha IUPAC – *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Gold Book) (URL: <http://www.chemsoc.org/chembytes/goldbook/index.htm>, stiahnuté 31. júla 2006.). V tlačenej podobe bolo kompendium vydané v roku 1997 (Blackwell Science).
11. URL: [http://www.iupac.org/dhtml\\_home.html](http://www.iupac.org/dhtml_home.html), stiahnuté 31. júla 2006.
12. URL: <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/> (nomenklatúrna stránka), stiahnuté 31. júla 2006.
13. URL: <http://www.iso.org/iso/en/ISOOnline.frontpage>, stiahnuté 31. júla 2006.
14. Pitter P., Čapková A.: Chem. Listy 84, 1030 (1990).
15. Pitter P.: Chem. Listy 92, 682 (1998).
16. Tatiersky J.: *Biológia, ekológia, chémia* 5, 29 (1/2000).
17. Tatiersky J.: *Biológia, ekológia, chémia* 8, 20 (2/2003).
18. Holečková E.: *Biologie, chemie, zeměpis* 12, 131 (2003).
19. Maršák J., Pumpr V.: *Biologie, chemie, zeměpis* 12, 189 (2003).
20. Zemánek F.: *Biologie, chemie, zeměpis* 13, 35 (2004).
21. Zelená kniha IUPAC – IUPAC, Physical and Biophysical Chemistry Division: *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry* (URL: [http://www.iupac.org/reports/provisional/abstract05/stohner\\_310306.html](http://www.iupac.org/reports/provisional/abstract05/stohner_310306.html), 3. vydanie, provizórne odporúčania, stiahnuté 31. júla 2006).
22. § 2 ods. 2 písm. b) zákona č. 467/2002 Z. z. o výrobe a uvádzaní liehu na trh v znení neskorších zmien ([http://jaspi.justice.gov.sk/jaspiw1/jaspiw\\_maxi\\_fr0.htm](http://jaspi.justice.gov.sk/jaspiw1/jaspiw_maxi_fr0.htm), stiahnuté 31. júla 2006).
23. Schütz A. v knihe: *Chemická ročenka 1979/1980*, s. 132–172. SNTL/ALFA, Praha/Bratislava 1979.
24. Cvitaš T.: *Metrologia* 33, 35 (1996).
25. Tretia časť (Alkoholometrické tabuľky) prílohy č. 16 vyhlášky č. 210/2000 Z. z. o meradlách a metrologickej kontrole v znení neskorších zmien ([http://jaspi.justice.gov.sk/jaspiw1/jaspiw\\_maxi\\_fr0.htm](http://jaspi.justice.gov.sk/jaspiw1/jaspiw_maxi_fr0.htm), stiahnuté 31. júla 2006).



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



SIGMA-ALDRICH

## 60. JUBILEJNÍ SJEZD ASOCIACÍ ČESKÝCH A SLOVENSKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Olomouc 1. – 4. září 2008

### Odborné sekce:

- Anorganická chemie (včetně bioanorganické); Garant: Tomáš Wágner; Sponzor sekce **MERCI**
- Organická chemie (včetně bioorganické a farmaceutické); Garant: Jan Hlaváč; Sponzor sekce **FARMAK**
- Analytická chemie (včetně bioanalytické); Garantka: Eva Tesařová; Sponzor sekce **SHIMADZU**
- Přírodní látky (fytoceutika, biologická aktivita, fytofarmaka); Garant: Vladimír Křen; Sponzor sekce **TEVA**
- Chemické vzdělávání, historie a popularizace chemie; Garant: Hana Čtrnáctová, Juraj Ševčík; Sponzor sekce **UNIVERZITA PALACKÉHO** ve spolupráci s projektem MedVěd
- Průmyslová chemie (ChemProgres); Garant: Jiří Hanika; Sponzor sekce **SPOLCHEMIE**
- Teoretická a fyzikální chemie; Garant: Jaroslav Koča; Sponzor sekce **THERMOFISCHER** (dříve SPECTRONEX)
- Potravinářská chemie (včetně funkčních potravin, nutraceutik a doplňků stravy); Garant: Vladimír Filip; Sponzor sekce **MERCK**

### Program:

Pondělí 1. 9. 2008 (Moravské divadlo)

Slavnostní zahájení

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

*Večer na uvítanou*

Úterý 2. 9. (Regionální centrum Olomouc)

**Irena Valterová:** *Biosyntéza hmyzích feromonů*

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

Přednášky v sekcích, minisymposia

Plakátová sdělení (Umělecké centrum Univerzity Palackého)

Výstava firem (Umělecké centrum Univerzity Palackého)

*Setkání u moravských vín*

Středa 3. 9. (Regionální centrum Olomouc)

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

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

Přednášky v sekcích, minisymposia

*Vyhlášení vítězů plakátových sdělení a společenský večer*

Čtvrtek 4. 9.

Exkurze, výlety ([www.ckpressburg.cz](http://www.ckpressburg.cz))

[www.sjezd2008.upol.cz](http://www.sjezd2008.upol.cz)

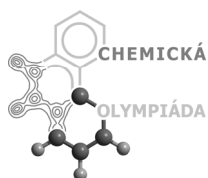
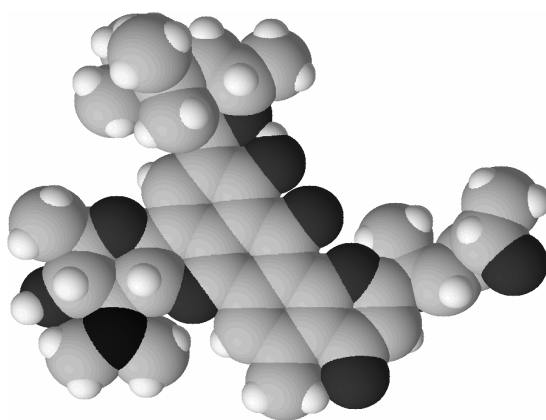


# BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 38

Číslo 4



Český komitét  
ČKCH  
pro chemii

**ČSCHI**

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ  
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING



## Obsah Chemické listy 2007, číslo 8 a 9

### ČÍSLO 8/2007

ÚVODNÍK 639

#### REFERÁTY

**Těžba a zpracování bitumenu a extra těžké ropy** 640  
J. Blažek

**Extrakcia podporená mikrovlnovým žiarením a jej využitie pri analýze pevných vzoriek** 649  
R. Halko a M. Hutta

**Polymérne ílové nanokompozity** 657  
K. Jesenák

#### LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

**Stanovení koncentrace fetuinu-A pomocí nově vyvinuté imunoturbidimetrické metody** 665  
D. Stejskal, M. Karpíšek, L. Šprongl, L. Kotková-Veselá, P. Seitlová, L. Kadalová a P. Solichová

**Návrh matematického modelu pro optimalizaci vytváření směsí spalitelných odpadů pro spalovny** 668  
P. Byczanski a K. Obroučka

**Štúdium vplyvu podmienok prípravy na štruktúru porézneho SiO<sub>2</sub> FTIR spektroskopiou** 673  
J. Pagáčová, A. Plško, I. Staňová, E. Jóna, J. Müllerová, P. Exnar, A. Lukáč a L. Marčeková

#### ZPRÁVY

**Impaktové faktory časopisů vydávaných v České republice za rok 2006** 680  
R. Kizek a V. Adam

RECENZE 683

### ČÍSLO 9/2007

ÚVODNÍK 687

#### REFERÁTY

**Nové poznatky o výskytu a možném původu přírodních uhlovodíků v Českém masívu** 689  
V. Suchý, M. Stejskal, A. Zeman, I. Sýkorová, J. Kroufek, G. Šebor a J. Janků

**Řešení krystalové struktury z RTG práškových difrakčních dat – nesplnitelný sen nebo každodenní praxe ?** 697  
M. Hušák, J. Rohlíček, J. Čejka a B. Kratochvíl

**Látky s estrogením účinkem ve vodách** 706  
H. Kujalová, V. Sýkora a P. Pitter

**Korozní vlastnosti fyzikálně nanášených tenkých vrstev** 713  
J. Macák, M. Pazderová, I. Jiříček, P. Malý, K. Olyšar, L. Cvrček a J. Vošta

#### LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

**Fotokatalyticky aktivní membránová separace – Vývoj procesu a laboratorní techniky** 722  
Jar. Přidal, J. Přidal a A. Urban

**Antifungální účinek laktobacilov na plesne rodu *Fusarium* a *Aspergillus*** 730  
J. Hudáček, Z. Zalán, J. Chumchalová a A. Halász

**Detekce bodových mutací v Kirsten *ras 2* genu metodou locked nucleic acids clamped PCR** 738  
M. Beránek, J. Bureš, M. Šácha, L. Sákra, M. Rajman, P. Jandík, E. Rudolf a O. Landt

RECENZE 742

POLYSACHARIDY 2007 745



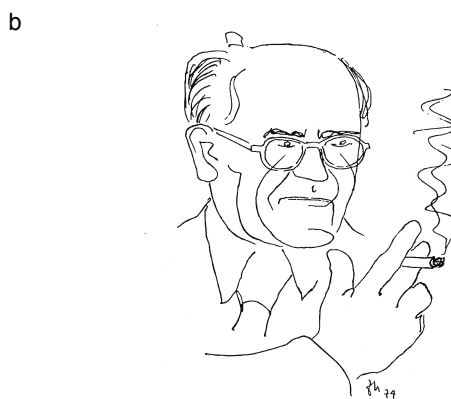
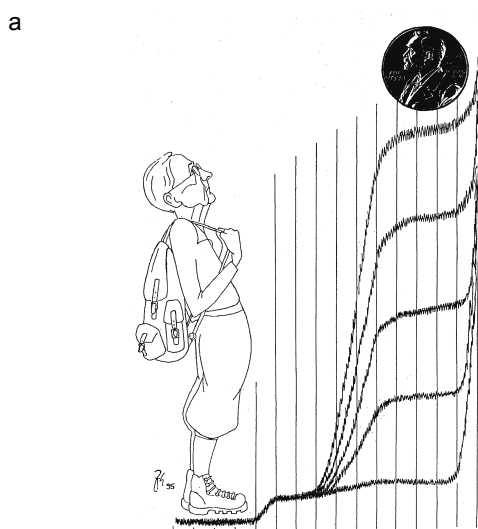
## O KRÁSE V PŘÍRODNÍCH VĚDÁCH

## RUDOLF ZAHRADNÍK

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, v.v.i., Dolejškova 3, 182 13 Praha 8

Je málo těch, jimiž nepohne pohled z nížiny na Vysoké Tatry (či Alpy), pohled na nížinu z některého vrchu Tater (či Alp), pohled na krásně prostřený stůl, na letící

vlaštovku, či na kytici žlutých gerber. Nejinak je tomu s kyticí Václava Špály, s litografiemi Jiřího Anderleho, Adolfa Borna či Vladimíra Suchánka a s poezií Jaroslava Seiferta. To vše jsou krásy, a navíc krásy dostupné všem. Přírodovědné laboratoře však také nabízejí, při nejmenším pro trochu vnímavé, krásu na každém kroku, krásu velmi rozmanitou. Neboť krása laboratoře fyzikální, chemické a biologické je spjata se specifickou povahou těchto oborů. Barevnost, tvar a symetrie produktů a zpracovávaných



Obr. 1. (a) Prof. Jaroslav Heyrovský (1890–1967) nadšený turista, před polarografickým výstupem k Nobelově ceně, (b) Prof. Rudolf Brdička (1906–1970) zakladatel Ústavu fyzikální chemie ČSAV, s věčnou cigaretou, (c) Dr. Vladimír Čermák (1920–1980) zakladatel oboru elektronové spektroskopie Penningovy ionizace a hmotnostní spektrometrie u nás a chemický fyzik, mezi přáteli známý jako “arbiter elegantiarum”, (d) Dr. Vladimír Hanuš (1923) zakladatel hmotnostní spektrometrie u nás, zvláště její organické větve, pro svou výraznou laskavost nazývaný „apoštol“; obrázek je z doby, kdy vedl dočasně po smrti prof. Brdičky ústav v těžké palbě stranických orgánů

materiálů poutá pozornost už dlouho. A ovšem křehká krása skleněných aparatur v chemických a robustní nádhera nerezových aparatur ve fyzikálních laboratořích!

Dobře víme, že mezi přírodovědci (a matematiky) je mnoho horlivých obdivovatelů hudby (a někteří sami s velkou chutí muzicírují, či dokonce komponovali, nebo komponují<sup>1</sup>), bytostí velmi sečtělých (a někteří jsou zdatnými autory<sup>2–4</sup>), jakož i ctitelů výtvarného umění (někteří rádi malují<sup>5</sup>, řezbaří, či tvoří plastiky). O znamenitých

přírodovědcích – fotografech ani nemluvě.

Tento příspěvek je věnován Zdeňku Hermanovi (\*1934) (cit.<sup>6</sup>), průpravou chemikovi a životem experimentálnímu fyzikovi a fyzikálnímu chemikovi, jenž život zasvětil srážkovým procesům, dynamice fyzikálních procesů a elementárním dějům při těchto procesech. Ve své laboratoři přijal velice mnoho hostů z domova i ze světa, mnohé slavných jmen. Jejich podpisy zdobí již léta stěny jedné z jeho laboratoří. Zdeněk přednášel v mnoha ctihod-



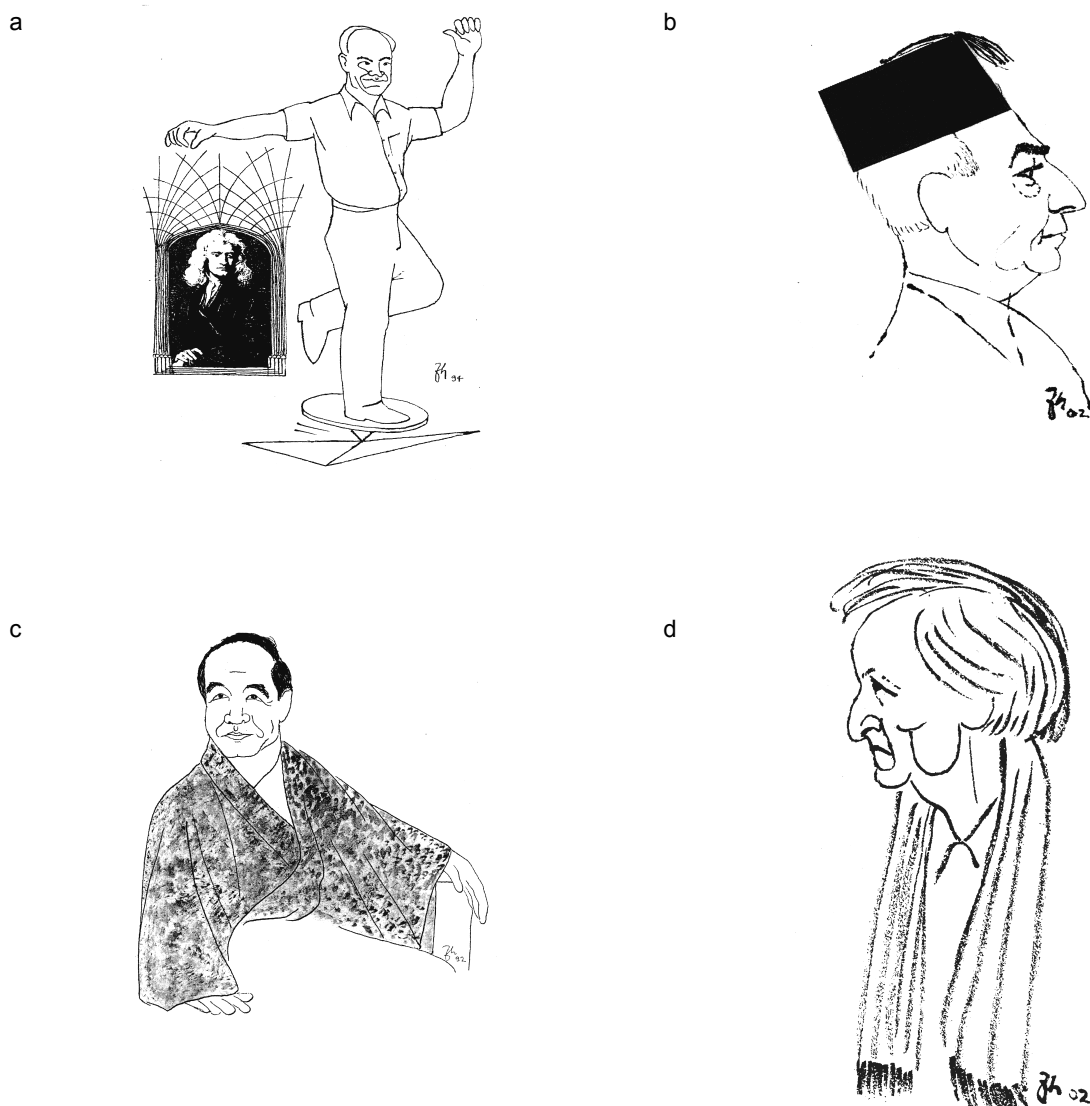
Obr. 2. (a) **Prof. Jaroslav Koutecký** (1922–2005) vynikající teoretický fyzik, světový význam mají jeho práce v teoretické polarografii a kvantové chemii, (b) **Prof. Emerich Erdős** (1922–1998) fyzikální chemik, specializovaný na reakční kinetiku v pevné fázi, respektovaný učitel, pozorující svět vždycky s nadhledem, (c) **Prof. Josef Pacák** (1927) vynikající učitel, organický chemik, bývalý prorektor Univerzity Karlovy, dlouholetý funkcionář Chemické společnosti, (d) **Prof. Jiří Vacík** (1930–1996) profesor fyzikální chemie na Univerzitě Karlově, blízký kolega a výborný keramik

ných institucích po celém světě a na jednom z delších studijních pobytů navrhl a zkonstruoval zařízení, jež s označením EVA slouží, vedle jiných přístrojů, už mnoho let v jeho laboratoři.

Zdeněk má celoživotního koníčka, který má povahu vášně. A tak při přestávkách na symposiích a kongresech místo pití kávy si ve svém skicáku (který nikdy nezapomíná), nebo na volných stránkách konferenčních sborníků, sbírá podklady pro své kresby, malby, práce řezbářské a sochařské. Sbírkka kreseb – portrétů jeho kolegů a přátel

je rozsáhlá a působivá a reprezentuje galerii hlavně (ne však pouze) fyzikálních chemiků a chemických fyziků od let šedesátých do dneška<sup>7</sup>. Na obr. 1 a 2 jsou reprodukovány kresby osmi českých chemiků, přičemž na obr. 1 je čtveřice velmistřů zdejší fyzikální chemie. Na obr. 2 je další čtveřice renomovaných chemiků. Obr. 3 přináší čtveřici chemiků velkého světa a obr. 4 je spjat se sochařskými aktivitami Zdeňka Hermana. Obr. 1–4 představují jen malý zlomek Zdeňkova díla.

Smysl tohoto krátkého sdělení je dvojitý. Za prvé je



Obr. 3. (a) **Prof. Dudley Herschbach** (Harvardova univerzita) zakladatel výzkumu chemických reakcí v paprscích částic a nositel Nobelovy ceny za dynamiku chemických reakcí, přítel Prahy; na obrázku rotuje v těžišti „Newtonova diagramu“, který vymyslel, (b) **Franco Gian-Turco** prof. Franco Gianturco, Univerzita v Římě, teoretický chemik, kolega a častý návštěvník v Praze, (c) **Prof. Saburo Nagakura** velký japonský chemický fyzik, někdejší profesor Univerzity v Tokyu a ředitel slavného Ústavu molekulových věd v Okazaki, (d) **Prof. Helmut Schwarz** (Technická univerzita, Berlín) pětihvězdičkový organický, fyzikální a kvantový chemik, spolu se svou ženou vřelý přítel Prahy

mým přáním seznámit širší chemickou veřejnost s faktem, že kolega Herman je nejen pionýrem v oblasti výzkumů dynamiky reakcí iontů s molekulami (za přesně definovaných podmínek), ale též výrazným umělcem. A za druhé, je to má snaha povzbudit kolegy k napsání krátkých zpráv o dalších přírodovědcích – chemících, kteří jsou navíc tvůrci všelikých uměleckých artefaktů.

*Poděkování: Prof. Z. Hermanovi děkuji za ochotu, s níž mi zpřístupnil sbírky svých uměleckých děl a za jeho souhlas s uveřejněním obrázků jeho prací.*

## LITERATURA A POZNÁMKY

1. Emil Votoček (1872–1950) profesor organické chemie Vysoké školy chemicko-technologické, vynikající odborník v chemii cukrů a autor řady hudebních děl. Matematik Emil Viklický, autor řady hudebních děl.
2. Miroslav Holub (1923–1998), lékař-imunolog, renomovaný autor desítek děl, např. básnických sbírek *Achilles a želva*, *Naopak*; próz *Anděl na kolečkách*; esejů *Tři kroky po zemi*, *K principu rolničky* a jiných.
3. Roald Hoffmann, chemik, nositel Nobelovy ceny

a



b



c



d



Obr. 4. Sochařské portréty Zdeňka Hermana; (a) Prof. Eduard Hála (1919–1989) aristokrat ducha, vysokoškolský učitel a vědec, známý pionýrskými pracemi v termodynamice fázových rovnováh, (b) Dr. Čestmír Jech (1925–2002) radiofyzik a radiochemik, fenomenální konstruktér jednoduchých aparatur, popularizátor vědy, jeden z posledních univerzálních přírodovědců, (c) Prof. Jiří Dvořák (1927–1992) pokračovatel v díle prof. Brdičky v Ústavu fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, (d) MUDr. Miroslav Holub (1923–1998) lékař-imunolog, renomovaný básník a spisovatel

- a autor několika literárních děl, např. R. Hoffmann, V. Torrence: *Chemistry Imaniged. Reflexions on Science*. Smithsonian Institution Press, Washington and London 1993.
4. Ivan Matoušek, chemik, autor více literárních prací, např. „Nové lázně“, Mladá fronta, Praha 1992.
  5. Jitka Lachmann-Brůnová, matematicka, vystavovala svá díla spjatá s fyzikou 20. století v budově Kanceláře Akademie věd ČR v Praze v květnu 2007.
  6. Zdeněk Herman je absolventem Matematicko-fyzikální fakulty, obor chemie, Univerzity Karlovy (RNDr.), diplomantem prof. Františka Běhounka (1898–1971), odchovancem dvou mistrů zdejší fyzikální chemie, Vladimíra Čermáka (1920–1980) a Vladimíra Hanuše (1923) v Brdičkově (1906–1970) Ústavu fyzikální chemie ČSAV, doktorem chemických věd a profesorem fyzikální chemie na Vysoké škole

chemicko-technologické v Praze, čestným profesorem iontové fyziky na Univerzitě v Innsbrucku.

7. Více viz < [www.jh-inst.cas.cz](http://www.jh-inst.cas.cz) > People → Personal Homepages → Zdeněk Herman → Colleagues and Friends in Chemistry and Physics: Drawings 1969–2005.

**R. Zahradník** (*Academy of Sciences of the Czech Republic, J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, v.v.i., Prague*): **On Beauty in the Realm of Science**

This is a brief report on works of art (paintings, pictures, sculptures) of Zdeněk Herman, a molecular physicist and physical chemist, who contributed significantly to the development in the area of dynamics of reactions between ions and molecules.

## ÚVAHA NAD EKONOMICKO-EKOLOGICKOU KNIHOU VÁCLAVA KLAUSE O OTEPLOVÁNÍ NAŠÍ PLANETY A NEVYČERPATELNOSTI ENERGETICKÝCH ZDROJŮ

JAROSLAV ŠESTÁK

*Fyzikální ústav Akademie věd České republiky, v.v.i,  
Cukrovarnická 10, 162 53 Praha 6  
sestak@fzu.cz*

Kniha Václava Klause<sup>1</sup> vzbudila nebývalé množství kontroverzních (a to zejména negativních) reakcí, vyčítajících autorovi, že knihu napsal ve funkci prezidenta, který k tomu nemá odborné oprávnění, ačkoliv se nikdo nepozastavuje nad tím, že bývalý kandidát na amerického prezidenta Al Gore se tímto problémem už dlouho živil<sup>2</sup>. Pokud připustíme, že knihu napsal odborník v oblasti ekonomie (profesor) a když se oprostíme od zaujatosti související se jménem „politik Klaus“, můžeme si útlou knížku v klidu přečíst a zamyslet se nad některými výroky, se kterými můžeme a nemusíme souhlasit, které mohou být diskutabilní, ale knihu nemůžeme apriori odmítnout. Kniha opravdu stojí za přečtení, protože vnáší do problematiky nezbytnou interdisciplinaritu, která dnes zdobí i fyziku, která se tak snaží řešit některé problémy z oblasti ekonomie (název ekonofyzika<sup>3</sup>) v rámci aplikace termodynamických principů<sup>4</sup>.

Z knihy je především patrné<sup>1</sup>, že autor spíše cituje než by nabízel originální vědecky orientovaný přístup zasvěceného ekologa, což je sympatické (a badatelsky i kompetentní) a čtenář si tak může z textu vybrat ty pasáže, které uzná za vhodné, třeba proto, že neaspirují na nic jiného než na laické znalosti přírodních věd, aplikace jistých pravidel běžných v ekonomii a i zapojení selského rozumu do nabídnuté diskuse.

Kniha<sup>1</sup> se snaží dát důraz na možné střety technického vědomí s pocitem lidské svobody a s možnostmi svobodného podnikání a odsuzuje boj o životní prostředí v rámci environmentalismu, který by se sice chtěl pohybovat v oblasti přírodních věd, bohužel nemusí jim vždy zcela rozumět, může je špatně interpretovat a dokonce je může i cíleně zneužívat. Autor vtipně připodobňuje přístup environmentalistů k přírodě k tomu, jak marxisté kdysi přistupovali k ekonomickým zákonitostem, kde svobodný a spontánní vývoj byl nahrazován centrálním plánováním (dnes nazývaným globálním) a zdůrazňuje, že řada ekologických témat se stává jakousi rozepří soudobé společnosti v boji o svoji lidskou svobodu a nikoliv o své životní prostředí.

Když se postupně pokusíme odkrýt jednotlivé pasáže a myšlenky obsažené v textu<sup>1</sup>, můžeme zhruba uvést následující pohledy a podrobit je následně diskusi v rámci níže uvedené literatury<sup>5–19</sup>:

Míra bohatství je úměrná stupni technického pokroku. Zásoba zdrojů se zvětšuje s lidskou zásobou vědomostí.

Nejsou žádné zdroje, které existují bez člověka.

Hodnota zdroje má výlučně subjektivní charakter.

Původcem a konečným uživatelem zdrojů je člověk.

Odlišme působení člověka od působení nárůstu lidstva.

Ekonomický rozmach nevede ke zhoršování klimatu, naopak.

Fenomén globálního oteplování není průkazně zaviněn jen člověkem.

Ekologie zbytečně zastává princip předběžné opatrnosti.

Základní Klausův princip<sup>1</sup> je pozitivní funkce neviditelné ruky volného trhu, tj. tržně-cenový mechanismus, který by se měl sám o sobě pokaždé dopracovat k jakémusi optimálnímu řešení. Laik by ale řekl, že toto řešení zaručuje zhruba jen to, že v tržní rovnováze vždy nastane taková kombinace zdrojů, kde jeden z konkurentů je na tom fakticky lépe (umí, má, prodá, třeba i zmanipuluje) a druhý hůře (neumí, nemá) a že takové kritérium ekonomické „optimality“ neříká nic o spravedlnosti (ta zřejmě neexistuje – nedefinovatelná) ani o společenské a přírodní přijatelnosti (kterou ale nedovedeme vymezit, např. kdo vlastní práva na čistý vzduch, chodec, který ho dýchá nebo automobilista, který ho znečišťuje?).

Úvaha, že bez člověka neexistují žádné energetické zdroje a že bez cen neexistuje ani definovaná spotřeba těchto zdrojů, je zřejmě ekonomicky kompetentní<sup>1,9</sup>, zajímavé jsou ale důsledky. Podívejme se na praktický příklad ethanolu, vyráběného z kukuřice nebo bionafty, vyráběné ze sóji, které by chtěly (ale zatím nemohou) nahradit naftu, aniž by měly destruktivní dopad na distribuci potravin, produkovaných z místních zdrojů. Neviditelná ruka trhu nejen vytvoří mamutí sójové/řepkové plantáže, ale nasměruje k vyhnání i tisíce drobných rolníků z jejich políček (na kterých po generace pěstovali stejné plodiny ke své obživě jako historický a možná i zastaralý produkt lidské činnosti) a povede i ke zničení dalších lesů, což je doprovodný důsledek svobody podnikání, který můžeme nazvat jak nevyhnutelným doprovodným efektem neodvratného vývoje, tak z jiného pohledu třeba i škodou. Poptávka po energetických alternativách stále stoupá a jejich cena současně roste – kdo by nechtěl na současném trendu vydělat? Na druhé straně musíme připustit, že jsme nejen svědky, ale i původci takového procesu v minulosti, který můžeme dokonce přirovnat k ekologické „katastrofě“, která změnila a měnila původní biotopy v „kulturní“ krajinu<sup>1</sup>, která už dříve zavedla zemědělské a lesní monokultury, dokonce tak způsobila klimatické změny a ne poprvé způsobila vymýcení lesů (hospodářství, výroba kovů a skla) a je otázkou, jestli to bylo dobře nebo špatně (a pro koho). Případné oteplení může sice způsobit lepší kolonizaci (hospodářskou obdělátnost) některých, dnes skoro neobyvatelných, zeměpisných pásem (Sibiř), ale také může narušit dlouhodobou rovnováhu ve „věčně zamrzlé

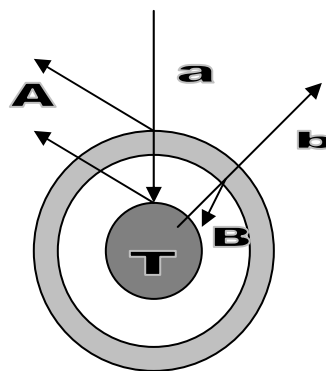
zemi“ a následnou nadměrnou emanaci teplem uvolněných plynů (methan), což zatím nelze přesněji odhadnout.

Každá mince má dvě strany a i ekologicky uvědomělý automobilista jezdící na biolích by si měl uvědomit svoji osobní zodpovědnost na tom, že se tak vlastně zúčastňuje ničení zbytků pralesa a jeho přetvorbu na cukrové plantáže, na možném nárůstu cen životně důležitých potravin a tak i chudoby v některých regionech světa. Dovedeme si představit, že není nic horšího než dělat efektivněji to, co bychom neměli dělat vůbec, ale rozlišit do budoucna, co je co, většinou nedovedeme.

Klaus<sup>1</sup> vznáší zásadu, že jakýkoliv „lidský zdroj“ má mít pro svoji seberealizaci naprostou svobodu (a to zejména od environmentalistů), protože jakýkoliv zdroj je poplatný své ceně (konkurenceschopnosti) a technologii výroby a že nejsou žádné zdroje, které by mohly existovat bez člověka a jeho potřeby. Člověk a lidská společnost má zřejmě nejen výjimečné nároky, ale i schopnosti adaptace a dovede se přizpůsobit vývoji situace nalezením nové cesty, pomocí levnější nebo progresivnější technologie. Toho jsme byli svědky v historii a v tomto ohledu musíme připustit i nějakou ještě neznámou šanci na masivní výrobu paliv, jako je třeba kontrolované pěstování vodních řas (výroba biopaliv, dříve zdroj olejů) s využitím jejich ekologicky příznivé technologie výroby, která může zároveň i zkonsumovat masivní množství nevitáného oxidu uhličitého. Co je dnes v oblasti sci-fi a má k praktickému použití velmi daleko, může se stát hitem budoucnosti, i když razantní řešení potřeb energetiky by spíše potřebovalo zásadní vědecký objev v oblasti produkce, konverze či akumulace energie než jen zefektivnění stávajících způsobů.

Základním problémem současné civilizace je nadměrné rozšiřování jistého druhu – „homo sapiens sapiens“, který se díky svému intelektu naučil využívat a dokonce i vykořisťovat přírodu a tak ji uzpůsobovat pro svoji druhovou expanzi. Až do technické revoluce v roce 1850 využíval člověk přirozené zdroje energie, většinou obnovitelné, jako je vítr, voda, dřevo a síla tažných zvířat. Tento stav koexistence je zhruba srovnatelný s obdobím žití dinosaurů, kteří přezili ve zdraví období milionu let, aniž by se sami zjevně podepsali na svém okolí a životním prostředí<sup>20</sup>. Anomálie klimatu byly způsobeny změnami intenzity slunečního záření, nepatrnými (naštěstí) nepravidelnostmi Minlankovičových cyklů pohybu zemské osy a téměř kruhové rotace Země vzhledem ke Slunci, sopečnými erupcemi, masivními požáry vegetace, dopady meteoritů a vývojem ve složení atmosféry (CO<sub>2</sub>, ozon, methan, atd.). Je nutné si stále připomínat, že bez tzv. skleníkového efektu by Země byla těžko obyvatelná v důsledku snížení teplot až blízko k bodu mrazu a s tím souvisejícího nebezpečí jejího stálého zalednění, (orientační výpočet teplot<sup>21</sup>, viz obr. 1. ).

Po roce 1850 započala masivní těžba, využití a hlavně spalování fosilních paliv jako neobnovitelného (a přírodou dlouhodobě vytvářeného) zdroje a tuto činnost lze jistě považovat za vývojovou fluktuaci. Je otázkou, jestli tato „jen 160tiletá“ činnost lidstva natolik zesílila skleníkový efekt svými nejrůznějšími emisemi, že vyprodukovala



Obr. 1. Energetická bilance Země se započtením albeda (odrazu,  $A$ ) a skleníkového efektu (zpětného odrazu,  $B$ ), převzato z cit.<sup>21</sup>;  $a$  – přicházející záření od Slunce ( $T_s \cong 6100$  K,  $\lambda_{\max} = 475$  nm),  $b$  – odcházející záření ze Země ( $T \cong 330$  K,  $\lambda_{\max} = 8,7$  nm),  $A$  – celkové albedo Země zprůměrované přes různé úhly a výšky (současná hodnota 35 %), závisí na stavu povrchu (např. mokry povrch výrazně zvyšuje albedo) a  $B$  – ta část radiace, která se vrací zpět na Zem odrazem od zemské atmosféry (závisí na složení atmosféry a způsobuje skleníkový efekt, současná hodnota 45 %). Lze odvodit vzorec pro aktuální teplotu Země,  $T = T_{\text{ct}} \{ (1-A)/(1-B) \}^{1/4}$ , kde  $T_{\text{ct}}$  je teplota Země jako černé těleso, tj.,  $278,6$  K  $\cong (S/4\sigma)^{1/4}$  a kde  $S$  je solární konstanta neboli tok záření ve vzdálenosti Země od Slunce ( $1,365 \times 10^3$  [W m<sup>-2</sup>]) a  $\sigma$  je Stefanova-Boltzmanova konstanta (energie jednotkovou plochou černého tělesa,  $5,67 \times 10^{-8}$  [W m<sup>-2</sup>K<sup>-4</sup>]). Potom (přepočteno na °C):

pro  $A=0,35$ ,  $B=0,45 \Rightarrow T \cong 17$  °C (současnost),

pro  $A=0$ ,  $B=0 \Rightarrow T \cong 5,4$  °C (Země jako černé těleso, bez atmosféry a albeda),

pro  $A=0,35$ ,  $B=0 \Rightarrow T \cong -23$  °C (Země bez skleníkového efektu atmosféry),

pro  $A=0$ ,  $B=0,45 \Rightarrow T \cong 50$  °C (jen skleníkový efekt, bez albeda).

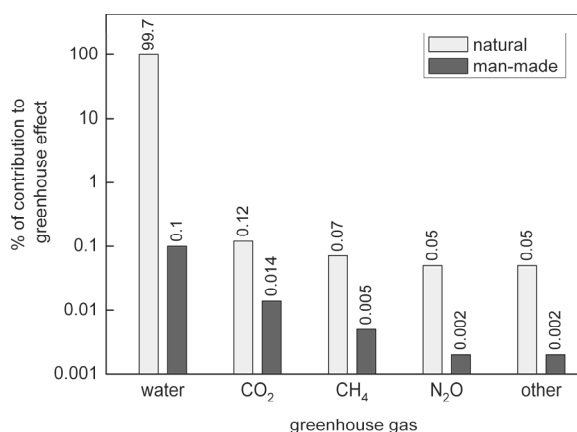
Výjimečnost (a obyvatelnost) Země je závislá na existenci poměrně malého rozdílu teplot (73 °C) mezi možnou maximální (+50 °C) a minimální teplotou (–23 °C), nicméně teplota  $T$  je velmi citlivou záležitostí změn  $A$  a  $B$ . Např. změna albeda  $A$  (mraky, sopečný popel v ovzduší, atd.) o jednu setinu (0,35  $\rightarrow$  0,36) sníží teplotu  $T$  o 1 °C zatímco změna složení skleníkových plynů ovlivňující nárůst  $B$  o jednu setinu (0,45  $\rightarrow$  0,46) zvýší teplotu  $T$  o 1,3 °C. Aktuální teplota  $T$  není však jen funkcí  $A$  a  $B$ , ale citlivě závisí i na hodnotě  $\lambda_{\max}$ , která se mění v závislosti na sluneční aktivitě (platí tzv. Wienův zákon  $T_s$  [K]  $\cong 2,884 \times 10^{-3} / \lambda_{\max}$ ).

klimatické změny srovnatelné s fluktuacemi zaviněnými samotnou přírodou, jako je třeba zmiňované<sup>1,22</sup> systematické zvyšování teploty ovzduší po roce 1850 (připomeňme si, že podobný 300-letý jev byl indikován i na začátku prvního tisíciletí). Pro ověření této hypotézy je potřeba dlouhodobého měření teploty<sup>23</sup>, které seriózně dokáže

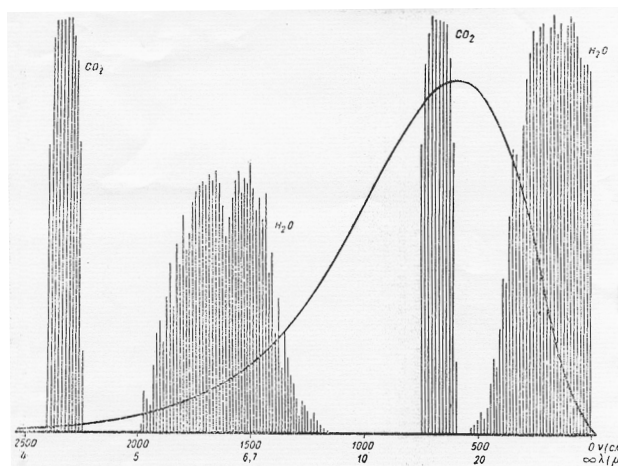
a umožní analyzovat výsledky vzhledem k možným fluktuacím klimatu způsobených nejrůznějšími lidskými (a zejména přírodními) vlivy okamžitého či dlouhodobého charakteru. Pokud ano, naskytá se otázka, jestli je nutné zakročit, jakou to bude mít cenu a jaký a jak veliký bude konečný výsledek a za jak dlouho nabude zásah měřitelné účinnosti, samozřejmě s přihlédnutím ke všem i těžko vyhodnotitelným faktorům setrvačnosti systému (teplota moří, atd.). Je zřejmé, že určení věrohodné hodnoty této fluktuace je nadmíru problematické, zejména pokud jde o změnu pozvolnou, jakou je právě dlouhodobá produkce škodlivin v tepelných procesech, na kterých se definitivně podepsal a podepisuje člověk. Neméně odpovědná je i sociologická otázka a s tím související nebezpečí efektu jisté „vybydlenosti“ (bytu-Země), kterou za sebou nechává nešetrně se chovající společnost.

Nejdiskutovanější je otázka vlivu oxidu uhličitého. Podle některých údajů<sup>1,22</sup> se zdá, že produkce CO<sub>2</sub> na jednoho obyvatele stagnuje někdy od roku 1980, což je příznivá zpráva. Pokud si ale uvědomíme, že počet obyvatel stále narůstá, celková produkce CO<sub>2</sub> se zvyšuje a je otázkou, kdy se stane vyhodnotitelnou fluktuací stejně jako narůstající počet lidí. Tisícileté koncentrace CO<sub>2</sub> v ovzduší (částic per milion) oscilovaly zhruba každých 100 000 let mezi hodnotami cca 200 (minimum v době ledové) a ≈ 280 (maximum v době meziledové), stejně jako hladina oceánů (výkyvy přesahující i desítky metrů). Je jisté alarmující, že se v současné době hodnota CO<sub>2</sub> téměř zdvojnásobila (≤ 400), ale je otázkou, jestli tato fluktuace už přesáhla krátkodobé (přírodní) fluktuace, které nastaly např. v důsledku sopečných erupcí nebo rozsáhlých požárů. Na druhé straně (politicky) nadhodnocená úloha CO<sub>2</sub> při hodnocení skleníkového efektu často spočívá v nesprávném výkladu jeho relativní účinnosti, protože řada ekologických expertů (dokonce i stínových ministrů) ho považuje za hlavního strůjce a nepřítele. Např. i odborně-populární kniha<sup>24</sup> (str. 278) udává v přehledu skleníkových plynů jako hlavní CO<sub>2</sub>, avšak v tabulce zcela chybí vodní pára, takže udávaný podíl CO<sub>2</sub> na skleníkovém jevu je uveden plných 64%! Ve skutečnosti to je vodní pára<sup>10,16,25</sup>, která má hlavní podíl na skleníkovém efektu, z čehož lidská činnost má na svědomí pouhé desetiny procenta<sup>25</sup> viz obr. 2. Už na základní škole se učí, že příroda je velmi chytře uzpůsobená a voda se pod vlivem slunečních paprsků vypařuje do té míry, až pára začne kondenzovat v oblaka, která dopad slunečních paprsků zastíní a odpar vody následně potlačí. To ovšem neznamená, že zvyšující se koncentrace CO<sub>2</sub> nemůže mít zatím neurčené vedlejší vlivy (změna rozpustnosti, tenze par vody, absorpce<sup>26</sup> atd., viz obr. 3), ale obdobné úvahy lze také předložit pro narůstající množství prachových a aerosolových částic, atd. a pokud si uvědomíme šokující počet automobilů, továren, ale i kvantum drobných ohniček v rozvojových zemích, nelze vliv činnosti člověka přehlédnout či úmyslně opomenout.

Klausova kniha<sup>1</sup> podporuje tvrzení, že zásoba zdrojů se zvětšuje spolu s naší zásobou vědomostí a o vyčerpatel-



Obr. 2. Rozdělení účinku jednotlivých plynů na míru skleníkového efektu (převzato z cit.<sup>25</sup>); povšimněte si, že levá osa procentní velikosti skleníkového efektu je logaritmická (od 10<sup>-3</sup> do 10<sup>2</sup>), levý (světlý) sloupec ukazuje stav spontánního vlivu přírody a pravý (tmavší) sloupec ukazuje část zapříčiněnou činností člověka. Jmenovitě to je (v %) vodní pára 99,7 vs 0,1, oxid uhličitý 0,12 vs 0,014, methan 0,07 vs 0,005, ostatní 0,1 vs 0,004. Uvedený vliv nárůstu CO<sub>2</sub> v důsledku lidské činnosti by podle předchozího výpočtu (obr. 1) mohl být srovnáván se změnou teploty řádově v desetínách °C, což ani nepotvrzuje ani nevyvrací možnost oteplování naší planety. Zatím nejsme schopni kompetentně určit rozsah a jednotlivé vlivy skleníkového efektu, k tomu je potřeba řada dalších odborných analýz



Obr. 3. Schématické znázornění infračerveného spektra pohlcení plynů H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub> (převzato a upraveno z cit.<sup>26</sup>); plná čára je spektrální rozdělení hustoty energetického vyzařování Země s maximem vlnočtu v kolem 650 cm<sup>-1</sup> (vzhledem k vlnovým délkám nastává maximum při λ<sub>max</sub> ≈ 8,7 mm). Země funguje jako energetický transformátor dopadající sluneční energie s λ<sub>max</sub> = 475 nm. Ačkoliv absorpční pásy vodní páry jsou rozsáhlejší, absorpční pás CO<sub>2</sub> leží poblíž maxima emisní křivky a tudíž může vykazovat značný specifický vliv



nost zdrojů se zatím nemusíme obávat<sup>9</sup> – dokonce cituje ekonom J. Simona<sup>27</sup>, který říká, že energie bude napořád dostupnější a hodnotově méně vzácná. Jako nepřímý důkaz uvádí<sup>1</sup> dlouhodobý pokles cen většiny komodit (zanalyzováno a potvrzeno na cenách 5 kovů: mědi, chromu, niklu, cínu a wolframu). Podívejme se ale z blízka na cenu nafty: 1 barel (159 litrů) se cení zhruba 110 USD (včetně zisku), energetický obsah 1 barelu lze velmi zhruba přirovnat k roční práci asi 10 otroků, přičemž ani ve starodávné době nebylo asi možné uživit jednoho otroka za tehdy odpovídající hodnotu pouhých 110 USD/rok. Z tohoto energetického hlediska je cena nafty spíše podhodnocená (i když dnešní život disponuje jinými hodnotami), ale i tak někde poskytuje zdroj pohodlného bohatství a jinde zase přináší ekonomickou bídu. Nicméně by ale jakékoliv razantní zvýšení cen nafty znamenalo vážné ekonomické důsledky ve světovém hospodářství.

Co tedy můžeme očekávat, když současná produkce nafty se čerpá zejména z vrtů otevřených v 60. letech a když v časové křivce těžby jsme evidentně za jejím maximem<sup>28</sup>? Může to být třeba zvýšení dnešní vytěžitelnosti vrtů nad 60 % evidovaných zásob<sup>28</sup>, nalezení nových zdrojů v méně přístupných oblastech, nahrazení jinými syntetickými zdroji, což ale nezbytně ovlivní jak cenu těžby, tak nafty, která je závislá na tom, kolik barelů nafty (x) se vytěží za energii dodanou jedním vytěženým barelem (x:1). Od hodnot platných pro klasické vrty na počátku minulého století (60:1) jsme postoupili k dnešním 30:1, u těžby z moře už jen 12:1, přičemž těžba z asfaltových písků/břidlic už poskytne pouhých 3:1 (ve srovnání s bionaftou, kde je poměr cca 1,1:1). Samozřejmě člověk hledá a nachází nové zdroje a nesmírné energetické zásoby leží na dně moří ve formě velmi nestabilních sloučenin hydrátů methanu. Tato sloučenina existuje jen v podmínkách velkého hydrostatického tlaku vody a nízké (stabilní) teploty okolo 2 °C, což nesmírně komplikuje technologii těžby a přináší zvýšené riziko ekologické katastrofy v případě necitlivého porušení stability úložiště a následné porušení rovnováhy plynného methanu v atmosféře<sup>20</sup>.

Je samozřejmě nesoriozní uvažovat dnes o situaci za 50 nebo dokonce 500 let v rámci současných odborných znalostí, technologických možností a uznaného rámce přírodních zásob (bohatství). Vědecké znalosti se závratně rozvíjejí a jak kniha Klause ukazuje, za posledních 100 let přibývalo v našem slovníku neskonale nových pojmů, v těch dvaceti uvedených v jeho knize<sup>1</sup> se ale pouze dva poji s energií (atomová bomba, nukleární energie); všechny ostatní souvisejí se světem informací, což poukazuje, v které sféře došlo k zásadnímu pokroku. Je zřejmé, že se objeví nové možnosti energetických zdrojů ať už jako následek standardního vědeckého vývoje, nebo v důsledku (možného) zápasu o sebezáchovu (přežití) lidstva. Jednou mohou být vyřešeny projekty využití termojaderné fúze nebo nalezeny nové zdroje dnes ležící v oblasti sci-fi, jako je využití energie elektromagnetického pozadí prostoru (vakua), rozdíl v teplotě, hustotě či rychlosti expanze v různých místech naší planety, případně našeho planetár-

ního okolí či celého Vesmíru, a mohou se otevřít dnes nepředvídatelné „vesmírné doly na energii“ (gravitace, dokonce mrtvé hvězdy, vypařování černých děr nebo rozpad elementárních částic)<sup>29</sup>, všechny však čeká standardní problém všech energetických zdrojů, včetně dnešních klasických dolů na uhlí, že dobývání energetického paliva si může vyžádat vyšší náklady než bude samotný energetický zisk.

Podívejme se na energetickou potřebu lidstva v historickém vývoji<sup>10,16,30</sup> a to v takových jednotkách (Q), které jsou dostatečně velké ( $1Q = 10^{14}$  kWh, což zhruba odpovídá přivedení cca 5000 km<sup>3</sup> vody amerického jezera Michigan ohřevem k bodu varu). Dosavadní energetickou spotřebu lidstva můžeme pak charakterizovat hodnotou  $Q \approx 22$ . Roční historická spotřeba moderního věku se drasticky změnila, od cca  $Q \approx 0,05$  v roce 1850  $k \approx 0,25$  v padesátých letech minulého století až k dnešnímu  $Q \approx 0,5$ . Ve stejných relacích se můžeme pokusit odhadnout světové energetické zásoby: těžitelná nafta (vrty)  $\approx 15 Q$ , rezervy (např. v pískách a břidlicích)  $\approx 15 Q$ , uhlí  $\approx 35 Q$ , přírodní plyn  $\approx 25 Q$ , což dohromady odpovídá asi čtyřnásobku lidstvem dosud využitě energie, tj. asi 90 Q. K tomu můžeme připočítat nějakých 60 Q pro geotermální zásoby energie (současné využití jen asi 0,0005 Q/rok),  $\approx 50 Q$  pro štěpné procesy v nukleárních reaktorech a další desetinásobek předpokládaný pro množivé reaktory, celkově asi 700 Q. Podívejme se na spotřebu v relaci současnosti a možných extrémů: pokud bychom se omezili na předchozí, velmi úsporný režim ekonomiky počátku technické revoluce 1850, vystačily by zásoby fosilních paliv na takových 2000 let a celkové energetické zásoby v rámci současné populace na dobrých 20 tisíc let. K tomuto scénáři návratu do minulosti se ale někdo těžko vrátí, neb úspora by byla spojena s převraty a politickou nestabilitou, jak trefně naznačil ve své sci-fi knize O. Neff<sup>31</sup>. Pokud ale uvážíme současnou roční spotřebu energie, tj. cca 0,5 Q, smrsknou se předchozí roky využitelnosti desetkrát, a to na pouhých 200 a 2000 let a při započtení 50% nárůstu spotřeby energie a obyvatelstva je to už jen cca 20 a 200 let – jistě alarmující! Samozřejmě, každé posouzení má svoji chybu a za dalších deset, dvacet let se odhady zásob bezpochyby zvýší, nicméně i 100% odchylka znamená jen zdvojnásobení odhadu, tj. jen trvání neobnovitelných zdrojů v rozmezí stále ohromujících 40 až 400 let. I když to může být jen nedůležitý časový interval v rámci několika tisícileté existence civilizace, je důležitý v tom, že ukazuje, že někdy určitě dojdeme na konec vyčerpání rezerv zemského přírodního bohatství (i když bychom připustili zásadní vnos termojaderné fúze).

Samozřejmě jsme nezapočítali obnovitelné zdroje<sup>10,16,30,32</sup>. V dnešním měřítku nám voda může ročně poskytnout asi 0,05 Q, biotechnologie  $\approx 0,02 Q$ , teplotní difference (vítr)  $\approx 0,07 Q$  a využití solární energie asi 0,09 Q, dohromady cca 0,25 Q, což v současné energetické řízni může pokrýt až 50 % dnešní spotřeby. V tomto případě se ale mění otázka, od „jak dlouho to vydrží“ na „kolik země s tím pokryjeme“ (nebo kolik ji případně znehodnotíme).

Předpokládejme elektrárnu spalující biomasu, hospodářská půda pro výrobu 1 MW bude asi 500 000 m<sup>2</sup>. V případě fotovoltaických článků<sup>10,25,26</sup> musíme pokrýt plochu asi 50 000 m<sup>2</sup>/1 MW (účinnost ≈ 20 %, intenzita světla ≈ 0,25 kW m<sup>-2</sup>) a pro větrnou elektrárnu zabereme plochu asi 5000 m<sup>2</sup>/1 MW (jednotlivý výkon 2 MW s účinností cca 20 %, cit.<sup>1</sup>), pro klasickou uhelnou elektrárnu asi 500 m<sup>2</sup>/1 MW (standardní výkon 500 MW, nezapočítána plocha zdevastovaná těžbou uhlí, stejně jako plocha pokrytá odpadem neutralizace SO<sub>2</sub> a popela/škváry, případně i související doprava) a konečně nukleární elektrárna s cca 80 m<sup>2</sup>/1 MW (opět nezapočítána devastace půdy těžbou, doprava a úložiště radioaktivních odpadů). Několik milionů m<sup>2</sup> půdy je v rámci tradičního hospodaření plocha obdělátná, ale představa statisíců m<sup>2</sup> plochy pokryté fotočlánky je něco, co se zatím vymyká lidským představám. Můžeme sice pokrýt Saharu, ale kdo bude fotopanely denně čistit, když na každých zhruba 250 m<sup>2</sup> bude potřeba jeden uklízeč, tj. na 1 MW zhruba 200 lidí, na významnou produkci 500 MW, srovnatelných s uhelnou elektrárnou, už to je ohromujících sto tisíc pracovníků – ubytování, doprava, atd. V těchto odhadech chybí mnoho dalších výdajů, kolik stojí výstavba 1 MW elektrárny, kolik materiálu se spotřebuje na výstavbu 1 MW, kdy (a jestli) se vložené investice vrátí, rizika oprav a revitalizace, účinek (újm) na životním prostředí, atd. V tomto ohledu bychom neměli zatracovat využití nukleární energie, ať už z hlediska jejich zásob, vývojovému příslibu do budoucnosti a relativně šetrnému dopadu na životní prostředí (i když se to environmentalistům jakkoliv nelíbí).

Jak už bylo řečeno, fluktuace v přirozeném vývoji světa nastala v důsledku nastolení věku techniky v roce 1850, který přinesl světu vynalezení parního stroje včetně vybudování teoretického popisu zvaného termodynamika<sup>4,10,11</sup>. Tento popis se ve svém základě nezměnil ani pro další vývojové stupně strojů, která používají jako energetický převodník teplo (spalovací motory, letecké turbíny, atd.) a průměrná efektivita (využitelnost) těchto tepelných strojů se dnes pohybuje kolem 32 %, přičemž maximum, které nemohou principiálně přesáhnout, je téměř 40 % (dané teoretickým Carnotovým cyklem). Z toho vyplývá drastické ponaučení, že více než 60 % dnešní energetické výroby tvoří tepelný odpad do ovzduší, což platí i pro nukleární reaktory, kde je to opět teplo, které zprostředkovává energetickou konverzi. Stupeň využitelnosti provází i všechny ostatní novodobé procesy konverze energie v rámci obnovitelných zdrojů, větrné elektrárny (mechanická účinnost max. 45 % síly větru, sám vítr je přírodou darovaný tepelný stroj) nebo solární články<sup>30,32</sup> (od 13 % u levného amorfního křemíku až po 30 % u vícevrstvých polovodičů). Vědecký vývoj lze podpořit vhodnými dotacemi, ale subvencemi pokřivená ekonomika<sup>33</sup> (dotovaný výkup energie z alternativních zdrojů) povede bohužel jen ke „kšeftaření“.

Je zřejmé, že východisko šetření s energií bude spíše v omezení lidské tendence k jejímu plýtvání a v souvisejícím hledání energetických úspor, než ve složitém vyprodukování efektivnějších technologií nové

generace tepelných strojů, protože ekologický koncept „udržitelného“ pokroku je z termodynamického hlediska těžko definovatelný, protože naše „nadprodukce“ tepla nemůže být nekonečně absorbována biosférou, to je v přírodě možné jen lokálně a to ještě na účet „entropického“ odkladiště (chaosu, nepořádku, odpadů) někde jinde, kde to už nevidíme (nebo nechceme vidět). Ve světě přírody není nic zadarmo, víme, že za vysoký výtěžek zaplatíme pomalostí (reverzibilitou) a naopak, že za zvýšenou rychlost výroby platíme nárůstem neefektivnosti, že za práci zaplatíme nejen penězi, ale i časem, znalostmi (informacemi) a zejména využitelnou energií<sup>16</sup>. Musíme si uvědomit, že příroda stanovila své neměnné zákony, do kterých člověk nemůže vstupovat ani do nich zasahovat. Je to tepelná účinnost, která je pouze úměrná podílu výstupní a vstupní teploty, nikoliv média, které to zprostředkovávají, je to existence energie kolem nás, které je nekonečně mnoho, ale jenom některá její část je prakticky využitelná (proto se často setkáváme s termínem „exergie“, kterým se definuje ta část energie<sup>4,6,8,11</sup>, která je využitelná k práci u reálných nevratných procesů). Víme, že nikdy nedospějeme ke stavu naprostého nedostatku energie. To, co nás čeká, je jen nedostatek levně dosažitelné energie. Je třeba pochopit, že jsme kontinuálně konfrontováni hazardem vyplývajícím z našeho luxusního způsobu života a využívání moderních, energeticky náročných technologií, a to zejména při rozšiřování svých teritorií a velikosti populace. Zmíňme se, že v teorii „Gaia“ je Země<sup>7</sup> představována jako jakýsi „živoucí organismus“, který má schopnost seberegulace, který je v okamžiku nebezpečí schopný podnítit samodestrukci (pandemii) Zemi-ohrožujícího druhu (lidstva).

Ekologové nás varují nejíst geneticky upravené potraviny a bojkotovat nukleární úložiště, ale přitom si rádi ponechávají své nezdravé návyky (kouření, pití alkoholu, jízda autem). Stejně jako se zasazujeme o snížení produkce CO<sub>2</sub> o 20 % omezením průmyslu, můžeme se snažit o stejný efekt naordinovaným snížením množství lidí na zemi o 20 %. Stejně jako ve středověku můžeme problém „zpolitizovat“ a prodávat „očisťovací odpustky“, třeba pro nadprodukcí CO<sub>2</sub> a používat je pro „kšeft“ v rámci zlepšování ekologie – po uplynutí několika desetiletí je pak nahradíme odpustky za nadprodukcí H<sub>2</sub>, jako nového přenašeče energie<sup>19</sup>, ale i nového „polutantu“, jehož neodstranitelný únik bude ohrožovat svrchní hranici atmosféry a který bude spalováním sice produkovat vodní páru, ale masivně v místech, kde se normálně neprodukuje (dokonce možnost ovlivnění počasí).

Klausova ekonomicky laděná kniha<sup>1</sup> zdůrazňuje významnou roli diskontní míry, tj., že cena peněz se stále snižuje a veškeré budoucí výdaje budou mít u lidského hodnotitele menší význam než výdaje současné, jinými slovy, co dnes děláme, je relativně dražší než kdybychom to udělali v budoucnu. Nepatrná společenská diskontní míra by tak vedla k tomu, že budoucnost se nám zdá stejně dobrá jako naše přítomnost, zatímco budoucnost by měla být ekonomicky méně významná než přítomnost už proto, že měření zítřka dnešními očima může být našim potom-

kům k smíchu. Vystává však otázka, jestli se bude diskontní mírou také řídit hodnota energie a zejména cena půdy, tj. pozemků, které musíme v honbě za dostatkem energie zabrat pro energetickou výrobu, jaká bude skutečná cena lidské práce a energetických zdrojů a jak se diskontní ekonomika zachová v krizových situacích nedostatku (doufejme, že se jich nedožijeme) a jak máme honorovat vědecké projekty, které dají (možná) základ (úspěšným) projektům budoucím a konečně jestli přísloví „co můžeš udělat dnes, neodkládej na zítřek“ platí i v tomto kontextu.

Naskýtá se zde řada nezodpovězených otázek, které bychom měli řešit v rámci mezioborového<sup>4,10</sup> porozumění problému soužití s přírodou<sup>3–19</sup> a ekonomická hlediska a úvahy<sup>3</sup> považujeme za neméně důležitá jako přírodovědná. V tomto ohledu musíme poděkovat Václavu Klausovi, že měl odvahu rozvířít diskusi a vnést na ekologii svůj, dosud u nás nestandardní pohled ekonomů<sup>1</sup>.

Podpořeno grantem GA AV ČR č. A100100639 a výzkumným záměrem FzÚ č. AV0210100521.

#### LITERATURA

- Klaus V.: *Modrá, nikoliv zelená planeta – co je ohroženo: klima nebo svoboda?* Dokořán, Praha 2007.
- Gore A.: *An Inconvenient Truth*. Bloomsbery 2006. Český překlad *Nepříjemná pravda*. Argo, Praha 2007.
- Mantegna R. N., Stanley H. E.: *Introduction to Econophysics: correlation and complexity in finance*. Cambridge Univ. Press, Cambridge 2000.
- Šesták J.: *Thermodynamics, econophysics, ecosystems and societal behavior*, v knize: *Science of Heat and Thermophysical Studies*. Str. 230, Elsevier, Amsterdam 2005.
- Duvigneaud P.: *La synthèse écologique*. Doin, Paris 1980. Český překlad *Ekologická syntéza*. Academia, Praha 1988.
- Odum H. T.: *Environment, Power and Society*. Wiley, New York 1971; *Environmental Accounting: energy and decision making*. Wiley, New York 1996.
- Lovelock J.: *GAIA: a new look at a life on Earth*. University Press, Oxford 1979.
- Kauffmann S. A.: *Investigations*. Oxford Press, New York 2000.
- Hámpel M.: *Výčerpání zdrojů – skvěle prodejný mýtus*. CEP, Praha 2004.
- Šesták J.: *Society, Science and Ecology: progress against survival*, v knize: *Heat, Thermal Analysis and Society*. Str. 277, Nucleus, Hradec Králové 2004.
- Jørgenson S. E., Svirezhev Y. M.: *Towards a Thermodynamic Theory for Ecological Systems*. Elsevier, Amsterdam 2004.
- Crichton M.: *State of Fear*. HarperCollins 2004. Český překlad *Říše strachu*, Knížní klub, Praha 2006.
- Neubauer T., Škrdlant T.: *Skrytá pravda země: živly jako archetypy ekologického myšlení*. Mladá fronta, Praha 2005.
- Steger U.: *Sustainable Development and Innovation in Energy Sector*. Springer, Berlin 2005.
- Mrzčícký V.: *Environmentální politika a udržitelný rozvoj*. Portál, Praha 2005.
- Šesták J., v knize: *Promises of Science*. (Knut E., Pliska V., Folkers G., ed.), str. 69. Collegium Helveticum, Zurich 2006.
- Lomborg B.: *The Sceptical Environmentalist: measuring the real state of the world*. Cambridge University Press 2001. Český překlad *Skeptický ekolog*. Dokořán, Praha 2006.
- Kadmoška J.: *Energie a globální oteplování země: země v proměnách při opatřování energie*. VUT, Brno 2006.
- Šesták J.: *Energy Views and Crisis: would hydrogen solve it?* Texty vyžádaných přednášek, Taiwan National University in Taipei, October 2006.
- Pozn. autora*: Jistě jsou pochybnosti o množství vyprodukovaného methanu těmito obrovskými býložravci, plynu který je silným zdrojem skleníkového efektu, plynu kterému se jednou přičítala vina na oteplování vlivem jeho nadměrné produkce v období enormního nárůstu chovu domácího zvířectva (skotu) někdy na začátku tisíciletí. Jaké katastrofické dopady pak můžeme očekávat v případě intenzivního využívání enormních energetických zásob hydrátů methanu uložených na dně moří a s tím spojeného nebezpečí explozivního úniku plynného methanu do ovzduší.
- Mareš J. J.: *Scientific World*. Texty přednášek, New York University, Praha 2006.
- Assex C., McKittrick R.: *Taken by Storm: the troubled science, policy and politics of global warming*. Key Porter Books, Toronto 2002; *Independent Summary for Policymakers*. IPCC 4<sup>th</sup> Assessment Report (January), Fraser Institute, Vancouver 2007.
- Pozn. autora*: Měření teploty je otázkou zvoleného okna (filtru) měření, takže výsledek nabývá fraktální charakteristiky, stejně jako volba velikosti měřítka při určování délky obrysu pobřeží. Průměrná teplota musí být určena statisticky významnou metodou, kde odchylka určení průměrné teploty je nejen statisticky významnou hodnotou, ale zahrnuje i lokální okolnosti měření (což samozřejmě není záležitost při určování průměrného telefonního čísla).
- Bratrych V. (ed): *Živel oheň – energie*. Agentura Koniklec, Praha 2004.
- Singer S. F.: Wall Street Journal, Sept. 10, 2001 (data z US Weather Satellite Service).
- Těřežko P. N. (ed.): *Kurz meteorologii – fyzika atmosféry*. Hydrometeorolog. Izdatelstvo, Leningrad 1951.
- Simon J. L.: *The Ultimate Resources*. University Press, Princeton 1981. Český překlad *Největší bohatství*. Centrum pro studium demokracie a kultury, Brno 2006.
- Cílek V., Kašík M.: *Nejistý plamen: průvodce ropným světem*. Dokořán, Praha 2007.

29. Barrow J. D.: *The Constants of Nature*. Cape, London 2002. Český překlad *Konstanty přírody*. Paseka, Praha 2005; *Impossibility – limits of science and science of limits*. Vintage, New York 1999
30. Neville R. C.: *Solar Energy Conversion*. Elsevier, Amsterdam 1995.
31. Neff O.: *Tma 2.00*. Milenium, Praha 2003.
32. Svoboda P. (ed.): *Zdroje a výroba elektrické energie*. Speciální číslo Československého časopisu pro fyziku A2 (2002), Vol. 52.
33. *Pozn. autora*: Představa, že elektrická energie vyprodukovaná větrnou elektrárnou se vykupuje 4x draž než je její standardní cena, evokuje myšlenku postavit alternativní „větrnou“ elektrárnu, jejíž vrtule bude místo větru pohánět standardní elektrický motor poháněný levnější energií – kdo by na této disproporcii nechtěl vydělat (?~„ekotrafo“).

## Ze života chemických společností

### „Chemie na Slezskoostravském hradě“ aneb „Chemie – život je“

Předposlední den uplynulého školního roku – 28. června 2007 – zavítalo asi jeden a půl tisíce žáků, studentů (spolu s pedagogy), ale i nejšířší veřejnosti do areálu Slezskoostravského hradu, kde na ně čekala přehlídka zajímavé a užitečné chemie v rámci akce „Chemie na Slezskoostravském hradě“. Celou přehlídku s podtitulem „Chemie – život je“ připravila Ostravská pobočka České společnosti chemické v bezprostřední spolupráci s katedrami chemie Přírodovědecké fakulty Ostravské univerzity v Ostravě a Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství VŠB – Technické univerzity Ostrava, Střední průmyslovou školou chemickou akademika Heyrovského a Gymnáziem v Ostravě – Zábřehu a Gymnáziem Komenského v Havířově. Nad akcí osobně převzali záštitu hejtman Moravskoslezského kraje Ing. Evžen Tošenovský a náměstek primátora statutárního města Ostrava Mgr. Lubomír Pospíšil.

Návštěvníky přivítaly nejen „výbuchy“, barevné ohně či nejrozmanitější chemická „kouzla“, jak byly prezentovány ve třiceti stáncích chemického „jarmarku“, ale zájemci měli i možnost si kupříkladu nechat analyzovat vlastní vzorek vody nebo si proměřit účinnost UV filtru slunečních brýlí. S největším ohlasem se ale nakonec stejně setkalo „malování hennou na kůži“, kterou pro zájemce připravili pracovníci Bochemie, s.r.o. (Bohumín) – generálního sponzora celé akce; před jejich stánkem bylo plno, i když se brány Hradu již postupně zavíraly.

Velmi zajímavé bylo seznámit se, jak „chemii“ vidí a vnímají naši nejmenší. V rámci již dříve vyhlášené soutěže „Malovaná chemie“ pro žáky základních škol se totiž postupně nashromáždilo více než 400 výtvarných prací, přičemž všechny byly v prostorách Slezskoostravského hradu k vidění. Vybrat právě tu „nejlepší“ byl úkol zcela nezáviděníhodný. O něco snadnější to porota měla u prací středoškoláků, kde se jich v rámci soutěže „Přivítivá chemie“ sešlo „jen“ padesát.



Návštěvníci s hlubším zájmem o chemii si pak odpodně nenechali „utéct“ vystoupení renomovaných chemických odborníků a řečníků (Prof. Ing. Kamil Wichterle, DrSc., Prof. RNDr. Miroslav Prokša, PhD., RNDr. Tomáš Gráf, PhD.).

O doprovodný (nechemický) program se po celý dlouhý den postaral lidový soubor Vonička z Havířova, skupina historického šermu „Rytíři svatého Grálu“ a také hasiči a zdravotníci s ukázkami své práce.

Uspořádání a zabezpečení „Chemie na Slezskoostravském hradě“ v takové šíři a rozsahu by nebylo možné bez intenzivního zapojení více než 150-ti (bezejmených) dobrovolníků. Všem za to patří (alespoň) upřímné a srdečné poděkování. Jmenovitě pak je třeba ocenit nadšení a schopnosti hlavního koordinátora doc. RNDr. Václava Slováka, Ph.D. z katedry chemie PřF OU, který dal celé akci výslednou podobu.

*Boleslav Taraba  
předseda ostravské pobočky ČSCH*

### 59. Zjazd chemikov

59. zjazd chemikov sa konal v dňoch 2. – 6. septembra 2007, a tak ako v roku 2005, bol opäť jeho dejiskom „pod jednou strechou“ hotelový komplex Hutník situovaný v Tatranských Matliaroch. Okrem posterovej a 6 prednáškových sekcií boli k dispozícii aj zariadenia určené na relax ako bazén, v cene vložného, sauna, masáže, kolký a aj celkom vyťažené dva bary. V prvý deň po registrácii niečo vyše 500 účastníkov sa od 19,00 konal Uvítací večierok, kde všetkých prítomných pozdravili predseda SCHS Viktor Milata a riaditeľ hotela Juraj Čelinák.

V pondelok, 3.9. sa v kine Tatry v Tatranskej Lomnici konalo slávnostné otvorenie zjazdu za účasti predstaviteľov ASCHFS, AČCHS, univerzít, ministerstiev školstva a hospodárstva a hlavných sponzorov. Záštitu nad zjazdom prebrali primátor mesta Vysoké Tatry Ján Mokoš a minister hospodárstva Lubomír Jahnátek. Čestným hosťom zjazdu bol prof. Gerhard Ertl z Fritz Haber Inštitútu v Berlíne, ktorý predniesol plenárnu prednášku na tému „Elementary steps in heterogeneous catalysis“. Pri tejto príležitosti predseda SCHS Viktor Milata slávnostne odovzdal prof. Ertlovi Zlatú medailu SCHS. Predsedkyňa ČSCH prof. Jitka Ulrichová vo svojom príhovore pozvala všetkých prítomných na 60. zjazd, ktorý sa bude konať v roku 2008 v Olomouci a odovzdala čestné členstvo v ČSCH Dušanovi Veličovi. Predseda SCHS Viktor Milata predstavil na tomto otvorení aj novú cenu SCHS – Medailu Daniela Belluša a prvú odovzdal osobne prof. Danielu Belluša a to doc. Milanovi Karvašovi.

Po skončení slávnostného otvorenia a valnom zhromaždení SCHS začali prednášky v sekciách s celkovo 7 pozvanými prednášajúcimi: Dr. Karol Babor, Bratislava, 60 rokov Chemických zvestí/Chemical Papers; prof. Ján



Mocák, Trnava, Možnosti charakterizácie a klasifikácie údajov chemometrickými technikami; Dr. Martin Polčík, Brno, Bionanotechnology project at ANF DATA; prof. Adam Pron, Grenoble, Organic-Inorganic Hybrid Materials For Molecular Electronics; prof. Ján Šajbidor, Bratislava, Úloha polynenasýtených mastných kyselín v prevencii niektorých civilizačných ochorení; prof. Pavol Šajgalík, Bratislava, Polymer Derived Silicon Carbide Ceramics; doc. Petr Štěpnička, Praha, Coordination and catalytic behaviour of ferrocene alkenylphosphines.

Po dva večery prebiehala posterová sekcia v hotelovej telocvični spojená najprv s vínnym večerom, kde sa podávali značkové vína od firmy Chowanec a Krajčírovič,

Vínne pivnice Svätý Jur. Druhá časť posterovej sekcie bola spojená s pivným večerom, kde sa podávali fľaškové aj čapované pívá od miestneho pivovaru Pilsberg, s.r.o. v Poprade. Posterové sekcie spojené so súťažou o najlepší poster v dvoch kategóriách, mladí vedeckí pracovníci do 35 rokov a študenti, trvali do polnočných hodín.

Záverečným spoločenským podujatím bola opekačka na Medvedej lúke, ktorá sa však tento rok stala Spoločenským večerom s goralskou muzikou v hoteli vzhľadom k nepriaznivému počasiu. Ani zlé počasie snád nepokazilo náladu a úvodná hruškovica ju mohla už len ďalej vylepšiť. Na druhej strane vítanie prvého snehu a pohľad na zasnežený Lomnický štít nad hotelom mali v tomto ročnom období tiež svoje čaro. Pekne v teple najprv všetkých na večierku privítal predseda SCHS Viktor Milata, Dr. Milan Drábik potom vyhlásil výsledky posterovej súťaže a odovzdali sa diplomy a ceny úspešným študentom a mladým vedcom. Dušan Velič odovzdal Zuzke Hlouškovovej medailu SCHS za jej dlhoročnú, spoľahlivú a nenahraditeľnú prácu ako hospodárky SCHS, tak aj „polymérnej duše SCHS“.

V posledný deň konferencie odzneli posledné odborné prednášky v sekciách a záverom vedeckého programu bola panelová diskusia, kde garanti, pozvaní prednášatelia a aj celé plénum mohli zhodnotiť priebeh zjazdu. Posledným obedom sa zjazd definitívne ukončil a účastníci boli dopravení pripravenými autobusmi k vlakovkej stanici v Poprade.

*Monika Aranyosiová,  
výkonný tajomník 59. zjazdu chemikov*

## Evropský koutek

### Brána do Evropy pro mladé chemiky

Myšlienka sítě pro mladé chemiky v rámci Evropy se zhmotnila 31. března 2007 v Berlíně. Mladí chemici – zástupci 13 členských chemických společností EuCheMS – společně vytvořili pravidla a stanovy umožňující vznik Evropské sítě mladých chemiků (European Young Chemists Network, EYCN).

EYCN podporuje vzájemné vazby mezi chemiky z evropského průmyslu, akademického prostředí, profesionálních institucí a evropských vládních orgánů. Vzájemným propojením přispívá EYCN k propagaci chemie a k rozvoji evropských iniciativ zahrnujících vědecké programy v oblasti chemie a molekulových věd a v dalších vědeckých a technologických oblastech, jako jsou např. nanověda, potravinářství, „life-sciences“, environmentální vědy a elektronika.

Cílem EYCN, načrtnutým ve stanovách, je poskytnout v rámci EuCheMS platformu, kde mohou mladí chemici:

- zformovat jednotný názor umožňující jim prezentovat se v rámci evropské vědy, vzdělání a politiky. Zahrnuti jsou zejména obory obsahující chemii, se speci-

fickou orientací na chemii a molekulové vědy;

- diskutovat společné zájmy, vytvářet a rozšiřovat nové myšlenky a iniciativy přispívající k budoucnosti vědy a rozvoji evropské společnosti;
- vzájemně se propojit a tím vytvořit podpůrnou spo-



Účastníci 2. setkání EYCN, Berlín, 30. března – 1. dubna 2007



Zvolený Řídící výbor EYCN

lečnost v rámci Evropy;

- vytvořit nová propojení mezi akademickým prostředím a průmyslem.

Během zasedání EYCN v Berlíně byl ustanoven řídicí výbor. Pět zástupců reprezentujících různé státy Evropy bylo zvoleno do prvního Řídícího výboru EYCN. Jsou to:

Předseda: **Csaba Janáky**, Maďarská chemická společnost (janakycsaba@yahoo.com)

Sekretářka: **Emma Dunphy**, Švédská chemická společnost (emmadunphy@gmail.com)

PR: **Jens Breffke**, Německá chemická společnost (breffke@web.de)

Vnitřní komunikace: **Maria-Cristina Todasca**, Rumunská chemická společnost (bmcric@yahoo.com)

Pokladník: **Juan-Luis Delgado**, Královská chemická společnost Španělska (jldelgad@quim.ucm.es)

Konkrétní iniciativy EYCN se týkají:

- vytvoření databáze pracovních/výměnných programů a stáží sladující potřeby studentů VŠ včetně PhD studentů a účastníků post-doktorandských programů a dalších evropských mladých chemiků s požadavky průmyslu a akademických institucí;
- organizování propagačních akcí usnadňujících kontakt mezi mladými chemiky, vynikajícími vědci a zkušenými obchodníky, např. workshopy, sympózia nebo kurzy zaměřené na speciální problémy, konference pro mladé chemiky a společenské akce propagující chemii a molekulové vědy ve společnosti;
- organizování a udělování cen a stipendií pro talentované mladé chemiky;
- vytvoření kontaktů na Evropskou komisi umožňujících vést diskusi o iniciativách ovlivňujících mladé chemiky;
- podpory spolupráce s dalšími organizacemi mladých vědců v jiných disciplínách po celém světě.

Jedním ze současných projektů je Cena mladých chemiků. Cena mladých chemiků 2008 má ocenit excelentní výzkum prováděný mladými vědci v oblasti chemických disciplín. Bude prezentována na 2. Evropském chemickém kongresu (2nd European Chemistry Congress) pořádaném od 16. do 20. září 2008 v Torinu. Tato cena má vyznamenat a povzbudit mladé chemiky, jejichž současný výzkum je na mimořádně vysoké úrovni. Cena bude udělena ve dvou kategoriích: PhD studenti a mladí vědci do 35 let. V každé kategorii bude udělena jedna zlatá a dvě stříbrné medaile. Medaile budou předány během zvláštního slavnostního obřadu. Další podrobné informace budou zveřejněny v nejbližší době na webových stránkách konference ([www.euchems-torino2008.it](http://www.euchems-torino2008.it)).

Vzhledem k tomu, že setkání v Berlíně se mnoho zástupců národních chemických společností nezúčastnilo, rádi bychom využili tuto příležitost a vyzvali je, aby nás kontaktovali a stali se členy EYCN.

Další informace je možné získat e-mailem: Cristina Todasca (bmcric@yahoo.com).

## Ve zkratce z 2. setkání EYCN

Pracovní schůzky EYCN jsem se zúčastnil jako zástupce České společnosti chemické a jako většina ostatních zástupců jsem o této vznikající odnoži EuCheMS neměl prakticky žádné informace. První schůzka v Budapešti v srpnu 2006 vlastně nebyla ani setkáním EYCN, neboť tato organizace v podstatě ještě neexistovala. Teprve na schůzce v Berlíně byly vypracovány a schváleny stanovky. Tímto aktem se také zastoupené chemické společnosti (včetně ČSCH), resp. jejich sekce mladých, staly členy EYCN.

Celé setkání proběhlo v přátelské a velmi pracovní atmosféře. Kromě stanov šlo zejména o detailnější promyšlení cílů společnosti a vypracování strategie vzhledem k evropským orgánům, mateřské EuCheMS a sponzorům (tyto závěry jsou shrnuty v předchozím článku, který byl otištěn také ve všech národních časopisech zúčastněných chemických společností). Důležitým cílem je také oslovení chybějících evropských chemických společností a jejich zapojení do EYCN.

V současnosti největší chystanou událostí EYCN bude sekce mladých na 2. Evropském chemickém kongresu (Torino, září 2008). Proběhne širší představení EYCN a také vyhlášení „Ceny mladých chemiků“ (viz výše).

Tak jako každá novinka, i Evropská síť mladých chemiků bude jistě chvilku hledat svoje skutečné poslání a bude si muset svoje místo mezi fungujícími a prospěšnými organizacemi teprve vydobýt. Věřím, že se jí to podaří a že tato započatá iniciativa přinese i obrodu Sekce mladých České společnosti chemické a že spolupráce s EYCN bude přínosem pro obě strany.

*Petr Holzhauser  
Sekce mladých ČSCH*

## Lepší využití prostředků Strukturálních fondů na podporu výzkumu a inovací

Česká republika patří mezi členské země EU, jejíž většina regionů má v rozpočtovém období 2007–2013 výjimečnou šanci čerpat značné finanční prostředky ze Strukturálních fondů Společenství prostřednictvím nově vyhlášených Operačních programů (OP). Na podporu a posílení vzdělávání, výzkumu a inovací jsou zaměřeny především OP spravované MŠMT a MPO. Abychom dokázali využít této výjimečné šance nejenom v současnosti, ale též jako investice do budoucnosti, měli bychom v navrhovaných projektech OP sledovat i návaznosti na budoucí využití finančních prostředků Rámcových programů Společenství. V období německého předsednictví EU, které skončilo 30.6.2007, bylo předloženo několik doporučení, jak vhodně využít investice SF do vzdělávání, výzkumu, vývoje a inovací.

Ve své nejnovější zprávě vydává European Research Advisory Board (EURAB) následující doporučení „Měli bychom zvýšit zdroje programů Strukturálních fondů, určené pro opatření týkající se výzkumu a inovací. Je nutné zvýšit povědomí o důležitosti akcí konaných v této oblasti, rozšiřovat zkušenosti a „Best practice“ o tom, jak získat ekonomické přínosy z těchto opatření. Musíme zajistit, aby akce Strukturálních fondů byly pevnou součástí širšího „eco-systému“ výzkumu a inovací“.

Zpráva vychází z předpokladu, že posílení vazby trojúhelníku výzkum, vzdělávání a inovace je základním předpokladem k naplnění cílů Lisabonské strategie učinit do roku 2010 evropskou ekonomiku nejsilnější ve světovém konkurenčním měřítku. Pokud má být tohoto cíle dosaženo, je nutné napřed posílit vazby tohoto trojúhelníku, což, jak doporučuje EURAB, má být učiněno za pomoci evropských Strukturálních fondů, programů Komise pro investování v méně rozvinutých regionech. Samozřejmě zde Komise spatřuje příležitost využít Strukturální fondy. Evropská komisaři (Janez Potocnik, Výzkum; and Danuta Hübner, Regionální Politika) vyjádřili své přání vůči členským státům a jejich regionům, vyčlenit některé prostředky Strukturálních fondů pro účely výzkumu a inovací. Strukturální fondy by mohly povzbudit inovační aktivity zvýšením kapacity výzkumných podniků v regionech investováním do infrastruktury nebo pracovních sil. Dodatečné financování by mohlo být též využito pro podporu komercializace výzkumných výsledků, posílení kontrolních opatření pro výzkum a inovace a zavedení mezinárodní spolupráce do aktivit regionů podporou přístupu k mezinárodním programům jako např. 7.RP.

Strukturální fondy by mohly investováním do infrastruktury a pracovních sil stimulovat výzkumné a inovační aktivity zvýšením kapacit podniků v regionech, zabývajících se výzkumem. Dodatečné financování by mělo být použito též na podporu komercializace výzkumných výsledků, k posílení kontrolních opatření pro výzkum a inovace a k zavedení mezinárodní spolupráce a podpoře aktivit regionů v přístupu k mezinárodním programům,

jako např. FP7. Zpráva EURABu navrhuje 9 doporučení, jak by mohly Strukturální fondy posílit výzkum a inovace. Tato doporučení zahrnují výzvu k pobídkám, které by měly pozvednout výzkumné a inovační aktivity podporované ze Strukturálních fondů, jako různé typy grantů nebo zavedení různých cen pro regiony, které dokáží využít Strukturální fondy pro investování do výzkumu a inovací. EURAB také podporuje doporučení, vycházející ze zprávy Aho Group<sup>6</sup> „Creating an Innovative Europe“, která navrhuje, aby příjemci Strukturálních fondů byly zavázáni, kromě plnění hlavních cílů projektů, též věnovat 20% prostředků na investice do výzkumu a inovací. Další specifické doporučení se vztahuje na myšlenku zredukovat velké množství národních a regionálních grantů, jejichž příjemci by měli místo toho investovat do projektů podporovaných ze Strukturálních fondů. EURAB doporučuje, že výše národních a regionálních grantových podpor by měla klesnout ze současných 50 % nebo 25 % na 10 %. EURAB by rovněž uvítal pobídky v rámci Strukturálních fondů, které by podporovaly využití nových finančních nástrojů, které nabízí Evropská investiční banka (EIB). Granty by mohly být například využity na pokrytí úrokových plateb na výzkumné infrastruktury.

Zpráva také navrhuje posílit vazby mezi Strukturálními fondy a 7. Rámcovým programem pro výzkum a technologický rozvoj (FP7) z čehož by mohly vytežit oba typy fondů. Akce podporované ve specifickém programu 7. RP „Kapacity“ by měly ovlivnit rozvoj relevantních akcí podporovaných Strukturálními fondy, zatímco programy Strukturálních fondů by měly naopak položit základy pro budoucí účasti v Rámcových programech.

V usnesení o 7. RP jsou již určité zmínky o Strukturálních fondech, jako např., že návrh na projekt infrastruktury bude posuzován podle počtu kritérií, která zahrnují využití půjček z EIB a další podpory Strukturálních fondů. Dokument vysvětluje, že pod hlavičkou „Výzkumného potenciálu“ „Bude vidět silná součinnost s regionální politikou Společenství“. Akce podporované pod touto hlavičkou budou identifikovat potřeby a příležitosti posilující výzkumné kapacity vznikajících nebo existujících center excelence v konvergujících regionech, které budou podporovány Strukturálními a Kohezními fondy.

„Připouštíme, že významný podíl Strukturálních fondů již byl určen na stimulaci výzkumu a inovací v EU,“ píše se ve zprávě EURABu. „Nicméně věříme, že bude učiněno ještě více, abychom dosáhli společného cíle Komise v oblasti regionální politiky a členských států, které by měly přiřadit význačný podíl podpory Strukturálních fondů na výzkum a inovace. Vyzýváme Evropskou komisi, členské státy a regionální instituce, aby hledali cesty k dosažení tohoto cíle“.

*Tento článek vytipován a přeložen za finanční spoluúčasti projektu KAMPUŠ – OK 485.*

### LITERATURA

1. [http://ec.europa.eu/research/eurab/index\\_en.html](http://ec.europa.eu/research/eurab/index_en.html) (staženo 30. 7. 2007).



2. <http://cordis.europa.eu/search/index.cfm?fuseaction=news.simplesdocumentLucene&RCN=27746> (staženo 30. 7. 2007).
3. [http://ec.europa.eu/research/eurab/index\\_en.html](http://ec.europa.eu/research/eurab/index_en.html) (staženo 30. 7. 2007).
4. <http://www.bmbf.de/en/7272.php> (staženo 30. 7. 2007).
5. [http://cordis.europa.eu/search/index.cfm?fuseaction=prog.simplesdocument&PG\\_RCN=7150618](http://cordis.europa.eu/search/index.cfm?fuseaction=prog.simplesdocument&PG_RCN=7150618) (staženo 30. 7. 2007).
6. [http://cordis.europa.eu/search/index.cfm?fuseaction=prog.simplesdocument&PG\\_RCN=8745522](http://cordis.europa.eu/search/index.cfm?fuseaction=prog.simplesdocument&PG_RCN=8745522) (staženo 30. 7. 2007).
7. [http://ec.europa.eu/invest-in-research/action/2006\\_ahogroup\\_en.htm](http://ec.europa.eu/invest-in-research/action/2006_ahogroup_en.htm) (staženo 30. 7. 2007).

Ing. Anna Mittnerová  
VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6  
anna.mittnerova@vscht.cz

## Akce v ČR a v zahraničí

rubriku kompiluje Lukáš Drašar, drasarl@centrum.cz

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

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

## Odborná setkání

### Konference Francouzské chemické společnosti „Chimie du Futur, Futur de la Chimie“, Paříž 16.–18.7.2007

Ve dnech 16. – 18. července 2007 pořádala Francouzská chemická společnost (SFC) kongres věnovaný 150. výročí vzniku této společnosti. Místem jeho konání byl „Maison de Chimie“, klasicistní palác v 7. pařížském obvodu, který je sídlem sedmi národních učených společností z různých oborů chemie. Na sjezd byli pozváni reprezentanti Evropské asociace pro chemické a molekulární vědy (EuChemS), evropských národních chemických společností, Americké chemické a Japonské chemické společnosti, Mezinárodní unie pro čistou a aplikovanou chemii (IUPAC), UNESCO, nakladatelství Wiley-VCH a řady francouzských chemických a farmaceutických firem. Sjezd byl zahájen v úterý vystoupeními Bernarda Bigota a Jean-Maria Lehna vzpomínkou na Pierra Potiera, Guy Ourissona a Pierre-Gillesa, nedávno zesnulé vynikající francouzské chemiky. Pak následovala hodinová přednáška prezidenta SFC Armanda Lattese o historii a současnosti Francouzské chemické společnosti dokumentovaná podrobnými informacemi o přínosu francouzských chemiků pro různé obory chemie. Se zdravíci vystoupili zástupci Americké, Královské (VB), Arménské, Bulharské, České, Japonské, Německé, Slovenské, Slovinské a Rumunské chemické společnosti, prezident IUPAC a z pověření prezidenta EuChemS Wolfram Koch. V této části jednání se střídala francouzština s angličtinou, předsedkyně ČSCH svůj projev přednesla ve francouzštině a část z jeho textu uvádím: „*Pokud se mohu vyjádřit za členy České společnosti chemické, pak spolupráce ve vědeckém výzkumu*

*a průmyslové chemii je na vynikající úrovni. Nesporně klíčovou roli v tom hraje velvyslanectví Francouzské republiky v Praze, zvláště jeho „Service de coopération et d'action culturelle“. Společná vědecká výchova „doctorat en cotutelle“, společné projekty Evropské unie a vědecké a osobní kontakty jsou základy, na kterých jsou pevně zakotveny vzájemné styky chemiků. Osobně bych uvedla spolupráci s ústavu CNRS v Gif sur Yvette s mou Alma mater Palackého univerzitou, která v roce 1993 udělila Pierru Potierovi čestný doktorát. Využívám této příležitosti, abych pozvala do Olomouce prof. Jean-Marie Lehna na 60. jubilejní sjezd Asociací českých a slovenských chemických společností v roce 2008.“*

Můj celkový dojem ze sjezdového jednání byl příznivý. Francouzští chemici si přes veškeré jimi uváděné těžkosti vedou dobře a mají plnou podporu ze strany vlády. I to, že kongres měl zahájit prezident Nicolas Sarkozy, který se však omluvil a poslal účastníkům neobvykle vřelý osobní dopis, svědčí o zájmu státních institucí Francie podporovat chemický základní a aplikovaný výzkum v třetím tisíciletí. Sjezdu se účastnilo 614 odborníků z několika zemí, bylo předneseno 6 plenárních přednášek a jednání probíhala v sekcích tematicky zaměřených na: „Beyond Supramolecular Chemistry“, „Chemistry and Material“, „Chemistry and Time“, „The Rise of Solid State Chemistry“, „Chemistry, Energy and Environment“ a „Chemistry and Drugs“. Česká chemie byla zastoupena přednáškou Vladimíra Křena (MBÚ AV ČR) a dvěma plakátovými sděleními kolegů Vojtěcha Spiwoka (VŠCHT Praha) a Václava Slováka (Univerzita Ostrava). Sjezdové materiály jsou uloženy na sekretariátu ČSCH v Praze a v knihovně Ústavu lékařské chemie LF UP v Olomouci.

Vilém Šimánek

## Ocenění doktorandských přednášek proslovených na Aprochemu 2007

Ve dnech 16. až 18. dubna 2007 proběhla v Milovech u Žďáru nad Sázavou již 16. konference APROCHEM. Lze konstatovat, že odborným zaměřením, počtem příspěvků i účastníků byla letošní hlavní odborná akce pořádaná Českou společností průmyslové chemie a dalšími partnery úspěšná. Nadále se tak potvrzuje, že je Aprochem nejdůležitějším společným odborným setkáním chemiků z průmyslu, vysokých škol i chemicky orientovaných pracovišť AV ČR. Potěšitelný je stálý zájem a účast kolegů ze Slovenska. Kromě vlastního odborného programu, který byl rozdělen do osmi sekcí, byla mimořádně cenná i úvodní společná plenární část, ve které generální ředitel a.s. UNIPETROL pan F. Vleugels a poté jeho kolegové informovali o výhledech a nových perspektivách našeho rafinérského a petrochemického průmyslu. Následně plenární přednášky pak rozvíjely v konkrétních oblastech naznačené směry rozvoje českého chemického průmyslu.

Součástí odborného programu konference byla rovněž předem vyhlášená soutěž o nejlepší doktorandské přednášky. Hodnotící komise navrhuje udělit tuto cenu bez rozlišení poradí následujícím mladým kolegům a kolegyním:

- Ing. Vít Šťáva: Deriváty ferrocenu pro oxypolymeračně vytvrzované organické povlaky, UPa FCHT Pardubice;
- Ing. Lukáš Darebník: Vliv složení rop na jejich chování při dlouhodobém uskladnění, VŠCHT Praha;
- Ing. Jana Turečková: Směsi aromaticko-alifatických kopolyesterů se škrobem a jejich vlastnosti, VŠCHT Praha;
- Ing. Dagmar Rychlíková: Začlenění hodnocení kontaminace podzemních vod do bezpečnostní dokumentace průmyslových podniků, VUT FSI Brno

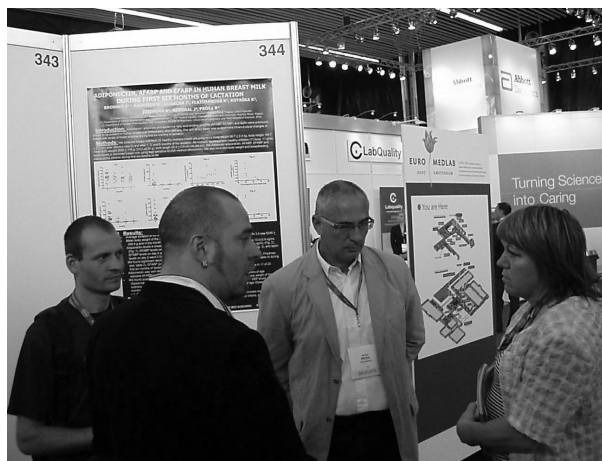
Po schválení předsednictvem ČSPCH byli uvedení kolegové a kolegyně pozváni na příští zasedání předsednictva České společnosti průmyslové chemie, kde jim bude předán diplom a stanovená finanční odměna.

Předpokládá se, že i v příštím roce se soutěž uskuteční.

*Jaromír Lederer  
předseda ČSPCH*

## EUROMEDLAB 2007

Ve dnech 3. až 7. června 2007 proběhl v Amsterdamu 17th IFCC-FESCC European Congress of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine a 60th National Congress of the Netherlands Society for Clinical Chemistry and Laboratory Medicine. Kongres, gigantická akce pro více než tisíc účastníků z celého světa, byl věnován klinické medicíně. Akce se uskutečnila ve výstavním centru RAI, kde byly pro vlastní přednášky vyčleněny tři velké sály a dalších asi pět menších prostor pro malá minisymposia. Postery byly vyvěšovány podle tematických skupin pro



*Diskuse u posterů na posterové sekci v Exhibition area. Foto Aleš Horna.*

každý konferenční den samostatně. Na tuto část volně navazovala výstava jednotlivých dodavatelů laboratorní techniky, kteří velkou část této konference sponzorují. O významu konference svědčilo i to, že ji slavnostně zahájila nizozemská královna.

Přednášky byly prezentovány významnými řečníky. Většina z nich uveřejňuje výsledky jejich práce v těch nejlepších časopisech jako Nature, Science, PNAS, New J. Eng. Med. Programově bylo jednání zahájeno plenární přednáškou z oblasti genetiky, obezitologie, detekce biomarkerů a nukleových kyselin. Od 10 h byla zahájena čtyři paralelní symposia na různá témata pokrývající celou oblast klinické chemie. Mě velmi zajímaly sekce, které se věnovaly novým technologiím využitelným v klinické medicíně. Asi nejvíce se mi líbila přednáška pana J. van der Greefa<sup>1</sup>, která byla zaměřena na problematiku metaboliky, proteomiky a peptidomiky. Tato oblast výzkumu je zatím na počátku svého zrození a otevírá zatím netušené možnosti poznání biologických procesů. A právě na takových kongresech můžeme slyšet nejen řečníky, kteří drží vývoj v té či dané oblasti ve svých rukou, ale také vidět výsledky, které značně obohacují světovou pokladnici vědění.

Z konference byla vydána programová kniha o 207 stranách<sup>2</sup>. Abstrakta příspěvků jsou uveřejněna ve speciálním čísle časopisu Clinical Chemistry and Laboratory Medicine<sup>3</sup>.

## LITERATURA

1. Van der Greef J.: Clinical Chemistry and Laboratory Medicine 45, S37 (2007).
2. EUROMEDLAB 1, 1–207 (2007).
3. Clinical Chemistry and Laboratory Medicine 45, S1–S473 (2007).

*René Kizek*

## Mezioborové setkání mladých biologů, biochemiků a chemiků již po sedmé

Tradiční (snad se tak dá po 7. ročníku označit) konference pořádaná firmou Sigma-Aldrich ve spolupráci s Českou společností chemickou a Českou společností pro biochemii a molekulární biologii se konala ve dnech 12. až 15. června na Českomoravské Vysočině, v hotelu Devět skal v Milovech. Vlastní prezentaci formou přednášek nebo posterů předcházela výběr odborné komise, která se opět musela vyrovnat s množstvím kvalitních prací a do finálového klání vyslat dle svého názoru ty nejlepší. Během vlastních 3 soutěžních dnů tak zaznělo 38 přednášek, v posterové sekci bylo prezentováno 29 posterů. Jako každoročně i letos byl program doplněn přehledovými přednáškami již odrostlejších vědeckých pracovníků, a tak si tentokrát před mladé stoupl doc. Martin Fusek, který stál u zrodu soutěže a až do jejího 6. ročníku seděl na místě vyčleněném pro porotu. Nyní si mohl „vychutnat“ pohled do řad soutěžících z jiné pozice. Jeho přednáška o Bioléčivech ukázala nezbytnost mezioborového výzkumu a tak vlastně potvrdila správnost společného setkávání mladých ve zdánlivě odlišných odvětvích biologie nebo chemie. Přednášky řazené tentokrát dle abecedního pořadí prezentujících, nikoliv dle oborů, byly opět velice dobře zpracované i po formální stránce, živější byla i následující diskuse. I letos jsme mohli zaznamenat rostoucí podíl prací, které vznikly na zahraničních pracovištích. Prof. Moravcová opět s radostí zaznamenávala jazykové prohřešky nejen přednášejících, ale i odborné poroty. Po soutěžním vypětí bylo možno večer relaxovat při barmanské show, která se setkala s velkým ohlasem, při tanečním večeru nebo vychutnávat krásy okolní přírody.

Odborná porota nakonec nominovala 5 finalistů z chemie – Václav Dekoj, Petr Beier a Zuzana Krausová (všichni z Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR), Ondřej Kundrát a Kamil Parkan (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze), absolutním vítězem v této katego-



rii se stal Václav Dekoj s prací „Elektronové deficitní triptycenové cyklofany: struktura a vlastnosti“.

V kategorii biologů a biochemiků byli nominováni: Kateřina Bišová (Ústav mikrobiologie AV ČR, Opatovický Mlýn), Eva Otáhalová (Ústav hematologie a krevní transfuze v Praze), Petra Knížetová (Lékařská fakulta Univerzity Palackého v Olomouci), Zuzana Chrastilová a Irena Voráčková (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze). Absolutní vítězkou v této kategorii se stala Petra Knížetová s prací „Autokrinní a parakrinní mechanismus účinku VEGF u astroglálních nádorů“.

Oba laureáti získali možnost nákupu zboží u Sigmy-Aldrich v hodnotě 50 000,- Kč.

Cenou za nejlepší poster byla oceněna „Chirální mes-substituce calix[4] pyrrolových makrocyclů“ Ondřeje Šimáka z VŠCHT Praha. Laureátům soutěže bude nabídnuta možnost prezentovat svou práci v zahraničí v rámci výměnných pobytů, které jsou realizovány prostřednictvím České společnosti chemické.

Abstrakta soutěžních příspěvků, je možno nalézt v č. 5 Chemických listů, kde se můžete sami přesvědčit o kvalitě prezentovaných prací.

Další, 8. ročník je již termínově připraven – bude se konat 10. – 13. června 2008 v Milovech. Příspěvky je nutno přihlásit do konce ledna 2008 a poprvé se soutěže zúčastní i mladí vědci působící na slovenských výzkumných pracovištích, což soutěži jistě přinese další zpestření i větší konkurenci.

Poděkování účastníků i odborné poroty patří firmě Sigma-Aldrich, jmenovitě paní Ing. Daniele Dornerové za to, že má ještě stále chuť věnovat jistě nemalé finanční prostředky i svůj elán do této soutěže.

Přeji nám všem, ať se nám vydaří i příští ročník a úplně na závěr Vám laureátka soutěže P. Knížetová vzkazuje: „určitě Vám mohu doporučit, abyste se příští rok zúčastnili!“

Jitka Ulrichová

## 12. mezioborová Česko-Slovenská toxikologická konference – 2007

V návaznosti na více jak čtvrtstoletou tradici česko-slovenských toxikologických konferencí (od roku 1996 „Česko-Slovenských“ nebo „Slovensko-Českých“ a od té doby číslovaných) se v pražském Lékařském domě ve dnech 11. až 13. června 2007 uskutečnilo další, tentokrát oborově široce koncipované setkání českých a slovenských toxikologů. O zdařilosti záměru „otevřít toto vědecké fórum dalším odborníkům z oblastí s toxikologickými problematikami různě úzce souvisejícími“ svědčí netradičně vysoká účast (přes 170 účastníků, z toho 140 s aktivními příspěvky), a to jak z pracovišť akademických a univerzitních, tak zdravotnických, chemických i z institucí soukromých firem. Konference byla organizována Toxikologickou sekcí České společnosti pro experimentální a klinickou farmakologii a toxikologii ČLSJEP, Slovenskou toxikologickou společností SETOX a Odbornou skupinou analytické toxikologie při České společnosti chemické. Účelným se ukázalo přizvání dalších organizací ke spoluúčasti na organizaci: katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze, České společnosti pracovního lékařství ČLSJEP a Státního zdravotního ústavu. Na částečném sponzorství se podílely firmy Shimadzu GmbH a Schoeller Instruments, s.r.o.

Úvodní vystoupení (předsedy organizačního výboru Miloň Tichého, předsedy České toxikologické sekce Jaroslava Květiny a předsedy Slovenské toxikologické společnosti Eduarda Ujházyho) byla využita k rekapitulacím dosavadních konferenčních trendů, k přivítání farmakologických a toxikologických nestorů prof. MUDr. Heleny Raškové, DrSc. a doc. MUDr. Václava Trčky, DrSc. a k pozdravení čerstvého pětasedmdesátiníka a dlouhodobého reprezentanta české toxikologie prof. MUDr. Vladislava Eybla, DrSc.

V odborné části bylo prezentováno a diskutováno 43 ústních sdělení a 97 sdělení plakátových. Přihlášky referátů obsahovaly sice různorodou směsici problematik, přesto se podařilo utřídit alespoň „ústní“ část sdělení do několika tematických okruhů. Nejvýrazněji byly zastoupeny problematiky mechanismů toxických účinků (od oxidačního stresu přes studie o cytochromech P450, transportní a vazebné mechanismy toxicky účinných sloučenin až k funkcím metaloenzymů a metaloproteinů). V sekci „toxikologie kovů“ odezněly nejen kasuistiky případů otrav, ale i biologické úlohy iontů a sloučenin kovů. Problematiky soudní a kriminalistické toxikologie byly zaměřeny na nové zkušenosti s forensním využitím analytických metodik a na problematiky návykových látek. Předmětem sekce „analytické toxikologie“ byly toxikologické aplikace velmi citlivých detekčních chemicko-analytických technik a problematiky „nanomateriálů“. Z farmakologických výzkumů byly tradičně diskutovány především toxikokinetika, ale i genotoxicita a embryotoxicita. V toxikologiích prostředí šlo např. o biologické monitorování koncentrací xenobiotik u profesionálně exponovaných a neexponovaných populačních skupin a o průzku-

mové (dotazníkové) výsledky kontaminací pesticidy. Ve vojenské toxikologii odezněly některé aspekty, vyplývající z bioterorismu. Významná část konference byla věnována alternativním toxikologickým metodám, tj. hledání jednoduchých biologických testovacích objektů, umožňujících rychlé odhalení nebezpečnosti xenobiotik. V jedné ze sekcí byly podány informace o aktuální situaci v testování chemikálií (akce REACH) a o aktivitách skupiny pro testovací metody při OECD.

Úroveň konference příznivě ovlivnilo (jak bylo konstatováno při jejím ukončení) vydání přehledného „Souboru abstrakt“ („*in extenso*“ budou některé z prací publikovány v symposiálním čísle „Chemických listů“), ocenění České společnosti pracovního lékařství ČLSJEP, která poskytla 760 kreditů za aktivní nebo pasivní účast na konferenci a i nemalá aktivní účast a vystoupení mladších vědeckých pracovníků.

Během konference byl zvolen (pro další čtyřleté období) výbor Toxikologické sekce České společnosti pro experimentální a klinickou farmakologii a toxikologii ČLSJEP: předseda prof. RNDr. Jaroslav Květina, DrSc., jednatel prof. MUDr. Vladislav Eybl, DrSc., místopředsedkyně MUDr. Věra Štětínová, CSc., členové doc. RNDr. Miloň Tichý, DrSc., prof. RNDr. Pavel Anzenbacher, DrSc., náhradníci PharmDr. Zbyněk Svoboda, Ph.D. a Mgr. Pavla Černá.

Po dohodě všech organizátorů bylo upřesněno konání 13. mezioborové toxikologické konference: Trenčianské Teplice – červen 2008 (předsednictvo organizačního výboru: Ing. Jana Navarová, CSc. a doc. RNDr. Eduard Ujházy, CSc. Ústav experimentální farmakologie SAV, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava, e-mail: exfajana@savba.sk nebo exfaujha@savba.sk).

Miloň Tichý, [mtichy@szu.cz](mailto:mtichy@szu.cz)  
Jaroslav Květina, [kvetina@uebfi.cas.cz](mailto:kvetina@uebfi.cas.cz)

## 39. ročník Mezinárodní chemické olympiády 15. – 24. 7. 2007, Moskva, Rusko



Krátce poté, co byla oznámena vítězná kandidatura Ruska na pořádání Olympijských her v roce 2014, se v Rusku konala olympiáda chemická. Mezinárodní chemická olympiáda se do Moskvy vrátila po 10 letech. Její 39. ročník byl pořádán Moskevskou státní univerzitou

M. V. Lomonosova ve dnech 15. – 24. 7. 2007.

Připomeňme, že v Mezinárodní chemické olympiádě (IChO) reprezentují každý ze zúčastněných států maximálně 4 nejlepší gymnaziální chemici. Letos se této soutěže zúčastnilo celkem 256 soutěžících z 68 států. Tato čísla představují nový rekord. Pro srovnání: prvního ročníku IChO, který se konal v roce 1968 v Praze, se účastnily pouze 3 státy (Polsko, Maďarsko a Československo), před 10 lety se pak 29. ročníku IChO v Moskvě účastnilo

48 zemí.

Výběr českého reprezentačního týmu probíhal tradičně ve třech kolech. Prvním sítím bylo Ústřední kolo Chemické olympiády (výtečně zorganizované letos v lednu na VUT v Brně), prvních 13 studentů z tohoto kola se zúčastnilo týdenního teoretického soustředění. Teoretické soustředění (konané na VŠCHT v Praze) spočívá v sérii vyčerpávajících přednášek z různých oborů chemie, s tematikou danou přípravnými úlohami. Prvních 8 studentů z teoretického soustředění bylo pak pozváno i na soustředění praktické, ve kterém byla vybrána konečná čtveřice soutěžících. To se konalo na PřF UK v Praze pod vedením doc. RNDr. Pavla Coufala, Ph.D. a RNDr. Jana Kotka, Ph.D. a soutěžící se zde během dalšího týdne procvičili v praktických laboratorních dovednostech. Náročným sítím nakonec prošli:

Ctirad Červinka, student 4. ročníku Gymnázia v Mladé Boleslavi

Petr Hošek, student 4. ročníku Gymnázia v Zábřehu na Moravě

Petr Juřík, student 4. ročníku Gymnázia v Ostravě Zábřehu  
Petr Stadlbauer, student 3. ročníku Gymnázia v Litovli

Spolu se studenty tvořili český tým ještě dva mentoři – RNDr. Eva Muchová, Ph.D. z Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR a RNDr. Petr Slavíček, Ph.D. z VŠCHT Praha. Čechů bylo mezi soutěžícími ještě o jednoho více. Pátý český účastník, Jaroslav Žák (alias Jerry Zak) ovšem soutěžil za Velkou Británii, v kteréžto zemi nyní dokončil středoškolské studium a kde bude také pokračovat ve studiu vysokoškolském.

Organizace Mezinárodní chemické olympiády představuje náročný logistický a finanční oříšek. Je potřeba se postarat o celkem více než 500 účastníků pocházejících z nejrůznějšího kulturního zázemí. Navíc je potřeba zamezit kontaktu mezi mentory a studenty v prvních dnech olympiády, kdy mentoři připravují soutěžní úlohy v národních jazycích. Obě skupiny byly proto ubytovány odděleně. Zatímco mentoři byli soustředěni v jednom z moskevských hotelů, studenti si vychutnávali olympijský duch ve vesničce připravené pro olympiádu v roce 1980.



Slavnostní zahájení 39. IChO před Univerzitou M. V. Lomonosova



Nahoře zleva: Petr Juřík, Petr Stadlbauer, Petr Hošek, Ctirad Červinka, dole zleva: Eva Mrázková, průvodkyně českého týmu Katerina Zacharevičova, Petr Slavíček

Iluze roku 1980 byla přítom umocněna také odpovídající stravou či třeba povinným odevzdáním mobilních telefonů.

Slavnostní zahájení za účasti nejvyšších akademických a státních činitelů se konalo v areálu Moskevské státní univerzity. Po zahájení se cesty studentů a mentorů oddělily. Mentoři kontrolovali vybavení laboratoří, seznamovali se s (praktickými) soutěžními úlohami, vášnivě o nich diskutovali a hlavně je překládali do příslušného národního jazyka. Do svého mateřského jazyka přitom úlohy z oficiální anglické verze překládaly i týmy, u kterých by se to nepředpokládalo, jako v případě Anglie či Kanady. Studenti se mezitím kromě kulturního programu seznamovali s pravidly bezpečnosti práce a s některými méně běžnými experimentálními technikami. Hned další den si pak vše mohli ověřit během praktických úloh, na jejichž vypracování byl určen šibeniční čas 5 hodin. Další den nabírali studenti duševní síly v pravoslavném klášteře Sergijev Posad. Ty jim byly zapotřebí při řešení úloh teoretické části, na které měli vyhrazeno opět 5 hodin času. Po dokončení úloh teoretické části je možné opět spojit studentskou a mentorskou část delegace. V Moskvě došlo k tomuto shledání v rámci párty na řece Moskvě. Následující dny se již pro studenty nesly v rekreačně-turistickém duchu. Porota ale ještě musela vyhodnotit studentská řešení (opravu studentských řešení provádějí nezávisle autoři i mentoři, jeden den je pak věnován snaze tato dvě hodnocení sladit).

Závěrečný ceremoniál se konal v hlavní budově Moskevské státní univerzity. Tato budova je asi nejryzejším představitelem socialistického realismu v architektuře („stalinské baroko“, viz foto). Hlavní aula Moskevské státní univerzity zaujme svou velikostí i výzdobou odkazující na nechuť k jakémukoliv obrazoborectví. Ani na tomto ceremoniálu nechyběly významné osobnosti ruského akademického a politického světa a možná až příliš bohatý kulturní program, který nadchnul zejména milovníky retrostylu let osmdesátých.

Úlohy letošního ročníku byly naopak moderní a sviž-

né, v duchu motto 39. ročníku IChO „Chemistry – art, science, fun“. Všeobecně se od ruských organizátorů očekávaly úlohy spíše náročnější a tomuto očekávání vyšli také organizátoři vstříc. Soutěžící měli za úkol rozlousknout problémy sahající od kvantové mechaniky až po biosyntézu cholesterolu. V praktické části měli za úkol rozdělit na chromatografické kolony směs aminokyselin a tyto spektrofotometricky stanovit a analyzovat složení abrazivních prášků. Soutěžní úlohy stejně jako přípravné úlohy je možné nalézt na stránkách [www.icho39.chem.msu.ru](http://www.icho39.chem.msu.ru). Pro lepší představu o charakteru a náročnosti Mezinárodní chemické olympiády jednu z teoretických úloh uvádíme.

Naši studenti letos dopadli již tradičně dobře, letos získali tři medaile:

Ctirad Červinka stříbrná medaile

Petr Hošek stříbrná medaile

Petr Juřík bronzová medaile

Udělování medailů na IChO žádá komentář. Zatímco

ve sportovních disciplínách se uděluje vždy jen jedna zlatá, stříbrná a bronzová medaile, na IChO náleží zlatá medaile prvním 10 procentům účastníků, stříbrná dalším 15 procentům a bronzovou medaili získá dalších 30 procent účastníků. Absolutním vítězem se stal Lei Xu z Číny, přičemž Čína, Polsko a pořadající Rusko získali 4 zlaté medaile. Náročnost letošních úloh dokládá to, že zlatá medaile byla letos udělována za 57 bodů ze 100 možných (pro srovnání, loni v Koreji to bylo za 71 a předloni na Taiwanu za 91 bodů!). Jubilejní, 40. ročník Mezinárodní chemické olympiády se příští rok bude konat v Budapešti.

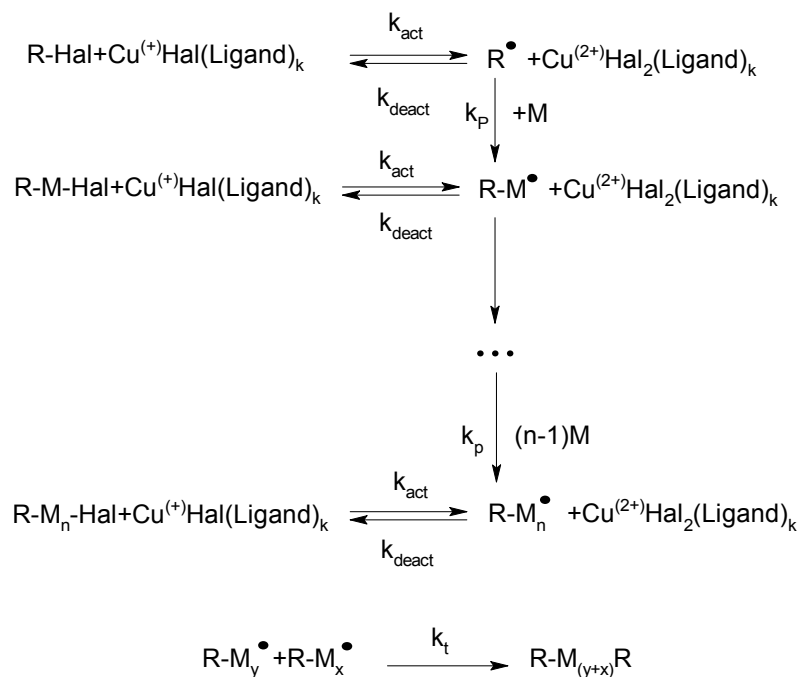
Gratulujeme našim reprezentantům k dosažení výborných výsledků a věříme, že i příští ročník IChO bude pro Českou republiku podobně úspěšný.

*Petr Slaviček, mentor*

*Petr Holzhauser, předseda ÚK CHO*

### Úloha č. 8 z 39. IChO: Proces ATRP umožňuje přípravu nových polymerů

ATRP (radikálová polymerace pomocí přenosu atomu, Atom Transfer Radical Polymerization) je jeden z nejslibnějších nových přístupů k syntéze polymerů. Tato modifikace radikálové polymerace je založena na redoxní reakci organických halogenderivátů s komplexy přechodných kovů, zejména  $\text{Cu}^{(+)}$ . Celý proces můžeme popsat následujícím schématem (M – monomer, Hal – halogen):



Rychlostní konstanty reakcí:

$k_{\text{act}}$  – všechny aktivační reakce,  $k_{\text{deact}}$  – všechny vratné deaktivující reakce,  $k_p$  – propagační řetězce,  $k_t$  – nevratná terminace.

**8.1.1** Napište rychlostní rovnice pro všechny elementární kroky v mechanismu reakce ATRP: aktivace ( $v_{\text{act}}$ ), deaktivace ( $v_{\text{deact}}$ ), propagace ( $v_p$ ) a terminace ( $v_t$ ). Rovnice napište pro obecný reaktant typu  $R^{\cdot}\text{Hal}$ , kde  $R^{\cdot}$  představuje buďto  $R$  nebo  $R-M_n$ .

Předpokládejte, že celkový počet polymerních řetězců je roven počtu molekul iniciátoru. Předpokládejte, že v každém okamžiku mají všechny polymery stejnou délku.

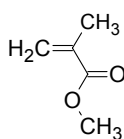
**8.1.2** Porovnejte rychlost deaktivace s rychlostmi ostatních elementárních kroků mechanismu procesu ATRP.

Závislost koncentrace monomeru  $[M]$  na reakčním času  $t$  pro proces ATRP je dán výrazem:

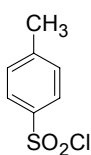
$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = -k_p \cdot [R^{\cdot}] \cdot t$$

$[M]_0$  – počáteční koncentrace monomeru,  $k_p$  – rychlostní konstanta propagace,  $[R^{\cdot}]$  – koncentrace aktivních radikálů.

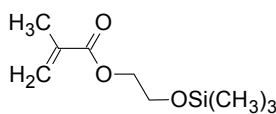
Vzorek polymeru byl připraven s použitím procesu ATRP. Bylo smícháno katalytické množství  $\text{CuCl}$ , organický ligand (L) a 31,0 mmol monomeru (methylmethakrylátu, MMA). Reakce byla iniciována přidáním 0,12 mmol tosylchloridu (TsCl). Polymerace byla prováděna po dobu 1400 s. Rychlostní konstanta  $k_p$  je  $1616 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , stacionární koncentrace radikálů je  $1,76 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .



MMA



TsCl



HEMA-TMS

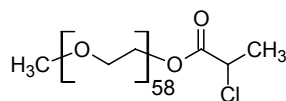
**8.2.1** Vypočítejte hmotnost ( $m$ ) získaného polymeru.

V jiném experimentu byla změněna doba, po kterou polymerace probíhala, všechny ostatní reakční podmínky zůstaly stejné. Hmotnost získaného polymeru byla 0,73 g. Poté byl ke směsi přidán 2-(trimethylsilyloxy)ethylmethakrylát, HEMA-TMS (23,7 mmol) a polymerace pak pokračovala dalších 1295 s. Reaktivita monomerů MMA a HEMA-TMS je za daných podmínek stejná.

**8.2.2** Vypočítejte stupeň polymerace ( $DP$ ) takto získaného polymeru.

**8.2.3** Nakreslete strukturu získaného polymeru (včetně koncových skupin). Jednotku MMA označte symbolem A, jednotku HEMA-TMS symbolem B. Pokud to bude třeba, použijte následující symboly reprezentující strukturu kopolymeru: *block* (blokový kopolymer), *stat* (statistický), *alt* (alternující), *grad* (gradientní), *graft* (roubovaný). Například zápis  $(A_{65}\text{-graft-C}_{100})\text{-stat-B}_{34}$  znamená, že řetězce jednotek C jsou roubované na jednotky A ve statistickém kopolymeru z jednotek A a B.

Proces ATRP byl použit k syntéze dvou blokových kopolymerů, P1 a P2. Jeden blok byl společný pro oba blokové kopolymery, byl syntetizován z mono-(2-chlorpropionyl)-polyethylenoxidu použitého jako makroiniciátoru:



Další blok byl v případě P1 vytvořen ze styrenových jednotek (C), a v případě P2 z *p*-chlormethylstyrenových jednotek (D).

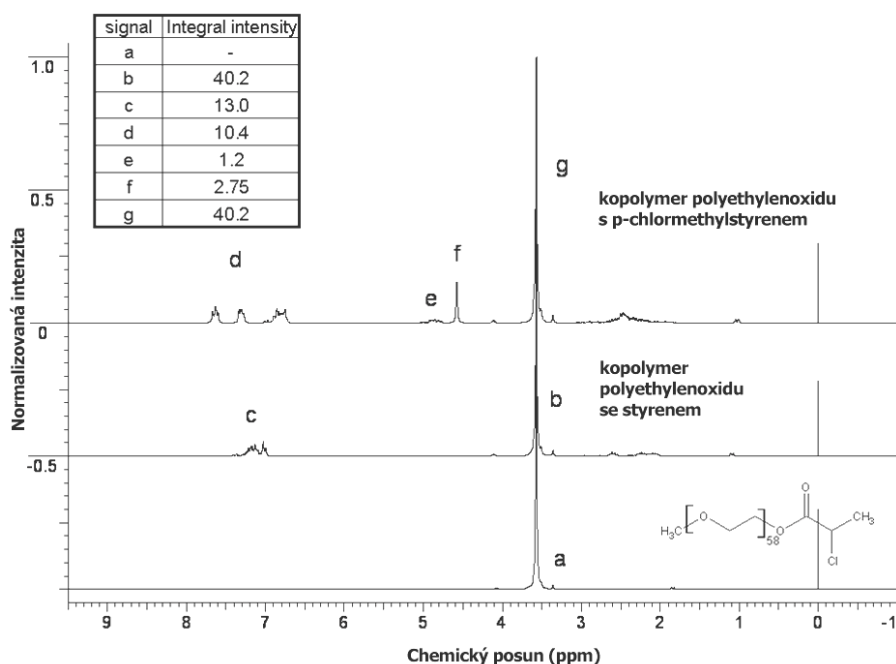
$^1\text{H-NMR}$  spektra makroiniciátoru, P1 a P2 jsou ukázána níže. Integrovaní intenzity signálů ve spektru naleznete v tabulce.

**8.3.1** Přiřaďte signály v  $^1\text{H-NMR}$  spektru jednotlivým strukturálním částem, jak jsou ukázány v pracovním listu.

**8.3.2** Stanovte molární zlomky jednotek C a D a relativní molekulové hmotnosti P1 a P2.

**8.3.3** Napište všechny možné aktivační reakce, které se mohou vyskytnout v průběhu syntézy P1 a P2. Můžete použít symbol R k označení části makromolekuly, která se během reakce nemění, ale musíte vyznačit pro jakou strukturální část tento symbol používáte.

**8.3.4** Nakreslete strukturu P1 a jednu z možných struktur P2. Řetězec polyethylenoxidu znázorněte pomocí zvlněné čáry a kopolymerní jednotky jako C respektive D.



## Aprílový klub

Deník METRO přinesl dne 12. září reklamní sdělení o existenci HCA, takzvané kyseliny hydroxidové. Redakce uděluje tomuto výtvaru čestný řád ChemŠmejdi II. třídy.

*Ivan Koruna a redakce CHL*

### Hybridní útočí na uhlík v NY

Odkaz na obsah ranní anglické pětminutovky z 18/6 2007, kterou vysílá veřejnoprávní televize, stojí za pro-

hlédnutí. Celé je to pozoruhodné, ovšem překlad výrazu CARBON je v kontextu tématu nejzajímavější. (Going hybrid will shrink the city's carbon footprint and help us meet our plan. Zde pak carbon je uveden jako oxid uhličitý). Čert aby změněm klimatu rozuměl. Lekci jsem slyšel na vlastní uši, slovníček pojmů na internetu mě přesvědčil, že jsem slyšel přesně. [http://www.ceskatelevize.cz/specialy/dobrerano/anglictina\\_tema.php?id=252](http://www.ceskatelevize.cz/specialy/dobrerano/anglictina_tema.php?id=252)

*Jan Proška*

## Výuka chemie

### Úspěchy našich studentů v odborných soutěžích ve šk. roce 2006/07

Masarykova střední škola chemická, která je fakultní školou VŠCHT A PřF UK, podporuje zájem studentů o hlubší poznání zvoleného oboru studia. Každoročně pořádá studentskou odbornou konferenci (která je zároveň školním kolem SOČ) ve spolupráci s Ústavem makromolekulární chemie AV ČR.

Ve školním roce 2006/07 prezentovali studenti 10 odborných prací, které byly vytvářeny v součinnosti s VŠCHT, PřF UK a ústavu AV ČR, v jednom případě se

soukromou firmou. Je třeba ocenit především to, že zájem o odbornou činnost ze strany studentů je zcela spontánní. Chemie je především experimentální věda, takže práce jsou časově velmi náročné. Studenti jim věnují mnoho volného času obvykle v průběhu jednoho až dvou let.

Ze školního kola postoupily dvě práce z chemie (obor 03) a dvě práce z oboru ochrana a tvorba životního prostředí (obor 08) do dalšího, t.j. pražského kola SOČ. V něm získali první místo v oboru chemie Oldřich Hudeček za práci *Calix [4] areny* a druhé místo v oboru 08 Jan Karl za práci *Testování membrán pro palivové články*. V celostátním kole, které se konalo 15. až 17. 6. 2007 v Prostějově, získali druhé (obor 03) a osmé místo.



Někteří studenti se zúčastnili i soutěže vědeckých a technických projektů pořádaných sdružením AMAVET. Z regionálního kola konaného v Příbrami postoupili všichni do národního kola v Praze. Tato soutěž je koncipována zcela jinak než SOČ – formou výstavních stánků, které si studenti musí připravit tak, aby co nejlépe prezentovaly jejich projekt. Není zde rozdělení na obory, takže porota pak hodnotí jen kvalitu a schopnost studenta vysvětlit problematiku jejich projektu a to nejen v českém, ale i v anglickém jazyce. V této soutěži získal 2. místo náš student Oldřich Hudeček. Bude reprezentovat ČR na mezinárodní výstavě vědeckých a technických projektů, která se koná v červenci t.r. v Jihoafrické republice.

Dvě práce škola nominovala na Cenu Učené společnosti ČR, která letos udělovala 10 cen v kategorii středoškolských studentů. Obě práce byly hodnoceny jako velmi kvalitní a cena za ně byla předána jejich autorům na výroč-

ním zasedání Učené společnosti dne 14. 5. 2007 v Karolinu. Odměněna byla již zmíněná práce Oldřicha Hudečka a práce bratří Tomáše a Lukáše Fukových: *Tlakové membránové procesy a jejich užití v oblasti výroby pitné a užitkové vody a pro čištění odpadních vod*. Tato práce vznikala ve firmě W.E.P., a.s. Za úspěchem těchto oceněných studentů jsou zhruba dva roky práce a nevšední zaujetí, se kterým se odborné činnosti věnovali. Velký podíl mají i všichni školitelé, kteří se mladým věnují, ať už jsou z akademické obce nebo z firem.

Letošní školní rok byl z hlediska výsledků v odborných soutěžích pro školu velmi úspěšný. Nyní jsou již do mimoškolní odborné činnosti zapojeni někteří studenti z nižších ročníků a lze si jen přát, aby byli stejně úspěšní.

Jana Dudrová

## Zprávy

### Ing. Eliška Leitmannová, PhD. z VŠCHT Praha vítězkou ceny za chemii „Prix de chimie 2007“

Letošního ročníku soutěže o cenu za chemii pro české doktorandy „Prix de chimie 2007“, vypisovanou společností Rhodia a Francouzským velvyslanectvím v Praze se zúčastnilo 22 studentů doktorských studijních programů z celé republiky. Vědecká rada společnosti Rhodia z nich vybrala deset nejlepších a ty pozvala k ústní prezentaci, hodnocené mezinárodní porotou. Té předsedal Patrick Maestro (Rhodia Services- Recherche&Innovation, Francie). Porota přisoudila vítězství Ing. Elišce Leitmannové, PhD. z VŠCHT Praha. Cenu vítězům předal 21. 6. 2007 na Francouzském velvyslanectví nositel Nobelovy ceny za chemii (1987) prof. J. M. Lehn.



Prevzato se svolením z [www.vscht.cz](http://www.vscht.cz)

Vítězná práce nesla název „Selektivní hydrogenace C6 dienických sloučenin“ a autorka ji vypracovala na Ústavu organické technologie VŠCHT v Praze pod vedením školitele prof. Ing. Libora Červeného, DrSc. Jejím cílem bylo studium možností selektivní hydrogenace 2,4-dienických systémů na *cis*-3-olefinické produkty. Vzhledem k teoretickému, ale i praktickému zaměření práce byly jako modelové dienické látky zvoleny kyselina sorbová, její methyl a butyl ester, sorbový aldehyd a sorbový alkohol. Z nich vzniklé *cis*-3-hexenové sloučeniny mohou sloužit pro přípravu tzv. listového alkoholu, *cis*-hex-3-en-1-olu. Tento alkohol je velmi významnou surovinou pro průmysl vonných látek.

Zvoleným hydrogenačním katalyzátorem byla komplexní sloučenina ruthenia, jejíž katalytické vlastnosti byly studovány v homogenním, dvoufázovém (katalyzátor je rozpuštěn v polárním rozpouštědle a produkty a výchozí látky v nepolárním) a heterogenním uspořádání (několik forem imobilizovaného katalyzátoru). Ve všech systémech byl detailně studován vliv reakčních podmínek (teplota, tlak, množství katalyzátoru, rozpouštědlo) na reakční rychlost a na selektivitu. Studovány byly rovněž možnosti opakovaného použití katalyzátoru ve vsádkovém reaktoru. Podařilo se dosáhnout až 98% selektivity hydrogenace, což skýtá velkou naději pro průmyslové využití.

Kvalitu vítězné práce vedle významného ocenění podtrhuje též skutečnost, že její výsledky tvoří základ čtyř publikací v předních katalytických časopisech, byly prezentovány na mezinárodních konferencích a v neposlední řadě naleznou zřejmě i praktického využití.

Srdečně blahopřejeme !

redakce

## Nové vedení IUPAC

Na svém zasedání dne 12. srpna 2007 v Torinu zvolila Rada Mezinárodní unie pro čistou a aplikovanou chemii (IUPAC) nové funkcionáře na období 2008–2009, tj. prezidenta, viceprezidenta, generálního sekretáře a pokladníka. Z mailu zasláního sekretariátem IUPAC dne 5. září citujeme v originále:

### 2008–9 IUPAC Officers

President Jung-Il Jin (Korea)  
Vice President Nicole Moreau (France)  
Secretary General David Black (Australia)  
Treasurer John Corish (Ireland)  
Past President Bryan Henry (Canada)

Rovněž ocitujeme několik detailů o těchto osobách:

Jung-Il Jin was elected President of IUPAC – the International Union of Pure and Applied Chemistry – on 12 August 2007 by the IUPAC Council at its meeting in Torino, Italy. Prof. Jin is a Professor of Chemistry at the Korea University, College of Sciences, Seoul, Korea. Prof. Jin has maintained a distinguished and active research career and is recognized as one of Korea's leading polymer chemists. He joined Korea University in 1974 where he has published ~350 original research papers, served as Dean of Academic Affairs, Dean of the Graduate School, and Acting Vice President. Prof. Jin has been active in IUPAC and was most recently President of the Polymer Division (2006–2007).

Nicole Moreau was elected Vice President at the same meeting. She is an emeritus professor at the Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP), where she was responsible for teaching at the interface Chemistry-Life Sciences and the leader of the Laboratory of Biochemistry. She is a former Directeur de Recherche at the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS).

The Council also elected John Corish as Treasurer at its meeting in Torino. He holds the Chair of Physical Chemistry at Trinity College, University of Dublin, is a Fellow of Trinity College, and is currently Head of its School of Chemistry. Meanwhile David Black, Professor of Chemistry at the University of New South Wales, Australia, was elected to a second four-year term as Secretary General. Bryan Henry, Emeritus Professor of Chemistry at Guelph University, Canada will be Past President for 2008–2009.

*Pavel Kratochvíl a Jiří Podešva*

## Tisková zpráva Svazu chemického průmyslu České republiky ze dne 11. 9. 2007

Chemické látky jsou v Evropské unii regulovány rozmanitou legislativou, implementující předpisy z oblastí vnitřního trhu, životního prostředí nebo veřejného zdraví.

V minulých 15 letech bylo schváleno více než 1000 legislativních norem, týkajících se chemikálií! Tento obrovský počet často na sebe nenavazujících legislativních norem značně zatěžuje podniky chemického průmyslu. Byly iniciovány aktivity k přepracování, nebo kodifikaci skupin legislativních norem, v oblasti nové legislativy chemických látek (REACH), odpadů, atp. Ty musí ujasnit a zjednotit provozní rámec našeho průmyslu. Doporučujeme pokračovat v přezkoumání dalších legislativních norem.

V loňském roce oznámila Evropská komise záměr pokračovat v rozsáhlejší koordinaci a systematizaci evropského práva a přispívat tak v udržení konkurenceschopnosti chemického průmyslu v Evropské unii. Za tímto účelem byla založena skupina na vysoké úrovni pro konkurenceschopnost chemického průmyslu. Kromě chemické legislativy se má skupina zabývat i dalšími výzvami stojícími před chemickým průmyslem. Inovace, nové technologie, energie a mezinárodní obchod patří mezi ně.

První jednání skupiny se uskutečnilo 10. září, skupina bude pracovat v příštích 18 měsících. Ve skupině budou pracovat evropské komisaři, ministři vlád členských zemí, vrcholní zástupci nevládních organizací, akademických institucí a odborů.

Svaz chemického průmyslu ČR podobnou aktivitu vítá, podporuje a vnímá ji jako jednu z iniciativ pro lepší porozumění významné role chemického průmyslu při zabezpečování udržitelného rozvoje společnosti a jako možnost dialogu všech zúčastněných stran.

V chemické skupině na vysoké úrovni pro konkurenceschopnost chemického průmyslu zastupuje Českou republiku Ing. Martin Říman, ministr průmyslu a obchodu a na její práci se také podílí Ing. Miroslav Krejčí, viceprezident SCHP ČR, jako národní odborný garant.

*Ladislav Novák*

*ředitel Svazu chemického průmyslu České republiky*

## Druhá Souhrnná zpráva o integrovaném registru znečištění



Tisková zpráva Ministerstva životního prostředí ČR ze dne 20.9.2007

Do 15. února 2006 musely podniky, kterých se týkala ohlašovací povinnost, poskytnout údaje za rok 2005 do veřejného integrovaného registru znečišťování (IRZ). Ministerstvo životního prostředí ve spolupráci s CENIA, českou informační agenturou životního prostředí údaje zpracovalo a k 30. září 2006 zveřejnilo na internetových stránkách <http://www.irz.cz>. Všechny zkušenosti z tohoto období shrnuje publikace „Integrovaný registr znečišťování – Souhrnná zpráva za rok 2005“, kterou MŽP vydalo.

Zpráva poskytuje přehled nejdůležitějších informací k IRZ, hodnotí průběh a výsledky ohlašování do integrovaného registru znečišťování za rok 2005. Obsahuje přehled-

né tabulky s údaji za oba ohlašovací roky (2004, 2005), ze kterých je patrné, u jakých látek došlo ke snížení či zvýšení ohlášeného množství.

Z údajů, které byly ohlášeny za rok 2005, vyplývá mj. následující. Počet provozoven ohlašujících své údaje do registru v roce 2006 vzrostl na 978, což je o 99 více než v roce 2005. Rozsah informací nabízených registrem se tak opět zvýšil. Největší část vypouštěných emisí putuje do ovzduší. Největší podíl na podaných hlášeních mají zemědělské podniky (téměř 50 %), přičemž ohlašují zejména emise amoniaku do ovzduší. Nejširší spektrum látek ohlásily provozovny v chemickém průmyslu. Látkou s největším ohlášeným množstvím byl za rok 2005 oxid uhličitý (přes 80 mil t rok<sup>-1</sup>).

Zpráva je v elektronické podobě dostupná na strán-

kách [www.irz.cz](http://www.irz.cz). (v části „Dokumenty“). V listinné podobě je připraven k distribuci souhrn zprávy s příloženým CD, které obsahuje plný text zprávy.

Ke třetímu **zveřejnění údajů** ohlášených do IRZ za rok 2006 dojde na stránkách [www.irz.cz](http://www.irz.cz) **27.9.2007**.

Další informace: <http://www.irz.cz>

Pro doplňující informace lze kontaktovat přímo Ing. Bc. Jana Maršáka Ph.D., vedoucího oddělení IPPC MŽP, tel.: 267 122 974, e-mail: [Jan\\_Marsak@env.cz](mailto:Jan_Marsak@env.cz).

*Jakub Kašpar, tiskový mluvčí  
Ministerstvo životního prostředí  
[jakub\\_kaspar@env.cz](mailto:jakub_kaspar@env.cz), [www.env.cz](http://www.env.cz)*

## Střípky a klípky o světových chemících

### Archeokrystalochemie. Vykopávka třetí. Jak se W. H. Braggovi syn povedl

Když před Bavorskou akademií věd přednášel prof. Arnold Sommerfeld práci svého asistenta Friedricha, doktoranda Knippinga a svého mladšího kolegy Laueho o jejich pokusech dokázat interferenci Röntgenových paprsků na krystalu modré skalice<sup>1</sup>, setkal se s úspěchem a doporučením uveřejnit ji v renomovanějším časopise *Annalen für Physik*<sup>2</sup>. Ještě z Bavor se však práce dostala do rukou studenta cambridžské university Williama Lawrence Bragga, syna tamního profesora fyziky Williama Henryho Bragga. Dvaadvacetiletý mladík (\* 31. března 1890) odhalil chyby, kterých se Laue dopustil a tatík hned pomohl s aparaturou, místo interference byla sledována difrakce, místo „bílého“ záření bylo použito záření známé vlnové délky a místo průchodu krystalem notně absorbujícím byl paprsek naměřen pod známým úhlem na povrch krystalu. Otcův kolega a vrstevník C. T. R. Wilson – o patnáct let později dostal Nobelovu cenu za mlžnou komoru – navrhl, aby byl použit dobře štěpitelný krystal, který by zaručoval hladký povrch, třeba slída.

Nezbytným předpokladem kladných výsledků je nezdar předchůdců. Bragg – syn mohl měnit tloušťku krystalu slídy a se svým přístrojovým vybavením dosahoval minutových expozic tam, kde Friedrich a Knipping na Röntgenově pracovišti exponovali přes noc, chladili lampu vodou a někdy přerušovali ozařování. Bragg připevnil milimetr tlustý vzorek slídy na hliníkovou destičku, úzký paprsek vymezil řadou clon a úhel libovolně měnil od 80° níže. Tyto pokusy dokázaly, že jde o difrakci. Lupínky slídy tlusté desetinu milimetru dávaly stejné záznamy jako krystal nekonečně tlustý, ale efekt rozhodně nebyl povrchový.

Neobyčejně zajímavá byla vedlejší zjištění o vrstvě krystalu tenké tak, že byl zasažen už i hliník. Použití slídy

dovolilo krystal prohnout a dosáhnout tak fokusace difraktovaného záření. Tyto výhody si slída vynahradila velice nízkou souměrností, takže jen na stanovení prostorové grupy musil, to už Sir, William Lawrence čekal více jak čtvrt století.

Měsíc před touto publikací<sup>3</sup> přednesl na zasedání Cambridžské filosofické společnosti v pondělí 11. listopadu 1912 Sir J. J. Thompson (držitel Nobelovy ceny za fyziku 1906 za objev elektronu) práci W. L. Bragga o difrakci krátkých elektromagnetických vln krystalem<sup>4</sup>. Na rozdíl od výsledků svrchu uvedených týkala se práce matematického zpracování výsledků a formulování vztahu známého od těch dob jako Braggova podmínka. Nezávisle na Braggovi došel ke stejným závěrům o rok později Georgij Viktorovič Vulf (1863–1925), takže v sovětské literatuře se uvádí jako podmínka Vulfova-Braggova<sup>5</sup>.

Závěrem konstatuje Bragg, že kovová měď krystaluje v mřížce plošně centrované, původně mylné  $a=2,26 \cdot 10^{-8}$  cm a  $Z=1$  opravil za dva roky na správné  $a=3,61 \cdot 10^{-8}$  cm a  $Z=4$ .

Zda byly tyto výsledky z Cavendishovy laboratoře uznány jako práce disertační není známo, víme pouze, že za to otec i syn Braggové v roce 1915 získali Nobelovu cenu za fyziku a že je dodnes William Lawrence Bragg se svými 24 lety nejmladším laureátem této ceny.

Po pražském jaru 1968 byl z iniciativy Dr. Alana Línska, koryfeje české RTG strukturální analýzy, pozván Sir William Lawrence do Prahy. Pozvání bylo sice přijato, ale zdravotní stav návštěvu už nedovolil, W. L. Bragg zemřel 1. července 1971, ve věku 81 let, na pracovníka s X-paprsky zvláště pozhnaném.

Článek, který zahájil tuto vykopávku, zaslal Bragg – syn časopisu *Nature* v neděli 8. prosince 1912. Byl uveřejněn ve čtvrtek 12. prosince<sup>3</sup>.

## LITERATURA

1. Friedrich W., Knipping P., Laue M.: Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss. 1912, 303.
2. Friedrich W., Knipping P., Laue M.: Ann. Phys., 971 (1913).
3. Bragg W. L.: Nature 90, 410 (1912).
4. Bragg W. L.: Proc. Camb. Phil. Soc. 17, 43 (1913).
5. Ormott B. F.: *Struktury něorganických věščestv*. GITTL, Moskva 1950.

Lubor Jenšovský

## Herbert Charles Brown

Americký organický chemik H. C. Brown, původním jménem Herbert Brovarnik, se narodil 22. 5. 1912 v Londýně. Jeho rodiče Charles Brovarnik a Pearl Gorinstein přišli roku 1909 s velkou židovskou imigrační skupinou z Ukrajiny, vzali se, ale už roku 1914 se přestěhovali k rodičům do Chicaga, kde rodina přijala příjmení Brown. Otec Herberta, umělecký truhlář a šikovný tapisér, si vzhledem k nedostatku zakázek, které nestačily k zajištění rodiny (Brownovi měli ještě tři dcery), otevřel obchod s železným zbožím. Když ale otec roku 1926 zemřel, čtrnáctiletý Herbert opustil školu a vypomáhal matce. Později se paní Brownová mohla plně věnovat obchodu a syn pokračoval ve studiu. Už jako školák psával humorné články pro školní časopis a dokonce za to získal i národní cenu. Na Wright Junior College studoval se Sarah Baylenovou, pak společně pokračovali ve studiu na chicagské univerzitě a roku 1937 se vzali. Brown, částečně ovlivněn studiem monografie Alfreda Stocka *Hydrides of Boron and Silicon*, kterou dostal od Sarah k promoci, nastoupil do laboratoře H. I. Schlesingera. U profesora Schlesingera začal pracovat na redukci s tehdy vzácným diboranem. Produkce diboranu z reakce chloridu boritého a vodíku v elektrickém výboji však nepřevýšila půl gramu denně. Brown zmíněnou redukci získával z aldehydů a ketonů odpovídající alkoholy. Během války, kdy se na výzkumu angažovala armáda, Schlesingerova skupina dospěla k objevu komplexních hydridů ( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  a další), jako vynikajících redukčních činidel. Natriumborohydrid se navíc stal výchozím pro snadnou přípravu diboranu – reakcí s etherátem fluoridu boritého. Brown působil nejprve na Wayne State University v Detroitu a od roku 1947 na Purdue University ve West Lafayette (Indiana). Zde profesor Brown rozvinul bohatou výzkumnou činnost

o studiu redukčních vlastností borohydridů a objevem adice diboranu na dvojnou vazbu mezi atomy uhlíku – hydroborace. Hydroborační produkty – alkylborany – se staly výchozími pro přeměny na alkoholy, aldehydy, ketony, nitrily, amidy a další deriváty uhlovodíků. Zvláště perspektivními se ukázaly produkty hydroborace terpenických uhlovodíků, obou opticky aktivních  $\alpha$ -pinenů – (+) a (–) tzv. diisokamfeylborany, kterých bylo využito k asymetrickým syntézám opticky aktivních alkoholů. Jako penzista přestal profesor Brown od roku 1978 přednášet, ale pokračoval – s podporou grantových agentur – v dalším výzkumu a ve školení postdoktorátních spolupracovníků, většinou ze zahraničí. Brownova škola dosáhla světově uznávaných výsledků a právem byl H. C. Brown roku 1979 odměněn Nobelovou cenou. Profesor byl zván na vědecká setkání v mnoha zemích. Zúčastnil se i mezinárodních konferencí o chemii boru IMEBORON v Liblicích roku 1971 a roku 1987 v Bechyni. Při obou akcích oslnil výbornými referáty i jako společník při večerních sezeních u vína a v českobudějovickém pivovaru při výborném pivu. Na zahraničních cestách ho provázela manželka. Brownovi mají syna Charlese, který kráčí v otcových stopách a zpočátku s ním i spolupracoval. Po získání Nobelovy ceny byl Brown oslavován i karikován místním tiskem. V jedné kreslené karikatuře paní Sarah, s nádobou odpadků, oslovuje manžela, pohodlně sedícího v křesle při četbě novin “Excuse me Herbert, but would I be out of line in asking a Nobel prize winner to take the garbage out?” Na dalším obrázku mu manželka říká, že po Nobelově ceně neudělal žádný významný objev. Pravdou ale je, že Brown byl vědecky činný po celý dlouhý život. Vydal několik monografií a spolu s ostatními pracemi počet jeho publikací přesáhl tisícovku.

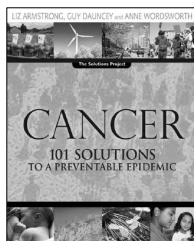
Profesor H. C. Brown zemřel 19. 12. 2004 v nemocnici v Lafayette po srdečním infarktu.

## LITERATURA

1. Brewster J. H.: *Aldrichim. Acta* 20, 3 (1987).
2. Brown H. C., Kramer G. W., Levy A. B., Midland M.: *Organic Synthesis via Boranes*. Wiley-Interscience, New York 1973.
3. Brown H. C., Krishnamurthy S.: *Tetrahedron* 35, 567 (1979).
4. Ferles M.: *Chem. Listy* 87, 550 (1993).
5. Srebnik M., Ramachandran P. V.: *Aldrichim. Acta* 20, 9 (1987).

Miloslav Ferles a Eva Mašková

## Recenze



Armstrong Liz,  
Dauncey Guy,  
Wordsworth Anne:  
**Cancer: 101 Solutions to  
a Preventable Epidemic  
Solutions**

Vydal New Society Publishers 2007, paperback, 288 stran, cena 614 Kč, (books.musicabona.cz), USD 22,95 u vydavatele. ISBN: 9780865715424 (0865715424)

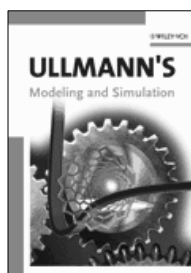
Lákavý titul „Rakovina, 101 návodů na prevenci epidemické choroby“ doslova osloví každého člověka. Rakovina zasahuje stále širší počet pacientů a člověk se ptá: dá se to nějak zastavit? Guy Dauncey, Liz Armstrong a Anne Wordsworth odpovídají, jak nejlépe umějí, že lze tento fenomén zčásti ovládat. Návod je jednoduchý, je potřeba zachovávat se podle jejich 101 rad. To dává rozumnou šanci na ochranu jednotlivcům i společnosti. Knižka dokazuje, že existuje solidní důkazový materiál k tomu, abychom podpořili domněnku, že řadě rakovin lze předejít, neb jejich původ lze vidět v kontaminaci našich organismů nejrozličnějšími kancerogeny, které vdechujeme, používáme, pijeme a jíme. Záleží tedy na tom, jakou máme dietu, zda kouříme, ale i zda se opalujeme za poledního sluníčka. Na rozdíl od katastroficko-rádoby environmentálních spisů je knižka pozitivně naladěna, přináší konkrétní a uskutečnitelné návody na chování jedince, skupin lidí, aglomerací i lidstva tak, abychom ochránili sebe sama, svou rodinu, své sousedy, spolupracovníky a své potomky, byť by ještě nenarozené. Návody jsou doplněny webovými stránkami pro další studium a získávání relevantních informací.

Knižka ústí v poznání, že existuje možnost, jak se rakovině bránit, ale i vyvrátit pocit (a někdy i vědomí), že této hrůze se bránit nemůžeme.

České chemiky potěší, že autoři na základě dohody s ČSCH použili v kapitole o zelené chemii symbol používaný ČSCH pro tuto oblast lidské aktivity. Autoři jsou povoláními odborníky, Anne Wordsworth je výzkumníci v oblasti životního prostředí a spisovatelka, původně též producentka pro program CBC „Health Show“; Liz Armstrong je spisovatelka, fotografka a aktivistka v oblasti problematiky zdraví a životního prostředí, je též autorkou dalších publikací na podobná témata; Guy Dauncey je konzultant z Sustainable Communities a vydavatel Econews, měsíčníku s tematikou životního prostředí. Je zakladatelem projektu Solutions a autorem podobné publikace jako tato: „Stormy Weather: 101 Solutions to Global Climate Change“.

Knižku lze doporučit do každé ordinace, úřadu, domácnosti i knihovny.

*Pavel Drašar*



**ULLMANN'S  
Modeling and Simulation**

Vydal Wiley-VCH, Weinheim 2007.  
První vydání, 451 stran.  
ISBN 978-3-527-31605-2

Ullmann's je pro chemika zpravidla synonymem nepostradatelné encyklopedie poskytující vědecké a technologické informace ze všech odvětví průmyslové chemie. Recenzovaná kniha v podstatě vychází z nejnovějšího on-line vydání Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry a představuje svým způsobem doplňující příručku této encyklopedie pro činnosti spojené s modelováním a simulací základních technologických pochodů. Obecně lze konstatovat, že poskytuje obsáhlý přehled potřebného matematického základu, doplňující výpočetní algoritmy i jejich využití při modelování a simulaci procesů v chemickém inženýrství.

Kniha je pojata jako soubor nezávislých kapitol vztahujících se k dané problematice. Autoři jednotlivých kapitol jsou uznávaní mezinárodní odborníci, kteří prezentují ve svých partiích nejnovější poznatky svého oboru. Charakter příručky s úzkou vazbou na zmíněnou encyklopedii podtrhuje úvodní část knihy, obsahující přehled symbolů a jednotek soustavy SI, převodních faktorů a běžných odborných zkratk.

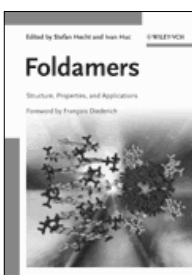
První kapitola představuje nejobsáhlejší část celé knihy, a je nazvána prostě Matematika v chemickém inženýrství. Nejen tuto, ale ani ostatní partie knihy nelze chápat jako základní učebnici. Autoři vesměs předpokládají, že čtenář má spolehlivé základy vysokoškolské matematiky, fyzikální chemie a chemického inženýrství, takže výklad je orientován na pokročilého uživatele, často se zřetelím na řešení určitého konkrétního problému. V kapitole nechybí partie jako optimalizace, pravděpodobnost a statistika, přehled aplikačního software, ale třeba i vztahy mezi funkcemi více proměnných využívané v termodynamice. S první kapitolou úzce souvisí partie nazvaná Matematické modelování, kde je proveden výklad týkající se konstrukce a klasifikace matematických modelů založených na fyzikálních resp. fyzikálně-chemických principech (např. lineární a nelineární empirické modely, modely transportních jevů, modely založené na principech zákonů zachování hmoty a tepla atp.). Jedním z autorů kapitoly Modelové reaktory a rovnice jejich návrhu je profesor Vladimír Hlaváček (University of Buffalo, USA), český rodák a absolvent VŠCHT Praha. Tato část knihy je věnována problematice návrhu a optimalizace provozu průtočných i vsádkových reaktorů. Zmíněné tři kapitoly představují svým rozsahem přibližně 70 % obsahu knihy. Další partie lze chápat jako určitou nadstavbu této základní části, týkající se speciálnějších případů resp. přístupů k řešení chemicko-inženýrských problémů. Jedná se

o kapitoly:

- Mikroreaktory – modelování a simulace
- Molekulární modelování
- Simulace molekulární dynamiky
- Výpočty fluidní dynamiky
- Návrh experimentů

Knihy bude zcela jistě přínosem pro pracovníky, kteří se zabývají návrhem nových technologických procesů a problematikou optimalizace stávajících průmyslových operací. Na jednom místě zde lze nalézt v kondenzované formě jak základní matematický aparát využívaný při běžných chemicko-inženýrských výpočtech, tak i současné poznatky vztahující se k přesnějšímu popisu a řešení složitých procesních úloh.

*Pavel Chuchvalec*



**Stefan Hecht, Ivan Huc**  
(ed.)  
**Foldamers**

Vydal Wiley-VCH, Weinheim 2007

Syntéza a studium foldamerů patří k jednomu z nejvýznamnějších směrů současné supramolekulární chemie.

Jedná se o syntetické nebo částečně syntetické oligomerní sloučeniny, které vykazují rovnováhu mezi rozvinutou (unfolded) a svinutou (folded) konformací, podobně jako proteiny a další biopolymery. Důvody, proč jsou tyto molekuly syntetizovány a studovány, jsou v podstatě dva. První motivací je možná aplikace foldamerů jako součást supramolekulárních systémů např. při vývoji syntetických receptorů či katalyzátorů. Druhou motivací je právě analogie mezi sbalováním foldamerů a sbalováním proteinů. Kniha *Foldamers* editovaná Stefanem Hechtem a Ivanem Hucem představuje oba tyto aspekty.

Foldamery mohou fungovat jako určité „lešení“ nesoucí skupiny zodpovědné za určitou funkci. Zřejmě nejpracovnější kapitolou studia foldamerů jsou foldamerové molekulární receptory. Kniha představuje foldamery schopné rozpoznávat kovové ionty, anionty, amonný ion, vodu, sacharidy a jiné analyticky významné malé molekuly. Dále jsou představeny foldamery rozpoznávající protei-

ny. Zajímavá podkapitola se zabývá foldamerovými receptory, které ovlivňují proces biomineralizace s potenciální medicínskou aplikací při dysfunkci tvorby kostí. Skupinou foldamerů s významným potenciálem jsou foldamery s antimikrobiálním účinkem. Tato skupina zahrnuje peptidy (oligomery glycinu, substituované na peptidové vazbě),  $\beta$ -peptidy (peptidy syntetizované z  $\beta$ -aminokyselin) a sloučeniny s arylamidovou či arylmočovinnou kostrou. Podstata antimikrobiálních účinků spočívá nejčastěji v ovlivnění funkce membrán patogenů. Foldamery představené v této knize zahrnují i některé kuriosní struktury jako např. syntetické polynukleotidy, které jsou schopny tvořit dvoj- nebo trojrozměrně uspořádané struktury s využitím vlásenek a Hollidayovských struktur. Jedno takové „molekulární origami“ představuje mapu Severní a Jižní Ameriky vytvořenou z několika různě dlouhých molekul DNA zobrazenou pomocí mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy, AMF) od Aljašky po Patagonii.

Druhou motivací studia foldamerů je jejich analogie s proteiny a jejich svinováním. Objasnění podstaty svinování proteinů představuje jednu z hlavních výzev současné strukturní biologie. V současné době je možné předpovídat struktury proteinů hlavně na základě experimentálních struktur podobných proteinů. Simulace svinování proteinu na čistě fyzikálním (neempirickém) základě je v současné době aplikovatelná pouze na relativně malé peptidy a s neúměrným využitím výpočetní techniky. Současná proteinová věda si od studia svinování proteinů slibuje podstatný přínos pro metody predikce jejich struktur. Vlastnosti foldamerů mohou kriticky zhodnotit některá paradigma vyřčená v souvislosti se strukturou proteinů a jejich svinováním. Kniha obsahuje kapitolu věnovanou právě studiu sbalování foldamerů ( $\beta$ -peptidů) pomocí simulace molekulové dynamiky. Výsledky prezentované v této kapitole ukazují, že tato metoda poskytuje výsledky konsistentní s experimentem a nejsou tedy „přeoptimalizované“ pro normální proteiny.

Foldamery představují intenzivně se rozvíjející odvětví supramolekulární chemie. Z tohoto důvodu možná tato kniha relativně brzy ztratí svou aktuálnost. Přesto tuto knihu velice doporučuji všem, kteří se zajímají o interdisciplinární obor supramolekulární chemie.

*Vojtěch Spiwok*

## Bulletin představuje



**MathType™ 6 / Windows**  
Design Science, cena 4925 Kč, pro  
VŠ 3925 Kč, plus DPH.

Nová verze populárního editoru matematických výrazů MathType přidává ke klasickému produktu kompatibilitu s Microsoft Office

2007 a Windows Vista, plus TeX/LaTeX input a interoperabilitu s Wikipedií.

MathType je plnohodnotná verze menšího sourozence z MS Wordu a jiných produktů, známého jako Equation Editor, používaná učiteli matematiky a přírodních věd, techniky, vědci, studenty a dalšími odborníky pro publikování matematických zápisů v tištěných dokumentech, prezentacích a na webu.

MathType 6 získala výhody plného propojení s tzv. „Office 2007's Ribbon user interface“ přidáním záložky MathType do Wordu a PowerPointu pro přímé vpisování rovnic do dokumentů a prezentací. Zavádí také nový způsob číslování rovnic a prohlížení pro všechny typy rovnic ve Wordu 2007.

MathType 6 umožňuje dále uživateli kopírovat rovnice ze stávajících dokumentů TeX a odborníci používající TeX mohou přímo psát výrazy do prostředí MathType. MathType 6 také pracuje s encyklopedií Wikipedia, při-

čemž uživatelé mohou z Wikipedie kopírovat relevantní rovnice přímo do svých rukopisů a prezentací a naopak.

Společnost Design Science byla založena v roce 1986 v Long Beach, California. Od té doby vyrábí programy pro učitele a vědce na publikování a sazbu matematických výrazů jako např. MathType, Equation Editor v Microsoft Office, WebEQ, MathFlow, MathPlayer a TeXaide. Pro další informace nahlédněte do [www.dessci.com](http://www.dessci.com).

Pavel Drašar

## Osobní zprávy

### Životní jubileum prof. Ing. Vojeslava Štěrby, CSc.

Letos slaví své pětadesáté narozeniny jedna z již legendárních osobností pardubické kinetické školy – profesor Vojeslav Štěrba. Pan profesor se narodil 25. 11. 1922 ve slovinském Trebnje, avšak po čase se jeho rodina vrátila do Československa. Zde pan profesor absolvoval v letech 1933–1941 osmileté gymnázium v Tišnově, avšak kvůli uzavření českých vysokých škol nemohl ihned pokračovat ve svém vysokoškolském vzdělání. V těžkých válečných letech 1941–1943 pak alespoň absolvoval Průmyslovou školu v Brně a od roku 1943 pracoval v Západoravských elektrárnách Brno. Po osvobození v roce 1945 se ihned přihlásil na Vysokou školu technickou dr. Edvarda Beneše v Brně, kterou v roce 1948 úspěšně dokončil a byl promován v oboru chemického inženýrství. Po krátké vojenské službě nastoupil již na podzim roku 1948 do Výzkumného ústavu organických syntéz v Pardubicích-Rybitví. Brzy po svém příchodu začal využívat na tu dobu vynikající odbornou knihovnu Výzkumného ústavu k intenzivnímu studiu kinetiky a reakčních mechanismů organických sloučenin. Výsledky získané na tomto poli pak zúročil v roce 1964 při obhajobě své kandidátské disertační práce. Téma reakční kinetiky a výzkumu reakčních mechanismů si také v roce 1965 přinesl s sebou na tehdy nově formovanou Katedru organické chemie, na kterou nastoupil jako odborný asistent společně s budoucím vedoucím katedry profesorem M. Večeřou, docentem J. Panchartkem a dr. J. Šlosarem. Již v roce 1968 se stal docentem organické chemie, když tématem jeho habilitační práce bylo „Studium benzidínového přechytníku“. Jeho pedagogické působení na fakultě však nemělo dlouhého trvání, protože po zlomovém roce 1968 neprošel tehdejšími prověrkami a od roku 1971 směl na fakultě působit pouze na pozici pracovníka pro vědu a výzkum. Přestože v této pozici oficiálně nesměl působit jako školicí, byl duchovním otcem desítek diplomových a kandidátských disertačních prací a zasloužil se tak o důkladnou přípravu několika dalších chemických generací. Přes vynikající výsledky bylo panu profesorovi tehdejší vedením školy zabráněno podat doktorskou disertační práci, kterou

již měl napsanou. Jen slabou útěchou bylo publikování jejího obsahu ve světoznámé Pataiově sérii *The Chemistry of Functional Groups – The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups* v roce 1978. Pan profesor tedy věnoval veškerý svůj čas a pracovní nasazení studiu kinetiky a mechanismu acidobazicky katalyzovaných reakcí. S neobyčejnou pečlivostí se věnoval interpretaci získaných výsledků a jeho krédem bylo nepouštět se za žádných okolností do spekulací. Všechny závěry vždy musel mít podloženy mnoha experimenty a také oporou v publikované literatuře. I ve vysokém věku s maximálním soustředěním studoval spektrální záznamy kinetických měření a v případě jakékoliv pochybnosti raději opakoval i řadu experimentů. Přestože pan profesor Štěrba odešel koncem roku 1987 oficiálně do důchodu, již po měsíci se na Katedru organické chemie vrátil a prožil zde i změnu režimu v roce 1989. Teprve pak byly jeho zásluhy oceněny a roku 1990 byl jmenován profesorem organické chemie. Po roce 1990 mohl profesor Štěrba konečně oficiálně působit jako školitel i pedagog a i v důchodovém věku tak ovlivnil právě nastupující generaci. Jeden ze spoluautorů tohoto článku (J. H.) si považuje za čest, že byl, byť jen po krátkou dobu, jeho posledním doktorandem. Asketický životní styl dovolil, aby se pan profesor mohl věnovat své milované vědě až do svých osmdesáti let. Teprve pak na něj začaly doléhat neduhy stáří, zejména zhoršující se zrak, který mu zabránil systematicky studovat nově publikované články. Během své vědecké kariéry publikoval profesor Štěrba více než 200 původních prací s velkým citačním ohlasem a tři knihy pojednávající vesměs o kinetice a reakčních mechanismech. Spolu s J. Panchartkem napsal respektovanou monografii „*Kinetické metody při studiu reakcí organických sloučenin*“. Některé jeho práce lze považovat za klasiku organické chemie.

Vážený pane profesore, do dalších let Vám přejeme mnoho zdraví, radosti a rodinné pohody.

Za kolektiv katedry J. Kaválek,  
J. Hanusek, M. Sedlák a V. Macháček

**Prof. MUDr. Jiří Slavík, DrSc.  
pětaosmdesátníkem**

Jubilant, přední světový odborník v oblasti alkaloidů a emeritní profesor lékařské chemie na LF MU, se narodil 28. 11. 1922 v Hustopečích u Brna. V roce 1945 začal studovat lékařství na Masarykově univerzitě v Brně, kde hned po studiích zůstal a působil jako asistent, později docent, profesor a dlouholetý vedoucí katedry lékařské chemie. Jeho pedagogické působení je výrazně spojeno s učebnicí *Organická chemie pro mediky* (1965), která se stala základním učebním textem na československých lékařských fakultách.

Profesor Slavík věnoval celou svoji vědeckou dráhu výzkumu isochinolinových alkaloidů čeledi *Papaveraceae*, a to s velkou důkladností, systematickostí a širokým záběrem. Z rozmanitých rostlinných druhů našich i cizokrajných izoloval několik stovek alkaloidů i jiných rostlinných látek. Objevil na sedm desítek nových alkaloidů, které plně strukturně charakterizoval (např. roemiridin, reframin, escholidin, kalifornidin, setigerin). Vypracoval originální a vysoce účinnou metodiku izolace a separace alkaloidů. Objevil zásadně nový způsob izolace silně polárních alkaloidů, např. typu magnoflorinu, které dosud unikaly pozornosti.

Profesor Slavík je autorem a spoluautorem 150 původních vědeckých prací, které jsou stále hojně citovány. Výsledky základního výzkumu prof. Slavíka nacházejí uplatnění často i po relativně dlouhé době. Příkladem může být alkaloid makarpin, velmi vzácný alkaloid ze skupiny hexasubstituovaných kvartérních benzofenanthridinů. Makarpin byl izolován prof. Slavíkem v roce 1955 z druhu *Macleaya microcarpa*. Přibližně po půl století, v roce 2006, vyšlo najevo, že makarpin vykazuje unikátní vlastnosti, velkou afinitu k molekule DNA. Makarpin se chová jako červený fluorochrom, který značí jádra u živých buněk a takových sloučenin je dosud známo velmi málo. Tento objev byl nedávno patentován a makarpin je nyní předmětem intenzivního výzkumu na LF MU pro své perspektivní využití v diagnostice nádorových onemocnění.

Profesor Slavík, ačkoliv je od roku 1988 v důchodu, se stále aktivně zajímá o dění v oblasti alkaloidů a dalších přírodních látek, sleduje literaturu a působí jako konzultant. V roce 2002 udělila Česká společnost chemická profesoru Slavíkovi čestné členství za zásluhy o rozvoj chemie. Všichni, kdo ho znají a spolupracují s ním, mu děkují za všechno, co vykonal v oblasti alkaloidů a u příležitosti významného životního jubilea mu přejí vše nejlepší, dobré zdraví a životní pohodu.

*Jiří Dostál*



**Prof. RNDr. Josef Pacák, DrSc.  
osmdesátníkem**

Dne 16. července tohoto roku se dožil osmdesáti let prof. RNDr. Josef Pacák, DrSc. Znáám mnoho lidí, kteří s ním přišli do styku, ať již jako studenti nebo jako spolupracovníci, a nevím o jediném, který by si ho byl neoblíbil, který by o něm hovořil jinak než pozitivně. V jeho osobnosti se kombinuje odborná erudice, velká laskavost a sympaticky pořouchlý smysl pro humor, kterým jistě nikdy nikoho neurazil. Měl jsem tu čest být jedním z mnoha jeho žáků, svou diplomovou práci (1969) jsem vypracoval pod jeho dohledem a s mnohou jeho inspirací.

On sám za svůj největší odborný úspěch pokládá první syntézu 2-deoxy-2-fluor-D-glukosy (cit.<sup>1,2</sup>). Cesta k této sloučenině byla trnitá, vyzkoušelo se mnoho strategií přípravy, než se našla ta pravá. Je trochu nespravedlivé, že mezi světovou chemickou veřejností není dosud dostatečně známo, že tato látka, jejíž <sup>18</sup>F analog nabyl neobyčejné důležitosti díky svému uplatnění v lékařské diagnostice – v pozitronové emisní tomografii, byla poprvé připravena a popsána právě na půdě Karlovy univerzity. Celá historie kolem této práce je napínavá jako detektivka a rozhodně musím čtenáři doporučit, aby si její vyličení přečetl, ať již v češtině<sup>3</sup> nebo v angličtině<sup>4</sup>.

Tato syntéza není samozřejmě zdaleka jediným odborným úspěchem pana profesora Pacáka. Navíc je třeba zmínit i jeho mnohaletou práci pedagogickou, jak na Katedře organické chemie Přírodovědecké fakulty UK, tak později i na Katedře didaktiky tamtéž, jakož i záslužné dílo organizační v roli prorektora UK. Byl mnohokrát oficiálně oceněn a vyznamenán; z poslední doby bych rád zmínil jeho čestné členství v České lékařské společnosti a Šafaříkovu cenu, kterou obdržel od České společnosti chemické u příležitosti jeho jubilea.

V nedávné době přestál velmi nepříjemné období vážných zdravotních potíží. Všichni, kdo ho známe, se radujeme z toho, že se mu postupně vrací jeho elán, síla a chuť pracovat.

Milý Josefe, jistě budu hovořit za celý redakční kolektiv Chemických listů, když Ti popřeji do dalších let mnoho zdraví a trvalou chemickou zvědavost.

*Jiří Podešva*

LITERATURA

1. Pacák J., Točík Z., Černý M.: Chem. Commun. 1969, 77.
2. Pacák J., Podešva J., Točík Z., Černý M.: Coll. Czech. Chem. Commun. 37, 2589 (1972).
3. Pacák J., Černý M.: Chem. Listy 96, 704 (2002).
4. Pacák J., Černý M.: Mol. Imaging Biol. 4, 352 (2002).





**Profesor  
Vilím Šimánek  
slaví významné  
životní jubileum**

V říjnu se dožívá významného životního jubilea – 65 let pan prof. MUDr. RNDr. Vilím Šimánek, DrSc. Narodil

se 12.10.1942 v Olomouci. Po maturitě na SVVŠ v Olomouci-Hejčíně začal studovat na Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého obor matematika-chemie. Po absolvování třetího ročníku přešel do oborového studia analytické chemie se zaměřením na organickou chemii, které bylo právě na fakultě zahájeno a toto studium absolvoval v roce 1966. Po vojenské službě nastoupil na Ústav lékařské chemie Lékařské fakulty UP, pracoviště s mezinárodním renomé, kterého v té době ústav dosahoval zásluhou prof. Františka Šantavého a tomuto místu zůstal prof. Šimánek dodnes věrný. Kandidátskou disertační práci pod vedením prof. Aloise Vystrčila obhájil na Univerzitě Karlově v roce 1972 a hodnost doktora věd získal na ČSAV v roce 1986 za práci „Chemie a biologická aktivita isochinolinových alkaloidů“. S pro něj typickou systematickostí se při své vědecké a pedagogické práci pustil navíc do studia medicíny, které absolvoval v roce 1982.

V roce 1988 byl jmenován profesorem biochemie. Po ztrátě profesora Šantavého v roce 1983 se Vilím Šimánek stal jeho pokračovatelem a neoddiskutovatelnou vůdčí osobností ústavu, ať už byl jeho vedoucím nebo ne. Dobře si uvědomoval, že výzkumná orientace na izolaci, identifikaci a analytiku přírodních látek nemusí být za daného personálního složení a přístrojového vybavení zárukou úspěchu v budoucnosti. Během osmdesátých let tedy začal s postupnou přeměnou ústavu na pracoviště orientované na biologické systémy a buňky umožňující studium biologické aktivity přírodních látek. Tato přeměna, či chcete-li modernizace, vyžadovala nezanedbatelné finanční prostředky získané včasným startem do grantových soutěží a spoluprací s průmyslem u nás i v zahraničí. Prof. Šimánek je dnes mezinárodně respektovaným představitelem komplexního výzkumu přírodních látek, především isochinolinových alkaloidů<sup>1</sup> a jeho tým úspěšně řeší řadu národních i mezinárodních grantů z různých oblastí fytochemie, toxikologie *in vitro* a studie metabolismu léků a lékových interakcí. On sám se v současné době nejvíce věnuje výzkumu přírodních látek jako součástí doplňků stravy. K úspěšné komercializaci dovedl výzkum obsahových látek ostropestřce mariánského (*Silybum marianum*). Zde se v plné míře projevují jeho mimořádné manažerské schopnosti, vytrvalost, cílené úsilí, schopnost stmelit, motivovat a popohánět spolupracovníky a tak dovést svou vizi k úspěšnému výsledku. Naučili jsme se žít s jeho (pro nás nepochopitelným) pracovním tempem, být připraveni na to, že při ranním příchodu do práce již po nás bude chtít reakce na své mailly odesílané s pravidelností olomouckého orloje mezi 2 a 3 hodinou ránní.

V. Šimánek je nejen autorem a spoluautorem více než 220 původních a 25 přehledných prací a 6 patentů, ale je také členem redakčních rad. Především jeho zásluhou se na LF UP daří držet tradici vydávání časopisu Biomedical Papers (dříve Acta Universitatis Palackianae Olomucensis, Facultas Medicae). Tento časopis, dostupný v plné verzi na PubMed se stal žádaným fórem pro publikace v oblasti biomedicinských věd. Od roku 1995 působí také v redakční radě Chemických listů, od roku 1983 v redakční radě časopisu Heterocycles.

Významná byla a je také jeho aktivita v České společnosti chemické. Od roku 1990 je členem Hlavního výboru, dvě funkční období (1997–2005) byl prezidentem ČSCH, od roku 2006 je předsedou olomoucké pobočky. Měl nepochybně značný podíl na tom, že Společnost za tato dvě období získala na respektu a významu, pracuje nyní v lepších materiálních podmínkách, rozšířila a omladila svou členskou základnu. Jako člen výkonného výboru Federace evropských chemických společností (v letech 1999–2001) přispěl k tomu, že se ČSCH stala významnou složkou evropského systému chemických společností. Také v této činnosti se projevily jeho schopnosti rychle se orientovat, nalézat a realizovat cesty, které vedou k cíli bez zvláštního ohledu na překážky.

Pro povolání vysokoškolského učitele, které si prof. Šimánek zvolil, je nejen nutné být vynikajícím odborníkem, ale také dobrým pedagogem. Myslím, že si můžu dovolit říci, že jeho přednášky patří k těm nejpestřejším, které teoretické obory mohou medikům poskytnout, podkreslené zdůrazňováním nám všem, že každá přednáška musí být „show“.

Přes svou příznačnou prostořekost je člověkem hluboce lidsky citícím s ochotou pomoci všem a všude bez ohledu na svou únavu a problémy.

I za to Ti jsou, milý Vilíme, Tví přátelé, kolegové a spolupracovníci vděční a přejí Ti mnoho tvořivých nápadů, životní síly a optimismu do dalších let.

*Jitka Ulrichová*

#### LITERATURA

1. Šimánek V.: Benzophenanthridine alkaloids, v: A. Brossi (ed.): *The Alkaloids* Vol. 26, str. 185–234. Academic Press, New York 1985.

#### **Jubilující profesori Pavel Anzenbacher a Lumír Ondřej Hanuš**

V měsících říjnu (19.10.) a listopadu (20.11.) oslaví svá životní jubilea, šedesátiny, dva profesori, ke kterým mám velmi blízký vztah. Oba spojuje jejich současná či dřívější minulost s působením na Lékařské fakultě Univerzity Palackého v Olomouci. Prvním z nich je Pavel Anzenbacher, přednosta Ústavu farmakologie Lékařské fakulty, druhým profesor Hebrejské univerzity Lumír O. Hanuš. Pavel Anzenbacher patří k vysokoškolským učitelům

s uznávanou odbornou povestí v oboru štúdií štruktúry a funkcie cytochromu P450. Svou profesní kariéru začal po absolutoriu Přírodovědecké fakulty UK se specializací biofyzikální chemie na téže fakultě, kde pracoval do roku 1991. Pak pokračoval na společném pracovišti Ústavu experimentální biofarmacie Akademie věd České republiky a PROMED CS v Hradci Králové. V roce 2001 přijal nabídku Lékařské fakulty UP a spolu s paní Evou se přestěhovali do Olomouce, kde jubilant začal působit jako vysokoškolský učitel. Uznání nesporně patří jeho působení na Ústavu farmakologie, kde navázal na práci předchozí přednostky doc. Niny Škotové a dovedl tento ústav na úroveň ostatních farmakologických ústavů v ČR. Je profesorem v oboru toxikologie, školitelem několika PhD studentů, autorem nebo spoluautorem více než sta vědeckých prací a desítek prezentací a přednášek na mezinárodních kongresech. Jeho paní je pro něj nejen pečující manželkou, ale i blízkou spolupracovnicí.

Druhým jubilantem je Lumír O. Hanuš, který ukončil svá studia na PřF UP a svou kariéru začal na Lékařské fakultě téže univerzity. Od roku 1990 pracuje na Ústavu přírodních látek Hebrejské univerzity v Jeruzalémě, kde začal jako blízký spolupracovník profesora Rafaela Mechoulama a od roku 2003 je řádným profesorem této univerzity. Počet jeho publikací rovněž převyšuje stovku a práce, jichž je spoluautorem, mají pro svůj vztah ke kabinoidním receptorům velmi dobrý citační ohlas. V letošním roce mu byl udělen Masarykovou Univerzitou titul Doctor honoris causa. S Českou společností chemiků je nejen spojen dlouholetým členstvím, ale také oceněním vědecké práce Hanušovou medailí.

Co spojuje oba jubilanty, tím je jejich vysoká odbornost, ale také to, že výsledky jejich vědeckého výzkumu jsou odbornou veřejností vysoce ceněny. Jubilanti dokázali spojit svou vědeckou práci s náročným povoláním vysokoškolského učitele v oboru farmaceutických věd. Oběma přeji, aby další jubileum, které je čeká za pět let, oslavili relativně pevným zdravím, spokojeností v osobním životě a radostí z dobrých výsledků týmu spolupracovníků, které vedou.

*Vilím Šimánek*

### **Prof. Ing. Dušan Bustin, DrSc., 70-ročný**

12. septembra 2007 sme si pripomenuli životné jubileum prof. Ing. Dušana Bustina, DrSc., významného pedagóga a vedca, dlhoročného pracovníka Ústavu analytickej chémie FCHPT STU. Prof. Bustin sa narodil v Martine a po gymnaziálnom štúdiu v Rimavskej Sobote

absolvoval v r. 1960 Chemickotechnologickú fakultu SVŠT v Bratislave, kde do r. 1962 ďalej pracoval ako asistent. V r. 1962–1965 absolvoval vedeckú prípravu ako interný aspirant Ústavu fyzikálnej chémie a elektrochémie J. Heyrovského v Prahe, na ktorú naviazal jeho študijný pobyt na Georgetown University vo Washingtone (1966–1967). Na CHTF sa vrátil vo funkciu odborného asistenta v r. 1967. V roku 1970 sa habilitoval a v roku 1973 bol vymenovaný za docenta. V roku 1986 obhájil doktorskú dizertačnú prácu a v roku 1987 bol vymenovaný za riadneho profesora. Od r. 2004 je vedúcim vedeckým pracovníkom.

Pedagogická a vedecko-výskumná činnosť prof. Bustina je orientovaná na analytickú chémiu a elektroanalytickú chémiu. Pôsobil vo všetkých formách pedagogického procesu, trvale prednášal v základnom štúdiu (neskôr bakalárskom štúdiu), na špecializácii Analytická chémi (neskôr inžinierskom štúdiu) aj v postgraduálnom štúdiu. Viedol 26 diplomantov a jedného doktora prírodovedy. Prof. Bustin je autorom alebo spoluautorom 14 monografií a vysokoškolských učebníc. Bol školiteľom 10 kandidátov vied a PhD, z ktorých sa už dvaja stali profesormi a dvaja docentami.

Vedecká aktivita profesora Bustina v elektroanalytickej chémi sa sústreďovala na voltampérometrickú analýzu, v súčasnosti je orientovaná na aplikáciu mikroelektronických štruktúr najmä interdigitovaných súborov mikroelektrod. Týmto smerom sa orientujú aj vedecké projekty, v ktorých je zodpovedným riešiteľom (celkom 6 projektov od roku 1991). Výsledky svojej výskumnej práce publikoval v početných pôvodných prácach v prestížnych vedeckých periodikách, ale aj vo forme pozvaných prednášok na zahraničných univerzitách a medzinárodných konferenciách (viac než 90 publikácií v časopisoch CC, ďalších 58 publikácií v nekarentovaných periodikách a 6 kapitol v knižných publikáciách). Jeho práce majú bohatý pozitívny ohlas doma i v zahraničí.

Profesor Bustin úspešne pracoval aj v oblasti riadenia vedeckej práce. V rokoch 1994–1997 bol prodekanom pre vedecký výskum a zahraničné styky na FCHPT STU a v rokoch 1997–2000 prorektorom pre vedu STU. V rokoch 1990–1996 bol členom vedeckého kolégia SAV pre chemickú vedu. Bol členom redakčnej rady Chemical Papers, predsedom spoločnej odborovej komisie pre PhD štúdium. Bol predsedom komisie pre obhajoby DrSc dizertácií v odbore analytickej chémie. Bol zahraničným členom Americkej chemickej spoločnosti a je členom IUPAC.

Pri príležitosti životného jubilea prajeme prof. Bustinovi mnoho zdravia a úspechov v osobnom i profesionálnom živote.

*J. Lehotay a J. Labuda*

---

 Výročí a jubilea
 

---

**Jubilanti v 1. čtvrtletí 2008**
**80 let**

**RNDr. Josef Skalník**, (22.1.), Hlubna Brno  
**Ing. Vladimír Klapka, CSc.**, (26.1.), SVÚOM Praha  
**Doc. Ing. Jaroslav Prugar, DrSc.**, (10.2.), VÚ Rostlinné výroby Praha  
**Ing. Vladimír Pekárek, CSc.**, (4.3.), ÚCHP AV ČR v.v.i. Praha

**75 let**

**Ing. Josef Vachuška, CSc.**, (30.1.), ÚJV AV ČR v.v.i. Řež u Prahy  
**Prof. Ing. Jaroslav Holeček, DrSc.**, (6.2.), Univerzita Pardubice  
**Ing. Ivo Paseka, CSc.**, (22.2.), ÚACH AV ČR v.v.i. Řež u Prahy  
**Ing. Ivan Horáček**, (27.2.), Technicko-inženýrský ústav Neratovice  
**Prof. Ing. Miloš Nepraš, DrSc.**, (9.3.), Univerzita Pardubice

**70 let**

**Prof. Ing. Oldřich Paleta, DrSc.**, (21.1.), VŠCHT Praha  
**Ing. Bohuslav Dušek, CSc.**, (26.1.), VŠCHT Praha  
**Ing. Ladislav Piša**, (9.2.), Vývojové dílny AV ČR Praha  
**RNDr. Milan Fara, CSc.**, (5.3.), EGÚ Praha Engineering a.s.  
**Prof. RNDr. Rolf Karlíček, DrSc.**, (18.3.) Faf UK Hradec Králové  
**Doc. RNDr. Jiří Hartl, CSc.**, (26.3.), Faf UK Hradec Králové  
**Dr. Tech. Walter Van Herck**, (29.3.), Syntechim s.r.o. Rohovládová Bělá

**65 let**

**Ing. Helena Růžičková**, (2.1.), VŠCHT Praha  
**Ing. Jan Šubrt, CSc.**, (20.1.), ÚACH AV ČR v.v.i. Řež u Prahy  
**Ing. Jaroslava Podehradská, CSc.**, (24.1.), VŠCHT Praha  
**Ing. Rudolf Klančík**, (29.1.), Frýdek Místek  
**Prof. RNDr. Milan Meloun, DrSc.**, (3.2.), Univerzita Pardubice  
**Prof. Ing. Zdeněk Klika, CSc.**, (10.2.), VŠB Ostrava  
**Ing. Věra Spěváčková, CSc.**, (10.2.), SZÚ Praha  
**Ing. Jiří Terč, CSc.**, (12.2.), VÚOS Pardubice  
**Doc. Ing. Ivan Hemer, CSc.**, (25.2.), Union karbide EVAG Praha  
**Doc. RNDr. Lubomír Čáp, CSc.**, (26.3.), PřF UP Olomouc  
**Ing. Jiří Krejčí, CSc.**, (31.3.), UTB Zlín

**60 let**

**Ing. Vlastimil Ducháček, CSc.**, (10.1.), SUJB Praha  
**Ing. Jaromír Lubojacký, MBA**, (3.1.), BorsodChem MCHZ Ostrava  
**Jiří Klíma, CSc.**, (12.1.), ÚFCH J.H.AV ČR v.v.i. Praha  
**Ing. Jiří Jodas**, (23.1.), ZPAP Plzeň  
**RNDr. Jiří Korous**, (7.2.), Nemocnice Blansko  
**PaeDr. Ivan Holý**, (22.2.), Univerzita Hradec Králové  
**RNDr. Jaroslava Hálová, CSc.**, (2.3.), ÚACH AV ČR v.v.i. Řež u Prahy  
**Ing. Vladimír Jirásek**, (8.3.), FJFI ČVUT Praha  
**Prof. RNDr. Jiří Kameníček, CSc.**, (15.3.), PřF UP Olomouc

*Blahopřejeme*

**Zemřelí členové společnosti**

**Doc. RNDr. Adolfina Sovová, CSc.**, VŠZ Praha, zemřela 11. srpna 2007 ve věku 89 let

*Čest její památce*



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

## Proč se stát členem České společnosti chemické

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

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

### Jak se stát členem ČSCH

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

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

## Young chemists' gateway to Europe

The idea of a young chemist's network around Europe sprang into action on 31 March 2007, in Berlin, where young chemist's representatives from 13 Chemical Societies within EuCheMS met to establish a European Young Chemists Network (EYCN). EYCN promotes interaction among chemists in European industry, academia, professional institutions and European government bodies. Through networking, young chemists contribute to the promotion of chemistry and to the development of European initiatives, including scientific programs in chemistry and molecular sciences as well as other scientific and technological areas.

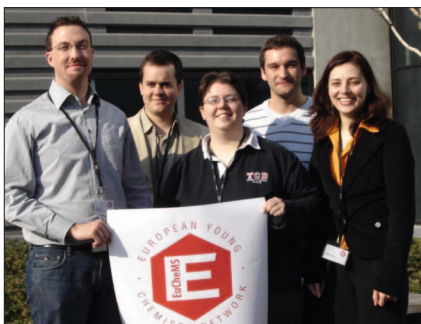
The aim of EYCN is to provide a platform within the EuCheMS framework where young chemists

- present their voice in science, education and politics. In particular, all areas involving chemistry will be considered;
- discuss features of common interest, generate and expand new ideas and initiatives to contribute to the future of science and the development of the European Society;
- network with each other to form a supportive community throughout Europe;
- forge new links between academics and industrialists.

In Berlin five young chemists were elected in the first Steering Committee of EYCN: Csaba Janáky (Chair, Hungarian Chemical Society, janakycsaba@yahoo.com), Emma Dunphy (Secretary, Swiss Chemical Society emmadunphy@gmail.com), Jens Breffke (Public Relations, German Chemical Society, breffke@web.de), Maria-Cristina Todasca (Internal Communications, Romanian Chemical Society, bmcrist@yahoo.com) and Juan-Luis Delgado (Treasurer, Royal Society of Chemistry of Spain, jldelgad@quim.ucm.es).

Concrete initiatives of EYCN include:

- Creating a job/internship/exchange program-database, in order to establish a place for matching the needs of graduate and PhD students, post docs and



First Steering Committee of EYCN.

other European young chemists with the demand of industry and academic institutions,

- organising and promoting events to facilitate interaction among young chemists and with eminent scientists and senior business people,
- organising and assigning awards and scholarships for talented young chemists,
- forging links with the European Commission to encourage consultation on initiatives affecting young chemists,
- promoting collaboration with other young chemist's organisations.

One of our current projects refers to the Young Chemist Award. The 2008 European Young Chemist Award is intended to showcase and recognise the excellent research being carried out by young scientists working in the chemical sciences and will be presented at the 2nd EuCheMS Congress in Torino (see page 2). This award is intended to honour and encourage younger chemists whose current research displays a high level of excellence and distinction. Remuneration will be given by considering two career levels: the PhD level and the 35 years old level. For each level one Gold and two Silver Medals will be presented at a special Award Ceremony. Further detailed information will be published soon on the website of the conference.

Further contacts with young chemists are welcome! Please contact Cristina Todasca.

Cristina Todasca, bmcrist@yahoo.com

## The EIT: 'How' not 'if'

The European Institute of Technology (EIT), or whatever it is finally named, will happen more slowly than originally intended. But too much political capital has been invested for it not to happen.

The Commission plans to establish the EIT on the model of the MIT, to link the three aspects of the 'knowledge triangle' – research, education and innovation. It will work through Knowledge and Innovation Communities (KICs) including the private sector, and excellent teams from research bodies and universities. The aim is to speed up knowledge-transfer to boost innovation. But the proposal has run into trenchant criticism, forcing the Commission to water down its ambitions.

A Parliamentary hearing in May heard that:

- the proposal is too vague and provides no added value;
- the „innovation gap“ between the EU and the US is due to the amount spent on R & D;
- the 2.4 billion Euro foreseen for the EIT to 2013 is not a decisive boost in funding
- and the 308 million Euro core EU funding should be new money.

Despite this, Education Commissioner Jan Figel, charged with delivering the EIT, immediately insisted that the question was 'how' not 'if' the new body would be created, and even launched a call for KIC pilot projects at the end of June.

Ministers recently agreed a compromise two stage proposal with two or three KICs (probably around energy and climate change issues) from 2009 to 2013, with more to come later.

While MEPs then voted to endorse a re-named 'European Institute of Innovation and Technology' they say 'new money' must be found before they will give final approval. Finding a compromise looks difficult, but whatever happens seasoned Brussels observers still expect the EIT to get final approval before the end of the year and the first KICs to be working by 2009.

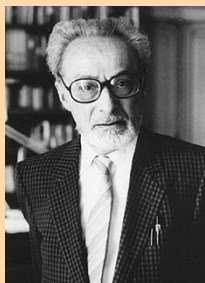
Glenn Vaughan, European Policy Consultant,

EuCheMS, Glenn@GVCBrussels.eu



## 20th anniversary of the death of Primo Levi

Primo Levi, chemist and writer, was born in Torino, Italy, on July 31, 1919 and died in the same city on April 11, 1987. During the twenty years since his death, Levi's international



fame has steadily grown, with a change in the quality of the appreciation by critics and readers alike. Levi acquired an international reputation with the translations of "Se questo è un uomo", his first book published in Torino in 1947. In December 1943, Levi and other partisans were captured by the Fascist militia, and – as a Jew – he was turned over to the Nazis. In his book, Levi recounts his agonizing experiences in Auschwitz with the detached objectivity of a scientist; he had survived working as a chemist in a Buna-works. The English translation appeared in 1959 under the title "If this is a Man" (also titled "Survival in Auschwitz" in the United States). The German translation, eagerly awaited by Levi, appeared in 1961.

While Levi remains one of the greatest and faithful witnesses to the shoah, after the publication of "Il sistema periodico" in 1975 (translated as "The Periodic Table") he was increasingly appreciated as an outstanding science writer. This book focuses on Levi's long career as an industrial chemist and describes the struggles and small triumphs that make up the everyday life for most scientists and technicians. In the last pages, Levi speaks about his literary intentions: "In this book I have deliberately neglected the grand chemistry, the triumphant chemistry of colossal plants and dizzying output. (...) I was more interested in the story of the solitary chemist, unarmed and on foot, in human terms, which with few exceptions has been my own fate."

*Luigi Cerruti*

## 2nd European Chemistry Congress

The 2nd EuChemS Chemistry Congress „Chemistry: the Global Science“ will take place in Torino (Italy) from 16 to 20 September 2008, co-organised by EuChemS and the Società Chimica Italiana (SCI) as hosting society. It is a very important event for all European societies of chemistry and a large participation of members is expected from universities, industry, and both public and private institutions for research and analysis.

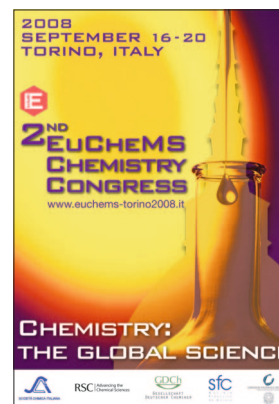
To encourage participation of young scientists, the Local Organising Committee will provide lower fees and low cost accommodation.

The Congress follows the very successful 1st EuChemS Congress, held in Budapest in August 2006, and the Scientific Programme will maintain the same structure. It will be organised in common sessions, with plenary lectures given by outstanding scientists, and in 6 parallel sessions (18 symposia), focusing on important areas of chemistry. The special topic symposia will include keynote lectures and topic lectures, as well as oral and poster communications, selected on the basis of abstract

submission. All posters will be exhibited during the whole congress, and their presentation and discussion will take place every day during lunch time and in the late afternoon.

Each evening, a special common session will be devoted to the presentations of the finalists of the 2008 European Young Chemist Award Competition. A panel of judges will then select the award winners.

*Lorenza Operti, [lorenza.operti@unito.it](mailto:lorenza.operti@unito.it)  
[www.euchems-torino2008.it](http://www.euchems-torino2008.it)*



## The ERA-Chemistry network

National research funding bodies are not well prepared to support transnational cooperation, but are in fact more inclined to hinder them. Supranational bodies usually favour big networks, which in many cases will not meet the needs of researchers. The European Research Council is prepared to finance excellence throughout Europe, but at present solely by competition of individuals. There is an urgent need to back up this programme by financing excellent cooperation of transnational groups of researchers.

ERA-Chemistry is a pan-European research-funding network in science-driven chemistry within the ERA-NET scheme of the European Commission (ERA stands for the European Research Area). The network actually consists of 14 national research funding bodies from 12 European countries as full members and of seven more national

research councils as associated partners. ERA-Chemistry encourages European chemists to initiate and reinforce transnational cooperation in joint research projects.

ERA-Chemistry will continue conducting transnational topical thematic calls for proposals, and organising strategy workshops and Flash Conferences. Currently, the biggest challenge is to organise and finance transnational cooperation in chemistry without thematic restriction in a continuous manner. We will reinforce contacts to neighbouring chemistry-related ERA-NETs, to the European Technology Platform SusChem (Sustainable Chemistry) and to EuChemS in order to establish a durable European Research Area in chemistry.

*Karlheinz Schmidt  
[Karlheinz.Schmidt@dfg.de](mailto:Karlheinz.Schmidt@dfg.de)  
[www.erachemistry.net](http://www.erachemistry.net)*



## Foundation of the Working Party on Inorganic Chemistry

The first meeting of the EuCheMS Working Party on Inorganic Chemistry took place at the 5th of July 2007 in Vienna. Beside representatives from 13 European countries (Katsaros, chair, Greece; Mertis, Greece; Mrozinski, Poland; Drabic, Slovak Republic; Herbst, Denmark; Frumar, Czech Republic; Meyerstein, Israel; Reedjik, Netherlands; Lavigne, France; Oro, Spain; Calhardo, Portugal; Aresta, Italy, Munari, Itali, Kickelbick, Austria, Edwards, UK) Germany was represented by the Wöhler Vereinigung für Anorganische Chemie. The working party is planning to achieve the status of a division within EuCheMS in the near future in order to enforce important areas of inorganic chemistry, e.g. coordination chemistry, solid state and materials chemistry,



main-group chemistry, and metal-based homogenous and heterogeneous catalysis. At the same time joint activities with other divisions, like those of Chemistry and Life Science or Organometallic Chemistry, are welcome. The next meeting of this working party will be parallel with the 2nd EuCheMS Congress in Torino (see page 2).

*Claudia Wickleder  
wickleder@chemie.uni-siegen.de*

### Working Party on Organic Chemistry targets Division status

In May 2007 the EuCheMS Executive Committee appointed Jay Siegel (Zurich) head of the working party (WP) on Organic chemistry. Already 22 member societies have signed on, two more than nominally needed for division status. The WP will have its first meeting in early Autumn, just ahead of the EuCheMS General Assembly meeting in Frankfurt. Attaining division status is a key objective. In addition to functions such as organising EUChem associated conferences, the Organic division plans to take a lead role as liaison to the ACS, CCS, and Austral-Asian societies.

Present WP membership includes: Marko Mihovilovic (Vienna), Annemieke Madder (Ghent), Martin Katora (Prague), David Tanner (Lyngby), Ari M.P. Koskinen (Helsinki), Joëlle Prunet (Palaiseau), Stefan Bräse (Karlsruhe), George Kokotos (Athens), Ben Feringa (Groningen), Péter Mátyus (Simmelweis), Nick Gathergood (Dublin), Ilan Marek (Technion), Paolo Scrimin (Padua), Lise-Lotte Gundersen (Oslo), Jacek Skarzewski (Wroclaw), Artur Silva (Aveiro), Rado Markovic (Belgrade), Antonio Echavarren (Tarragona),

Christina Moberg (Stockholm), Jay S. Siegel (Zurich); Metin Balci (Ankara), Veronique Gouverneur (Oxford).

*Jay Siegel, jss@oci.uzh.ch*

### Division of Analytical Chemistry

Analytical Chemistry is more than an arsenal of wonderful techniques, in the same way as Inorganic Chemistry and Organic Chemistry are not merely collections of sophisticated reactions. The implementation of this basic fact into the curricula is a continuing major activity of the Division of Analytical Chemistry (DAC) Study Group "Education" (Chair Reiner Salzer). The Education Study Group has developed "Eurocurriculum II for Analytical Chemistry", available at [www.dac-euchems.org](http://www.dac-euchems.org), under "Reports" and "Education". A broad audience regularly discusses educational issues during dedicated symposia organised by the Study Group; the next will be during EUROANALYSIS XIV, 9 to 14 September 2007. The topic is "How we assure quality in teaching". Contributors are coming from the USA, Russia and various EU countries. rs

## On the centennial of the Hungarian Chemical Society

To commemorate the date of foundation of the Hungarian Chemical Society (HCS) on 27 June 1907, the past president Alajos Kálmán and the new president Péter Mátyus jointly unveiled a memorial table on the facade of a classicist palace in the Akadémiai Street of Budapest, placed symmetrically with a marble table which marks the birthplace of the Nobel-Laureate George Hevesy and facing the mansion of the Hungarian Academy of Sciences (HAS).

The Centennial started symbolically with the 1st European Chemistry Congress organised by the HCS in last August in Budapest and reached its zenith in the medieval town Sopron in Western Hungary, where a Centennial Conference was held from May 29 to June 1. On the afternoon of first day the conference celebrated the 100th anniversary of the foundation in the presence of 800 chemists, engineers, teachers and numerous foreign guests. After the opening words of the HCS president, EuCheMS president Giovanni Natile addressed the conference followed by the greetings of the Mayor of Sopron, the Rector of the Western University of Hungary and the Vice-President of HAS. After the presentation of various awards and memorial medals Attila Pavláth (ACS president in 2001) and George Fráter (Swiss Chemical Society president) – both born in Budapest – celebrated the event with jubilee lectures.

The conference, incorporating the 1st Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovak Conference of Thermo analytical Chemistry, was closed by a lecture of president-nominee Péter Mátyus, who was awarded the 1st Náray-Szabó prize of the Society in 2007.

*Alajos Kálmán, akalman@chemres.hu*



*Alajos Kálmán(left) and Péter Mátyus*



## EuCheMS Lecture 2007

EuCheMS was represented by Wolfram Koch at the opening ceremony of the SFC congress on the occasion of the 150th anniversary of the foundation of the Société Française de Chimie on 16 July in Paris. He congratulated the SFC on behalf of EuCheMS and presented the award certificate to Stephen Ley (on the right), who delivered the 2007 EuCheMS Lecture at the congress.

wk

## New newsletter coordinator

Karin Schmitz follows Alexander Lawson as newsletter coordinator. She studied chemistry at the Technical University of Darmstadt and received her first degree (Diplom-Ingenieur) in 1989. She proceeded with postgraduate studies in solid-state chemistry and earned her PhD in 1993. Then she left university and worked as freelance technology writer for several magazines and broadcast stations. In 1995 she joined the GDCh headquarters. Since 2003 she is Director of the career service and the job advertising section of the member's magazine of the GDCh. Karin Schmitz is author of a textbook on employment and career.

Contact: [K.Schmitz@gdch.de](mailto:K.Schmitz@gdch.de)



## Events 2008

**15 – 17 May, Cavtat, Croatia**

4th CEFood 6th PBN (4th Central European Congress on Food (CEFood), 6th Croatian Congress of Food Technologists, Biotechnologists and Nutritionists (PBN), originally scheduled for 9 – 11 April 2008), [www.pbn.hr/CEFood2008/](http://www.pbn.hr/CEFood2008/)

**6 – 9 July, Istanbul, Turkey**

9th European Conference on Research in Chemical Education, [www.ecrice2008.org/](http://www.ecrice2008.org/)

**1 August, Garmisch-Partenkirchen, Germany**

4th EUCHEM Conference on Nitrogen Ligands

**16 – 20 September, Torino, Italy**

2nd EuCheMS Chemistry Congress, [www.euchems-torino2008.it](http://www.euchems-torino2008.it)

## 3rd European Chemistry Congress 2010

Nuremberg will be the place to be for chemists in late summer 2010. The decision of the German Chemical Society (GDCh), commissioned by EuCheMS to organise this landmark event, received resounding approval from the EuCheMS executive committee during its last meeting in Brussels. The venue will be the Congress Centre Nuremberg on 29 August to 2 September 2010. A web site is under construction ([www.euchems-congress2010.de](http://www.euchems-congress2010.de)). François Diederich from the ETH Zurich has already agreed to chair the scientific advisory board, and a local organising committee will be established by the end of 2007.

gk

## Benefit for EuCheMS members

Members of all the Societies belonging to EuCheMS are entitled to visit all the congresses, schools, courses, workshops etc., organised by the Società Chimica Italiana (SCI) at reduced registration fees. This was decided at the last meeting of the Consiglio Centrale del-

la Società Chimica Italiana in May 2007. The corresponding benefit is extended to the members of the SCI that take part in the events organised by other EuCheMS Societies, e. g. RSC, GDCh, and SCF.

ks

## EuCheMS General Assembly

By invitation by the three Frankfurt-based EuCheMS member organisations (Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, DECHEMA and Gesellschaft Deutscher Chemiker), the 2007 EuCheMS General Assembly together with a meeting of the Executive Committee and other EuCheMS bodies will take place at the offices of GDCh and DECHEMA in Frankfurt on October 4 and 5. Presidents and other representatives of the almost 50 EuCheMS members will convene to discuss issues relevant to the Association, including the future policy strategy, the budget for the upcoming year and the planning for the 2008 EuCheMS congress in Torino. A highlight of the meeting will be the election of the new EuCheMS President-Elect who will assume office as EuCheMS President in 2009.

wk

## EuCheMS Newsletter

**Newsletter coordinator:** Karin Schmitz

Please send all correspondence and manuscripts to [k.schmitz@gdch.de](mailto:k.schmitz@gdch.de)

**Editors:** Ernst Guggolz, Uta Neubauer  
Frankfurt am Main

**Advisory board:** Reto Battaglia (Switzerland), Claudine Buess Herman (Belgium), Pavel Drasar (Czech Republic), Roger Fenwick (UK), Philippe Garrigues (France), Wolfram Koch (Germany), Minos Leontidis (Cyprus), Evelyn McEwan (EuCheMS Secretariat) and Giovanni Natile (Italy).

**Layout:** Jürgen Bugler, Frankfurt am Main

**Production:** *Nachrichten aus der Chemie*

**Publisher:** Gesellschaft Deutscher

Chemiker on behalf of EuCheMS  
Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main  
[euchems@gdch.de](mailto:euchems@gdch.de)

**EuCheMS General Secretary:**

Evelyn McEwan, c/o RSC, Burlington House,  
Piccadilly, London W1J 0BA, UK  
[secretariat@euchems.org](mailto:secretariat@euchems.org)  
[www.euchems.org](http://www.euchems.org)

EuCheMS is registered as "Association internationale sans but lucratif" (AISBL, international non-profit association)

AISBL-Registered office: Avenue E. Van Nieuwenhuysse 4, B-1160 Brussels



## Popular Articles in 2006

### Cu<sup>I</sup>-Catalyzed Alkyne-Azide

„Click-Cycloadditions from a Mechanistic and Synthetic Perspective“ \*

V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen  
(*Eur. J. Org. Chem.* 2006, 51 - 68)

\* Listed among the ten most requested chemistry and related science journal articles by researchers using CAS electronic products during the first quarter of 2006 (<http://www.cas.org/spotlight/index.html>).

### Beyond TPPTS: New Approaches to the Development of Efficient Palladium-Catalyzed Aqueous-Phase Cross-Coupling Reactions

K. H. Shaughnessy

(*Eur. J. Org. Chem.* 2006, 1827 - 1835)

### Pd/C: An Old Catalyst for New Applications - Its Use for the Suzuki-Miyaura Reaction

F.-X. Felpin, T. Ayad, S. Mitra

(*Eur. J. Org. Chem.* 2006, 2679 - 2690)

### First Total Synthesis of Longimicin D

H. Tominaga, N. Maezaki, M. Yanai, N. Kojima, D. Urabe, R. Ueki, T. Tanaka

(*Eur. J. Org. Chem.* 2006, 1422 - 1429)

### Asymmetric Direct Aldol Reaction Catalysed by L-Proline-thioamides

D. Gryko, R. Lipiński

(*Eur. J. Org. Chem.* 2006, 3864 - 3876)

### Aryl Ferrophthalates - A New Class of Ligands for Asymmetric Catalysis

V. E. Albrow, A. J. Blake, R. Fryatt, C. Wilson, S. Woodward

(*Eur. J. Org. Chem.* 2006, 2549 - 2557)

### Enantiospecific Synthesis of (+)-Hyacinthacine A2

P. Dewi-Wülfing, S. Blechert

(*Eur. J. Org. Chem.* 2006, 1852 - 1856)

### Gold-Catalyzed Hydroamination of C-C Multiple Bonds

R. A. Widenhoefer, X. Han

(*Eur. J. Org. Chem.* 2006, 4555-4563)

### A Ring-Closing Metathesis Pathway to Fluorovinyl-Containing Nitrogen Heterocycles

V. De Matteis, F. L. van Delft, J. Tiebes,

F. P. J. T. Rutjes

(*Eur. J. Org. Chem.* 2006, 1166 - 1176)

### Fluorous Synthesis of Hydantoin-, Piperazine-dione-, and Benzodiazepinedione-Fused Tricyclic and Tetracyclic Ring Systems

W. Zhang, Y. Lu, C. H.-T. Chen, D. P. Curran, S. Geib

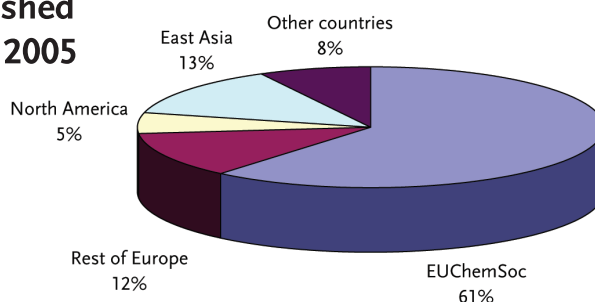
(*Eur. J. Org. Chem.* 2006, 2055-2059)

Articles were downloaded ca. 500,000 times in the last 12 months by scientists in over 120 countries. EurJOC is among the top ten most frequently visited journals in Wiley InterScience.

# Made in Europe for the World

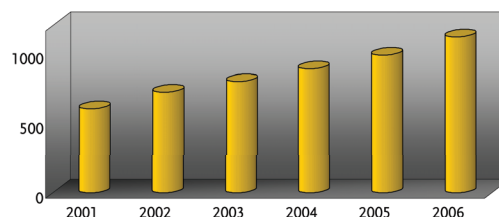


## Geographical distribution of published articles 2005



## Manuscripts received 2001-2006

Since 2002, EurJOC has seen an average yearly increase of 11 % in manuscripts submitted.



## EurJOC Facts

- ISI Impact Factor (2005): 2.598
- Increased Frequency in 2007: 36 Issues
- Owned and supported by 13 national chemical societies of EUChemSoc (Editorial Union of Chemical Societies) EUChemSoc



## EurJOC offers:

- **RSS Feeds:** be automatically informed of new articles as soon as they are published online in EarlyView
- Citation tracking
- Backfiles (Liebig's Annalen 1832-1997)
- Attractive personal subscription rates for society members

For more information please visit: [www.eurjoc.org](http://www.eurjoc.org)

**Subscribe now!** Please send an e-mail to:

[cs-journals@wiley.com](mailto:cs-journals@wiley.com)  
(North and South America)  
[service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)  
(Germany/Austria/Switzerland)  
[cs-journals@wiley.co.uk](mailto:cs-journals@wiley.co.uk)  
(all other areas)



# Made in Europe for the world

European Journal  
of Inorganic  
Chemistry



is owned and  
supported by  
13 national  
chemical societies  
of EUChemSoc:



Austria



Belgium



Czech Republic



France



Germany



Greece



Italy



Hungary



Netherlands



Sweden



Portugal



Spain

Subscribe now!

Please send an E-Mail to:

subinfo@wiley.com

(USA/Canada)

service@wiley-vch.de

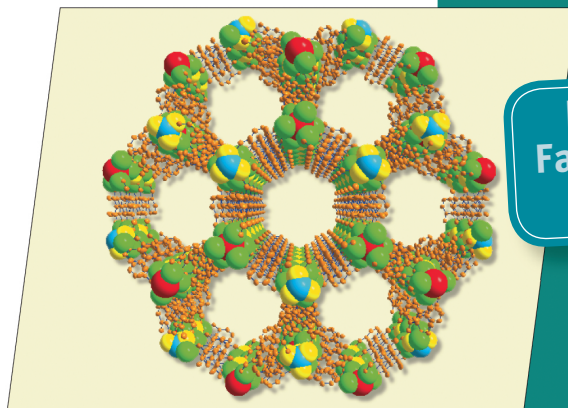
(Germany/Austria/Switzerland)

cs-journals@wiley.co.uk

(all other areas)

 **EurJIC**  
European Journal of  
Inorganic Chemistry

www.eurjic.org



Cover Picture

Hans-Jürgen Holdt et al.

Supramolecular Assemblies with Honeycomb Structures

 WILEY-VCH

 EUChemSoc

ISI Impact  
Factor (2005):  
**2.514**

2006 • 24 issues • ISSN 1434-1948 print • ISSN 1099-0682 electronic

Chairman of the Editorial Board: **Ivano Bertini** (Italy)

**EurJIC is the fastest growing journal  
in inorganic chemistry**

- **EurJIC** publishes Full Papers, Short Communications, and Microreviews from the entire spectrum of inorganic, organometallic, bioinorganic, and solid-state chemistry
- **EurJIC** has rapid publication times, especially for Short Communications
- Society members benefit from attractive subscription rates

For more information please visit: **www.eurjic.org**

 WILEY  
**InterScience**  
DISCOVER SOMETHING GREAT

 WILEY-VCH

---

**OBSAH****ÚVODNÍK** 767**REFERÁTY****Špeciácia arzénu vo vodách s využitím  
technik AAS** 768  
I. Hagarová**Využití akumulace dusitanů při biologickém  
čištění odpadních vod** 776  
P. Švehla, P. Jeníček, J. Habart, A. Hanč a J. Černý**Frakcionácia, špeciálna analýza a stanovenie  
tália v environmentálnych vzorkách** 782  
M. Kališ, P. Matuš, M. Bujdoš a J. Medved'**LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY****Stanovení formaldehydu ve vzduchu reflexní  
spektrofotometrií** 790  
V. Pitschmann, Z. Koblíha, E. Halámek a I. Tušarová**Akutní toxicita prvků vzácných zemin a jejich  
sloučenin** 793  
R. Filipi, K. Nesměrák, M. Rucki, Z. Roth,  
I. Hanzlíková a M. Tichý**Využitie organo-minerálneho komplexu pri  
bioremediacii kontaminovaných pôd** 799  
K. Dercová, Z. Sejáková, M. Skokanová,  
G. Barančíková, J. Makovníková a J. Růžička**Změna pohyblivosti kadmia a zinku  
v čistírenských kalcích po jejich úpravě** 807  
A. Hanč, P. Tlustoš, J. Száková a J. Balík**Problém perzistentních organických polutantů  
v čistírenských kalcích určených k přímé aplikaci  
na zemědělskou půdu** 811  
R. Vácha, V. Horváthová, M. Vysloužilová  
a J. Čechmánková**Biologické audity chladicích vod** 816  
J. Říhová Ambrožová a T. Matulová**DISKUSE** 821

---

**CONTENTS****EDITORIAL** 767**REVIEW ARTICLES****Speciation of Arsenic in Waters  
by AAS Techniques** 768  
I. Hagarová**The Use of Accumulation of Nitrite in Biological  
Treatment of Wastewater** 776  
P. Švehla, P. Jeníček, J. Habart, A. Hanč, and J. Černý**Fractionation, Speciation Analysis and Determi-  
nation of Thallium in Environmental Samples** 782  
M. Kališ, P. Matuš, M. Bujdoš, and J. Medved'**LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS****Determination of Formaldehyde in Air Using  
Reflectance Spectrophotometry** 790  
V. Pitschmann, Z. Koblíha, E. Halámek, and I. Tušarová**Acute Toxicity of Rare Earth Elements  
and Their Compounds** 793  
R. Filipi, K. Nesměrák, M. Rucki, Z. Roth,  
I. Hanzlíková, and M. Tichý**Use of an Organo-Mineral Complex in Remedia-  
tion of Contaminated Soil** 799  
K. Dercová, Z. Sejáková, M. Skokanová,  
G. Barančíková, J. Makovníková, and J. Růžička**The Changes of Cadmium and Zinc Mobility  
in Sewage Sludges after Their Treatment** 807  
A. Hanč, P. Tlustoš, J. Száková, and J. Balík**Problem of Persistent Organic Pollutants  
in Sludge for Application in Agricultural Soil** 811  
R. Vácha, V. Horváthová, M. Vysloužilová,  
and J. Čechmánková**Biological Surveying of Cooling Circuits** 816  
J. Říhová Ambrožová and T. Matulová**DISCUSSION** 821

## BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

O kráse v přírodních vědách 827  
R. Zahradník

Úvaha nad ekonomicko-ekologickou knihou 832  
Václava Klause o oteplování naší  
planety a nevyčerpatelnosti energetických zdrojů  
J. Šesták

Ze života chemických společností 839  
Evropský koutek 840  
Akce v ČR a v zahraničí 843  
Odborná setkání 843  
Aprílový klub 850  
Výuka chemie 850  
Zprávy 851  
Střípky a klípky o světových chemících 853  
Recenze 855  
Bulletin představuje 856  
Osobní zprávy 857  
Výročí a jubilea 861

## BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL SOCIETIES

On Beauty in the Realm of Science 827  
R. Zahradník

Reasoning on the Gradual Warm up of our 832  
Planet Earth and Supposed Inexhaustibility  
of our Energy Resources as a Response to  
the Ecological-Economical Book by V. Klaus  
J. Šesták

From the Chemical Societies 839  
European Column 840  
Meetings Calendar 843  
Meetings and Conferences 843  
Club of Jokes 850  
Education in Chemistry 850  
News 851  
Biographical Sketches of World Chemists 853  
Book reviews 855  
Bulletin Presents 856  
Personal News 857  
Anniversaries and Jubilees 861

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 101 (2007), čís./no. 10 • 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 • REDAKTOŘI/EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámotný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), V. Větvíčka (USA), L. Opletal (Hradec Králové), P. Tarkowski (Olomouc) • KONZULTANT/CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. 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 plné předplatné 2007 (12 čísel) 1512 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 756 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 80 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 60 EUR (doručování via SCHS), 225 EUR (individuální doručování) • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2006 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Molekulární námět na obálce: M. Pojarová • Dáno do tisku 1.10.2007.