

Vzpomínky pamětníka na vývoj čistoty vodních toků v souvislosti s výrobou a používáním chemických látek

Jsem pamětníkem, s tím se již musím smířit (hodně již pamatuji, asi se budu muset v budoucnosti smířit i s tím, že si nepamatuji vůbec nic). Zatím pamatuji hodně. Z hlediska délky mého života není ještě tak dávná doba, kdy pod některými chemickými podniky, pod barvirnami, pod výrobny celulosy či pod cukrovary, byly úseky řek, které byly „mrtvé“, nebyly tam ryby. Samozřejmě tam žila populace mikroorganismů, které zajišťovaly „samočištění vodního toku“ poškozeného únikem odpadů. Z těchto vodních toků se někdy na dolním toku vyráběla pitná voda. Někdy v těchto úsecích žily i ryby, byly však nepoživatelné. Rybáři jim říkali „ryby petrolejky“, říkali, že když se této rybě vloží do „prdelky“ (poznámka autora: mezi intelektuály se tomuto otvoru říká „řitní otvor“) knot, tak se dá zapálit a hoří. Znečištění vody bylo přisuzováno ropným produktům, příčiny znečištění byly však různé.

Praví a fiktivní viníci za znečištění vodních toků. Uvedené znečištění vod nesouviselo samozřejmě jen s výrobou chemických látek v chemickém průmyslu a s používáním chemických látek v jiných odvětvích průmyslu. Tento neblahý stav souvisel i s tím, že mnoho „relativně velkých měst a obcí“ nemělo čističku odpadních vod. Nejdražší součástí systému čištění odpadních vod je často centrální kanalizace, která v některých obcích zatím není vybudována. Obyvatelé v menších obcích, kde zatím nebyly vybudovány čistírny odpadních vod, pak často vinu za zhoršení kvality vody přisuzují používání chemických látek, i když příčinou je nízká úroveň čištění komunálních odpadních vod, například špatná funkce septiků. Vina za špatný stav vody v řece byla, a někdy i je, tedy přisuzována chemii. Je však nutné konstatovat, že v minulosti i některé chemické podniky opravdu neměly účinnou čističku odpadních vod, že tedy odpadní chemické produkty byly někdy vypouštěny do řeky. Cílem bylo tehdy vyrábět, a to i za cenu obětí na životním prostředí. V minulosti se bralo jako samozřejmost, s kterou bylo nutné počítat, že výrobním procesům, nejen chemickým, je nutné obětovat čistotu vod. Pamatuji se na výlet na přehradu na Labi – „Les království“, v době, kdy jsem byl ještě dítě, které neví, co jsou merkaptany. Nyní je tato přehrada zajímavou nádrží, v níž žijí pstruzi a lipani, okouni a jiné ryby, přehrada, která je i atraktivním místem k návštěvě. Za dob mého dětství v ní byla jedovatě zelená voda z výroby celulosy v Hostinném. Přehrada sloužila jako samočisticí vyhnívací přírodní nádrž. Tenkrát jsem ještě nevěděl, že odporný zápach vody je způsobem merkaptany. Co jsou merkaptany, jsem se naučil teprve později (ve svém odborném životě jsem s merkaptany pracoval, a vím, co to je).

Změna přístupu – změna tvrdá, ale účelná. Rád konstatuji, že se situace změnila, i když, jako chemik vím, že pro výrobce chemických látek právě ochrana vod představuje vysokou nákladovou zátěž.

Ochrana vod jako strategický a ekonomický činitel světového obchodu. Ochrana vod je i jedním z aspektů, který ovlivňuje strategii rozvoje chemického průmyslu v Evropské unii. V současné době je často výhodnější, než pro danou výrobu zajistit ochranu vodních toků, výrobu zrušit a produkt nakupovat v regionech, kde jsou nároky na ochranu vod nižší než v Evropské unii, nebo v regionech, kde protékají velké řeky, v nichž se chemické odpady snadno zředí, nebo v regionech na mořském břehu, kde se zatím zdá, že absorpční kapacita oceánu v příjmu odpadních látek je téměř nekonečná. Není to však pravda. I absorpční kapacita oceánů je omezená a přímorské státy trvale zvyšují i nároky na čistotu moří a oceánů.

Administrativní a legislativní tlak Evropské unie na ochranu vodních toků. V Evropské unii jsou aplikovány směrnice na ochranu životního prostředí, například směrnice v odborných kruzích označovaná zkratkou IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control). Výrobci chemických látek museli požádat o schválení tzv. „integrováných povolení“, jejichž součástí je i popis a analýza funkce zpracování odpadních proudů. Je tedy možné konstatovat tyto skutečnosti:

- Systém zpracování odpadních vod a jiných odpadních proudů se stal nutnou součástí výrobního procesu.
- Biologické čištění odpadních vod je zpravidla standardním koncovým stupněm čištění odpadních vod z chemického průmyslu, k čištění je využívána někdy spolupráce s čistírnami městských odpadních vod. Zařazení biologického stupně čištění zajišťuje nezávadnost vypouštěných látek i pro mikroorganismy zajišťující samočisticí procesy ve vodním toku.
- Chemické výrobky, které mohou skončit po použití v životním prostředí (například prací prostředky), jsou povinně testovány na biologickou rozložitelnost. Odpadní produkty a odpadní vody jsou testovány na jejich vliv na tzv. aktivovaný kal, jehož funkce má zásadní vliv na činnost biologické čistírny.
- Standardním kontrolním stupněm nezávadnosti odpadních vod vypouštěných do řeky je biologická kontrola jejich nezávadnosti například tím, že jsou odpadní vody vypouštěny přes rybník, v kterém jsou chovány ryby.

Jsem rád, že jsem se tohoto stavu dočkal.

Josef Horák
(zatím pamětník – možná brzy nepamětník)

VYUŽITÍ NANOČÁSTIC V DEKONTAMINAČNÍCH TECHNOLOGIÍCH: SOUČASNÝ STAV

TEREZA NOVÁKOVÁ^a, MAREK ŠVÁB^{b,c}
a MARTINA ŠVÁBOVÁ^c

^a Ústav chemie ochrany prostředí, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Dekonta, a.s., 273 42 Dřetovice 109, ^c Fakulta životního prostředí, Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Králova výšina 7, 400 96 Ústí nad Labem

novakovi@vscht.cz

Došlo 7.1.08, přepracováno 9.9.08, přijato 24.10.08.

Klíčová slova: nanočástice, nZVI, dekontaminační technologie, aplikace nanočástic, chlorované uhlovodíky, PCB, těžké kovy

Obsah

1. Úvod
2. Typy nanočástic používaných v dekontaminačních technologiích
 - 2.1. Nanoželezo
 - 2.2. Emulgované nanoželezo
 - 2.3. Bimetalické nanočástice
 - 2.4. Oxidy a směsné oxidy kovů
3. Využití nanočástic
 - 3.1. Chlorované alifatické uhlovodíky
 - 3.2. Chlorované aromatické uhlovodíky
 - 3.3. Organofosfáty
 - 3.4. Anionty
 - 3.5. Těžké kovy a polokovy
4. Komplikace spojené s aplikací nanočástic
5. Praktické zkušenosti s aplikacemi nanočástic
6. Závěr

1. Úvod

Za nanomateriály lze považovat ty materiály, které mají alespoň jeden ze tří rozměrů menší než 100 nm (tedy např. velmi tenké vrstvy, nanovlákna, nanotrubicce atd.). Nanomateriály, které mají všechny tři rozměry menší než 100 nm a kterými se bude tento článek zabývat, se nazývají nanočástice. Nanotechnologie dnes zasahují do široké škály oborů. V posledních letech je nanočásticím věnována pozornost i v oblasti ochrany životního prostředí^{1,2}.

Tato studie se zabývá jednou z konkrétních oblastí ochrany životního prostředí, a to problematikou tzv. sta-

rých ekologických zátěží. Oblast dekontaminačních technologií prodělala v posledních letech značný vývoj vedoucí jak k intenzifikaci stávajících procesů, tak i k inovaci metod. Těmi jsou technologie založené na chemickém rozkladu organických kontaminantů nebo imobilizaci/detoxikaci anorganických kontaminantů aplikací vhodných činidel přímo do horninového prostředí. Využívaným typem rozkladu je buď chemická oxidace, nebo redukce. Často uvažovaným redukčním činidlem je kovové železo ve formě pilin nebo špon využívané například jako náplň propustných reaktivních stěn.

Nejnovejším trendem, který se začíná uplatňovat i v České republice, je využití reaktivních částic kovového železa o velikosti v řádu nanometrů. Nanorozměry částic zmírňují dvě základní těžkosti související s aplikací železa (případně i jiných činidel) v dekontaminačních technologiích. První je rychlá pasivace reakčního povrchu a druhou jsou problémy s vnesením činidel do požadovaného kontaminovaného prostředí. Díky obrovskému reakčnímu povrchu nanočástic se velká část reaktivních atomů vyskytuje na povrchu, na němž dochází k chemické reakci, což vede k vyšší reaktivitě nanočástic ve srovnání s materiálem vyrobeným z částic větších. Další výhodou nanočástic je, že díky svým rozměrům by měly být schopny migrace porézním prostředím spolu s vodou¹. Ačkoli je tato schopnost všeobecně předpokládána, zkušenosti naznačují, že migrace horninovým prostředím silně závisí na kvalitě použitého materiálu, který musí vykazovat skutečně nanorozměry a musí tudíž být v koloidní formě. Dosažení těchto podmínek nemusí být vždy jednoduché, zejména kvůli shlukování nanočástic, které se projevuje např. jejich sedimentací či jejich růstem až do velikostí postřehnutelných okem. Změnám vlastností nanočástic v čase a v závislosti na různých podmínkách by proto měla být věnována zvýšená pozornost, jelikož kvalita použitého nanomateriálu zřejmě přímo určuje účinnost a pravděpodobně i smysluplnost celé dekontaminační technologie.

Smyslem tohoto článku je zpřístupnit základní informace a shrnout zkušenosti s aplikacemi nanočástic v dekontaminačních technologiích. Jeho cílem je čtenáři umožnit získat ucelenou představu jak o základních teoretických aspektech, tak i o dosud dosažených laboratorních, poloprovznicích i provozních zkušenostech a výsledcích.

2. Typy nanočástic používaných v dekontaminačních technologiích

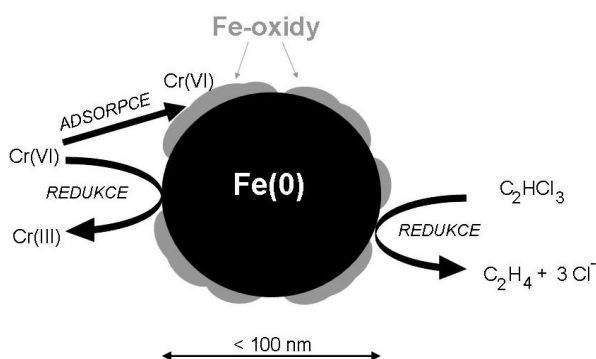
Z celé škály vyráběných nanočástic jsou k dekontaminacím nejvhodnější a nejpoužívanější nanočástice elementárního železa (nZVI), které fungují jako silné redukční činidlo. Železo je navíc přirozenou složkou životního prostředí, a proto při jeho použití při sanacích

in-situ nedochází ke vnášení cizorodé nebo toxické látky do prostředí (na rozdíl např. od aplikace manganistanu při chemické oxidaci *in-situ*). Železo lze použít také v různých modifikacích, např. ve formě bimetalických nanočástic (BNP) Fe/Pd, Fe/Ni atd., nebo jako emulzi s rostlinným olejem. Dalšími použitelnými nanočásticemi jsou např. oxidy MgO, CaO, Al₂O₃, TiO₂ a směsné oxidy MgO-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃.

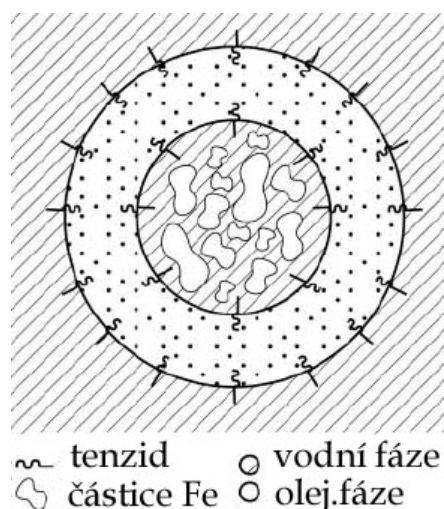
2.1. Nanoželezo

Elementární železo se chová jako donor elektronů, zatímco oxidované sloučeniny slouží jako akceptory elektronů. Redukce mnoha běžných kontaminantů životního prostředí může tedy být spárována s oxidací železa³. Použití nanoželeza (nZVI) v dekontaminačních technologiích může být považováno za rozšíření technologie propustných reaktivních bariér s železnou náplní. V některých případech se mohou obě metody doplňovat. Studie z posledních let prokázaly, že nZVI je velice účinné při odstraňování mnoha kontaminantů vyskytujících se v podzemních vodách, včetně perchlorethenu (PCE), trichlorethenu (TCE), tetrachlormethanu, trinitrotoluenu (TNT), organohalogenovaných pesticidů (např. lindan a DDT), dusičnanů i těžkých kovů (např. chrom, olovo). Desítky pilotních i provozních aplikací prokázaly, že použitím nZVI může být dosaženo rychlé dekontaminace *in-situ*^{4,5}. Nanoželezo má typickou strukturu „jádro-obal“, která je znázorněna na obr. 1. Jádro je tvořeno především elementárním železem a poskytuje elektrony pro reakce s kontaminanty životního prostředí. Obal je tvořen převážně oxidy/hydroxidy železa a dochází na něm ke tvorbě komplexů (např. chemisorpci)⁴.

Nanoželezo je na trhu dostupné v několika formách, jako prášek, suspenze v minerálním oleji, či jako vodná suspenze. Pro účely dekontaminace je nevhodnější vodná suspenze nanoželeza. Jedním z výrobců nanoželeza je japonská společnost TODA Kogyo Corp. Ta nabízí vodnou suspenzi nanoželeza o velikosti částic 70 nm, stabilizovanou přidávkou polymeru a vhodnou pro dekontaminační technologie. Toto nanoželezo je v oblasti dekontami-



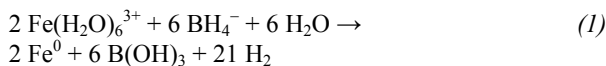
Obr. 1. Model struktury nanočástice kovového železa, tzv. struktura „jádro-obal“ s příkladem probíhajících dějů



Obr. 2. Schematické zobrazení emulzní kapky EZVI¹²

načních technologií v České republice nejrozšířenější a je také finančně nejdostupnější. Jeho cena se pohybuje kolem 100 € kg^{-1} suspenze⁶. Z dalších prodejců lze uvést např. společnosti Sigma-Aldrich⁷, NanoAmor⁸ a Reade⁹.

Existuje několik více či méně náročných způsobů přípravy nanoželeza. Nejpoužívanější postup laboratorní přípravy je redukce vodného $1 \text{ M-FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ postupným přikapáváním $1,6 \text{ M-NaBH}_4$ za pokojové teploty a za stálého míchání. Reakce probíhá¹⁰ dle rovnice (1).



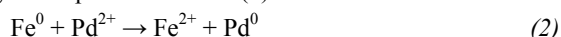
2.2. Emulgované nanoželezo

Použití emulgovaného nanoželeza je výhodné zejména při odstraňování hydrofobních látek z kontaminovaného prostředí. Pokud je totiž cílovým kontaminantem např. fáze s vodou nemísitelné organické látky (např. TCE), nemůže jej samotné železo dostatečně rychle odbourávat, protože je v porovnání s TCE značně hydrofilní a nedokáže proniknout dovnitř kontaminačního mraku. Systém emulgovaného železa sestává z tenzidem stabilizované emulze oleje ve vodě a nano- nebo mikro-ZVI, které je obsaženo ve vodném prostředí uvnitř emulzní kapky. Kapka EZVI je schematicky zobrazena na obr. 2. Vnější olejová membrána kapičky má, podobně jako DNAPL, hydrofobní charakter, a proto je emulze s DNAPL mísitelná^{11,12}.

Hydrofobní obal chrání nZVI od ostatních složek (např. anorganických látek) obsažených v podzemní vodě, které by jinak mohly použít část redukční kapacity nZVI. Na druhou stranu membrána umožňuje vstup organických látek (např. TCE a jiných ethenů) k nanoželezu. Emulgované nanoželezo lze připravit smísením vody ($\sim 44 \text{ hm.}\%$), oleje ($\sim 37 \text{ hm.}\%$), tenzidu ($\sim 1,5 \text{ hm.}\%$) a železa (17%)^{11,12}.

2.3. Bimetalické nanočástice

Reaktivita nZVI se může ještě dramaticky zvýšit potažením nanočástic tenkou nesouvislou vrstvou (< 1 nm.) ušlechtilého kovu. Odzkoušena již byla řada kombinací (např. Fe/Pd, Fe/Pt, Fe/Ag, Fe/Ni). Páry železo – ušlechtilý kov tvoří galvanické články, ve kterých železo funguje jako anoda a je přednostně oxidováno a naopak ušlechtilý kov se chová jako katoda. Bylo zjištěno, že např. při dechloraci CCl₄ pomocí nZVI a BNP-Fe/Pd vznikají výrazně odlišné produkty. Reakce CCl₄ s nanočásticemi Fe/Pd probíhají rychleji, úplněji a vzniká¹³ při nich větší množství methanu než při reakcích samotného nZVI. Bimetalické nanočástice lze použít pro destrukci chlorovaných uhlovodíků (např. TCE, PCB atd.). Vodnou suspenzi nanoželeza s malým přídatkem ušlechtilého kovu vhodnou pro dekontaminace zemín a podzemních vod vyrábí např. americká společnost Lehigh Nanotech. Cena jejich produktu se pohybuje kolem 110 \$ kg⁻¹ suspenze¹⁴. Příprava bimetalických nanočástic sestává ze dvou kroků. V prvním se borohydridovou redukcí, dle výše popsaného postupu, připraví nanočástice železa. Reduktivním pokovováním Pd²⁺ (z acetátu palladnatého [Pd(C₂H₃O₂)₂]₃ se poté na nanočásticích železa vytvoří tenká vrstva palladia. V systému probíhá³ reakce (2).



2.4. Oxidy a směsné oxidy kovů

Pro využití v dekontaminačních technologiích jsou vhodné také některé nanorozměrné oxidy a směsné oxidy kovů. Jedná se např. o MgO, CaO, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, směsné oxidy MgO-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃ a další. Nanokrystalické oxidy kovů mají jedinečné adsorpční vlastnosti, které jsou způsobeny velikostí a formou nanočástic, velkým a polárním povrchem. Odstraňování kontaminantů pomocí nanooxidů probíhá na principu destruktivní adsorpce. Nanooxidy jsou vhodné např. pro destrukci chlorovaných uhlovodíků či organofosfátů¹⁵. Mezi společnostmi nabízející nanooxidy patří např. Sigma-Aldrich⁷, Reade⁹, Aray International Group Ltd.¹⁶ a NaBond technologies Co., Ltd¹⁷. Jemné nanočástice s velkým povrchem lze vyrábět aerogelovou metodou, která je založena na přeměně methoxidů na hydroxidový gel a následném superkritickém sušení a vakuové dehydrataci. Takto vyrobené oxidy mají v porovnání s komerčně dostupnými produkty větší povrch¹⁵.

3. Využití nanočástic

Všechny typy nanočástic uvedené v předchozí kapitole lze uplatnit v dekontaminačních technologiích. V současnosti se v praxi nejvíce používají nejrůznější formy nanoželeza. V této kapitole bude posouzena vhodnost jednotlivých typů nanočástic pro odstraňování různých druhů organických i anorganických kontaminantů

Tabulka I

Přehled kontaminantů a nanočástic vhodných k jejich odstraňování z prostředí

Skupina kontaminantů	Příklad	Použitelné nanočástice
Chlorované alifatické uhlovodíky	hexachlorethan, pentachlorethan, TCE	nZVI, EZVI, Fe/Pd, MgO, CaO, MgO-Al ₂ O ₃
Chlorované aromatické uhlovodíky	PCB, chlorované benzeny	Fe/Pd, MgO, (nZVI)
Organofosfáty	DMMP, paraoxon	MgO
Soli	dusičnany, chloristany	nZVI
Těžké kovy	Pb, Cr, As	nZVI, (Ferragel)

z prostředí (především z podzemní vody a horninového prostředí). Přehled kontaminantů a nanočástic vhodných k jejich odstranění z prostředí shrnuje tabulka I.

3.1. Chlorované alifatické uhlovodíky

Pro odstraňování chlorovaných alifatických uhlovodíků lze použít prakticky všechny zmiňované nanočástice. Dosažené účinnosti a produkty rozkladných reakcí jsou však pro různé typy nanočástic rozdílné a záleží také na druhu konkrétní kontaminace.

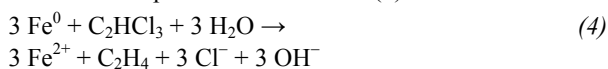
Např. při reakci chlorovaných ethanů s nanoželezem jsou některé prakticky nerozložitelné, jiné se naopak rozkládají téměř okamžitě. Pro tri- a tetrasubstituované sloučeniny je reaktivita větší v případě, když jsou atomy chloru lokalizovány více na jednom atomu uhlíku (např. 1,1,1-trichlorethan je reaktivnější než 1,1,2-trichlorethan). Reakční rychlost roste s množstvím použitého nZVI lineárně. Odbourávání chlorovaných ethanů probíhá⁵ obecně dle rovnice (3).



Hexachlorethan patří mezi nejreaktivnější chlorované ethany. Jeho reakcí s nanoželezem vzniká tetrachlorethan (PCE). Pentachlorethan reaguje za vzniku PCE a trichlorethanu (TCE). V reakcích jednotlivých isomerů tetrachlorethanu, trichlorethanu a dichlorethanu jsou podstatně rozdíly. Jako příklad uveďme isomery tetrachlorethanu 1,1,1,2-TeCA a 1,1,2,2-TeCA. V případě 1,1,1,2-TeCA dochází z 95 % k reductivní β-eliminaci za vzniku 1,1-dichlorethanu. V případě 1,1,2,2-TeCA vznikají ze 73 % β-eliminací dva isomery dichlorethanu (*cis*- a *trans*-DCE) a ze zbylých 27 % vzniká dehydrohalogenací TCE. 1,1-DCA reaguje s železem mnohem pomaleji než jiné výše uvedené chlorosubstituované ethany. Jediným produktem reakce je ethan⁵.

Velice častými kontaminanty životního prostředí jsou chlorované etheny. I pro jejich odbourávání lze úspěšně použít nanoželezo. Wang provedl experiment, ve kterém

byly do roztoku TCE o koncentraci 20 mg l⁻¹ přidány čerstvě vyrobené nanočástice železa v poměru 2 g Fe/100 ml roztoku. Po 1,7 hodinách byl veškerý TCE odstraněn¹⁰. Rozklad TCE probíhá¹⁸ dle rovnice (4).



Reakcí nevznikají žádné chlorované vedlejší produkty. Hlavními produkty jsou uhlovodíky: ethen, ethan, propen, propan, buten, butan a pentan¹⁰. Jiná studie uvádí, že zatímco 0,25 g nano-Fe/Pd dokáže veškerý TCE (o koncentraci 445–800 µg l⁻¹) z vody odstranit za 12 hodin, 0,25 g nZVI potřebuje zhruba 1 měsíc³. Rychlost odstraňování TCE pomocí Fe/Pd byla nejvyšší, když nanočástice obsahovaly 1–5 hm.% palladia (rychl. konst. 0,86–0,91 h⁻¹). Při 10–20 % Pd došlo ke snížení rychlosti a při 50 % Pd reakce již neprobíhala¹⁹.

Pokud se jedná o rozklad TCE je jeho rychlost pomocí EZVI o dva řády vyšší než rychlost rozkladu nZVI. Rychlost odbourávání čisté fáze TCE pomocí EZVI je srovnatelná s rychlostí odbourávání rozpuštěného TCE pomocí neemulgovaného železa. EZVI projevuje podobnou účinnost také za průtočných podmínek. Během experimentů nebyly zjištěny žádné chlorované vedlejší produkty v koncentraci vyšší než byl detekční limit přístrojů¹¹.

Použití nanočástic oxidů a směsných oxidů kovů je v porovnání s aplikací nZVI komplikovanější o to, že k odstranění kontaminantů je nutná zvýšená teplota. Destruktivní adsorpci při teplotě 400–500 °C dochází na nanooxidech k přeměně chlorovaných uhlovodíků na chloridy kovů a CO₂. Produkty destruktivní adsorpce jsou netoxické a závisí na typu chlorovaného uhlovodíku a poměru oxidu kovu : chlorovaný uhlovodík. Nanooxidy MgO a CaO a směsné oxidy kovů jako např. MgO-Al₂O₃ dokáží za zvýšené teploty rozkládat např. CCl₄ (cit.¹⁵).

3.2. Chlorované aromatické uhlovodíky

Na tomto místě bude pozornost věnována zvláště polychlorovaným bifenylym (PCB), které patří mezi perzistentní organické polutanty. Reakce PCB s nZVI probíhá velmi pomalu a pro významnější dechloraci PCB je potřeba několik dní. Dechlorace PCB ve vodě je poměrně snazší než v zemině, neboť PCB se ve vodě přednostně adsorbují na povrch železa. V zemině jsou PCB silně adsorbovány na zeminu a jejich difuze z povrchu zeminy na povrch železa může být problematická²⁰. Za laboratorní teploty dochází jen k částečné dechloraci PCB. Při odbourávání směsi PCB (Arochlor 1254) z roztoku o počáteční koncentraci PCB 5 mg l⁻¹ a poměru kovu ku roztoku 5 g/100 ml bylo po 17 hodinách zredukováno méně než 25 % celkového množství PCB. Odbouráváním PCB docházelo k akumulaci bifenyly¹⁰. Rychlost dechlorace PCB roste s počtem chlorů v molekule PCB. *Meta*- a *para*-substituované kongenery jsou podstatně reaktivnější než *ortho*-substituované. Odstraňování chlorů z jednotlivých pozic v molekule PCB tedy probíhá předvídatelným způsobem, a to v pořadí *para* ≥ *meta* >> *ortho*. Toto pořadí je

příznivé, neboť *ortho*-substituované kongenery PCB jsou méně toxické než *para*- a *meta*-substituované²¹. Za účelem optimalizace redukce PCB byly sledovány vlivy různých veličin na účinnost reakce (např. pH, teplota, velikost nanočástic, množství nanočástic atd.). Ačkoliv jsou pro dechloraci nezbytné protony, protože jsou reakcí spotřebovávány, bylo zjištěno, že snižování pH nemá na rozklad PCB vliv. Zvýšením teploty z 25 °C na 100 °C bylo dosaženo vyšší destrukce PCB, pravděpodobně z důvodu větší přístupnosti PCB ze zeminy k nanočásticím. Jak lze předpokládat, rozklad PCB se snížil, když bylo množství nanoželeza přidaného k 10 g zeminy sníženo z 1 g na 0,1 g. Pokles však nebyl úměrný nižšímu množství vnesených nanočástic. Proto může být ekonomicky výhodnější dávkovat relativně menší množství. Dále byl testován vliv tenzidů přidaných ke směsi zeminy s nanočásticemi. Bylo předpokládáno, že tenzidy by mohly pomoci zabránit shlukování nanočástic a také usnadnit difuzi PCB k nanočásticím. Výsledky experimentů však ukázaly, že nemají na rozklad PCB žádný vliv. Destrukcí PCB může podpořit termální zpracování, tedy vystavení kontaminované zeminy smíchané s nZVI vysokým teplotám (přibližně 200–400 °C). Zvýšením teploty dochází k výraznější desorpci PCB ze zeminy do plynné fáze a také ke zvýšení rychlosti rozkladu PCB²⁰.

V jedné práci²¹ byla porovnávána účinnost nZVI a palladizovaného mikroželeza při odstraňování PCB. Bylo zjištěno, že rychlost dechlorace s BNP je mnohem vyšší. Při dechloraci tri- a tetrachlorbifenyly bylo dominantní odštěpování chlorů z poloh *meta* a *para*, ale docházelo i k částečnému odštěpování chlorů z *ortho* poloh. Mimoto u kongenerů 234 a 22'45' se chlory odštěpovaly přednostně z *para* polohy. U dichlorovaných bifenyly byla u kongeneru 22' pozorována *ortho*-dechlorace a u kongeneru 34' téměř stejná míra odstranění *meta*- a *para*-chlorsubstituentů. V systému nebyl pozorován vznik bifenyly, z čehož vyplývá, že při takto malé dávce palladia (0,05 hm.% Pd) nedochází k úplné dechloraci. Mikročástice železa se potažením palladiem staly reaktivní vůči PCB, ale jejich reaktivita byla krátkodobá a trvala pouhé 2 dny²¹. Podobně jako BNP Fe/Pd lze použít také BNP Fe/Ni. Dechlorace ale probíhá přibližně 9krát pomaleji než s BNP Fe/Pd. Nevýhodou BNP Fe/Ni je riziko možného uvolnění Ni po vyčerpání železa. Z tohoto důvodu je pro většinu aplikací vhodnější použít jako katalyzátor palladium, kov stabilnější než nikl²².

Krátce zmiňme také chlorované benzeny (mono-, di- a trichlorbenzeny), které mohou být rozloženy nanokrystalickými MgO a CaO při teplotách 700–900 °C, což jsou teploty nižší než teploty spalování. Bylo zjištěno, že MgO je reaktivnější než CaO a při jeho použití nevznikají toxické produkty ani těkavé chlorované látky, zatímco na povrchu CaO se objevují stopy toxinů¹⁵.

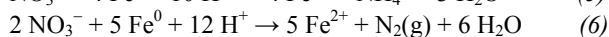
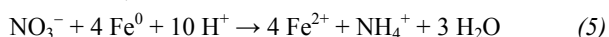
3.3. Organofosfáty

Organofosfáty jsou toxické látky, z nichž některé dokonce patří do skupiny bojových chemických látek. Pro

jejich destrukci lze úspěšně použít nanooxydy a směsné oxidy kovů. Pro laboratorní experimenty byl jako zástupce organofosfátů zvolen dimethylmethylfosfonát (DMMP), který obsahuje některé typy vazeb vyskytující se i ve vysoce nebezpečných chemických bojových látkách. DMMP se rozkládá na povrchu nanokrystalického MgO za vzniku těkavých produktů jako kyseliny mravenčí a methanolu a netěkavých produktů $[\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})\text{P}]_{\text{ads}}$ a $[\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})\text{PO}]_{\text{ads}}$, které jsou imobilizovány na povrchu MgO. Proces probíhá při teplotě 500 °C. Destruktivní adsorpce může probíhat i za okolní teploty a lze ji použít pro některé chemické bojové látky, např. pro DMMP a paraoxon¹⁵.

3.4. Anionty

Mezi významné kontaminanty životního prostředí patří i některé anionty, pro jejich odstranění lze použít nZVI. Laboratorní experimenty prokázaly, že nZVI dokáže odstraňovat např. dusičnany z vody. V budoucnu by tak nZVI mohlo být alternativou k dnes běžně používaným biologickým metodám, jejichž průběh je pomalý a někdy neúplný v porovnání s chemickými metodami. Redukce dusičnanů může probíhat několika způsoby, které jsou popsány rovnicemi (5) a (6). Názory na to, která reakce je dominantní, se různí²³.



Rychlost reakce se zvyšuje s množstvím použitého nZVI. Tak např.²³ při molárním poměru Fe/NO_3^- 14,72 byly veškeré dusičnany odbourány po 45 min. Pokud byl molární poměr Fe/NO_3^- snížen na polovinu, zbylo v roztoku ještě po 60 min 26 mg l^{-1} dusičnanů. Odstraněno tedy bylo pouze 83 % dusičnanů. Pro chemickou redukci dusičnanů nZVI nejsou příznivé alkalické podmínky, a proto byl podrobněji zkoumán vliv pH. Ukázalo se, že účinnost odstraňování dusičnanů nZVI vzrůstá s klesajícím pH. Např. při pH 5 bylo po 60 min odbouráno 80 % dusičnanů a při $\text{pH} \leq 4$ byly již po 30 min odstraněny všechny dusičnany²³.

Dalším kontaminantem, pro jehož odbourávání lze použít nZVI, je chloristan. Ve studii zabývající se odstraňováním chloristanu z vody pomocí nZVI stabilizovaného ~0,9 % karboxymethylcelulose (CMC) byly použity nanočástice o průměru $13,7 \pm 2,3$ nm. Při 25 °C probíhala reakce velmi pomalu a za 6 h bylo odstraněno pouze 23 % chloristanu. Při zvyšování teploty postupně docházelo k urychlování reakce a při 95 °C bylo po 6 h odstraněno 97 % chloristanu. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo při teplotě 110 °C, kdy byl již po 2 h odstraněn veškerý chloristan²⁴.

3.5. Těžké kovy a polokovy

Prakticky zajímavá může být i redukce šestimocného chromu pomocí nZVI. Její průběh je obdobný jako u reakce Cr(VI) se železnými pilinami. Nesrovnatelně větší povrch nanočástic by však měl zamezit pasivaci povrchu

železa, ke které u pilin dochází. Ve studii²⁵ zabývající se problematikou odstraňování Cr(VI) bylo použito nZVI zpevněné pryskyřicí (tzv. Ferragel). Hmotnostní obsah železa ve Ferragelu byl 22,6 %. Reakcí Cr(VI) s nZVI docházelo k redukci na Cr(III). V prvních 10 min reakce probíhala sorpce Cr(VI) na povrch Ferragelu a tudíž v této fázi docházelo k výrazně rychlejšímu poklesu koncentrace než v následujících minutách. Obecně 1 g Ferragelu (4,05 mmol Fe) dokázal po 8 dnech odstranit a imobilizovat 0,12 mmol Cr(VI) (železné piliny odstranily méně než 0,01 mmol Cr(VI)). Po 68 dnech Ferragel odstranil 0,625 mmol Cr. Průměrná rychlost odstraňování Cr(VI) z roztoku o výchozí koncentraci 50 mmol l^{-1} Cr(VI) byla tedy 0,0185 mmol Cr/den/g materiálu. Naproti tomu železné piliny dokázaly odstranit pouze 0,13 mmol Cr za 102 dní²⁵.

V téže práci²⁵ byla pozornost věnována také odstraňování Pb(II) z vody. Použit byl stejný typ nanoželeza (Ferragel) jako v případě Cr(VI). Reakcí Pb(II) s nZVI dochází k jeho redukci, separaci a imobilizaci. V první fázi reakce (přibližně v prvních 10 min) dochází k výraznému poklesu koncentrace Pb(II) v roztoku způsobenému sorpcí kontaminantu na povrch Ferragelu. Několikanásobně vyšší účinnost Ferragelu ve srovnání s komerčními železnými pilinami dokumentují zjištěné rychlostní konstanty: 1,44 h^{-1} pro Ferragel a 0,44 h^{-1} pro železné piliny, které obsahovaly 3,5krát více železa než Ferragel²⁵.

Arsen ve formě As(III) je vysoce toxický, mobilní a v této formě také převládá v anoxickém prostředí v podzemní vodě. Mechanismus odstraňování arsenu spočívá v adsorpci As(III) na Fe(II) a Fe(III) oxidy a hydroxidy, které vznikají *in-situ* během oxidace (koroze) nZVI. Adsorpci tedy dochází k imobilizaci arsenu na povrchu nZVI. Kanel a spol.²⁶ použil pro odstranění As(III) z roztoku o koncentraci 1 mg l^{-1} při pH 7 několika různých koncentrací nZVI (0,5; 2,5; 5; 7,5 a 10 g l^{-1}). U všech testovaných koncentrací (s výjimkou 0,5 g l^{-1}) bylo po 7 minutách odstraněno více než 80 % celkového As a po 60 min ~99,9 %. Adsorpce probíhala nejúspěšněji v rozmezí pH 4 až 10, kdy bylo odstraněno 88,6–99,9 % arsenu. Při pH nižším než 4 a vyšším než 10 rozsah adsorpce prudce klesal²⁶.

4. Komplikace spojené s aplikací nanočástic

Technickou komplikací při použití nanočástic k dekontaminacím může být jejich tendence ke shlukování. To je způsobeno především Van der Waalovými silami a magnetickými interakcemi. Při tvorbě shluků dochází k nárůstu velikosti částic až do mikro- nebo i větších rozměrů. Tím se snižuje povrch částic, jejich reaktivita a mobilita v horninovém prostředí. Rozsáhlé studie se věnují problematice shlukování různých typů nanočástic (např. Au, Ag, oxidů železa) a jejímu řešení. Vhodným stabilizátorem pro nZVI a železné potahované nanočástice je např. škrob nebo sodná sůl karboxymethylcelulose (CMC), která

byla úspěšně používána také pro nanočástice Ag a oxidy železa. CMC i škrob jsou levné a šetrné k životnímu prostředí²⁷. Zatímco nestabilizované částice se shlukují během několika minut, nanočástice stabilizované pomocí CMC zůstanou ve vodě plně rozptýleny až 9 dnů; nanočástice stabilizované škrobem zůstanou rovněž rozptýleny několik dní^{27,28}. Navíc, v případě TCE vedl přídavek 0,2 % CMC ke zvýšení rychlostní konstanty jeho rozkladu z $0,44 \text{ h}^{-1}$ na $7,4 \text{ h}^{-1}$ a téměř veškerý TCE byl rozložen²⁷ během 40 minut. Dalším experimentem bylo zjištěno, že zatímco samotné, v laboratoři připravené, nano-Fe/Pd bylo schopné ze vsádkového reaktoru odstranit 78 % TCE během 2 hodin, nanočástice Fe/Pd stabilizované pomocí škrobu odstranily 98 % TCE během 1 hodiny. Naproti tomu komerční palladizované nZVI odbouralo pouze 18 % TCE, i když byla použita desetinásobná dávka nanočástic. Zjištěná hodnota rychlostní konstanty²⁸ pro škrobem stabilizované nanočástice Fe/Pd byla $3,7 \text{ h}^{-1}$.

Škrobem stabilizované nanočástice Fe/Pd (0,1 hm.% Pd) dobře odbourávají i velice stabilní PCB. Při použití nanočástic Fe/Pd bylo množství PCB za 100 h sníženo o 24 %. Za stejných podmínek odbouraly škrobem stabilizované nanočástice Fe/Pd přes 80 % PCB. Škrob jako stabilizátor nejen významně zvýšil odbourávání PCB, ale také jejich produktů²⁸.

Další látkou vhodnou ke stabilizaci nanoželeza je biodegradabilní kyselina polyakrylová (PAA). V nedávné studii²⁹ byla stabilita různých typů suspenzí nanočástic sledována pomocí sedimentačních křivek. V suspenzi neupraveného nanoželeza se po 12 h usadilo téměř veškeré nanoželezo a ani po přídavku škrobu nebylo patrné zlepšení. Po přidání biodegradabilního komerčního detergentu (např. Simple Green) se většina nanočástic oddělila za doprovodu rezavé pěny. Teprve při přídavku PAA bylo pozorováno výrazné zlepšení stability suspenze. K dostačující stabilizaci nanoželeza dochází²⁹ již při přídavku 0,5 obj.% PAA. Stabilita suspenze nanočástic byla dále testována při vertikálním transportu porézními médii (např. sloupci křemičitého písku nebo zeminy). V případě neupravené suspenze nanoželeza prošel vertikální kolonou jen čistý vodný roztok a agregované nanoželezo zůstalo zadrženo na čele kolony. Naopak suspenze nanoželeza s přídavkem 1 obj.% PAA úspěšně dokázala projít kolonou naplněnou křemenným pískem. Pokud však byla kolona naplněna reálnou písčitohlinitou zemínou, došlo k výraznému zpomalení průchodu PAA-modifikované suspenze nanoželeza. V reálném horninovém prostředí by tedy byl transport nanoželeza mnohem obtížnější²⁹.

Stabilizované nanoželezo lze buď zakoupit jako hotový výrobek (např. od japonského výrobce TODA Kogyo Corp.⁶), nebo jej lze připravit laboratorně. Příprava stabilizovaných nanočástic není složitá. Obecně se nejprve stabilizátor (např. CMC, škrob) v malém množství přidává k roztoku železitě nebo železnatě soli a poté je směs redukována borohydridem, stejně jako v případě přípravy samotného nanoželeza^{27,28}.

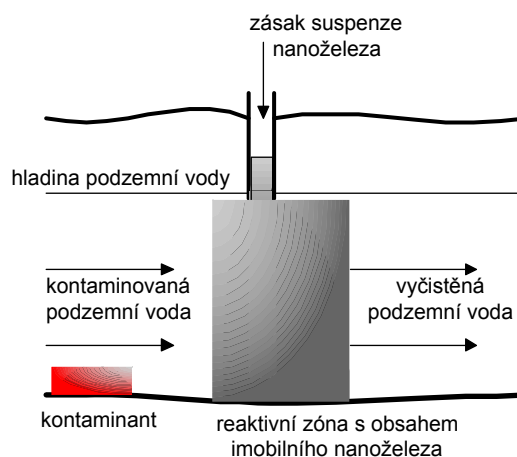
Tendence nanočástic ke shlukování vedoucí v podstatě ke ztrátě jejich základních výhodných vlastností je vel-

mi závažným fenoménem, kterému je zapotřebí věnovat zvýšenou pozornost. Cílem stabilizace nanomateriálů by mělo, obecně řečeno, být vyvinutí takové metody, při které budou částice v nanorozměrech stabilní po co nejdelší dobu. Úspěšná stabilizace nanočástic by nejen zefektivnila celou aplikaci v dekontaminační technologii, ale také by zjednodušila praktickou stránku provedení dekontaminace v provozním měřítku (nebylo by nutné průběžně dodávat čerstvý produkt). Řešením problému se shlukováním nanočástic do větších struktur by mohla být i jejich příprava přímo před vlastním použitím. V tomto smyslu lze uvažovat především o přípravě nanoželeza, protože kovové železo vzniká relativně jednoduchou cestou. Forma vzniklého kovového železa touto reakcí je však závislá na řadě specifických podmínek, bez jejichž splnění se pravděpodobně nebude jednat o nanočástice. Způsobům výroby nanočástic stejně jako jejich stabilizaci by v budoucnu měla být věnována zvýšená pozornost.

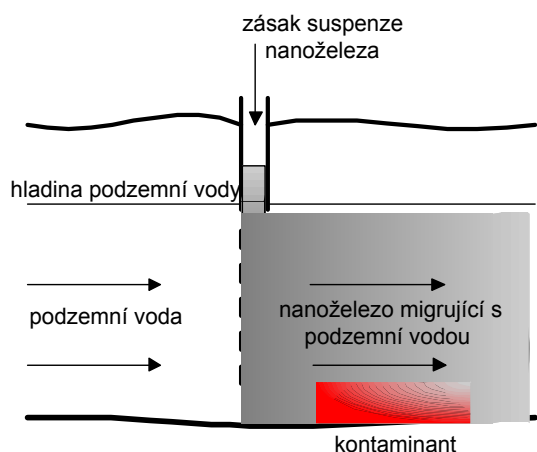
5. Praktické zkušenosti s aplikacemi nanočástic

Nanočástice lze obecně používat při dekontaminacích *ex-situ* i *in-situ*. Pokud je to možné, upřednostňuje se dekontaminace *in-situ*. Aplikaci *in-situ* lze provádět několika způsoby³⁰. Nejpoužívanějším z nich je postupná aplikace nZVI zasakovacím vrtem (obr. 3 a obr. 4). Dle typu kontaminovaného prostředí a kvality zasakovaného nanoželeza lze předvídat, jak se bude nanoželezo v prostředí chovat. Pokud se na lokalitě vyskytuje jemnozrnný materiál, kterým nanočástice nedokáží proniknout, dojde k jejich adsorpci na zrnka přírodního materiálu a nebudou se prostředím dále šířit. Vytvoří se tak reaktivní zóna, ve které bude docházet k reakci kontaminantů obsažených v zemině v místě sorpce nanočástic a v protékající kontaminované vodě³¹. Tuto situaci demonstruje obr. 3.

V jiném případě, kdy je prostředí (např. hrubozrnný písek) dostatečně průchozí, putují nanočástice od zasako-



Obr. 3. Čištění podzemní vody pomocí reaktivní zóny obsahující nanoželezo



Obr. 4. Čištění DNAPL zasakováním mobilních nanočástic železa

vacího vrtu směrem ke zdroji kontaminace a tam s ním reagují. Pro tyto účely je vhodné nanočástice stabilizovat, aby co nejméně vytvářely shluky, které pak mají sníženou schopnost migrovat porézním prostředím³¹. Tento model chování nanočástic v porézním prostředí je zachycen na obr. 4.

Mobilita nanočástic při aplikacích *in-situ* tedy hraje velice významnou roli. Běžně se předpokládá, že nanočástice jsou v propustném porézním prostředí velmi pohyblivé, protože jsou mnohem menší než pórovité prostory prostředí. Ve skutečnosti to však není tak jednoduché. Částice na sebe navzájem působí magnetickými a Van der Waalsovými silami. Jejich pohyb je ovlivňován Brownovou difuzí, vzájemnými srážkami, sedimentací a sorpcí na okolní prostředí³¹.

Do současné doby byly provedeny desítky pilotních i provozních aplikací nZVI *in-situ*, při nichž bylo dosaženo rychlého odstranění kontaminantů. Ze zahraničních aplikací nZVI lze jmenovat např. pilotní test na lokalitě farmaceutického zařízení v Research Triangle Park, kde bylo během několika dní odstraněno 90 % chlorovaných těkavých organických látek z původní koncentrace³² 14 mg l⁻¹ v podzemní vodě, nebo aplikaci na lokalitě Public Service Electric and Gas Company (PSE&G) v New Jersey, kde na některých místech rovněž došlo k odstranění až 90 % chlorovaných uhlovodíků z podzemní vody. EZVI bylo aplikováno na lokalitě NASA, Cape Canaveral na Floridě, která byla kontaminována chlorovanými uhlovodíky s převahou TCE. Po 90 dnech zasakování došlo k redukci více jak 80 % TCE v zeminách a 57–100 % TCE v podzemní vodě. Zároveň došlo k nárůstu koncentrace *cis*-1,2-DCE, vinylchloridu a ethenu¹². BNP (Fe/Pd) byly použity např. v roce 2002 při pilotní aplikaci na lokalitě námořní letecké základny Jacksonville na Floridě. Ta byla kontaminována především PCE, TCE a TCA (trichlorethan). Po 22 týdnech došlo k rapidnímu poklesu TCE, nárůstu *cis*-1,2-DCE s následným poklesem a výskytem konečných produktů redukce, ethanu a ethenu. BNP (Fe/Pd) byly také

aplikovány při pilotním pokusu na lokalitě letecké výrobní základny amerického námořnictva v Lakehurst v New Jersey v roce 2002. Po 6 měsících došlo v podzemní vodě k poklesu TCE o 79 % a DCE o 83 %. Průměrný pokles³³ celkové sumy těkavých organických látek byl 74 %.

Na území České republiky a na Slovensku je účinnost nZVI pro odbourávání kontaminantů životního prostředí sledována zatím převážně na laboratorní úrovni. V počátečním stadiu je několik pilotních aplikací např. na lokalitě Kuřivody, Rožmitál pod Třemšínem nebo Piešťany³⁴.

Celkové náklady na dekontaminaci vybrané lokality se odvíjejí od celé řady faktorů, jako např. ceny pořízeného nanoželeza, druhu kontaminovaného materiálu, typu kontaminace atd. Jako příklad lze uvést, že celkové náklady zahrnující laboratorní rozbor, instalaci vrtů, nanoželezo, dopravu atd., se u vybraných lokalit (např. NAS Jacksonville, NAES Lakehurst atd.) pohybovaly v rozmezí 35–560 \$ m⁻³ dekontaminované zeminy³³.

6. Závěr

Jak vyplývá z tohoto přehledu, nanočástice jsou bezesporu účinné při odstraňování kontaminantů z horninového a vodního prostředí a jejich reaktivita je vyšší než reaktivita částic větších rozměrů. Velkým problémem je však jejich tendence ke shlukování, při kterém částice tvoří aglomeráty velikosti mikrometrů a ztrácejí tak některé ze svých výhodných vlastností (vyšší reaktivita, velký povrch, snadná migrace horninovým prostředím atd.). Udržet nanočástice ve velikostech řádu nanometrů se jeví jako velice obtížný a pro aplikace nanočástic v dekontaminačních technologiích zásadní úkol. Vzhledem k tomu, že samotné nanočástice železa jsou na vzduchu velice reaktivní a ihned se oxidují, je nutné také najít vhodný způsob jejich stabilizace. Nevyřešena zůstává i otázka toxických vlastností nanočástic a jejich vlivu na organismy a životní prostředí. Proto je nutné s nanočásticemi zacházet jako s novým materiálem, jehož vlastnosti ještě nejsou dokonale prozkoumány.

Tento příspěvek byl realizován za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu (ev. č. FI-IM4/143) a pomoci výzkumného záměru MŠMT 6046137308.

Seznam symbolů

BNP	bimetalické nanočástice
CA	acetát celulosy
CMC	karboxymethylcelulosa
DCA	dichlorethan
DCE	dichlorethen
DMMP	dimethylmethylfosfonát
DNAPL	s vodou nemísitelné organické kapaliny těžší než voda (z angl. dense nonaqueous phase liquid)

EZVI	emulgované nanoželezo
nZVI	elementární nanoželezo (z angl.: nanosized zero-valent iron)
PAA	polyakrylová kyselina
PCE	tetrachlorethen
TCA	trichlorethan
TCE	trichlorethen
TeCA	tetrachlorethan
TNT	trinitrotoluen
VOC	těkavé organické látky

LITERATURA

1. Anonym: Nanoscience and nanotechnologies-opportunities and uncertainties. *Final report*. The Royal Society and The Royal Academy of Engineering, London 2004.
2. Moore M. N.: *Environ. Int.* 32, 967 (2006).
3. Elliott D. W., Zhang W. X.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 4922 (2001).
4. Li X. Q., Elliott D. W., Zhang W. X.: *Crit. Rev. Solid State* 31, 111 (2006).
5. Song H., Carraway E. R.: *Environ. Sci. Technol.* 39, 6237 (2005).
6. TODA Kogyo Corp.: *Product catalog: Materials for Environmental Applications*, <http://www.todaamerica.com/index.html>, staženo 19. března 2008.
7. Sigma-Aldrich: *Product catalog: Nanomaterials*, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/TablePage/9539469>, staženo 19. března 2008.
8. NanoAmor: *Products: Nanoparticles*, http://www.nanoamor.com/___nanoparticles, staženo 20. března 2008.
9. Reade: *Products: Nanomaterials*, <http://www.reade.com/en/Products/Nanomaterials.html>, staženo 20. března 2008.
10. Wang C. B., Zhang W. X.: *Environ. Sci. Technol.* 31, 2154 (1997).
11. Geiger C. L., Coon C. C., Clausen C. A., Quinn J., O'Hara S., Krug T.: http://www.kvvm.hu/szakmai/karmentes/egyeb/consoil_2005/11-SpS%20p2840-3036.pdf, staženo 29.10.2007.
12. Quinn J., Geiger C., Clausen C., Brooks K., Coon C., O'Hara S., Krug T., Major D., Yoon W. S., Gavaskar A., Holdsworth T.: *Environ. Sci. Technol.* 39, 1309 (2005).
13. Lien H. L., Zhang W. X.: *Appl. Catal., B* 77, 110 (2007).
14. Lehigh Nanotech: *Products: Nanoiron*, <http://www.lehighnanotech.com/index.htm>, staženo 19. března 2008.
15. Ranjit T. K., Medine G., Jeevanandam P., Martyanov I. N., Klabunde K. J.: *Environmental Catalysis, 69HUAU Conference 2005*, General Review (Grassian V. H., ed.), str. 391.
16. Arry International Group Ltd.: *Products: Nano Oxides Powders*, <http://www.arry-nano.com/products.html>, staženo 28. března 2008.
17. NaBond Technologies Co., Ltd.: *Products: Nano oxides*, <http://www.nabond.com/product.htm>, staženo 28. března 2008.
18. Wu L., Shamsuzzoha M., Ritchie S. M. C.: *J. Nanopart. Res.* 7, 469 (2005).
19. Lien H. L., Zhang W. X.: *Appl. Catal., B* 77, 110 (2007).
20. Varanasi P., Fullana A., Sidhu S.: *Chemosphere* 66, 1031 (2007).
21. Lowry G. V., Johnson K. M.: *Environ. Sci. Technol.* 38, 5208 (2004).
22. Schrick B., Blough J. L., Jones A. D., Mallouk T. E.: *Chem. Mater.* 14, 5140 (2002).
23. Yang G. C. C., Lee H. L.: *Water Res.* 39, 884 (2005).
24. Xiong Z., Zhao D., Pan G.: *Water Res.* 41, 3497 (2007).
25. Ponder S. M., Arab J. G., Mallouk T. E.: *Environ. Sci. Technol.* 34, 2564 (2000).
26. Kanel S. R., Manning B., Charlet L., Choi H.: *Environ. Sci. Technol.* 39, 1291 (2005).
27. He F., Zhao D., Liu J., Roberts C. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 29 (2007).
28. He F., Zhao D.: *Environ. Sci. Technol.* 39, 3314 (2005).
29. Yang, G. C. C., Tu, H. C., Hung C. H.: *Sep. Purif. Technol.* 58, 166 (2007).
30. Zhang W. X., Cao J., Elliott D., v knize: *Nanotechnology and the Environment: Applications and Implications* (Karn B. et al., ed.), kap. 33. American Chemical Society, Washington D.C. 2005.
31. Tratnyek P. G., Johnson R. L.: *Nanotoday* 1, 44 (2006).
32. Zhang W. X.: *J. Nanopart. Res.* 5, 323 (2003).
33. Gavaskar A., Tatar L., Condit W.: *Contract report CR-05-007-ENV*. Naval Facilities Engineering Command, Port Hueneme, California (2005), <http://www.clu-in.org/download/remed/cr-05-007-env.pdf>, staženo 17.10.2007.
34. Kvapil P., Černík M., Škára J., Masiar R.: *Sanační technologie IX, Luhačovice, 24.-25. května 2006*. Sborník konference (Burkhard J., Halousková O., ed.), str. 95.

T. Nováková^a, M. Šváb^{b,c}, and M. Švábová^c (^a Department of Environmental Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague, ^b Dekonta Co., Dřetovice, ^c Faculty of the Environment, Jan Evangelista Purkyně University, Ústí nad Labem): **Nanoparticles in Decontamination Technologies: Present State of Knowledge**

The review deals with application of nanoparticles in soil and ground water remediation. The properties of nanoparticles – high surface area, high surface reactivity and mobility in soils – enable effective and fast decomposition of contaminants. General information on nanotech-

nology and commonly used terms are presented. Various types of nanoparticles such as emulsified metallic iron, bimetallic nanoparticles and metal oxides are described. Typical contaminants that can be removed by nanoparticles are discussed including their decomposition mechanisms and examples of results. Some problems associated

with the use of nanoparticles in soil remediation, such as their aggregation in solution followed by loss of their desirable properties as well as potential environmental and health hazards in their application are described. Brief information on several pilot-scale and technological applications is included.

TESTOVÁNÍ TRANSDERMÁLNÍ ABSORPCE CHEMICKÝCH LÁTEK *IN VITRO*

LENKA KOTINGOVÁ^a, LENKA BORSKÁ^b
a ZDENĚK FIALA^a

^a Ústav hygieny a preventivního lékařství, Univerzita Karlova v Praze, Lékařská fakulta v Hradci Králové, Šimkova 870, 500 38 Hradec Králové, ^b Ústav patologické fyziologie, Univerzita Karlova v Praze, Lékařská fakulta v Hradci Králové, Šimkova 870, 500 38 Hradec Králové
kotingoval@lfhk.cuni.cz

Došlo 29.11.07, přijato 19.8.08.

Klíčová slova: kůže, penetrace, absorpce, *in vitro*, difuzní komůrka

Obsah

1. Úvod
2. Struktura kůže
3. Transdermální absorpce
4. Absorpční membrána
5. Difuzní komůrky
6. Zpracování výsledků
7. Standardizace
8. Závěr

1. Úvod

Kůže je největším orgánem lidského těla. Celková plocha kůže u dospělého člověka je 1,5–2 m², celková hmotnost je v průměru 18–20 kg. Hmotnost pokožky se pohybuje okolo 0,5 kg, hmotnost škůry okolo 3,5 kg, největší váhový podíl připadá na podkoží¹. Uvedené údaje jsou modifikovány konkrétní výškou a hmotností daného jednotlivce, nicméně z jejich hodnot je zřejmé, že transdermální absorpci může v pracovním i mimopracovním prostředí vstupovat do organismu významné množství chemických látek^{2–5}. Obdobnou situaci můžeme nalézt též při dermální aplikaci léčiv, kdy vedle terapeuticky účinných látek vstupují do organismu i látky pomocné, často s nežádoucími účinky⁶.

Kůži, jako jedné z možných cest vstupu látek do organismu, byla v minulosti věnována poměrně malá pozornost. Zájem o její anatomii, fyziologii a chemické procesy v ní probíhající se začal zvyšovat teprve koncem sedmdesátých let, intenzivnější rozvoj přišel v letech devadesátých. Hlavním podnětem rozvoje byly požadavky efektiv-

ního přenosu biologicky účinných látek do organismu pro kosmetické a farmakologické účely⁷. Paralelně narůstal zájem o mechanismy transdermálního přenosu škodlivých látek ze životního a pracovního prostředí.

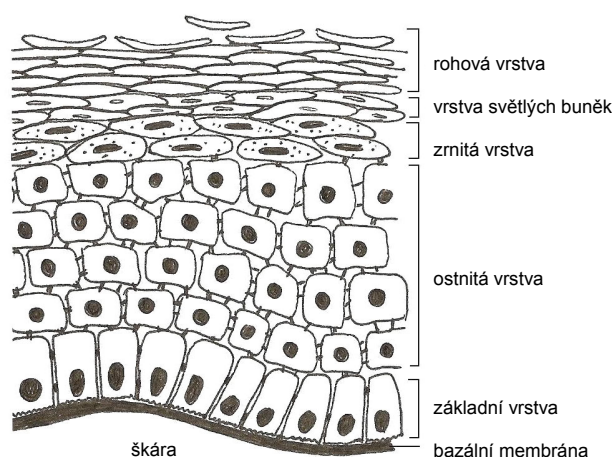
Předkládaný článek reaguje na rostoucí zájem o transdermální formu přenosu chemických látek a snaží se přiblížit problematiku jejího testování *in vitro* pro účely hodnocení environmentálních a pracovních expozic.

2. Struktura kůže

Lidská kůže (dermis) se skládá z pokožky (epidermis), škůry (dermis) a podkoží (hypodermis)¹.

Pokožka je tvořena pěti vrstvami odlišných buněk a neobsahuje cévy (obr. 1).

První vrstvou směrem k zevnímu prostředí je *rohová vrstva*. Je tvořena zhruba 20 vrstvami plochých bezjaderných buněk vyplněných keratinem. Mezi nimi se nachází mezibuněčná hmota, skládající se z 9 typů ceramidů (45 až 50 % hmoty), cholesterolu (25 % hmoty), volných mastných kyselin (10–15 % hmoty) a dalších látek, z nichž nejdůležitější je cholesterol sulfát⁸. V dolní části je rohová vrstva kompaktní, v horní části dochází k odlupování rohových buněk, jež se stávají součástí kyselého filmu na povrchu kůže. Pod rohovou vrstvou se nachází vrstva buněk světlých, tvořená též plochými bezjadernými buňkami. Třetí v pořadí je vrstva zrnitá, skládající se z 1–2 vrstev plochých buněk, obsahujících plochá jádra a vyplněných zrnky keratohyalinu, prekursoru keratinu. Čtvrtou vrstvou je vrstva ostnitá, tvořená 4–8 vrstvami polygonálních bu-



Obr. 1. Schématické znázornění stavby pokožky

něk navzájem spojených buněčnými můstky. Tyto buňky obsahují jádra a veškeré buněčné organely. V prostoru mezi buňkami cirkuluje tkáňový mok. Poslední tzv. základní vrstva je tvořena jednou vrstvou cylindrických buněk umístěných na zvlněné bazální membráně oddělující pokožku od škály. Tyto buňky obsahují jádro a veškeré organely, mitoticky se dělí a slouží jako zásobárna pro postupně odrůstající a dozrávající buňky horních částí pokožky.

Další typy buněk nacházející se v pokožce (např. pigmentové buňky, Langerhansovy buňky, Merkelovy buňky) nejsou z hlediska bariérových funkcí pokožky podstatné.

Z pohledu vstupu chemických látek do organismu je důležitý rozdíl mezi charakterem hydrofóbní rohové vrstvy a charakterem ostatních vrstev pokožky, jež jsou hydrofilní. Hlavní bariérou proti průniku látek z prostředí do organismu transdermální cestou je rohová vrstva. Hydrofilní spodní část pokožky a škára mohou být limitující pro vstup lipofilních látek, je-li rohová vrstva poškozena nebo změněna nemocí⁷.

Základem škály je vazivová tkáň, tvořená vazivovými buňkami (zejména fibroblasty), vazivovými vlákny (kolagenními, elastickými, retikulárními) a mezibuněčnou hmotou. V této části kůže jsou krevní a lymfatické cévy, nervy a nervová zakončení, sekreční části mazových, potních a aromatických žláz, cibulky vlasových folikulů a buňky imunitního systému. Anatomicky se škára dělí na tři části – pod bazální membránou se nachází část papilární (obsahuje četné imunitní buňky a husté kapilární pleteně cév), pod ní je část subpapilární a část retikulární, která obsahuje větší cévní pleteně na přechodu mezi škarou a podkožím.

Mezi škarou a podkožím není ostrá hranice. Podkoží je tvořeno opět vazivem, obsahuje různě velké množství tukových buněk, další cévní a nervové pleteně. Význam podkoží, jako bariéry z hlediska průniku chemických látek, je zanedbatelný.

3. Transdermální absorpce

Při dermální expozici mohou chemické látky pronikat do vnitřního prostředí organismu pěti různými cestami⁹:

- transcelulární cestou – tj. přes těla buněk rohové vrstvy (korneocytů) a buněk zbývajících vrstev pokožky (keratinocytů),
- intercelulární cestou – tj. mezibuněčnými prostory,
- vlasovými folikuly,
- mazovými žlázami,
- vývody potních žláz.

Většina látek prochází intercelulární cestou přenosu, menší množství látek prochází cestou transcelulární. Průnik látek cestou vlasových folikulů a vývody potních a mazových žláz má okrajový význam s výjimkou expozic vlasaté části hlavy a stavů hypertrichózy⁷.

Průnik látek kůží je obvykle považován za proces pasivní difuze. Někteří autoři se však domnívají, že při

průniku látek do organismu se vedle pasivní difuze uplatňuje do určité míry i vliv „nasávání“ látky, vyvolaný podtlakem vznikajícím při odvádění tkáňové tekutiny a krve ze škály. Z tohoto důvodu byla vyvinuta varianta experimentálního testování absorpce látek na perfundovaném kousku kůže¹⁰ a s uvedeným jevem souvisí též zavádění mikrodialyzačních metod testování transdermální absorpce látek^{11,12}.

Průnik chemických látek kůží probíhá v několika stupních. Používané názvosloví se v označení jednotlivých stupňů liší. Diembeck a spol.¹³ dělí průnik chemických látek na adsorpci (látko se váže v rohové vrstvě a je s jejími odlupujícími se buňkami odstraněna, nedostává se tedy do hlubších struktur kůže a tudíž ani do systémové cirkulace) a absorpci (látko se dostává do hlubších struktur pokožky a do škály; díky kontaktu mezibuněčného tkáňového moku a cév se dostává dál do organismu).

Novější popis průniku látky do organismu používá OECD¹⁴ a následně i WHO⁷. Podle těchto institucí je dermální absorpce globální termín, popisující celou cestu přenosu látky z vnějšího povrchu kůže do krevních nebo lymfatických cév organismu. Absorpci proto dále rozdělují na penetraci (tj. vstup látky do rohové vrstvy), permeaci (tj. přestup látky do další, strukturálně odlišné vrstvy kůže) a na resorpci (tj. vstup látky do kožních lymfatických nebo krevních cév).

Obecně lze k testování přenosu chemických látek kůží použít následující metody:

- pokus *in vivo* na člověku nebo zvířeti,
- pokus *in vitro* na kůži lidské, zvířecí nebo uměle vytvořené,
- pokus *in vitro* na membráně (jiné než kůže),
- modelování absorpce *in silico*.

V testech na zvířatech bylo prokázáno, že absorpce látek přes kožní membránu *in vitro* bývá obvykle vyšší než absorpce *in vivo*¹⁵.

Masivní používání zvířecích modelů a odpor ochránců zvířat vedly v Evropě v roce 2003 k přijetí směrnice Evropské unie¹⁶ zakazující od března 2009 používání zvířat pro testování akutních účinků kosmetických přípravků a od března 2013 též pro testování chronické toxicity, reprodukční toxicity a toxikokinetiky kosmetických přípravků. Uvedená směrnice významně ovlivnila a dále ještě ovlivní rozvoj metod testování látek na kůži *in vitro*.

4. Absorpční membrána

„Zlatým standardem“ pro testování transdermální absorpce chemických látek přes absorpční membránu *in vitro* je lidská kůže. Vzorky této kůže jsou získávány obvykle z tkáňové banky a nebo od dárců živých, většinou pacientů při chirurgických operacích (zde je nezbytný informovaný souhlas dárce). Nejčastěji je používána kůže ze zad, břicha, hrudníku nebo boku. Transdermální absorpce chemických látek je ovlivňována věkem dárce^{17,18} a jeho pohlavím¹⁹, hydratací kůže^{20,21}, místem odběru kůže²² a prostředím, při kterém je experiment prováděn

(teplota²³, pH¹⁷). Akomeah a spol.²⁴ srovnávali například rozdíl v průchodu látek přes vzorky lidské kůže odebrané z břicha 11 dárců různého věku a pohlaví. Testovány byly tři látky s odlišnou lipofilitou – kofein, methylparaben a butylparaben. Rozdíly v absorpci jednotlivých látek na témže vzorku kůže byly nižší než rozdíly v absorpci téže látky na vzorcích kůže od různých dárců.

Alternativou k lidské kůži je kůže prasečí nebo opičí, které jsou lidské kůži velmi blízké svojí anatomii, fyziologií a chemickým složením. Vzhledem k dostupnosti se více používá kůže prasečí. Nejčastěji se odebírá ze zad, boků, nebo břicha, velmi vhodné je i použití kůže ušního boltce^{25,26}, který je svojí anatomickou stavbou lidské kůži nejvíce podobný²⁷.

Kůže ostatních zvířat, používaných k laboratorním účelům (např. myš, potkan, morče, králik), jsou méně vhodné, neboť mají anatomicky i chemicky odlišnou stavbu od kůže lidské. K hlavním rozdílům v charakteru kůže patří velké množství vlasových folikulů, vedoucích k vyšší kožní propustnosti v porovnání s kůží lidskou. Například propustnost potkaní kůže je v porovnání s kůží lidskou více než desetkrát vyšší¹⁵. Úroveň dermální propustnosti klesá v pořadí králik, potkan, prase a člověk²⁸.

Alternativou ke kůži přirozené je použití kůže uměle vytvořené. Jedná se například o modely EpiSkin, SkinEthic a EpiDerm^{29,30}, u kterých je kůže vypěstována metodou *in vitro* z keratinocytů na vhodném podkladě. Bohužel umělá kůže zatím stále ještě nedosahuje vlastností a funkce kůže přirozené. Z tohoto důvodu není doporučována pro závěrečné testování látek pro humánní nebo veterinární použití^{31,32}. Je jí však možno použít k orientačnímu testování látek.

Lidskou nebo zvířecí kůži je možno použít v plně tloušťce 500–1000 μm . Takovéto vzorky kůže obsahují rohovou vrstvu, zbývající vrstvy pokožky a škáru. Lze též použít tzv. dermatomovanou kůži, která je dermatomem seříznuta na tloušťku 200–500 μm a obsahuje rohovou vrstvu, zbývající vrstvy pokožky a pouze horní část škáry. Další variantou je použití pouze pokožky, která je oddělena tepelně, chemicky nebo enzymaticky a má (nebo nemá) zachovalou bazální membránu. Poslední variantou je použití samotné rohové vrstvy, která se připravuje z pokožky po natrávení trypsinem⁷. Pro testování lipofilních látek je doporučováno použití dermatomované kůže nebo samotné pokožky, neboť hydrofilní škára v případě lipofilních látek představuje další bariéru průniku³³.

Pro testování je optimální použití kůže čerstvé (do 2 dnů po odběru). Tato kůže má aktivní enzymatický systém (pomíneme-li skutečnost, že k částečné autolýze dochází již od okamžiku odběru), a proto je možné ji použít nejen pro testování průniku látek kůží, ale i pro testování jejich dermálního metabolismu¹⁴. Životnost kožního vzorku měřená jeho metabolickou aktivitou (úroveň přeměny glukosy na laktát), klesá s dobou skladování. Při skladování v chladu klesne během prvního dne přeměna zhruba na polovinu a do osmého dne zůstává přibližně stejná. Po osmém dni pokles aktivity pokračuje³⁴.

Další možností je použití zmrazené kůže¹³. Vzorky

odebrané kůže se po ošetření zmrazí při -18 až -20 °C. Zmrazená kůže nemá zachovaný aktivní enzymatický systém a je mírně anatomicky poškozena krystalizací vody (bezvodá rohová vrstva je poškozena minimálně). Při srovnání s čerstvou kůží vykazuje vyšší úroveň ustáleného průtoku testované látky (steady state flux) a je zde i kratší doba do začátku pronikání testované látky do receptorové tekutiny (lag time)³⁵. Nicméně pro testování průniku látek je tato kůže oficiálně doporučována a vzhledem k dlouhodobé použitelnosti (dle různých autorů je ji možno použít v době do 1 roku skladování) je v pokusech využívána nejčastěji⁷. Při interpretaci výsledků je však nutno brát v úvahu skutečnost, že se zvyšující se dobou skladování zmrazené kůže se zvyšuje její propustnost³⁵.

Jinou možností, popisovanou v literatuře, je použití kůže skladované po usušení. Takto ošetřená kůže je méně anatomicky poškozena než při zmrazení. Před použitím je jí však třeba opětovně hydratovat. Sušená kůže bývá k testování používána výjimečně³⁶.

Kůže určená k odběru nesmí být viditelně poškozena a nesmí být tetována. Povrchové čištění se provádí pouze omytím vodou a mýdlem bez použití dezinfekčních prostředků, což představuje určitý problém při operativním získávání kůže. V případě použití prasečí kůže nesmí být tato při porážce na jatkách spařena. Na odebrané kůži je nutno ostříhat všechny viditelné chlupy a odstranit podkoží. Zůstává zhruba 1 mm silná vrstva pokožky a škáry. Z ní je potom možno připravit jiné typy kožní penetrační membrány (dermatomovanou kůži, samotnou pokožku nebo rohovou vrstvu). Vzorky se jednotlivě zabalí do hliníkové folie a uchovávají se v chladničce nebo se zamrazí¹³.

Nedílnou součástí každého testování transdermální absorpce látek je testování integrity kůže¹⁴. Prvním krokem je zrková kontrola stavu kůže před pokusem s následným vyřazením všech poškozených vzorků. Poté by měla být kůže upevněna mezi horní a dolní část difúzní komůrky (viz dále), receptorová část komůrky by měla být naplněna receptorovou tekutinou a na její hladině by kůže měla být ponechána 10–30 minut k vyrovnání povrchu a hydrataci (uzavírají se malé otvory, např. vzduchové kanálky). Před aplikací testované látky je možno dále provádět kontrolu stavu kůže pomocí přístroje na měření transepidermální ztráty vody (TEWL)^{37,38}, přístroje na měření elektrického odporu kůže (TER)^{39–41} nebo provést pokus s průchodem referenční látky (např. triciované vody, kofeinu, sacharosy)⁴⁰ přes absorpční membránu. Je však třeba mít vždy na paměti, že tímto krokem může dojít k poškození membrány a tím ke zvýšení absorpce následně aplikované testované látky.

Integrita kůže může být měřena i v průběhu testování formou přidání referenční látky (např. triciované sacharosy, ³H) k testované látce¹⁴. Stejnými metodami, použitými před provedením pokusu, může být integrita kůže zkontrolována i po ukončení pokusu. V tomto případě však může být absorpční membrána již poškozena vlivem testované látky, a proto se daný způsob kontroly volí pouze u látek působících na kůži krátkou dobu, řádově v minutách (př. barvy na vlasy)¹⁴.

Další „metoda“ je vázána na výsledky pokusů a spočívá ve vyloučení výsledků, jejichž hodnoty se významně liší od ostatních hodnot, neboť i malé, zrakem nepostřehitelné poškození kůže se projeví výrazným zvýšením propustnosti¹⁴.

5. Difuzní komůrky

Základním laboratorním zařízením pro testování transdermální absorpce chemických látek *in vitro* jsou difuzní komůrky. I když je při testování obecně možno akceptovat oba směry penetrace (horizontální i vertikální), v praxi jednoznačně převažuje využití směru vertikálního.

Komůrky jsou zhotovovány z inertních materiálů (sklo, teflon) a skládají se ze dvou částí. Horní část je označována jako část „donorová“, spodní jako část „receptorová“. Absorpční membrána (kůže) se upevňuje mezi tyto dvě části, pokožkou směrem nahoru. Na přesně stanovenou plochu pokožky (obvykle 0,3–5 cm²)¹⁴ je následně aplikováno známé množství testované látky. Aplikovaná dávka může být dvojího typu. První typ dávky, tzv. „konečná dávka“ (finite dose) se používá pro studie imitující reálné použití testované látky. Dávka látky je aplikována v množství postačujícím k pokrytí kůže (obvykle 1 až 5 mg cm⁻² nebo 10 μl cm⁻²) a kůže je ponechána bez okluze – může tedy dojít k odpaření určitého množství aplikované látky, jako je tomu v reálném životě. Při druhém typu dávky, tzv. „nekonečné dávce“ (infinite dose), je testovaná látka aplikována v nadbytku (obvykle >10 mg cm⁻² nebo >100 μl cm⁻²) a bývá použita okluze pro eliminaci odparů⁷.

Komůrky se dělí na dva základní typy (viz obr. 2), ze kterých byla odvozena řada modifikací. Prvním typem je široce využívaná, relativně jednoduchá statická vertikální difuzní komůrka, tzv. Franzova komůrka⁴². Tekutina

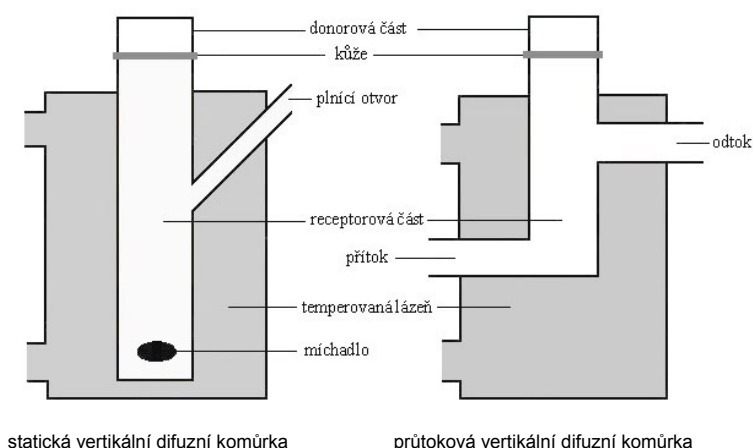
v receptorové části (obvykle o objemu 2–20 ml) musí být u tohoto typu komůrky neustále míchána a je periodicky manuálně odstraňována a analyzována.

Druhým typem je průtoková vertikální difuzní komůrka⁴³. Tekutina je z receptorové části komůrky (obvykle o objemu 0,1–5 ml)¹⁴ odstraňována kontinuálně pomocí peristaltické pumpy (typický průtok činí 9 ml h⁻¹ u komůrky o objemu 3 ml, tj. 3 výměny za hodinu, nebo 1,5 ml h⁻¹ u komůrky o objemu 150–300 μl, tj. 5–10 výměn za hodinu)¹⁴. Tento typ je doporučován jako vhodnější pro studium metabolismu látek v kůži.

I přes rozdílnost konstrukcí komůrek nenalezly srovnávací studie, které porovnávaly testování na obou typech, významné rozdíly ve výsledcích^{44,45}.

Spodní část nádoby (tzv. receptorová část komůrky) je naplněna receptorovou tekutinou⁸. Tato tekutina nesmí poškozovat kůži a musí odpovídat chemickému charakteru testované látky. Při testování absorpce hydrofilních látek kůži skladovanou zmražením se jako receptorová tekutina používají roztoky solí nebo pufrované roztoky solí s pH okolo 7,4 (např. fyziologický roztok). Při testování absorpce lipofilních látek bývá vhodné přidat k uvedeným roztokům ještě sérový albumin nebo použít organická rozpouštědla nepoškozující membránu (ethanol:voda 1:1, 6% polyethylenglykol, 20% oleyl ether ve vodě). Při paralelním testování dermální absorpce a dermálního metabolismu (na čerstvé kůži) se jako receptorová tekutina používají média pro pěstování tkáňových kultur¹⁴ např. MEM (Eagle's minimal essential medium), HHBSS (Hepes-buffered Hanks' balanced salt solution) a DMPBS (Dulbecco modified phosphate-buffered saline)⁴⁶.

Absorpční membrána (kůže) leží celou svojí spodní plochou na hladině receptorové tekutiny (nesmí zde být bublinky vzduchu). Někteří autoři⁴⁷ upozorňují v této souvislosti na jistá rizika, spojená s použitím kapaliny



Obr. 2. Statická a průtoková difuzní komůrka

v receptorové části komůrky. Rizika spočívají ve zvýšené hydrataci kůže, jež má za následek její zvýšenou propustnost. Uvedení autoři proto doporučují kůži položit na vrstvu svého papíru, napuštěného vhodnou receptorovou tekutinou. Tento tzv. „saarbrückenský“ model je však zatím využíván jen omezeně⁴⁸.

V průběhu absorpce látky přes kůži upevněnou v difuzní komůrce musí být tekutina v receptorové části komůrky po celou dobu pokusu míchána (statická komůrka) nebo průběžně vyměňována (průtoková komůrka). Množství testované látky, prošlé do receptorové tekutiny před její výměnou, by mělo být z důvodu potlačení zpětné resorpce menší než 10 % aplikované dávky.

Na povrchu kůže v difuzní komůrce je nutno udržovat teplotu 32 ± 1 °C (cit.⁷) (průměrná normální teplota povrchu kůže člověka). Vlhkost okolního prostředí by se měla pohybovat v rozmezí 30–70 % (cit.¹⁴).

Doba trvání pokusu bývá různá. Pro základní experimentální testování absorpce chemických látek je doporučována doba 24 h. Akceptovatelná může být i doba 48 h, nicméně v tomto případě již mohou nastat obtíže se zachováním integrity kůže. Pro testování látek určených k reálnému použití by doba testování měla imitovat dobu předkládaného použití⁴⁹.

Vzhledem k interindividuálním rozdílům (mezi jedinci téhož živočišného druhu) a intraindividuálním rozdílům (mezi částmi těla téhož jedince) v propustnosti kůže je doporučováno, aby v jednom experimentálním měření bylo použito minimálně 6 vzorků kůže odebrané ze stejného místa od 3 různých dárců⁵⁰.

6. Zpracování výsledků

Po ukončení pokusu se aplikovaná dávka testované látky nachází na povrchu kůže, v rohové vrstvě, ve zbývajících vrstvách pokožky, ve škáře a v receptorové tekutině. Rozsah analýz uvedených kompartmentů je dán požadavky experimentu. Nejjednodušší varianta zahrnuje analýzu receptorové tekutiny. Množství látky adsorbované v rohové vrstvě se zjišťuje pomocí tzv. stripování⁷. Jednotlivé vrstvy rohových buněk se odtrhávají z povrchu pokožky pomocí nalepené adhezivní pásky (většinou se provádí 20 stržení). Páska s přilepenými rohovými buňkami je následně analyzována. Analyzována je též zbývající pokožka a škára. Pokožka se od škáry odděluje tepelně, chemicky nebo enzymaticky⁷.

Instrumentální analýza jednotlivých vzorků je prováděna většinou pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC)⁵¹, radiografie nebo scintigrafie (při použití značených testovaných látek). O typu analýzy rozhoduje charakter sledované látky¹⁴ a možnosti daného pracoviště.

Při stanovení celkového profilu absorpce testované látky je nutno z analyzovaných vzorků (povrch kůže, části kůže, receptorová tekutina) získat dle OECD⁴⁹ 100 ± 10 %, dle SCCNFP⁵⁰ 100 ± 15 % aplikované dávky.

Způsob prezentace výsledků záleží na charakteru a důvodu provedeného pokusu. Absorpci testované látky

kůži je možno vyjadřovat v procentech (kolik procent z aplikované dávky prošlo do které oblasti), nebo jako poměr absorbované látky k aplikované dávce za určitou časovou jednotku. V případě aplikace „nekonečné dávky“ se stanovuje konstanta propustnosti dané látky¹⁴.

7. Standardizace

Koncem 90. let a zejména po roce 2000 vyvstala potřeba sjednotit metodiky používané na různých pracovištích zabývajících se průnikem látek kůží. Rozdílnost výsledků získaných při provádění pokusů s absorpcí látek nejlépe dokumentuje publikace Chilcott a spol.⁴⁵. Za použití stejného protokolu měřili autoři v kontrolované klinické studii v 18 laboratořích (9 ve Velké Británii, po 2 v USA a Austrálii, po 1 v Japonsku, Portugalsku, Německu, Dánsku a Jihoafrické Republice) inter- a intralaboratorní rozdíly v průchodu methylparabenu přes syntetickou membránu. Syntetická membrána byla použita z důvodu vyloučení vlivu různých vzorků kůže na úroveň absorpce. Interlaboratorní rozdíly dosáhly hodnoty 35 % (rozdíl mezi nejnižším a nejvyšším průměrným průtokem byl čtyřnásobný), intralaboratorní rozdíly hodnoty 10 %. Dle autorů byly rozdíly způsobeny lidskými chybami, odlišnostmi v objemu receptorové části difuzní komůrky, ve velikosti aplikační plochy, v objemu vzorku a v použitém typu difuzní komůrky.

Prvním významným krokem ke sjednocení metodiky provádění transdermálních absorpcí byla práce Diembecka a spol.¹³, kde byl publikován do dnes používaný standardní protokol pro provádění transdermálních absorpcí s použitím lidské, prasečí a potkaní kůže. Dalším významným krokem bylo přijetí několika směrnic OECD. Směrnice č. 28 (cit.¹⁴) stanovuje podmínky pro vedení absorpčních pokusů na kůži, Směrnice č. 427 (cit.⁵²) stanovuje podmínky pro *in vivo* metody testování kožní absorpce a Směrnice č. 428 (cit.⁴⁹) upravuje testování kožní absorpce *in vitro*. Dalšími směrnicemi týkajícími se problematiky působení chemických látek na kůži jsou Směrnice č. 117 (*Partition Coefficient /n-octanol/water/, High Performance Liquid Chromatography /HPLC/ Method*⁵¹), Směrnice č. 430 (*In Vitro Skin Corrosion: Transcutaneous Electrical Resistance Test /TER/*)⁴¹ a Směrnice č. 431 (*In Vitro Skin Corrosion: Human Skin Model Test*)⁵³.

V Evropě též reguluje provádění testů dermálních expozic chemických látek Evropská Unie. Její *Guidance Document on Dermal Absorption*⁵⁴ pojednává o testování dermální absorpce pesticidních látek používaných v zemědělství. Problematikou dermálních absorpcí kosmetických prostředků se zabývá dokument *Opinion on Basic Criteria for the In Vitro Assessment of Dermal Absorption of Cosmetic Ingredients*⁵⁵, novelizovaný v roce 2006. Další evropskou organizací (zabývající se bezpečností kosmetických prostředků) je COLIPA (The European Cosmetic Toiletry and Perfumery Association), jejíž *Guidelines for Percutaneous Absorption/Penetration*⁵⁶ vyšel již v roce 1997.

V USA se problematikou testování průniku látek kůže zabývá United States Environmental Protection Agency (US EPA). V roce 2004 přijala dokument *In Vitro Dermal Absorption Rate Testing of Certain Chemicals of Interest to the Occupational Safety and Health Administration*⁵⁷ pojednávající o testování vybraných látek *in vitro*. Hodnocením rizik dermální penetrace se zabývá dokument *Risk assessment guidance for Superfund, Vol. I: Human health evaluation manual*⁵⁸.

Shrnutí a doporučení s celosvětovou působností v oblasti dermální absorpce přináší *Environmental Health Criteria 235 - Dermal Absorption*⁷ přijatý Světovou zdravotnickou organizací (WHO) v roce 2006.

8. Závěr

Kůže, jako největší tělní orgán, hraje nezastupitelnou úlohu při obraně organismu před účinky chemických látek působících z vnějšího prostředí. V porovnání s ostatními majoritními cestami vstupu látek do organismu (inhalačními a perorálními) byla dermální cestě vstupu věnována v minulosti jen okrajová pozornost. Důkazy o významu této expoziční cesty v pracovním i mimopracovním prostředí podnítily v 70. letech minulého století rozvoj výzkumu zaměřeného na sledování a ovlivňování intenzity prostupu látek kůže, na mechanismy transdermálního přenosu a na metabolickou aktivitu kůže. Předkládaný článek přináší stručný přehled možností a pravidel laboratorního testování dermální formy přenosu chemických látek s cílem přispět k dalšímu rozvoji této oblasti výzkumu.

Seznam zkratk

COLIPA	The European Cosmetic Toiletry and Perfumery Association
SCCNFP	Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Product Intended for Consumer
OECD	Organizace pro ekonomickou spolupráci a rozvoj (Organisation for Economic Co-operation and Development)
WHO	Světová zdravotnická organizace (World Health Organization)
TEWL	transepidermální ztráta vody (Transepidermal Water Loss)
TER	elektrický odpor kůže (Transcutaneous Electrical Resistance)
US EPA	United States Environmental Protection Agency

LITERATURA

- Záruba F., Vosmík F., Záhejský J., Buchvald J., Jirásek L.: *Dermatovenerologie*. Scientia medica s.r.o, Praha 1994.
- Tsai P.-J., Shieh H.-Y., Lee W.-J., Lai S.-O.: *Sci. Total Environ.* 278, 137 (2001).
- Poet T. S., McDougal J. N.: *Chem. Biol. Interact.* 140, 19 (2002).
- Semple S.: *Occup. Environ. Med.* 61, 376 (2004).
- Chen S. C., Liao C. M.: *Sci. Total Environ.* 366, 112 (2006).
- Fiala Z., Borska L., Pastorkova A., Kremlacek J., Cerna M., Smejkalova J., Hamakova K.: *Arch. Dermatol. Res.* 298, 243 (2006).
- WHO: *Environmental Health Criteria 235 – Dermal Absorption*. Geneva 2006.
- Madison K. C.: *J. Invest. Dermatol.* 121, 231 (2003).
- Hrabálek A., Doležal P., Šklubalová Z., Farsa O., Krebs A.: *Chem. Listy* 93, 107 (1999).
- Bowman K. F., Monteiro-Riviere N. A., Riviere J. E.: *Am. J. Vet. Res.* 52, 75 (1991).
- Schnetz E., Fartasch M.: *Eur. J. Pharm. Sci.* 12, 165 (2001).
- Leveque N., Makki S., Hadgraft J., Humbert P.: *Int. J. Pharm.* 269, 323 (2004).
- Diembeck W., Beck H., Benech-Kieffer F., Courtellemont P., Dupuis J., Lovell W., Paye M., Spengler J., Steiling W.: *Food Chem. Toxicol.* 37, 191 (1999).
- OECD *Guidance Document for the Conduct of Skin Absorption Studies*, 28. Paris 2004.
- van Ravenzwaay B., Leibold E.: *Hum. Exp. Toxicol.* 23, 421, (2004).
- Directive 2003/15/EC of the European Parliament and of the Council. Brussels 2003.
- Waller J. M., Maibach H. I.: *Skin Res. Technol.* 11, 221 (2005).
- Waller J. M., Maibach H. I.: *Skin Res. Technol.* 12, 145 (2006).
- Jacobi U., Gautier J., Sterry W., Lademann J.: *Dermatology* 211, 312 (2005).
- Warner R. R., Stone K. J., Boissy Y. L.: *J. Invest. Dermatol.* 120, 275 (2003).
- Rawlings A. V., Matts P. J.: *J. Invest. Dermatol.* 124, 1099 (2005).
- Scott R. C., Corrigan M. A., Smith F., Mason H.: *J. Invest. Dermatol.* 96, 921 (1991).
- Akomeah F., Nazir T., Martin G. P., Brown M. B.: *Eur. J. Pharm. Sci.* 21, 337 (2004).
- Akomeah F. K., Martin G. P., Brown M. B.: *J. Pharm. Sci.* 96, 824 (2007).
- Sekkat N., Kalia Y. N., Guy R. H.: *J. Pharm. Sci.* 91, 2376 (2002).
- Herkenne C., Naik A., Kalia Y. N., Hadgraft J., Guy R. H.: *Pharm. Res.* 23, 1850 (2006).
- Jacobi U., Kaiser M., Toll R., Mangelsdorf S., Audring H., Otberg N., Sterry W., Lademann J.: *Skin Res. Technol.* 13, 19 (2007).
- Bartek M. J., LaBudde J. A., Maibach H. I.: *J. Invest. Dermatol.* 58, 114 (1972).
- Schmook F. P., Meingassner J. G., Billich A.: *Int. J. Pharm.* 215, 51 (2001).
- Lotte C., Patouillet C., Zanini M., Messenger A., Rou-

- get R.: *Skin Pharmacol. Appl. Skin Physiol.* 15 Suppl 1, 18 (2002).
31. Netzlaff F., Lehr C. M., Wertz P. W., Schaefer U. F.: *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 60, 167 (2005).
 32. Netzlaff F., Kaca M., Bock U., Haltner-Ukomadu E., Meiers P., Lehr C. M., Schaefer U. F.: *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 66, 127 (2007).
 33. Wilkinson S. C., Maas W. J., Nielsen J. B., Greaves L. C., van de Sandt J. J., Williams F. M.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 79, 405 (2006).
 34. Wester R. C., Christoffel J., Hartway T., Poblete N., Maibach H. I., Forsell J.: *Pharm. Res.* 15, 82 (1998).
 35. Ahlstrom L. A., Cross S. E., Mills P. C.: *J. Vet. Pharmacol. Ther.* 30, 456 (2007).
 36. Swarbrick J., Lee G., Brom J.: *J. Invest. Dermatol.* 78, 63 (1982).
 37. Fluhr J. W., Feingold K. R., Elias P. M.: *Exp. Dermatol.* 15, 483 (2006).
 38. Netzlaff F., Kostka K. H., Lehr C. M., Schaefer U. F.: *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 63, 44 (2006).
 39. Davies D. J., Ward R. J., Heylings J. R.: *Toxicol. In Vitro* 18, 351 (2004).
 40. Fasano W. J., Manning L. A., Green J. W.: *Toxicol. In Vitro* 16, 731 (2002).
 41. *OECD Guideline for the Testing of Chemicals*, 430. Paris 2004.
 42. Franz T. J.: *J. Invest. Dermatol.* 64, 190 (1975).
 43. Bronaugh R. L., Stewart R. F.: *J. Pharm. Sci.* 74, 64 (1985).
 44. Clowes H. M., Scott R. C., Heylings J. R.: *Toxic. In Vitro* 8, 827 (1994).
 45. Chilcott R. P., Barai N., Beezer A. E., Brain S. I., Brown M. B., Bunge A. L., Burgess S. E., Cross S., Dalton C. H., Dias M.: *J. Pharm. Sci.* 94, 632 (2005).
 46. Collier S. W., Sheikh N. M., Sakr A., Lichtin J. L., Stewart R. F., Bronaugh R. L.: *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 99, 522 (1989).
 47. Wagner H., Kostka K. H., Lehr C. M., Schaefer U. F.: *Pharm. Res.* 17, 1475 (2000).
 48. Wagner H., Kostka K. H., Lehr C. M., Schaefer U. F.: *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 55, 57 (2003).
 49. *OECD Guideline for the Testing of Chemicals*, 428. Paris 2004.
 50. *European Commission – Basic Criteria for the In Vitro Assessment of Dermal Absorption of Cosmetic Ingredients*. SCCNFP/0750/03, Brussels 2003.
 51. *OECD Guideline for the Testing of Chemicals*, 417. Paris 2004.
 52. *OECD Guideline for the Testing of Chemicals*, 427. Paris 2004.
 53. *OECD Guideline for the Testing of Chemicals*, 431. Paris 2002.
 54. *European Commission – Guidance Document on Dermal Absorption*, Sanco/222/2000 rev. 7/19 March 2004.
 55. *European Commission – Opinion on Basic Criteria for the In Vitro Assessment of Dermal Absorption of Cosmetic Ingredients*. SCCP/0970/06, Brussels 2006.
 56. *COLIPA – Guidelines for Percutaneous Absorption/Penetration*. Brussels 1997.
 57. U.S. Environmental Protection Agency: *In Vitro Dermal Absorption Rate Testing of Certain Chemicals of Interest to the Occupational Safety and Health Administration*, <http://www.epa.gov/EPA-TOX/2004/April/Day-26/t9409.htm>, staženo 15. února 2008.
 58. U.S. Environmental Protection Agency: *Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual*, EPA/540/R/99/005 (U.S. EPA 2004).

L. Kotingová^a, L. Borská^b, and Z. Fiala^a
^aDepartment of Hygiene and Preventive Medicine, ^bDepartment of Pathological Physiology, Faculty of Medicine, Charles University, Hradec Králové): **Transdermal Absorption Tests of Chemicals *in vitro***

The review describes absorption membranes and diffusion cells, experimental conditions as well as evaluation of the results used in the tests. Standardization of transdermal absorption protocols on international or interlaboratory levels is discussed.

LÉČIVA – „NOVÝ“ ENVIROMENTÁLNÍ POLUTANT

JAN KOTYZA^{a,b}, PETR SOUDEK^a, ZDENĚK KAFKA^b a TOMÁŠ VANĚK^{a*}

^a Laboratoř rostlinných biotechnologií, Společná laboratoř Ústavu experimentální botaniky AV ČR, v.v.i. a Výzkumného ústavu rostlinné výroby, v.v.i., Rozvojová 263, 165 02, Praha, ^b Ústav chemie ochrany prostředí, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha
vanek@uochb.cas.cz

Došlo 21.8.08, přijato 15.1.09.

Klíčová slova: léčiva, odpadní vody, odstranění

Obsah

1. Úvod
2. Léčiva
3. Rozdělení
4. Distribuce do prostředí
5. Rozšíření v prostředí
 - 5.1. Povrchové vody
 - 5.2. Podzemní vody
 - 5.3. Pitná voda
 - 5.4. Půda a sedimenty
 - 5.5. Situace v ČR
6. Hodnocení nebezpečnosti
7. Analytické možnosti
8. Čistírný odpadních vod
9. Mechanismy odstranění
 - 9.1. Fotodegradace
 - 9.2. Sorpce
 - 9.3. Biodegradace
10. Další procesy
 - 10.1. Chemická oxidace
 - 10.2. Membránové metody
 - 10.3. Aktivní uhlí
11. Rostliny a fytořemědiace
12. Koncepce řešení
13. Závěr

1. Úvod

Pojem „nový“ enviromentální polutant označuje antropogenní kontaminanty, které jsou uvolňovány do životního prostředí řádově desítky let, nicméně o jejich osud a působení na přírodu se lidé začali zajímat relativně ne-

dávno. Jedná se především o tzv. perzistentní organické polutanty (POP). Do této skupiny patří již řadu let nechvalně známé DDT, dále např. polychlorované bifenylly (PCB), polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) a také celá řada organických pesticidů. V posledních letech se k novým polutantům přidaly polybromované retardátory hoření (BFR), přípravky pro osobní hygienu, detergenty a také léčiva, kterými se bude zabývat tento příspěvek.

2. Léčiva

Léčiva jsou látky sloužící k předcházení, léčení a nebo zmírnění projevů chorob¹. Takovéto látky jsou člověkem využívány od nepaměti. Počátky farmacie se datují již kolem 5. století před našim letopočtem. V té době se však jednalo spíše o využívání různých látek rostlinného a živočišného původu v malých množstvích. Používání léčiv procházelo různými stupni vývoje úzce spjatými především se znalostmi v soudobé chemii. Jeden z nejmarkantnějších rozmachů pak přišel po 2. světové válce a ve spojení s vědeckotechnickou revolucí trvá dodnes. Účinné látky se vyrábějí průmyslově, dochází k jejich rozsáhlému užívání (často i nadužívání) a zákonitě se tak musí projevit jejich výskyt v životním prostředí.

3. Rozdělení

Léčiva lze dělit na základě jejich odolnosti vůči životnímu prostředí do tří skupin:

- látky lehce odbouratelné (např. kyselina acetylsalicylová),
- látky stálé a hydrofilní (bezafibrát),
- látky stálé a lipofilní (ofloxacin).

Nejnebezpečnější z hlediska ochrany prostředí jsou látky zařazené do poslední skupiny, u kterých může dojít k začlenění do potravních řetězců (viz dále). Obecně platí, že o příslušnosti látky k jedné ze skupin rozhoduje souhrn jejich fyzikálně-chemických vlastností, nejvíce pak rozpustnost, K_{OW} (rozdělovací koeficient 1-oktanol – voda), pK_a a K_H (Henryho konstanta). Základním problémem při odhadu, do které skupiny daná látka patří, je ovšem fakt, že u mnoha látek tyto parametry nejsou známy a navíc se nelze řídit ani zařazením do skupin ATC (tzv. anatomico-terapeuticko-chemická klasifikace), protože stejný léčebný účinek mohou mít i dvě chemicky naprosto odlišné sloučeniny.

Speciální podskupinou léčiv, o které je dobré se na tomto místě zmínit, jsou tzv. EDC (z anglického endocrine disrupting compounds). Jedná se o xenobiotika, která mohou narušit činnost živého organismu, protože napadají žlázy, které produkují hormony² nebo látky, jež napodobu-

jí účinky nejrůznějších hormonů. Mezi nejvýznamnější látky této skupiny patří např. estrogény nebo sloučeniny s estrogení aktivitou. Další podskupinou jsou ICM (Iodinated X-ray contrast media), která se používají jako kontrastní látky při rentgenovém vyšetření. Tyto látky jsou vysoce odolné vůči všem čistírenským procesům. Proto nejsou uspokojivě odstraňovány stávajícími konvenčními technologiemi^{3,4}.

Léčiva v odpadních vodách lze díky nízkým koncentracím (pod 1 mg l^{-1}) zařadit mezi tzv. stopové znečištění⁵.

4. Distribuce do prostředí

Distribuce farmak do životního prostředí se poněkud liší v porovnání s tradičními polutanty. Primárním zdrojem odpadních léčiv a jejich metabolitů jsou pacienti nebo např. ženy užívající hormonální antikoncepci. Aktivní látky jsou po užití léku z těla vylučovány buď v nezměněné podobě nebo ve formě jejich metabolitů prostřednictvím výkalů a moči a odcházejí díky spláškům až na čistírny odpadních vod (ČOV). Zde však nejsou některé z nich dostatečně zachycovány a přecházejí tak dále do recipientu (schéma 1), kde následně mohou působit na říční biocenózu a také se transportovat do dalších částí ekosystému. Není tak vyloučena ani kontaminace podzemních vod a pitných zdrojů, čímž se vlastně pomyslný koloběh těchto látek uzavírá. Pokud se navíc stabilizované

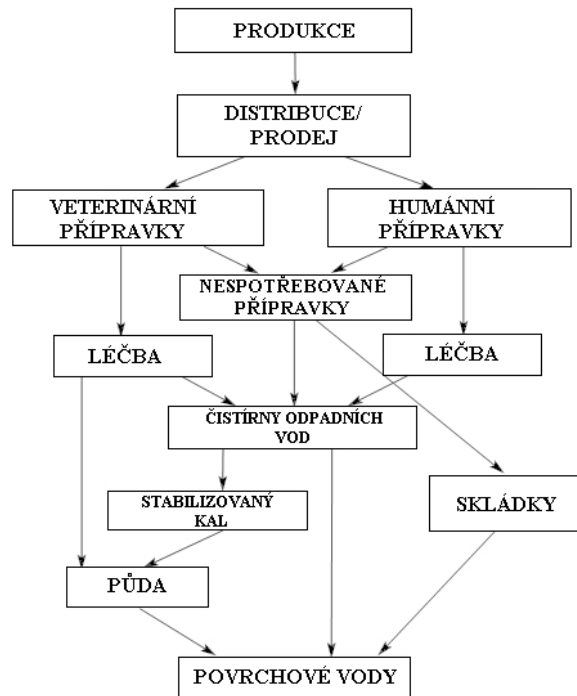


Schéma 1. Tok léčiv a jejich metabolitů do životního prostředí¹

čistírenské kaly používají jako druhotné hnojivo na zemědělských plochách, může dojít k jejich kontaminaci a následnému proniknutí odolných léčiv nebo jejich metabolitů do potravních řetězců.

Za další významný zdroj jsou považovány léky s proslou trvanlivostí, které se do koloběhu dostávají buď formou průsaků ze skládek nebo díky spláchnutí do odpadu. Mezi menší zdroje lze zařadit např. stabilizovaný kal z ČOV, farmaceutická výrobní zařízení a další.

5. Rozšíření v prostředí

Na řešení otázky výskytu léčiv v prostředí se nejvíce pracuje v USA, Německu, Švýcarsku a dalších zemích západní Evropy. Díky tomu byla vytvořena databáze⁶ pro posouzení rizik farmak na životní prostředí, spravovaná americkým National Centers for Coastal Ocean Science (NCCOS), ze které vyplývá několik závažných zjištění. Aktivní substance byly nalezeny prakticky ve všech složkách prostředí, a to v širokém koncentračním rozmezí (od 1 ng l^{-1} až po 1 mg l^{-1})⁷ a také téměř na všech místech planety⁸. Podle projektu EU Poseidon, který se zabýval hodnocením technologií pro odstraňování léčiv a přípravků pro osobní hygienu a jehož výsledky byly zveřejněny v roce 2005, je výskyt těchto látek v odpadních vodách přímo úměrný množství, které je na daném území prodáno⁹.

5.1. Povrchové vody

Povrchové vody bývají zpravidla nejexponovanějšími částmi životního prostředí, zejména střední a dolní toky řek, na kterých se vyskytují velké aglomerace a tím i mnoho ČOV. Je proto logické při řešení problému ochrany vod před látkami z farmaceutického průmyslu začít právě zde. Výskyt jednotlivých xenobiotik se liší v závislosti na mnoha okolnostech a lze je tak detegovat v různých koncentracích^{10,11}. V severoamerických řekách byla hojně nalezena např. antibiotika^{12,13}. Velkou výhodou u dolních toků je, že dochází k velkému naředění xenobiotik přicházejících z ČOV.

5.2. Podzemní vody

Doposud bylo provedeno jen málo měření týkajících se stavu znečištění podzemních vod léčivy. Navíc se ukazuje, že ve většině případů pocházejí nalezené látky z blízkých skládek nebo dalších bodových zdrojů, jako např. kanalizace nebo ČOV a tudíž nevypovídají nic o globálním stavu věci. Nicméně se našly 2 látky (diklofenak a kyselina klofibrová), které neměly zjevný vztah k lokálnímu zdroji⁸. Poměrně malé znečištění podzemních vod je pravděpodobně dáno jejich dobrou izolací od vod povrchových díky vrstvám s nízkým koeficientem propustnosti a dobrou sorpční schopností zemin, kterými podzemní voda proudí. Nicméně i zde je jen otázkou času, kdy se situace zhorší na nepřijatelnou mez, ať už díky úpl-

nému nasycení zemin nebo díky vnější změně podmínek, po které se navázané látky začnou uvolňovat zpět do vody.

5.3. Pitná voda

Prvním xenobiotikem z kategorie léčiv, které před 15 lety našli němečtí vědci v pitné vodě, byla kyselina klobfibrová¹⁴. Od té doby byla vypracována řada studií, které potvrdily kontaminaci pitné vody několika různými látkami, včetně např. karbamazepinu a bezafibrátu. U nás byla např. zjištěna přítomnost estrogenů ve vodní nádrži Želivka (hlavní zdroj pitné vody pro Prahu) a to v koncentraci přes 2 ng l^{-1} (cit.²). Tyto výsledky vyvolávají řadu otázek (Např.: „Jakým způsobem ovlivňují rezidua léčiv v pitné vodě zdraví člověka?“), na které by se měl soustředit další výzkum v nejbližších letech.

5.4. Půda a sedimenty

Důležitou úlohu při rozšiřování léčiv do půdy hraje aplikace stabilizovaných čistírenských kalů. Na základě vlastností jednotlivých látek pak může dojít buď k sorpci na částice půdy a nebo k průchodu látek do dalších částí krajiny díky závlahové vodě či srážkám. Po sorpci na půdních částicích může docházet k degradaci mnoha xenobiotik, včetně léčiv. Celá skutečnost je dobře patrná na příkladu z dolnosaského města Braunschweigu. Zde dochází k zavlažování a hnojení vodou a čistírenským kalem zemědělských polí nepřetržitě po více než 45 let. Nedávno zveřejněná studie¹⁵ uvádí, že pole bylo zavlažováno vodou o obsahu nejrůznějších léčiv v koncentracích kolem $1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. Při analýze vody prosakující z pole bylo zjištěno, že z 52 sledovaných látek obsahovala pouze 4 (karbamazepin, sulfametoxazol a dvě ICM). Více než 80 % bylo degradováno a některé zůstaly sorbovány v půdě. Studie se však nezabývala degradačními produkty, a tak nelze vyloučit jejich průsak do spodních vod a jejich další šíření.

5.5. Situace v ČR

Za předpokladu, že by všechny přípravky dodané distributory do zdravotnických zařízení v ČR byly použity pacienty, činila by průměrná spotřeba léčivých přípravků jedním občanem ČR v roce 2007 33,35 balení¹⁶. Tabulka I udává 10 preparátů s největším distribučním objemem v počtu balení za rok 2007 u nás. Ze statistických údajů dále vyplývá, že např. v minulém roce bylo v ČR zákazníkům prodáno přes 73 t paracetamolu nebo 140 t ibuprofenu.

O výskytu léčiv ve vodách a životním prostředí České republiky prozatím není k dispozici mnoho údajů. Lze proto jen stěží odhadovat, do jaké míry je naše okolí farmaky zasaženo. Vzhledem k faktu, že v ČR se vyskytují převážně horní toky řek, však můžeme v hrubém přiblížení usuzovat, že na tom bude Česká republika s lékovým znečištěním relativně lépe v porovnání s ostatními státy EU. Jeden z mála průzkumů provedených v ČR² sledující rozšíření ženských hormonů ve Vltavě napovídá, že tomu tak

Tabulka I

Léčiva s největším objemem distribuce v počtu balení v roce 2007

Léčivá látka	Balení [mil]
1. paracetamol	15,38
2. elektrolyty parenterální	10,94
3. ibuprofen	10,49
4. kyselina acetylsalicylová (antikoagulancia, antitrombotika)	5,47
5. paracetamol, kombinace mimo psycholeptik	4,69
6. kyselina acetylsalicylová (analgetika, antipyretika)	4,08
7. ambroxol	3,66
8. xylometazolin	3,58
9. atorvastatin	3,54
10. metoprolol	3,54

opravdu je. Na mnoha místech nebyly estrogeny zjištěny vůbec, pokud byly někde zjištěny, pak pouze v řádu ng l^{-1} . Největší koncentrace pak byla naměřena na výtoku z místní ČOV v Uhříněvsi (345 ng l^{-1}).

6. Hodnocení nebezpečnosti

O samotných účinných látkách a jejich působení na člověka má společnost díky propracovaným a legislativně potřebným klinickým studiím a toxikologickým testům dostatek informací. Při hodnocení nebezpečnosti látek tohoto typu na životní prostředí jsou však potřeba spíše informace ekotoxikologického charakteru, a to nejen o samotné aktivní látce, ale také o jejích metabolických a degradačních produktech. Takovýchto dat je ale v současnosti k dispozici málo, neboť jejich získání je nejenom nákladné, ale také časově značně náročné. Velkou nevýhodou oproti průmyslovým odpadům a agrochemikáliím je dále také jejich značná biologická aktivita. Ta plyne z faktu, že léky jsou vyráběny tak, aby postihovaly specifické systémy (např. receptory nebo enzymy)¹⁷.

Při posuzování dopadu konkrétních přípravků na životní prostředí se však také nelze příliš spoléhat jen na údaje spojené s objemem jejich distribuce, neboť tyto nevyovídají nic o obsahu a účinnosti jednotlivých léčivých látek, degradabilitě a biologické aktivitě, která může po transformaci výchozí látky i několikanásobně vzrůst. Dvě skupiny léčiv si zaslouží zvýšenou pozornost díky možným expozičním důsledkům. První z nich představují antibiotika, která v nízkých koncentracích při chronické expozici vyvolávají větší odolnost u patogenních bakterií¹⁸, což může mít v budoucnu zásadní dopad na způsob a možnosti léčby některých onemocnění. Druhou skupinu tvoří perorální hormonální kontraceptiva, která jsou prokazatelně schopna negativně ovlivňovat reprodukční schopnosti

některých organismů. Příkladem může být práce kanadského týmu¹⁹, který sledoval v průběhu sedmi let účinky 17 β -ethynylestradiolu na populaci stěvlí v jednom z pokusných jezer na severozápadě kanadské provincie Ontario. V pokusném jezeru byla po tuto dobu udržována průměrná koncentrace této látky cca 5 ng l⁻¹. Byla prokázána změna pohlaví samců stěvlí již po dvou letech, během kterých došlo ke změnám struktury v těchto tkáních. 17 β -Ethynylestradiol rovněž snížil reprodukční schopnost samic, což vedlo k totálnímu rozpadu celé pokusné populace.

7. Analytické možnosti

V současnosti lze v životním prostředí velice dobře určit a kvantifikovat kolem 100 různých léčiv. Nicméně jen v ČR je prozatím registrováno přes 1200 nejrůznějších léčivých přípravků, což mimo jiné znamená, že jsme pro-

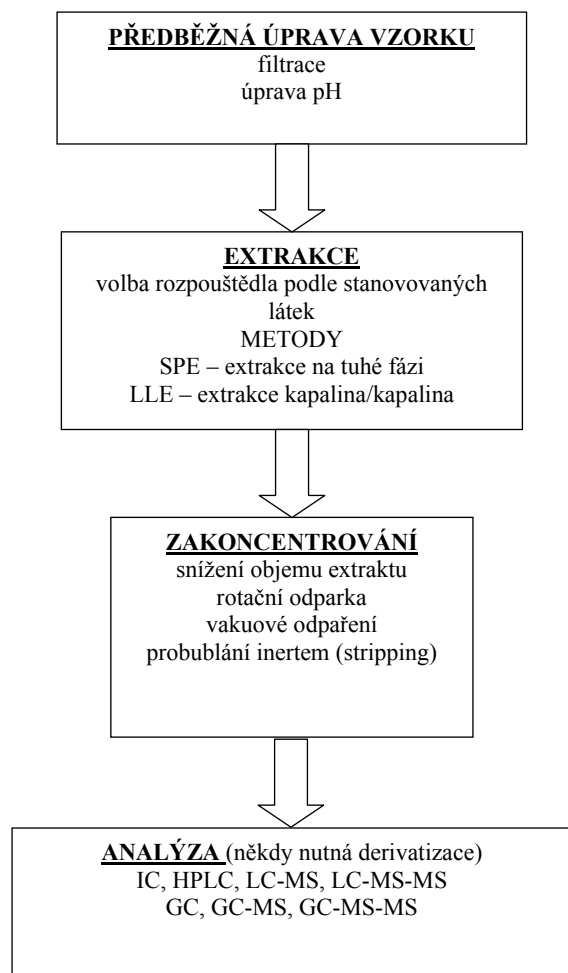


Schéma 2. Všeobecné schéma analýzy vodných vzorků

zatím schopni sledovat pouze desetinu celkového lékového znečištění.

Stanovení farmak ve vzorcích komplikuje obzvláště složitá matrice (asi nejkomplicovanější je u vzorků odpadní vody). Při analýzách nejvíce vadí interakce farmak s huminovými kyselinami²⁰. Druhým problémem jsou velmi nízké koncentrace samotných xenobiotik, většinou v řádu $\mu\text{g l}^{-1}$ a nižších. Tento fakt vyžaduje předběžnou úpravu vzorku. Nejčastěji se používá SPE (Solid Phase Extraction). Oba tyto faktory kladou velké nároky na přístrojové vybavení, úpravu vzorků a metodiku stanovení. Další nepříjemnosti s kvantifikací působí specifické způsoby získávání těchto metabolitů, neboť ve většině případů neznáme jejich strukturu a tudíž je ani nelze cíleně preparovat. Jako analytické koncovky se nejčastěji využívá LC-MS díky své vysoké selektivitě a citlivosti. Celý postup²¹ stanovení farmak v odpadních vodách shrnuje schéma 2.

8. Čistírny odpadních vod

Jelikož je ve vyspělých státech značná část odpadních vod čištěna na ČOV, je logické začít s nápravou stávající neuspokojivé situace právě zde. Ovšem hned vzápětí je velice důležité zdůraznit, že stávající klasické komunální ČOV nebyly primárně konstruovány na odstraňování léčiv z odpadních vod, což má v některých případech za následek, že v tomto směru vykazují téměř nulovou účinnost. Základní metody, jako je koagulace a flokulace využívané na ČOV k odstranění organického znečištění, nelze označit při eliminaci léčiv až na pár výjimek za dostatečné⁹. Např. při sledování jedné ČOV ve Frankfurtu nad Mohanem bylo zjištěno, že účinnost odstranění je značně variabilní od hodnot 96 % pro propranolol až po 7 % pro karbamazepin²².

Podle jiného sledování provedeného na čtyřech ČOV ve státě New York lze tvrdit, že jedním z nejdůležitějších parametrů při redukci množství farmak v odpadní vodě je

Tabulka II
Účinnost odstranění vybraných farmak na modelové ČOV v závislosti na ročním období

Aktivní látka	Míra odstranění [%]			
	zima		léto	
	medián	rozpětí	medián	rozpětí
Amoxicillin	75	49–100	100	100
Bezafibrát	15	0–66	87	0–98
Ciprofloxacin	60	45–78	63	53–69
Ibuprofen	38	25–72	93	0–100
Hydrochlorothiazid	24	0–77	44	0–51
Ranitidin	39	0–76	84	72–89
Sulfamethoxazol	17	0–84	71	71

doba zdržení pevných částic²³.

Jinak lze zobecnit, že účinnost ČOV jako koncové technologie je závislá na stejných parametrech, jako v odstavci 9.3. Existuje také rozdíl v účinnostech odstranění v jednotlivých ročních obdobích (tab. II)²⁴.

9. Mechanismy odstranění

Děje vedoucí k eliminaci organických sloučenin z povrchových vod jsou v podstatě dvojího druhu. V prvním přiblížení lze mluvit o sorpčních procesech a degradacích (biotických a abiotických). Abiotické transformace organických látek v povrchových vodách probíhají prostřednictvím fotolýzy a hydrolytických procesů.

9.1. Fotodegradace

Fotochemickou (abiotickou) degradaci lze na základě několika studií^{25–27} považovat za hlavní cestu vedoucí k samovolnému rozpadu farmak v povrchových tocích a vodních tělesech. Přitom rozlišujeme dva obecné mechanismy: přímou fotolýzu a radikálový rozpad.

Přímá fotolýza je způsobena absorpcí slunečního záření samotnou molekulou léčiva, což způsobí její rozpad na jednodušší látky. O tom, do jaké míry je tento způsob účinný, rozhoduje v první řadě absorpční spektrum dané molekuly. Druhým faktorem je intenzita slunečního záření, kterou ovlivňuje, pomineme-li dny s velkou oblačností, především hloubka, ve které se absorbující molekula právě nachází. Tato skutečnost vychází z faktu, že sluneční záření pohlcují kromě léčiv také další rozpuštěné látky a v první řadě samotná voda, z čehož vyplývá, že aktivní látky ve větších hloubkách degradují v daleko menších množstvích²⁸.

Radikálový rozpad je realizován účinkem silných oxidovadel, jako je hydroxyl ($\cdot\text{OH}$), alkylperoxyl ($\text{RO}_2\cdot$) nebo atomární kyslík. Přestože byla fotodegradace ověřena již na několika sloučeninách, u ostatních stále chybí být jen základní data. Podrobněji se celou problematikou zabývá např. Andreozzi²⁹ nebo Lam³⁰.

9.2. Sorpce

V běžných ČOV evropského typu se při odstraňování léčiv uplatňuje právě tento mechanismus. Sorpce na aktivovaný kal je dána dvěma hlavními mechanismy (adsorpcí a adsorpcí). Adsorpce probíhá na základě hydrofobní interakce alifatických a aromatických skupin léčiv s lipofilní membránou mikroorganismů a s lipofilními částmi kalu³¹. K adsorpci dochází působením elektrostatických sil mezi pozitivně nabitými skupiny xenobiotik a záporně nabitým povrchem biomasy³².

Právě kvůli těmto mechanismům byl např. ve Švýcarsku vydán zákaz používání čistírenských kalů jako hnojiva zemědělských ploch z obavy, že by se sorbované látky mohly dostat do potravního řetězce³³.

9.3. Biodegradace

Biodegradaci rozumíme buď úplné rozložení léčiv nebo jejich částečnou transformaci na degradační produkty díky mikrobiální aktivitě aktivovaného kalu. Na ČOV dochází k degradaci farmak jen částečně, hlavně díky jejich nízkým koncentracím v přitékající odpadní vodě. Parametry ovlivňující účinnost odstranění léčiv nejsou zcela přesně známy, nicméně můžeme jmenovat několik pravděpodobně nejdůležitějších:

- stáří kalu v aktivaci,
- dostupnost farmak v matici,
- oxidačně-redukční podmínky prostředí (aerobní x anaerobní),
- sorpce (jako kompetiční proces),
- celkové uspořádání technologie systému,
- pH.

O biodegradaci léčiv pojednává řada prací^{34–36}. Joss a spol.³⁷ např. stanovil rychlostní konstanty pro kinetické reakce pseudo-prvního řádu popisující biodegradaci mnoha účinných látek z farmaceutického průmyslu. Urase a Kikuta²³ dále určili rychlostní konstanty biodegradace látek s estrogenní aktivitou a ECD v podmínkách laboratoře.

10. Další procesy

Jelikož se stávající systém čištění odpadní vody zdá být z pohledu farmak nedostatečný, je třeba hledat nové progresivní metody a přístupy. V současnosti máme několik možností lišících se jak principem, tak zejména provozními náklady. Odhaduje se, že přidáním ozonizace do čistícího procesu se zvýší náklady o 0,01–0,04 Eur m⁻³, v případě membránové separace nebo použití aktivního uhlí půjde zdražení ještě o řád až o dva výše³⁹.

Kromě níže zmíněných metod bylo zvažováno pro odstraňování léčiv ještě odpařování. Po provedení několika testů se však tato technika ukázala jako nepoužitelná, což je plně pochopitelné, uvážíme-li nízké hodnoty Henryho konstant sledovaných látek⁴⁰.

10.1. Chemická oxidace

Principem chemické oxidace obecně je tvorba oxidantů ($\cdot\text{OH}$, O_3) v prostředí čištěné vody, které mohou následně reagovat s organickými látkami včetně léčiv. Hydroxylový radikál (jedno z nejsilnějších oxidovadel) vzniká např. při rozkladu H_2O_2 iniciovaném UV zářením, ve Fentonově činidle a nebo reakcí excitovaného atomárního kyslíku s H_2O v atmosféře. Ozonizace se ukazuje jako další možnost, jak účinně odstranit z odpadních vod polutanty typu léčiv⁴⁰, a to i přes svou poměrně velkou selektivitu vůči některým funkčním skupinám (thioly, dvojná vazba, aktivovaný aromatický kruh a alkylaminy). Rozsáhlou studii⁴¹ sledující vliv ozonizace na farmaka provedl Snyder a spol. Z 36 vybraných látek se ozonizací dobře odbourávalo 22. Andreozzi a spol.⁴² dokázali, že ozonizací

lze zcela odstranit např. paracetamol v roztoku o počáteční koncentraci 5 mmol l^{-1} již během 20 min za vzniku CO_2 a jednoduchých dikarboxylových kyselin. Podobnou úspěšnost v oxidaci paracetamolu vykazoval i systém využívající kombinaci $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Tuto metodu je tedy možné použít pro široké spektrum dalších látek. Vedlejším a velice výhodným účinkem použití ozonizace je dodatečná dezinfekce čistěné vody, bráníci vypouštění patogenů do povrchových vod. Také lze předpokládat, že degradační produkty vzniklé po aplikaci ozonizace ztratí svoji biologickou aktivitu⁴³ (sníží se jejich škodlivý potenciál), budou lépe rozpustné ve vodě a lze tak předpokládat i zvýšení jejich dostupnosti pro další biotransformace.

10.2. Membránové metody

Membránové procesy patří mezi progresivní technologie v oblasti čištění odpadních vod. Poskytují velmi dobré výsledky v oblasti separace xenobiotik o nízkých koncentracích. Obzvláště vhodné jsou pro zachycení estrogenů díky jejich silné sorpci na membránový materiál. Pro odstranění léčiv je nevhodnější nanofiltrace a reverzní osmóza. Tyto metody se však prozatím používají jen pro úpravu pitné vody, nicméně mohou být použity i pro vody odpadní. Jako vysoce účinné bylo označeno použití mikro nebo ultrafiltrace v kombinaci s reverzní osmózou⁴¹. Nanofiltrace lze také v budoucnu s úspěchem využít např. při oddělování léčiv a jejich metabolitů z moči pacientů⁴⁴ a může tak být využita při naplňování koncepce separace zdrojů. Cenově se technologie pohybuje mezi chemickou oxidací a sorpcí na aktivní uhlí. Provozní náklady byly spočítány na zhruba $0,2 \text{ Eur m}^{-3}$ odpadní vody v závislosti na použitém tlaku a také na celkovém průtoku⁴⁵.

10.3. Aktivní uhlí

V podobě granulí nebo jako prášek je aktivní uhlí používáno pro odstraňování celé řady organických polutantů, nejčastěji nepolárního charakteru. Velkou výhodou při použití tohoto prostředku je fakt, že nevznikají žádné meziprodukty nebo metabolity. Dále je aktivní uhlí výhodné i pro jeho snadnou manipulaci a odstranění po použití, jelikož se nejčastěji spaluje. Tím dojde i k odstranění všech organických látek včetně adsorbovaných farmak. Ternes a spol.⁴⁶ zjistili, že jednou z nejlépe se sorbujících sloučenin je karbamazepin. Tato sloučenina je ostatními způsoby jen těžko odbouratelná, což staví aktivní uhlí do pozice perspektivní metody při úpravě odpadních vod. Otázkou však zůstává, kdy se tato dočišťovací technologie stane výhodnou i po ekonomické stránce. Temmink a Grolle⁴⁷ totiž odhadli, že náklady potřebné k vyčištění jednoho m^3 odpadní vody touto technologií se pohybují dokonce kolem 1 Eur m^{-3} v závislosti na stupni znečištění.

11. Rostliny a fytofarmacie

Při pokusu o snížení emisí léčiv do životního prostředí se nabízí ještě další alternativa – použití kořenových čistíren odpadních vod (KČOV), které fungují na principu rhizofiltrace. Při rhizofiltraci dochází k precipitaci kontaminantu na kořenovém systému nebo k absorpci přímo v kořenech⁴⁸. KČOV již dnes dosahují vynikajících výsledků v oblasti odstranění organického znečištění a nerozpuštěných látek⁴⁹. Schopnost degradovat např. antibiotika ve vysokých koncentracích byla prokázána např. u vodních rostlin *Azolla filiculoides*⁵⁰ (Azola americká) nebo u *Myriophyllum aquaticum* a *Pistia stratiotes*⁵². Tato technologie má jednoznačně nejnižší náklady v případech, kdy jsou velké objemy vody znečištěny nízkými koncentracemi polutantu, což je právě u farmak v odpadních vodách splněno.

Možnostmi odstranění farmak z odpadních vod pomocí rostlin se v ČR zabývá také Laboratoř rostlinných biotechnologií UEB AV ČR⁵¹. Zde jsou v současnosti prováděny nejrůznější experimenty na širokém souboru rostlinných kultur (včetně tzv. „hairy-root“ kultur pěstovaných *in vitro*). Souběžně s pokusy v hydroponickém uspořádání probíhají proteomické a genomické experimenty, které se zabývají identifikací enzymů a genů podílejících se na degradaci farmak pomocí vybraných druhů rostlin.

12. Koncepce řešení

Řešení problému odstranění úniků léčiv do životního prostředí lze charakterizovat v zásadě třemi vzájemně spolupracujícími koncepcemi:

- optimalizace stávajících technologií (ČOV),
- vylepšení čištění na ČOV přidáním dalšího čistícího stupně,
- kontrola a separace zdrojů.

Optimalizace čištění odpadních vod je tradičním nástrojem pro snížení emisí jakýchkoliv polutantů z ČOV, v našem případě léčiv. Tento krok lze provést v relativně krátkém časovém horizontu, nepotřebuje žádné výraznější změny v technologickém a hospodářském uspořádání a má minimální finanční náročnost.

Zařazení dalšího čistícího procesu ke stávajícímu technologickému uspořádání s sebou přináší především zvýšení finanční náročnosti čištění v podobě investičních, ale také nemalých provozních nákladů. Samotná realizace projektu je pak úzce spjata s legislativou. Hlavním negativem je časová náročnost schvalovacího řízení nezbytného pro stavbu dalšího stupně ČOV.

Jedním ze způsobů, jak kontrolovat zdroje znečištění, je provést osvětu veřejnosti ve smyslu zodpovědného nakládání s prošlými léky. V podstatě se jedná o stejný princip, jaký dnes již dobře funguje např. při třídění komunálního odpadu. Možností, jak eliminovat jeden z největších zdrojů kontaminace, je také separátní odběr moči pacientů v nemocnicích. V současnosti již existuje koncepce na recyklaci nutrientů z moči a jejich následné využití.

V průběhu recyklace dojde k odstranění mikropolutantů včetně farmak z moči pomocí membránové separace⁵³.

13. Závěr

Aktivní látky léčivých přípravků, produkty jejich degradace a metabolity byly nalezeny ve všech částech životního prostředí. Ačkoliv ještě nejsou u všech přesně známy jejich účinky na přírodu, je zřejmé, že představují vážný problém, a to nejen pro člověka, ale také pro všechny zasažené ekosystémy. Je proto nutné pokračovat ve výzkumu tohoto celosvětového problému i nadále. Byly shrnuty dosavadní poznatky a nastíněny možné varianty řešení. Nezbyvá než doufat, že všechny získané informace budou co nejlépe využity při řešení konkrétních projektů a že také dojde k jejich co nejrychlejší aplikaci.

Práce vznikla v rámci řešení projektu COST 636 (OCI09).

LITERATURA

- Castensson S., Gunnarsson B., v knize: *Environment and Pharmaceuticals*, kap. 1. Apoteket AB, Stockholm 2006.
- Morteani G., Moller P., Fuganti A., Paces T.: *Environ. Geochem. Health* 28, 257 (2006).
- Carballa M., Omil F., Lema J. M., Llompart M., García-Jares C., Rodríguez I., Gómez M., Ternes T.: *Wat. Res.* 38, 2918 (2004).
- Ternes T. A., Hirsch R.: *Environ. Sci. Technol.* 34, 2741 (2000).
- Pitter P.: *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT, Praha 1999.
- Pharmaceuticals in the Environment: *Information for Assessing Risk website*, <http://www.chbr.noaa.gov/peiar/default.aspx>, staženo 17. dubna 2008.
- Tysklind M., Fick J., v knize: *Environment and Pharmaceuticals*, kap. 3. Apoteket AB, Stockholm 2006.
- Buser H. R., Müller M. D., Theobald N.: *Sci. Technol.* 32, 188 (1998).
- Ternes T., Joss A., Kreuzinger N., Miksch K., Lema J. M., Gunten U., McArdell C. S., Siegrist H.: *Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products: Results of the Poseidon Project*, <http://www.usc.es>, staženo 21. června 2008.
- Metcalf C., Miao X. S., Koenig B., Struger J.: *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 2881 (2003).
- Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P.: *Chemosphere* 50, 1319 (2003).
- Kolpin D. W., Furlong E. T., Meyer M. T., Thurman E. M., Zaugg S. D., Barber B., Buton H. T.: *Environ. Sci. Technol.* 36, 1202 (2002).
- Kolpin D. W., Skopec M., Meyer M. T., Furlong E. T., Zugg S. D.: *Sci. Total Environ.* 328, 119 (2004).
- Stan H. J., Linkerhäger M.: *Vom Wasser* 79, 75 (1992).
- Ternes T. A., Bonerz M., Herrmann N., Teiser B., Andersen H. R.: *Chemosphere* 66, 894 (2007).
- Státní ústav pro kontrolu léčiv: „Spotřeba“ léčiv v české republice v roce 2007, <http://www.sukl.cz>, staženo 21. června 2008.
- Jørgensen S. E., Halling-Sørensen B.: *Chemosphere* 40, 691 (2000).
- Nygaard K., Lunestad B. T., Hektoen H., Berge J. A., Hormazabal V.: *Aquaculture* 104, 31 (1992).
- Kidd K. A., Blanchfield P. J., Mills K. H., Palace V. P., Evans R. E., Lazorchak J. M., Flick R. W.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 104, 8897 (2007).
- Kujawa-Roeleveld K., Zeeman G., Mels A.: předneseno na *First SWITCH Scientific Meeting University of Birmingham, UK 9.-10. Jan. 2006*.
- Xia K., Bhandari A., Das K., Pillar G.: *J. Environ. Qual.* 34, 91 (2005).
- Ternes T.: *Water Res.* 32, 3245 (1998).
- Urase T., Kikuta T.: *Water Res.* 39, 1289 (2005).
- Castiglioni S., Pomati F., Bagnati R., Fanelli R., Calamari D., Zuccato E.: *Behavior of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants*, <http://www.cwwt.unsw.edu.au>, staženo 22. června 2008.
- Doll T. E., Frimmel F. H.: *Chemosphere* 52, 1757 (2003).
- Lam M. W., Young C. J., Brain R. A., Hanson M. L., Johnson D. J., Wilson C. J., Richards S. M., Salomon K., Mabury S. A.: *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1431 (2004).
- Latch D. E., Tender B. L., Packer J. L., Arnold W. A., McNeill K.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 3342 (2003).
- Tixier C., Singer H. P., Oellers S., Miller S. R.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 1061 (2003).
- Andreozzi R., Marotta R., Paxéus N.: *Chemosphere* 50, 1319 (2003).
- Lam M. W., Mabury S. A.: *Aquat. Sci.* 67, 177 (2005).
- Larsen T. A., Lienert J., Joss A., Siegrist H.: *J. Biotechnol.* 113, 295 (2004).
- Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M., Imboden D. M.: *Environmental Organic Chemistry*, druhé vydání. Wiley-Interscience, New Jersey 2003.
- Seyman I.: *Hydroplus* 135, 21 (2003).
- Smook T. M., Zho H., Zytner R. G.: *Water Sci. Technol.* 57, 1 (2008).
- Zwiener C., Glauner T., Frimmel F. H.: *J. High Res. Chrom.* 23, 474 (2000).
- Drillia P., Dokianakis S. N., Fountoulakis M. S., Kornaros M., Stamatelatos K., Lyberatos G.: *J. Hazard. Mater.* 122, 259 (2005).
- Joss A., Zabczynski S., Gobel A., Hoffmann B., Löffler D., McArdell C. S., Ternes T. A., Thomsen A., Siegrist H.: *Water Res.* 40, 1686 (2006).
- Batt A. L., Kim S., Aga D. S.: *Chemosphere* 68, 428 (2007).
- Ternes T., Joss A.: *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances. The Challenge of Micropolutants in Urban Water Management*. IWA Publish-

- ing, London 2006.
40. Suarez S., Carballa M., Omil F., Lema J. M.: *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 7, 125 (2008).
 41. Snyder S. A., Wert E. C., Rexing D. J., Zegers R. E., Drury D. D.: *Ozone: Sci. Eng.* 28, 445 (2006).
 42. Andreozzi R., Caprio V., Marotta R., Vogna D.: *Water Res.* 37, 993 (2003).
 43. Ternes T. A., Stüber J., Herrmann N., McDowell D., Ried A., Kampmann M., Teiser B.: *Water Res.* 37, 1976 (2003).
 44. Pronk W., Palmquist H., Biebowa M., Boller M.: *Water Res.* 40, 1405 (2006).
 45. Bruggen B., Everaert K., Wilms D., Vandecasteele C.: *J. Membr. Sci.* 193, 239 (2001).
 46. Ternes T. A., Meisenheimer M., McDowell D., Sacher F., Brauch H. J., Gulde B. H., Preuss G., Wilme U., Seibert N. Z.: *Environ. Sci. Technol.* 36, 3855 (2002).
 47. Temmink H., Grolle K.: *Bioresour. Technol.* 96, 1683 (2005).
 48. Soudek P., Petrová Š., Benešová D., Kotyza J., Vaněk T.: *Chem. Listy* 102, 346 (2008).
 49. Vymazal J.: *Kořenové čistírny odpadních vod*. ENKI o.p.s., Třeboň 2004.
 50. Forni C., Cascone A., Cozzolino S., Migliore L.: *Water Res.* 36, 3398 (2002).
 51. Kotyza J., Soudek P., Kafka Z., Vaněk T.: *Meeting of WG1 - COST Action 859 – Contaminants and Nutrients: Availability, Accumulation/Exclusion and Plant-Microbia-Soil Interactions, Smolenice, Slovakia, 22.-24. May 2008*, Book of abstracts (Lišková, D., Lux, A., Martinka, M., ed.), str. 55.
 52. Gujarathi N. P., Haney B. J., Linden, J. C.: *J. Phytoremediation* 7, 99 (2005).
 53. Larsen T. A., Gujer W.: *Water Sci. Technol.* 34, 87 (1996).

J. Kotyza^{a,b}, P. Soudek^a, Z. Kafka^b, and T. Vaněk^a
^aLaboratory of Plant Biotechnologies, Joint Laboratory of the Institute of Experimental Botany, Academy of Sciences of the Czech Republic and Research Institute of Crop Production, Prague, ^bDepartment of Environmental Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague):
Pharmaceuticals – New Environmental Pollutants

At present, pharmaceuticals that have been used for a long time appear in environment as pollutants. Drugs and personal care products pass through the wastewater treatment without being retained. The review resumes problems, occurrence and the fate of drugs in the environment and gives current technologies for their removal as well as possible approaches and the methods of solution to this problem in future.

INOVATÍVNE PRÍSTUPY K MONITOROVANIU ORGANICKÝCH KONTAMINANTOV VO VODNOM PROSTREDÍ POUŽITÍM PASÍVNEHO VZORKOVANIA

TOMÁŠ LOBPREIS^a, BRANISLAV VRANA^b
a KATARÍNA DERCOVÁ^a

^a Oddelenie biochemickej technológie, Ústav biotechnológie a potravinárstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ^b Národné referenčné laboratórium pre oblasť vôd na Slovensku, Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábřežie arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava, Slovensko
tomas.lobpreis@gmail.com

Došlo 17.9.08, prepracované 8.12.08, prijaté 23.12.08.

Kľúčové slová: pasívne vzorkovanie, organické kontaminanty, monitorovanie životného prostredia, biomonitring

Obsah

1. Úvod
2. Monitorovanie kontaminantov
 - 2.1. Bodové odbery vzoriek
 - 2.2. Biomonitring
 - 2.3. Pasívne vzorkovanie
 - 2.4. Porovnanie biomonitringu a pasívneho vzorkovania
 - 2.5. Faktory ovplyvňujúce pasívne vzorkovanie
3. Prehľad typov pasívnych vzorkovačov
 - 3.1. Chemcatcher
 - 3.2. Semipermeabilné membránové zariadenie
 - 3.3. Polárne organické chemické integračné vzorkovače
 - 3.4. Vzorkovače s membránou uzavretým sorpčným potahom
 - 3.5. Keramický dozimeter
 - 3.6. Pasívny difúzny vak
 - 3.7. Mikroextrakcia na tuhú fázu
4. Záver

1. Úvod

Problematika monitorovania kontaminantov vo vodnom prostredí je aktuálna najmä v prípade stopových organických látok. Mnohé z nich patria medzi ťažko degradovateľné zlúčeniny, pričom u mnohých z nich dochádza k bioakumulácii v organických tkanivách. Do životného prostredia bolo uvoľnené antropogénnou činnosťou veľké množstvo chemických látok s rôznymi fyzikálno-chemic-

kými vlastnosťami, preto aj celkový vplyv týchto látok na ekosystém nie je jednoduché popísať. Tieto polutanty zahŕňajú pesticídy, organické rozpúšťadlá, priemyselné chemikálie, liečivá, látky z priemyselného a domáceho odpadu a degradačné produkty týchto látok. Osud kontaminantu v životnom prostredí je často neznámy, mnohé z nich prechádzajú dokonca procesom čistenia odpadových vôd bez zmeny. Problematikou perzistencie organických kontaminantov pri úprave pitnej vody sa zaoberal napr. Stacelberg a spol.¹

Vzorkovanie² patrí medzi najdôležitejšie kroky každého analytického postupu, pretože chyby, ktoré vzniknú pri odbere vzoriek už nie je možné neskôr odstrániť³ a tým výrazne vplývajú na celkovú nepresnosť merania⁴. Málokedy je možné odobrať vzorku analyzovať priamo, vo väčšine prípadov je nevyhnutné, aby finálnej analýze predchádzali rôzne úpravy. Zahŕňajú extrakciu analytu z vodného prostredia, aby sa odstránili prípadné interferencie a zakoncentrovanie vzorky z dôvodu zvýšenia citlivosti metódy. Tieto postupy, najmä analýza stopových koncentrácií kontaminantov, sú časovo veľmi náročné a nezriedka predstavujú 70–90 % z celkového času analýzy⁵. Preto trendy v tejto oblasti smerujú k zjednodušeniu analýzy, napríklad spojením vzorkovania a zakoncentrovania do jedného kroku, alebo k zníženiu objemov použitých rozpúšťadiel, čo je efektívnejšie z ekonomického, ale aj ekologického hľadiska.

Pod pojmom pasívne vzorkovanie rozumieme techniku, ktorá je založená na voľnom prestupe analyzovanej látky z vodného prostredia do prijímajúcej fázy pasívneho vzorkovača ako výsledok rozdielov chemického potenciálu analytu medzi oboma fázami. Prestup látky sa riadi kinetikou 1. Fickovho difúzneho zákona a prebieha až do vytvorenia termodynamickej rovnováhy v systéme. Predstavuje rýchlu, efektívnu a jednoduchú metódu na monitorovanie širokého spektra organických aj anorganických kontaminantov v prostredí. Jej výhoda spočíva v znížení nákladov, znížení objemov rozpúšťadiel, vo vysokej citlivosti a v poskytnutí informácie o časovo váženej koncentrácii (time-weighted average; TWA). Keďže ide o *in situ* metódu, nedochádza v porovnaní s bodovými odbermi k zmenám zloženia vzorky (napr. pH, teplota, obsah kyselina) počas transportu⁶. Pasívne vzorkovače je možné okrem vodného prostredia použiť aj na analýzu kontaminantov vo vzduchu a pôde. Po prvýkrát boli patentované a použité v roku 1927 na sledovanie koncentrácie oxidu uhoľnatého vo vzduchu⁷. Odvtedy došlo k výraznému vývoju a rozšíreniu oblastí využitia, čo dokumentuje aj množstvo publikácií a literárnych prehľadov uverejnených na tému pasívneho vzorkovania. Najvýznamnejšie z rešerší sú uvedené v tabuľke I.

Tabuľka I
Zoznam prehľadových prác k problematike pasívneho vzorkovania

Rok	Meno autora	Predmet prehľadovej práce
1981	Fowler ⁸	Teória a základy pasívneho vzorkovania vo vzduchu vrátane vplyvu teploty, tlaku a odozvy vzorkovača
2000	Kot a spol. ⁹	Dlhodobé monitorovanie vo vodnom prostredí
2000	Lu a spol. ¹⁰	Teória a aplikácia semipermeabilných membrán (SPMD)
2002	Gorecki a spol. ⁵	Použitie pasívnych vzorkovačov v pôde, vo vzduchu a vo vode a biomonitorovanie
2003	Mayer a spol. ¹¹	Vzorkovanie v rovnovážnej oblasti
2005	Stuer-Laudrisen ¹²	Monitorovanie organických mikropolutantov
2005	Namiesnik a spol. ¹³	Pasívne vzorkovanie s dôrazom na mikroextrakciu na tuhej fáze (SPME)
2005	Vrana a spol. ¹⁴	Metódy pasívneho vzorkovania vo vodnom prostredí
2007	Mills a spol. ¹⁵	Monitorovanie farmaceutických látok
2007	Vrana a spol. ¹⁶	Pasívne vzorkovanie na monitorovanie znečistenia životného prostredia
2008	Seethapathy a spol. ¹⁷	Techniky pasívneho vzorkovania v environmentálnej analýze vo vodách, pôdach a vzduchu

2. Monitorovanie kontaminantov

2.1. Bodové odbery

Najčastejšie používaným spôsobom vzorkovania je bodový odber vzoriek, pri ktorom sa vzorka odoberá v určitom okamihu a na konkrétnom mieste, pričom jeho voľba by mala reprezentovať vzorkovanú oblasť ako celok¹⁸. Problematická zostáva interpretácia bodových odberov, keď sú údaje získané zo vzoriek v jednom mieste a v jednom okamihu používané na charakterizáciu stavu celej lokality. Pri dodržiavaní európskej rámcovej smernice o vodách (WFD) je nevyhnutné zabezpečiť porovnateľnosť jednotlivých dát nameraných rôznymi členskými štátmi¹⁹. Na dosiahnutie tohto cieľa budú potrebné nové analytické metódy a prístupy²⁰, výber vhodných certifikovaných referenčných materiálov a interlaboratórne experimenty²¹.

Konvenčný postup pri monitorovaní znečistených alebo odpadových vôd pozostáva z odberu väčšieho množstva vody, zakoncentrovania vzorky v laboratóriu rôznymi extrakčnými technikami, vyčistenia vzorky od potenciálne interferujúcich prímiesí a následnej inštrumentálnej analýzy. Monitorovanie vo vode komplikuje viacero problémov, najmä veľmi nízka hladina kontaminantov a jej premenlivosť. Pre dosiahnutie požadovanej medze detekcie je často nutné spracovať veľký objem vzorky, čo je v prípade ultrastopových koncentrácií veľmi zložité. Veľkým problémom je predovšetkým stanovenie kontaminantov rozpustených vo vodnej fáze, teda biologicky dostupných²². Rovnako komplikované je stanovenie toxických účinkov polutantov v nízkych koncentráciách pomocou biotestov. Akútne testy toxicity spravidla nezaznamenávajú odozvu a chronické testy

sú omnoho náročnejšie a drahšie, aj keď umožňujú sledovať dlhodobé účinky aj nízkych koncentrácií. Takýto systém síce dokáže simulovať vplyv dlhodobej expozície polutantov na organizmus, ale opäť ide o vzorku odobranú v jednom okamihu²³. Nevýhody bodových odberov možno zhrnúť nasledovne:

- Analýzy vzoriek získaných z bodových odberov reprezentujú iba zloženie vzorky v momente odberu a nemusia zachytiť náhodnú kontamináciu v inom čase.
- Nastávajú problémy pri kontrole kvality pri manipulácii s veľkými objemami vody potrebnými na analýzu stopových koncentrácií.
- Bežnými analytickými postupmi sa nedá stanoviť koncentrácia skutočne rozpustených a biodostupných polutantov.
- Toxikologické dáta a chemické kritériá kvality vody sú často založené iba na koncentrácií rozpustených látok a nie na celkovom množstve polutantov vo vodnom prostredí.
- Konvenčné postupy bývajú často neúspešné pri stanovení ultrastopových množstiev bioakumulujúcich kontaminantov.

Obmedzenia bodových odberov sa dajú čiastočne eliminovať použitím opakovaných odberov, ktoré sú však fyzicky, logisticky a ekonomicky náročné, predovšetkým pri monitorovaní vzdialenejších oblastí. Bez dostatočne opakovaných odberov nie je možné vyjadriť časovo priemernú koncentráciu sledovaných látok²⁴. Na prekonanie nedostatkov monitorovania pomocou bodových odberov bolo vyvinutých viacero metód, ako napr. biomonitring, on-line monitoring, *in situ* kontinuálny odber vzoriek, alebo pasívne vzorkovanie²⁵.

2.2. Biomonitoring

Meranie koncentrácie polutantov v tkanivách živých vodných organizmov, najmä rýb, je obvyklou metódou používanou na monitorovanie úrovne kontaminácie vôd polutantmi. Táto metóda je založená na jave bioakumulácie, t.j. zakonzentrovani hydrofóbných látok (napr. polychlórované bifenyly (PCB), polycyklické aromatické uhľovodíky (PAH) a organochlórované pesticídy (OCP)) v tukových tkanivách organizmov. Proces aktívnej a pasívnej akumulácie umožňuje merať koncentrácie skúmaného analytu, ktoré mnohonásobne prevyšujú jeho koncentráciu v prostredí a ktoré by nebolo možné detegovať konvenčnými analytickými postupmi. Využitie živých organizmov pri monitorovaní znečistenia životného prostredia eliminuje niektoré nedostatky bodových odberov. Takto získané dáta reprezentujú odozvu na skutočne biodostupnú frakciu kontaminantu a je možné priamo sledovať toxický vplyv na organizmus. Biomonitoring patrí medzi integrálne techniky, čo predstavuje výhodu oproti bodovým odberom, keďže dochádza ku kontinuálnej akumulácii analytu²⁶. Takto získané údaje poskytujú informáciu o časovo priemernnej koncentrácii polutantu. Využitie živých organizmov ako vzorkovačov má viacero výhod: odzrkadľujú skutočný vplyv stavu životného prostredia na živočíchy, vo väčšine prípadov sa využívajú natívne druhy, čiže odpadá potreba ich transportu na skúmanú lokalitu a aj ekonomický aspekt je nezanedbateľný²⁷. Mali by však spĺňať isté kritériá²⁸: a) nemalo by dochádzať k ich migrácii, b) musia byť rozšírené v celej sledovanej lokalite, c) pri dlhodobom monitoringu by mala byť zabezpečená stabilná populácia a d) na rôznych miestach by mala platiť rovnaká korelácia medzi koncentráciou v prostredí a tkanive. Všeobecne môžu byť živé organizmy použité v procese monitorovania životného prostredia dvoma spôsobmi: ako biomonitory a ako bioindikátory. Patria medzi ne organizmy alebo spoločenstvá organizmov, ktoré poskytujú informácie o kvalitatívnych alebo kvantitatívnych zmenách polutantov v životnom prostredí, resp. pri bioindikátoroch sa sledujú morfológické a histologické zmeny, často na bunkovej úrovni, ako aj metabolicko-biochemické procesy. Biomonitorovanie je možné použiť aj pre ťažké kovy²⁹.

Použitie živých organizmov na *in situ* monitorovanie kontaminantov v životnom prostredí je sprevádzané s viacerými problémami a obmedzeniami. Výsledná miera expozície je viazaná na druh, zdravotný stav a pohlavie organizmu, ako aj na konkrétnu oblasť, povahu vody a teplotu. Z dôvodu charakteristickej schopnosti metabolizácie určitého typu látok u niektorých zo sledovaných kontaminantov nemusí dochádzať k bioakumulácii, navyše je táto schopnosť závislá od veku a pohlavia organizmu. Významným obmedzením je migrácia druhov v závislosti na teplote, množstve a druhu potravy, nezohľadňuje sa ani výška hladiny toku. V konečnom dôsledku je obtiažne s istotou vzťahovať ryby k danému miestu odberu. Práve vyššie spomenuté podmienky môžu predstavovať nevýhody použitia živých organizmov pri monitorovaní znečiste-

nia. Problematická zostáva aj interpretácia výsledkov, ako aj ich porovnanie z rôznych odberových oblastí. Rovnako ich nie je možné použiť v prostredí s vysokou koncentráciou kontaminantov (napr. čistiarne odpadových vôd).

Živé organizmy je možné použiť aj ako biologické systémy skorého varovania, ktoré využívajú toxikologickú odozvu organizmu na prítomnosť kontaminantu v prostredí³⁰. Ako indikátorové organizmy slúžia najčastejšie rôzne druhy rýb, larvy komárov, dafnie³¹, mikroorganizmy³², ustrice a iné mäkkýše. Systémy skorého varovania sa najčastejšie používajú pri monitorovaní pitnej vody a jej rozvodov³³ a pri čistiarňach odpadových vôd.

Polutanty sa v organizme zakonzentrujú z rozpustenej fázy vo vode (biokonzentrácia), ako aj príjmom týchto látok z ich potravinového reťazca (bioakumulácia). Živé organizmy teda nemôžu spoľahlivo plniť úlohu pre identifikáciu zdroja kontaminácie z dôvodu nedostatočnej proporcionality medzi koncentráciou v tukovom tkanive a vo vodnom prostredí. V prípade spracovania vzoriek živých organizmov (napr. rýb) nie je určená jednotná metóda spracovania vzoriek. Na analýzu sa používa tzv. jedlý podiel, ten však nie je jednoznačne definovaný. Tým je znížená porovnateľnosť dát, pretože niektoré sú generované len z čistej svalovej hmoty rýb a iné aj zo zhomogenizovanej svaloviny a kože. Namerané výsledky sa síce nemusia výrazne odlišovať, neposkytujú však opakovateľné údaje. Biomonitoringu sa bližšie venoval vo svojich prácach napr. Mora a spol.³⁴ Pre porovnanie, postup odberu a spracovania vzoriek s použitím pasívnych vzorkovačov je jednoznačne daný a spracovaný do podrobného návodu.

Biomonitorovanie bolo použité napríklad v rámci programu EU (WorkPackage 3, WP3) pri monitorovaní kvality vôd Stredozemného mora³⁵, kde boli ako živé organizmy použité mušle³⁶ a ryby³⁷.

2.3. Pasívne vzorkovanie

Pasívne vzorkovače fungujú vo vodnom prostredí na integratívnom princípe, t.j. počas expozície dochádza ku kontinuálnej extrakcii sledovaných látok z vody (akumuluje sa len rozpustný, ľahko biopristupný podiel) bez toho, aby sa dosiahla termodynamická rovnováha medzi organickou fázou vo vzorkovači a vodou. Rýchlosť akumulácie látky do vzorkovača je priamo úmerná jej vodnej koncentrácii. Po ukončení expozície je možné z akumulovaného množstva analytu pomocou vzorkovacej rýchlosti odhadnúť hodnotu časovo váženého priemeru vodnej koncentrácie (TWA, time-weighted average concentration) aj periodicky sa opakujúceho znečistenia počas expozície. Meraniu TWA koncentrácie v prostredí sa bližšie venoval napr. Zhao a spol.³⁸ Týmto spôsobom je možné znížiť nutný interval vzorkovania a tým dosiahnuť aj zníženie nákladov. Metódy pasívneho vzorkovania ďalej umožňujú eliminovať viaceré nevýhody bodových odberov, ako napríklad zachytenie výkyvov koncentrácie kontaminantov vo vode, zjednodušeniu analytických postupov, alebo detekciu aj ultrastopových množstiev látok,

ktoré bežnými postupmi nie je možné detegovať. Výhodou je aj monitorovanie biodostupnej frakcie, ktorá je relevantná pre predikciu osudu látok v životnom prostredí, keďže metóda pasívneho vzorkovania je analogická s javom bio-koncentrácie kontaminantu z vody do živých organizmov.

Základnou prednosťou tejto metódy je model expozičie, ktorý je možné opísať fyzikálno-chemickými parametrami³⁹. Nakoľko akumulácia schopnosti tohto modelu sú podobné ako u vodných živočíchov (s výnimkou vplyvu faktorov charakteristických pre živý organizmus: nezávislosť na druhu, pohlaví, bez metabolizácie, akumulácia nie je prahová pre prežitie organizmu), označuje sa model často ako „virtual fish“⁴⁰. Technika pasívneho vzorkovania umožňuje prepočet koncentrácie kontaminantov na základe kalibračných dát a tým aj stanovenie koncentrácie sledovaných polutantov vo vode.

Kontaminanty sú pri pasívnom vzorkovaní zachytené a viazané do vhodného média obsiahnutého vo vzorkovači, ktoré označujeme ako prijímajúca fáza. Môže ňou byť rozpúšťadlo, chemické činidlo alebo porózny adsorbent. Prijímajúca fáza je vystavená expozícii vo vodnom prostredí, ale nedochádza ku kvantitatívnej extrakcii, ako je tomu pri vsádzkovej extrakcii. Koncentrácia kontaminantu vo vodnom prostredí sa nemení vplyvom extrakčného procesu⁴¹. Princípom extrakcie je prestup analyzovanej látky z vodného prostredia cez fázové rozhrania do prijímajúcej fázy. Limitujúcou vrstvou prestupu by mala byť membrána, ale často, najmä pri nízkych hodnotách konvekcie, sa limitnou stáva laminárna difúzna vrstva vody na povrchu membrány. Adsorpcia alebo absorpcia kontaminantov z vodného prostredia sa u väčšiny vzorkovačov riadi podľa modelu, ktorý odvodil Huckins a spol.⁴²

Kinetika akumulácie je riadená difúziou a dá sa opísať nasledovným vzťahom

$$C_S(t) = C_S(0) + (C_W \cdot K_{DW} - C_S(0)) \cdot \left(1 - \exp \left[- \frac{k_0 \cdot K_{MW} \cdot A}{K_{DW} \cdot V_D} \right] \cdot t \right)$$

kde $C_S(t)$ je koncentrácia analytu v vzorkovači v čase t ; $C_S(0)$ koncentrácia analytu vo vzorkovači v čase 0; C_W koncentrácia analytu vo vodnom prostredí; K_{DW} rovnovážny rozdeľovací koeficient systému prijímajúca fáza/voda; k_0 celkový koeficient prestupu látky; K_{MW} rovnovážny rozdeľovací koeficient systému membrána/voda; A plocha povrchu vzorkovača; t čas; V_D objem prijímajúcej fázy.

Priebeh akumulácie kontaminantu z prostredia do prijímajúcej fázy sa dá rozdeliť na dva režimy – kinetický (lineárny) a rovnovážny. Pri rovnovážnom vzorkovaní je doba expozície vzorkovača v prostredí dostatočne dlhá na to, aby došlo k ustáleniu termodynamickej rovnováhy medzi koncentráciou látky vo vode a v prijímajúcej fáze. Rovnovážnemu vzorkovaniu sa venovali viacerí autori^{11,43}. Pri vzorkovaní v kinetickej oblasti akumulácie je tok látky priamo úmerný rozdielu chemickej aktivity vo vodnej a v prijímajúcej fáze. V počiatočnej fáze expozície vzorkovača v prostredí je hodnota desorpcie analytu z prijímajúcej fázy zanedbateľná a vzorkovač pracuje v lineárnej (t.j. integrálnej) oblasti.

Popri nesporných výhodách spojených s pasívnym vzorkovaním je potrebné spomenúť aj limitácie týchto postupov. Nie sú vhodné ako systémy skorého varovania, ale predovšetkým na dlhodobjší monitoring. Technológia je stále vo vývoji, doteraz neboli schválené referenčné štandardizované sústavy a chýba aj zakotvenie v legislatíve. Monitorovanie pasívnymi vzorkovačmi vyžaduje rozsiahly systém kalibračných dát a problematickým zostáva aj porovnanie s výsledkami získanými konvenčným spôsobom. Špecifickým problémom je aj znečistenie povrchu vzorkovačov mikroflórou (tzv. bioznečistenie), ktoré pri dlhodobjšom monitorovaní vytvára dodatočnú bariéru voči prestupu látok cez fázové rozhrania. V neposlednom rade je to aj riziko odcudzenia počas expozície.

2.4. Porovnanie biomonitoringu a pasívneho vzorkovania

Koncentrácie perzistentných polutantov extrahovaných z pasívnych vzorkovačov sú proporcionálne ku koncentráciám týchto látok rozpustených vo vode. Naproti tomu polutanty v živých organizmoch sú viac ako na vodnej koncentrácii závislé na polčase vylučovania a dochádza aj ku skresleniu profilu kontaminácie vplyvom metabolizmu. Niektoré kontaminanty (napr. PAH) vzhľadom k ich rýchlej premene v organizme často nie sú v rybách detegovateľné. Táto skutočnosť platí všeobecne pre látky s nízkym rozdeľovacím koeficientom systému n -oktanol/voda ($\log K_{OW}$). Pri porovnávaní výsledkov merania z expozície pomocou pasívnych vzorkovačov a živých organizmov môže dôjsť ku zhode, čo platí najmä pri interpretácii látok, ktoré sa z tela organizmu prakticky nevyučujú a bioakumulujú sa. Štúdie v rôznych krajinách na rôzne kontaminanty (napr. PAH⁴⁴, OCP a PCB⁴⁵, ťažké kovy a hydrofóbne organické kontaminanty⁴⁶) naznačujú, že použitie pasívnych vzorkovačov na monitorovanie stopových koncentrácií je efektívnejšie ako u živých organizmov a vďaka štandardizovaným postupom poskytujú porovnateľné údaje z rôznych lokalít. Výborná korelácia medzi metódami pasívneho vzorkovania a bodovými odbermi bola dosiahnutá aj pre endokrinné disruptory⁴⁷ a vybrané aromatické uhľovodíky⁴⁸. Výhodou pasívnych vzorkovačov je aj možnosť ich použitia vo vysokokontaminovanom prostredí, napr. v čistiarnach odpadových vôd, kde by biomonitorovacie organizmy neboli schopné prežiť.

2.5. Faktory ovplyvňujúce pasívne vzorkovanie

Pri pasívnom vzorkovaní je potrebné zohľadňovať mechanizmus výmeny sledovaného analytu medzi vodnou a prijímajúcou fázou. Na kompenzovanie environmentálnych vplyvov pri pasívnom vzorkovaní bolo vyvinutých viacero metód. Jednou z nich je použitie vnútorných štandardov, tzv. PRCs (Performance Reference Compounds)⁴⁹. Ako vnútorný štandard slúžia štruktúrne, najčastejšie deuterované analógy skúmaného kontaminantu. Sú to analy-

ticky neinterferujúce látky, ktoré sa v prostredí prirodzene nevyskytujú. Vnútorne štandardy sa pridávajú do prijímajúcej fázy ešte pred expozíciou v presne známej koncentrácii a táto metóda je založená na skúmaní vyplavovania štandardu z pasívneho vzorkovača. Mechanizmus akumulácie môže byť ovplyvnený viacerými faktormi.

Rýchlosť prestupu látky je limitovaná difúziou cez semipermeabilnú membránu, alebo vodnou laminárnou difúznou vrstvou, ktorá vzniká na rozhraní membrána – voda. Laminárna difúzna vrstva predstavuje nepremiešavanú vodnú vrstvu v tesnej blízkosti membrány, hrúbka tejto vrstvy, a následne aj odpor voči prestupu analytu, je silne závislá od turbulencií v okolí pasívneho vzorkovača. Pri posudzovaní difúzie limitujúcej vrstvy je potrebné zohľadniť typ a vlastnosti membrány, vlastnosti prostredia počas vzorkovania, ako aj vlastnosti monitorovaného analytu. Vo všeobecnosti platí, že vzorkovacia rýchlosť R_S , ako aj akumulované množstvo monitorovaného analytu vo vzorkovači, sa so stúpajúcou turbulenciou výrazne zvyšuje, ak difúziu limituje laminárna difúzna vrstva vody na povrchu vzorkovača. Štúdie skúmajúce vplyv hydrodynamických podmienok na prestup látky dokázali, že redukovanie turbulencií v okolí SPMD malo v prípade organochlórových zlúčenín ($\log K_{OW}$ 4–8) za následok až 4-násobné spomalenie prestupu látky, prípadne 1,5-násobné zvýšenie pri stúpajúcej rýchlosti prúdenia kvapaliny (v rozpätí $0,004$ – $0,2 \text{ m s}^{-1}$, cit.⁵⁰). Niektoré typy vzorkovačov, ako napríklad vlákna SPME, sú však hydrodynamickými podmienkami ovplyvňované v menšej miere⁵¹. Vplyvu hydrodynamických podmienok na prestup látky cez fázové rozhrania sa venovali Vrana a Schüürmann⁵².

Ďalším významným faktorom, ktorý ovplyvňuje prestup látky do prijímajúcej fázy, je teplota. Vo všeobecnosti platí, že so zvyšujúcou sa teplotou rastie aj prestup látky do prijímajúcej fázy. Pre závislosť teploty od R_S platí rovnica Arrheniova typu. Napríklad, pre vzorkovač typu Chemcatcher, vyvinutý pre vzorkovanie hydrofóbných látok, zmena teploty zo 6 na $18 \text{ }^\circ\text{C}$ spôsobí až vyše 5-násobné zvýšenie vzorkovacej rýchlosti⁵³.

Charakteristickým problémom pri použití pasívnych vzorkovačov vo vodnom prostredí je tvorba biofilmu. Nechránený povrch vzorkovača ponoreného do vody je vystavený riziku kolonizovania baktériami a rôznou mikroflórou a faunou prirodzene sa vyskytujúcich vo vodnom prostredí. To môže viesť k vytvoreniu biofilmu na povrchu membrány, ktorý svojimi vlastnosťami znižuje celkový koeficient prestupu látky, najmä zvýšením hrúbky difúznej vrstvy a blokováním pórov semipermeabilnej membrány. Hrúbka vrstvy biofilmu môže byť rozdielna aj medzi jednotlivými vzorkami vzorkovačov pochádzajúcich z toho istého experimentu. Zloženie biofilmu je závislé od mikrobiologického zloženia a vlastností vodného systému.

Kolonizujúce mikroorganizmy môžu dokonca poškodiť povrch membrány, ak je vyrobená z biodegradovateľného materiálu. Huckins a spol.⁵⁴ zistili vo viacerých prípadoch 20–70% zníženie akumulácie polycyklických aromatických uhľovodíkov pri použití pasívnych vzorkovačov SPMD znečistených biofilmom. Model použitý na

opis prestupu látky cez biofilm naznačuje, že v ideálnom prípade sa správa ako imobilizovaná vodná vrstva, s odporom voči prestupu látky nezávislým od rozdeľovacieho koeficientu biofilm-voda. To znamená, že látky difundujú cez biofilm takmer rovnakou rýchlosťou, bez ohľadu na ich hydrofóbnosť. Toto bolo potvrdené aj ďalšou štúdiou⁵⁵ pri monitorovaní PAH, kde bol zistený 50% pokles akumulácie v porovnaní s neznečistenými vzorkami, avšak vhodnou voľbou vnútorných štandardov bolo možné tento problém eliminovať.

3. Prehľad typov pasívnych vzorkovačov

3.1. Chemcatcher

Pasívny vzorkovač Chemcatcher pracuje vo vodnom prostredí na integratívnom princípe, t.j. počas expozície dochádza ku kontinuálnej extrakcii sledovaných látok z vody bez toho, aby sa dosiahla termodynamická rovnováha medzi organickou fázou vo vzorkovači a vodou. Chemcatcher je zložený z viacerých častí. Podporný disk slúži na umiestnenie membrány a prijímajúcej fázy, predná a zadná časť pomocou vodotesného závitú tento disk upevnia. Pri transporte sa používa aj uzáver, ktorý zabráňuje mechanickému poškodeniu povrchu membrány. Voliteľne sa môže použiť aj ochranná mriežka vyrobená z nehrdzavejúcej ocele, bronzu alebo medi. Celkový priemer predstavuje 70 mm a efektívna vzorkovacia plocha priemer 45 mm . Schránka vzorkovača je vyrobená z polytetrafluoroetylenu (PTFE; Teflon), ktorý je vhodný najmä kvôli veľmi nízkej schopnosti adsorbovať sledované analyty na svojom povrchu. Pri expozícii v prostredí sa vzorkovače umiestňujú horizontálne membránou smerujúcou nadol, aby sa eliminovala akumulácia sedimentujúcich častíc na povrchu disku.

Základom je difúžno-limitná membrána a viazaná tuhá prijímajúca fáza. Ich vhodnou kombináciou sa dá Chemcatcher použiť na monitorovanie širokého spektra látok, ako napr. vysoko nepolárnych látok (DDT, DDE)⁵⁶, organocinitých zlúčenín (MBT, TBT)⁵⁷, polárnych a semipolárnych pesticídov⁵⁸ alebo farmaceutík⁵⁹. Na vzorkovanie nepolárnych organických kontaminantov s hodnotou $\log K_{OW}$ väčšou ako 4 sa používa polyetylénová (LDPE; low density polyethylene) membrána a ako prijímajúca fáza slúži C_{18} Empore™ disk. Táto fáza je založená na tuhom sorbente imobilizovanom do polymérnej matice (90 % sorbent : 10 % PTFE hm.) vo forme disku a prekonáva viaceré problémy spojené s používaním kvapalných prijímajúcich fáz, ako napríklad vyplavenie do vodného prostredia. Takýto systém je aj odolnejší voči poškodeniu a naviac je možné vhodnou voľbou komerčne dostupných diskov zvýšiť spektrum analyzovaných látok, alebo naopak, selektívne zvoliť fázu zachytávajúcu úzku skupinu kontaminantov. Pre polárnejšie látky sa používa polyétersulfónová membrána (PES) a taktiež Empore™ disk, ktorý sa vyznačuje dostatočnou afinitou aj kapacitou pre väčšinu relevantných kontaminantov. Medzi ďalšie

používané mikroporózne limitno-difúzne membrány patria membrány zo sklenených vlákien, polykarbonátu, teflónu, polyvinylidéndifluoridu (PVDF), acetátu celulózy (CA), polysulfónu (PS) a regenerovanej celulózy. Membrána slúži ako semipermeabilná bariéra redukujúca prestup látky medzi vodným prostredím a prijímajúcou fázou a takisto zabraňuje prestupu molekúl väčších ako veľkosť pórov membrány, ako napr. znečisťujúce anorganické častice, makromolekuly alebo mikroorganizmy¹⁶. Pre polárnejšie látky ($\log K_{OW} < 3$) sa používa fáza vyrobená zo sulfónovaného polystyréndivinylbenzenu (SDB-RPS, alebo SDB-XC Empore™ disk)⁶⁰. Ak sa zvolí ako prijímajúca fáza chelatačný disk, je možné pomocou vzorkovačov Chemcatcher monitorovať vo vodnom prostredí aj obsah toxických a ťažkých kovov (Cu, Cd, Co, Mn, Ba, Ca, Sr, Zn, Al, Cr, Sn, Pb, Fe, Ni, Mg)⁶¹.

Pasívne vzorkovače Chemcatcher prešli od ich prvého použitia v praxi⁶² vývojom, čo vyústilo do prípravy vzorkovačov Chemcatcher II. generácie. Sú vyrobené z lisovaného plastu (polykarbonát), skladajú sa z troch častí a membrána s prijímajúcou fázou sa upevňuje jednoduchým „zacvaknutím“. Cieľom vývoja bolo zefektívnenie činnosti vzorkovača, zníženie hmotnosti, zjednodušenie manipulácie a v neposlednom rade zredukovanie nákladov potrebných na výrobu. Táto optimalizácia, najmä zníženie profilu z 30 na 7 mm, viedla k zlepšenej kinetike vzorkovania a zníženiu vnútorného odporu vzorkovača voči prestupu hydrofóbných organických látok s $\log K_{OW}$ väčším ako 5 (cit.⁶³). Toto bolo docielené pridaním malého množstva *n*-oktanolu do priestoru medzi prijímajúcou fázou a polyetylénovú membránu. *n*-oktanol je rozpúšťadlo s vysokou afinitou k sledovaným látkam⁶⁴.

3.2. Semipermeabilné membránové zariadenie

Ďalším typom pasívnych vzorkovačov sú semipermeabilné membrány (SPMDs, Semipermeable Membrane Devices) plnené trioleínom, syntetickým rybím tukom. Vzorkovací systém bol vyvinutý Huckinsom a spol.⁶⁵ a jeho usporiadanie sa ustálilo v štandardne používanej konfigurácii. Vzorkovač SPMD sa skladá z polopriepustnej membrány (hrúbky 75–95 μm) rozmerov 94 \times 2,5 cm s pórmí špecifického rozmeru do $1 \cdot 10^{-9}$ m, čo je základné priblíženie k veľkosti molekúl, ktoré môžu difundovať cez biomembrány. Vnútri membrány je uzavretý syntetický lipid trioleín (1,2,3-tri-[*cis*-9-octadecenoyl] glycerol). Pri expozícii dochádza k akumulácii lipofilných kontaminantov do prostredia trioleínu.

Kapacita SPMD je daná jej rovnovážnym rozdeľovacím koeficientom K_{TW} (systém trioleín/voda) a objemom trioleínu. Schopnosť vzorkovania je určená veľkosťou tohto parametra. Uspokojivo sa dajú vzorkovať látky s hodnotou $\log K_{OW} < 6,5$, avšak kvôli hydrofóbnej membráne nie je tento systém vhodný na monitorovanie látok s $\log K_{OW} < 3$. Monitorovanie pomocou SPMD bolo overené pre rôzne analyty, ako napr. polychlórované dibenzodioxíny a furány (PCDD, PCDF)⁶⁶, pesticídy (DDT, DDE, DDD)⁶⁷, polycyklické aromatické uhľovodíky (PAH)⁶⁸,

organochlórované pesticídy⁶⁹ alebo polychlórované bifenylly (PCB)⁷⁰.

Výhodou SPMD je možnosť expozície priamo v sedimentoch ako kontaktný priamy test a tieto výsledky sa môžu použiť pre odhad rizika pre bentické organizmy. Rovnako ako vzorkovače Chemcatcher, aj vzorkovače SPMD vyžadujú súbor kalibračných dát na elimináciu charakteristických environmentálnych podmienok⁷¹. Systém potom na základe zistených kinetických parametrov umožňuje prepočet koncentrácie kontaminantov a tým stanovenie výslednej koncentrácie sledovaných polutantov vo vode. Po expozícii v prostredí sú membrány extrahované *n*-hexánom alebo dichlórmetánom a následne je dialyzát analyzovaný chemicky alebo toxikologicky⁷². Chemická analýza prebieha metódami kvapalinovej chromatografie (HPLC), plynovej chromatografie, alebo plynovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou (GC/MS).

Použitie SPMD dobre simuluje proces difúzie cez biomembrány (napr. epitel rybích žiabrov). Difúzia cez biomembrány je považovaná za rozhodujúcu pri biokoncentracii polutantov. SPMD naplnené syntetickým rybím tukom dokážu simulovať proces biokoncentrácie v živom organizme. Toto bolo potvrdené aj štúdiou⁷³, v ktorej boli porovnávané koncentrácie PCB, PAH a OCP vo vode, rybách a sedimentoch. SPMD sú vyrábané zo syntetických materiálov, ktoré zaisťujú väčšiu jednotnosť a reprodukovateľnosť ako živé organizmy. Vďaka svojej vysokej citlivosti zachytia širokú škálu chemikálií aj v stopových koncentráciách, vrátane takých, ktoré sú organizmami metabolizované. Môžu byť exponované nielen vo vodnom prostredí, ale aj v sedimentoch⁷⁴. SPMD patria v súčasnosti medzi najpoužívanejšie typy pasívnych vzorkovačov a detailne sa im venoval vo svojej práci napr. Esteve-Turrillas⁷⁵.

3.3. Polárne organické chemické integračné vzorkovače

Pasívne vzorkovače POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) sú v princípe podobné vzorkovačom SPMD, používajú sa však na monitorovanie hydrofilných kontaminantov, ako sú napr. pesticídy, liečivá⁷⁶, steroidné hormóny, herbicídy⁷⁷ alebo antibiotiká. Tieto zlúčeniny sa dostávajú do vodného prostredia celosvetovo a u mnohých z nich bol pozorovaný efekt chronickej toxicity.

Vzorkovač POCIS pozostáva z prijímajúcej fázy (sorbentu), ktorá je z oboch strán obklopená hydrofilnou mikroporóznou polyétersulfónovou membránou (pre vzorkovanie polárnych organických látok). Tá je upevnená medzi dvoma podpornými kruhmi. Zloženie prijímajúcej fázy (sorbentu) sa volí na základe charakteru látok, ktoré chceme monitorovať. Efektívna vzorkovacia plocha štandardne používaného systému POCIS predstavuje 41 cm^2 na jeden vzorkovač o približnom priemere 10 cm (cit.⁷⁸). Vzorkovanie prebieha iba z rozpustenej fázy, a teda umožňuje zistenie skutočne biologicky dostupného podielu. Tieto vzorkovače tiež pracujú na princípe integratívneho vzorkovania, sú v prostredí exponované počas viacerých

týždňov a poskytujú informáciu o časovo priemernej koncentrácii kontaminantu vo vodnom prostredí.⁷⁹

3.4. Vzorkovače s membránou uzavretým sorpčným potahom

Pasívne vzorkovače MESCO (Membrane-Enclosed Sorptive Coating) sa používajú na monitorovanie hydrofóbných organických polutantov. Medzi hlavné výhody patrí: malý rozmer, extrakcia a prekoncentrácia z vodného prostredia bez použitia rozpúšťadiel, bezstratová separácia prijímajúcej fázy a jednoduchá analýza v termodesorpčnej jednotke.

Základ vzorkovača tvorí malá, približne 1,5 cm dlhá tyčinka pokrytá tenkou vrstvou polydimetylsiloxánu (PDMS), ktorá je umiestnená v dialyzačnom vrecku vyrobenom z regenerovanej celulózy, prípadne LDPE. Použitie PDMS ako prijímajúcej fázy je vhodné kvôli afinite k polutantom, inertným vlastnostiam ako aj stabilite pri termodesorpcii⁸⁰. Princípom vzorkovania je selektívny prestup látky z vodného prostredia a následná absorpcia na prijímajúcu fázu. Dialyzačná membrána je naplnená destilovanou vodou a uzatvorená na oboch koncoch. Pri expozícii sa používajú viaceré vzorkovače zoradené za sebou. Pri spracovaní vzoriek MESCO sa prijímajúca fáza vyberie z membrány, opláchne destilovanou vodou, vysuší a následne sa analyzuje obsah naakumulovaných látok pomocou termodesorpčnej GC/MS⁸¹. Táto metóda je kvôli nízkym stratám vhodná práve na stanovenie stopových koncentrácií vo vodnom prostredí.

Podobne ako väčšina pasívnych vzorkovačov, aj vzorkovače MESCO prešli optimalizáciou. Prvý prototyp sa skladal z LDPE membrány uzavretej na oboch koncoch s vloženým SPME vláknom pokrytým PDMS, ktoré je vhodné pri monitorovaní nepolárnych látok z vodného prostredia⁸². V ďalšej generácii, označovanej ako MESCO I (cit.⁸³), bolo ako prijímajúca fáza použité miešadlo Twister™ (Gerstel, Mülheim/Ruhr, Germany) pokryté vrstvou PDMS, ktoré je používané na bezrozpúšťadlovú mikroextrakciu. Zakladá sa na rovnakom princípe ako vlákno SPME, má však vyššiu extrakčnú kapacitu. Membrána je vyrobená z regenerovanej celulózy. Posledný typ, MESCO II, spája výhody vysokej kapacity prijímajúcej fázy druhej generácie so stabilitou LDPE membrány pôvodného typu vzorkovača⁸⁴. Navyše bol pomerne drahý a krehký Twister™ nahradený silikónovou tyčinkou.

Napriek malým rozmerom povrchu prijímajúcej fázy a objemu vzorkovača, citlivosť MESCO je porovnateľná s inými druhmi pasívnych vzorkovačov, pretože celé množstvo analytu obsiahnutého v PDMS sa preniesie do GC, kde je následne analyzované. Komplexnejšie je problematika vzorkovačov MESCO diskutovaná v literatúre¹⁶, ako aj príklady aplikácie v prostredí⁸⁵.

3.5. Keramický dozimeter

Keramický dozimeter patrí medzi pasívne vzorkovače, ktoré sú obzvlášť vhodné na dlhodobé monitorovanie

kontaminantov vo vodnom prostredí a najčastejšie sa používajú na sledovanie kvality podzemných vôd. Skladá sa z keramickej tuby, ktorá predstavuje limitno-difúznú membránu a tuhého sorbentu vo forme guľičiek (napr. Dowex Optipore L-493) ako prijímajúcej fázy. Tvarom pripomína rúrku s priemerom 15 mm, hrúbkou stien 1,5 mm o dĺžke najčastejšie 5–10 cm a pórmí 5–100 nm. Časovo vážené spriemerované koncentrácie namerané v podzemných vodách pomocou keramických dozimetrov veľmi dobre korelujú s hodnotami získanými často opakovanými bodovými odbermi⁸⁶.

Na monitorovanie stopových koncentrácií nepolárnych látok, ako napr. PAH, sa používa ako prijímajúca fáza Amberlite IRA-743. Ide o iónovymennú živicu na polystyrénovej báze s dostatočnou kapacitou viazať kontaminanty a dobrou zmáčavosťou. Výhodou tohto typu vzorkovača je možnosť dlhodobého použitia (90 dní) aj bez predchádzajúcej časovo náročnej kalibrácie⁸⁷. Bolo dokázané⁸⁸, že uvedená prijímajúca fáza (Amberlite IRA-743) je schopná udržať naakumulovaný kontaminant aj po premiestnení keramického dozimetra do deionizovanej vody na dobu 100 dní prakticky bez strát.

Nedávno bol predstavený nový typ pasívneho vzorkovača, ktorý kombinuje jednoduchosť keramického dozimetra a možnosť biostanovenia. Bol označený ako „keramický toximeter“⁸⁹ a obsahuje špeciálnu prijímajúcu fázu, Biosilon. Je upravená tak, aby bolo po naakumulovaní kontaminantu umožnené prilnúť bunkám stavovcov k jej povrchu a vyvolať biologickú odozvu. Na biostanovenie sa využíva indukcia 7-etoxyresorufin-*O*-deetylázy v prítomnosti PAH. Táto metóda však nebola doteraz dostatočne preskúmaná a vyžaduje ďalšiu optimalizáciu. Monitorovaniu kontaminantov pomocou keramických dozimetrov sa bližšie venuje kapitola v knihe *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*¹⁶.

3.6. Pasívny difúzny vak

PDB (Passive Diffusion Bag) patrí medzi pasívne vzorkovače pracujúce v rovnovážnej oblasti, pričom rovnováha je dosiahnutá do 24 h v prípade vzduchom plnených vzorkovačov (PVD, Passive Vapour Diffusion) a do 48 h v prípade vodou plnených vzorkovačov⁹⁰. Približný rozmer štandardného PDB je 61 cm na dĺžku o priemere 32 mm. Primárne sa používa na získavanie informácií o koncentrácii nepolárnych prchavých zlúčeninách (VOC) v podzemných vodách. Práve pri monitorovaní prchavých zlúčenín treba postupovať veľmi opatrne, keďže už aj pri samotnom odbere dochádza k stratám. PDB sú taktiež vhodné na dlhodobý monitoring nálezísk podzemnej vody a sledovanie prítomnosti predovšetkým trichlóreténu (TCE), benzénu, toluénu, etylbenzénu a xylénu (BTEX).

Základ zariadenia tvorí semipermeabilná membrána, ktorá obsahuje deionizovanú vodu (prípadne vzduch). Ak je daný pasívny vzorkovač v kontakte so vzorkovacím médiom, nastáva difúzia kontaminantov cez semipermeabilnú membránu do deionizovanej vody. Po ukončení expozície sa voda spolu s polutantmi, ktorá sa dostala cez

polopriepustnú membránu do vzorkovača, vypustí do nádoby na neskoršiu analýzu. PDB sa týmto úkonom regeneruje a vzorkovač je pripravený na ďalšiu expozíciu. Vhodnosť aplikácie PDB pri monitorovaní kontaminantov v podzemných vodách a porovnanie s klasickými technikami bola potvrdená experimentálne⁹¹.

Semipermeabilná membrána slúži zároveň aj ako limitno-difúzna bariéra voči prestupu látky z vodného prostredia. Vhodnou voľbou materiálu je možné dosiahnuť selektivitu vzhľadom na monitorovanú skupinu kontaminantov a dokonca je možné sledovať prítomnosť anorganických zložiek⁹². Medzi najčastejšie používané patria dialyzačné membrány z regenerovanej celulózy a LDPE (Low Density Polyethylene) membrány.

3.7. Mikroextrakcia na tuhú fázu

Pri mikroextrakcii na tuhú fázu (SPME, Solid phase microextraction)⁹³ ide o jednoduchú extrakčnú metódu. V tomto prípade je extrakčným médiom tenké kremenné vlákno potiahnuté tenkou vrstvou polyméru, často PDMS (polydimetylsiloxán). Extrakčnú rovnováhu možno dosiahnuť, v závislosti od fyzikálno-chemických vlastností látok, už v priebehu tridsiatich minút a množstvo analytu, ktoré je naviazané na vlákne sa analyzuje plynovou alebo vysokoučinnou kvapalinovou chromatografiou. Napriek krátkemu času potrebnému na dosiahnutie rovnováhy, je možné zaradiť metódy SPME medzi pasívne vzorkovanie, najmä kvôli rovnakému princípu voľného prestupu látky z prostredia do prijímajúcej fázy. Táto metóda umožňuje monitorovanie hydrofóbných chemikálií, vrátane PAH, PCB, chlórovaných pesticídov a fenolov. SPME je možné použiť aj na monitorovanie pôdy. Priame porovnanie s koncentraciou analytu (PAH) v dažďovkách dokázalo, že pri technike SPME skutočne dochádza k akumulácii voľne dostupnej frakcie⁹⁴. Výhoda SPME spočíva v rýchlom dosiahnutí rovnováhy, relatívne jednoduchej analýze, nízkych nákladoch, dobrej korelácii so živými organizmami a nenáročnej manipulácii. Vlákna SPME pokryté vrstvou polyakrylátu je tiež možné použiť na simuláciu javu bioakumulácie a odhad akútnej toxicity na živý organizmus⁹⁵.

Zatiaľčo mnoho aplikácií SPME sa usiluje o najvyššiu možnú efektívnosť extrakcie, nd-SPME (negligible depletion SPME – mikroextrakcia na tuhú fázu so zanedbateľným večerpaním) predstavuje špecifickú aplikáciu na merania voľnej koncentrácie testovanej vzorky, pričom sa extrahuje len nepatrné množstvo analytu, čo môže predstavovať problém pri celkovej kvantifikácii. Ide o novú metódu, ktorá umožňuje stanovovať voľne dostupnú frakciu kontaminantu, ako aj zisťovanie rozdeľovacích koeficientov. To sa dá využiť pri skríningu a identifikácii bioakumulujúcich zlúčenín v prostredí⁹⁶. Technika nd-SPME je detailnejšie opísaná v literatúre⁹⁷.

Metóda SPME sa často používa aj pri sledovaní úrovne znečistenia sedimentov, pričom ich toxické vlastnosti sú priamo vzťahovateľné na množstvo biodostupného podielu kontaminantu obsiahnutého v pórovej vode⁹⁸. Pri monitorovaní v sedimentoch sa používa termín matrix-

SPME (matricová SPME)⁹⁹, pretože pri extrakcii z prostredia sa na dosiahnutí rovnováhy zúčastňuje matrica sedimentu ako celok a výsledky je možné použiť na výpočet fugacitných koeficientov¹¹. Sklenené vlákno je pokryté 15 µm hrubou vrstvou PDMS, umiestni sa do prostredia až po dosiahnutí rovnováhy (podľa charakteru analytu 1 až 30 dní) a následne analyzuje plynovou chromatografiou.

4. Záver

Technológia pasívneho vzorkovania, uvedené možnosti použitia a jej implementácia do praxe poukazujú na značný potenciál tejto inovatívnej metódy pri monitorovaní kvality životného prostredia. Napriek tomu, že prešla dlhoročným vývojom, metóda pasívneho vzorkovania sa stále rozvíja a zdokonaľuje. Výskum sa v tejto oblasti sústreďuje na elimináciu možných environmentálnych faktorov ovplyvňujúcich kinetické parametre vzorkovačov (teplota, hydrodynamické podmienky, bioznečistenie), hľadanie materiálov vhodných pre vzorkovanie nových skupín látok a spojenie chemickej a toxikologickej odozvy na prítomnosť kontaminantu v prostredí. Medzi významné výhody v porovnaní s konvenčnými prístupmi vzorkovania patrí jednoduchosť, nízka ekonomická náročnosť, možnosť použitia bez vonkajšieho zdroja energie, poskytovanie informácie o časovo váženom priemere koncentrácie a detekcia aj ultrastopových hladín kontaminantu. Samotným cieľom pasívneho vzorkovania nie je nahradiť klasické bodové odbery, ale poskytnúť dodatočné informácie ku stavu znečistenia životného prostredia.

LITERATÚRA

- Stackelberg P. E., Furlong E. T., Meyer M. T., Zaugg S. D., Henderson A. K., Reissman D. B.: *Sci. Total Environ.* 329, 99 (2004).
- Stoeppler M. (ed.): *Sampling and Sample Preparation: Practical Guide for Analytical Chemists*. Springer Verlag, Berlin 1997.
- Batley G. E.: *Mar. Pollut. Bull.* 39, 31 (1999).
- Lyn J. A., Ramsey M. H., Fussell R. J., Wood R.: *Analyst* 128, 1391 (2003).
- Gorecki T., Namiesnik J.: *Trends Anal. Chem.* 21, 276 (2002).
- Paschke A.: *Trends Anal. Chem.* 22, 78 (2003).
- Gordon C. S., Lowe, J. I.: *US Patent* 1.644 014, 1927.
- Fowler W. K.: *Int. Lab.* 14, 80 (1982).
- Kot A., Zabiegała B., Namiesnik J.: *Trends Anal. Chem.* 19, 446 (2000).
- Lu Y., Wang Z., Huckins J.: *Aquat. Toxicol.* 60, 139 (2002).
- Mayer P., Tolls J., Hermens J. L. M., Mackay D.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 185 (2003).
- Stuer-Lauridsen F.: *Environ. Pollut.* 136, 503 (2005).
- Namiesnik J., Zabiegała B., Kot-Wasik A., Partyka M., Wasik A.: *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 279 (2005).
- Vrana B., Allan I. J., Greenwood R., Mills G. A., Do-

- miniak E., Svensson K., Knutsson J., Morrison G.: Trends Anal. Chem. 24, 845 (2005).
15. Mills G. A., Vrana B., Allan I. J., Alvarez D. A., Huckins J. N., Greenwood R.: Anal. Bioanal. Chem. 387, 1153 (2007).
 16. Greenwood R., Mills G. A., Vrana B. (ed.): *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring. Comprehensive Analytical Chemistry Series*. Elsevier, Amsterdam 2007.
 17. Seethapathy S., Gorecki T., Li X.: J. Chromatogr., A 1184, 234 (2008).
 18. Dixon W., Smyth G. K., Chiswell B.: Water Res. 33, 971 (1999).
 19. Blösch H.: Houille Blanche 1, 60 (2003).
 20. Roig B., Valat C., Allan I. J., Greenwood R., Berho C., Guigues N., Mills G. A., Ulitzur N.: Trends Anal. Chem. 26, 274 (2007).
 21. Coquery M., Morin A., Bécue A., Lepot B.: Trends Anal. Chem. 24, 117 (2005).
 22. Kočí V., Ocelka T., Kochánková L.: Vodní Hospodářství 11, 331 (2001).
 23. http://www.waux.cerc.cr.usgs.gov/SPMD/SPMD-Tech_Tutorial.htm, stiahnuté 5. september 2008.
 24. Alvarez D. A., Stackelberg P. E., Petty J. D., Huckins J. N., Furlong E. T., Zaugg S. D., Meyer M. T.: Chemosphere 61, 610 (2005).
 25. Koester C. J., Esser B. K., Simonich S. L.: Anal. Chem. 75, 2813 (2003).
 26. Namiesnik J., Zabiegala B., Kot-Wasik A., Partyka M., Wasik A.: Anal. Bioanal. Chem. 381, 279 (2005).
 27. Allan I. J., Vrana B., Greenwood R., Mills G. A., Roig B., Gonzalez C.: Talanta 69, 302 (2006).
 28. Langston W. J., Spence S. K., v knihe: *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems* (Tessier A., Turrier D. R., ed.), str. 407. J. Wiley, Chichester 1995.
 29. Antonelli M. L., Ercole P., Campanella, L.: Talanta 45, 1039 (1998).
 30. Baldwin I. G., Kramer K. J. M. (ed.): *Biological Early Warning Systems (BEWS)*. CRC Press, Boca Raton 1994.
 31. Gerhardt A., De Bisthoven L. J., Soares A. M. V.: Environ. Sci. Technol. 39, 4150 (2005).
 32. Küster E., Dorusch F., Vogt C., Weiss H., Altenburger R.: Biosens. Bioelectron. 19, 1711 (2004).
 33. Gruber D. S., Diamond L. M. (ed.): *Automated Bio-monitoring: Living Sensors as Environmental Monitors*. Ellis Horwood, Chichester 1988.
 34. Mora M. A., Wainwright S. E.: Rev. Environ. Contam. Toxicol. 158, 1 (1996).
 35. Beliaeff B., Bocquené G.: Mar. Environ. Res. 58, 239 (2004).
 36. Zorita I., Apraiz I., Ortiz-Zarragoitia M., Orbea A., Cancio I., Soto M., Marigómez I., Cajaraville M. P.: Environ. Pollut. 148, 236 (2007).
 37. Zorita I., Ortiz-Zarragoitia M., Apraiz I., Cancio I., Orbea A., Soto M., Marigómez I., Cajaraville M. P.: Environ. Pollut. 153, 157 (2008).
 38. Zhao W., Ouyang G., Alae M., Pawliszyn J.: J. Chromatogr., A 1124, 112 (2006).
 39. Vrana B., Mills G. A., Kotterman M., Leonards P., Booij K., Greenwood R.: Environ. Pollut. 145, 895 (2007).
 40. <http://www.waux.cerc.cr.usgs.gov/SPMD/>, stiahnuté 5. september 2008.
 41. Vrana B., Allan I. J., Greenwood R., Mills G. A., Dominiak E., Svensson K., Knutsson J., Morrison G.: Trends Anal. Chem. 24, 845 (2005).
 42. Huckins J. N., Manuweera G. K., Petty J. D., Mackay D., Lebo J. A.: Environ. Sci. Technol. 27, 2489 (1993).
 43. Ouyang G., Zhao W., Bragg L., Qin Z., Alae M., Pawliszyn J.: Environ. Sci. Technol. 41, 4026 (2007).
 44. Kukkonen J. V. K., Landrum P. F.: Aquat. Toxicol. 42, 229 (1998).
 45. Petty J. D., Jones S. B., Huckins J. N., Cranor W. L., Parris J. T., McTague T. B., Boyle T. P.: Chemosphere 41, 311 (2000).
 46. Barber L. B., Keefe S. H., Antweiler R. C., Taylor H. E., Wass R. D.: Environ. Sci. Technol. 40, 603 (2006).
 47. Zhang Z., Hibberd A., Zhou J. L.: Anal. Chim. Acta 607, 37 (2008).
 48. Ouyang G., Zhao W., Alae M., Pawliszyn J.: J. Chromatogr., A 1138, 42 (2007).
 49. Booij K., Sleiderink H. M., Smedes F.: Environ. Toxicol. Chem. 17, 1236 (1998).
 50. Huckins J. N., Petty J. D., Prest H. F., Orazio C. E., Gale R. W.: *18th Annual SETAC Meeting, San Francisco, CA, Nov 16-20, 1997*, Book of Abstracts (bez editora), str. 206.
 51. Ouyang G., Chen Y., Pawliszyn J.: Anal. Chem. 77, 7319 (2005).
 52. Vrana B., Schüürmann G.: Environ. Sci. Technol. 36, 290 (2002).
 53. Vrana B., Mills G. A., Dominiak E., Greenwood R.: Environ. Pollut. 142, 333 (2006).
 54. Huckins J. N., Petty J. D., Booij K. (ed.): *Monitors of Organic Contaminants in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*. Springer, Berlin 2006.
 55. Richardson B. J., Lam P. K. S., Zheng G. J., McClellan K. E., De Luca-Abbott S. B.: Mar. Pollut. Bull. 44, 1372 (2002).
 56. de la Cal A., Kuster M., de Alda M. L., Eljarrat E., Barceló D.: Talanta 76, 327 (2008).
 57. Aguilar-Martínez R., Palacios-Corvillo M. A., Greenwood R., Mills G. A., Vrana B., Gómez-Gómez M. M.: Anal. Chim. Acta 618, 157 (2008).
 58. Schäfer R. B., Paschke A., Vrana B., Müller R., Liess M.: Water Res. 42, 2707 (2008).
 59. Vermeirssen E. L. M., Asmin J., Escher B. I., Kwon J. H., Steimen I., Hollender J.: J. Environ. Monitor. 10, 119 (2008).
 60. Gunold R., Schäfer R. B., Paschke A., Schüürmann G., Liess M.: Environ. Pollut. 155, 52 (2008).
 61. Allan I. J., Knutsson J., Guigues N., Mills G. A., Fouillac A. M., Greenwood R.: J. Environ. Monit. 9, 672

- (2007).
62. Kingston J. K., Greenwood R., Mills G. A., Morrison G. M., Persson L. B.: *J. Environ. Monit.* 2, 487 (2000).
 63. Lobpreis T., Vrana B., Dominiak E., Dercova K., Mills G. A., Greenwood R.: *Environ. Pollut.* 153, 706 (2008).
 64. Vrana B., Mills G., Greenwood R., Knutsson J., Svensson K., Morrison G.: *J. Environ. Monit.* 7, 612 (2005).
 65. Huckins J. N., Tubergen M. W., Manuweera G. K.: *Chemosphere* 20, 533 (1990).
 66. Charlestra L., Courtemanch D. L., Amirbahman A., Patterson H.: *Chemosphere* 72, 1171 (2008).
 67. Ellis S. G., Booij K., Kaputa M.: *Chemosphere* 72, 1112 (2008).
 68. Ke R., Li J., Qiao M., Xu Y., Wang Z.: *Arch. Environ. Con. Tox.* 53, 313 (2007).
 69. Liao L. B., Xiao X. M.: *Chemosphere* 64, 1592 (2006).
 70. Booij K., Van Drooge B. L.: *Chemosphere* 44, 91 (2001).
 71. Huckins J. N., Petty J. D., Orazio C. E., Lebo J. A., Clark R. C., Gibson V. L., Gala W. R., Echols K. R.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 3918 (1999).
 72. Cheč E., Podgórska B., Wegrzyn G.: *Environ. Monit. Assess.* 140, 83 (2008).
 73. Verweij F., Booij K., Satumalay K., Van Der Molen N., Van Der Oost R.: *Chemosphere* 54, 1675 (2004).
 74. Vrana B., Paschke A., Popp P.: *J. Environ. Monit.* 3, 602 (2001).
 75. Esteve-Turrillas F. A., Yusa V., Pastor A., de la Guardia M.: *Talanta* 74, 443 (2008).
 76. Togola A., Budzinski H.: *Anal. Chem.* 79, 6734 (2007).
 77. Mazzella N., Dubernet J. F., Delmas F.: *J. Chromatogr., A* 1154, 42 (2007).
 78. Alvarez D. A., Petty J. D., Huckins J. N., Jones-Lepp T. L., Getting D. T., Goddard J. P., Manahan S. E.: *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1640 (2004).
 79. MacLeod S. L., McClure E. L., Wong C. S.: *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 2517 (2007).
 80. Baltussen E., Cramers C. A., Sandra P. J. F.: *Anal. Bioanal. Chem.* 373, 3 (2002).
 81. Montero L., Popp P., Paschke A., Pawliszyn J.: *J. Chromatogr., A* 1025, 17 (2004).
 82. Paschke A., Popp P.: *J. Chromatogr., A* 999, 35 (2003).
 83. Vrana B., Popp P., Paschke A., Schüürmann G.: *Anal. Chem.* 73, 5191 (2001).
 84. Wennrich L., Vrana B., Popp P., Lorenz W.: *J. Environ. Monit.* 5, 813 (2003).
 85. Paschke A., Schwab K., Brümmer J., Schüürmann G., Paschke H., Popp P.: *J. Chromatogr., A* 1124, 187 (2006).
 86. Martin H., Patterson B. M., Davis G. B., Grathwohl P.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 1360 (2003).
 87. Bopp S., Weiß H., Schirmer K.: *J. Chromatogr., A* 1072, 137 (2005).
 88. Martin H., Piepenbrink M., Grathwohl P.: *Proc. Soc. Anal. Chem.* 6, 68 (2001).
 89. Bopp S. K., Mclachlan M. S., Schirmer K.: *Environ. Sci. Technol.* 41, 6868 (2007).
 90. Vroblesky D. A., Campbell T. R.: *Adv. Environ. Res.* 5, 1 (2001).
 91. Sorel D., Longino B. L., Warner S. D., Hamilton L. A.: *Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, California, May 20-23, 2002*, Book of Abstracts (Gavaskar A. R., Chen A. S. C., ed.), str. 2547.
 92. Ehlke T. A., Imbrigiotta T. E., Dale J. M.: *Ground Water Monit. R.* 24, 53 (2004).
 93. Eisert R., Levsen K.: *J. Chromatogr., A* 733, 143 (1996).
 94. Jonker M. T. O., Van Der Heijden S. A., Kreitinger J. P., Hawthorne S. B.: *Environ. Sci. Technol.* 41, 7472 (2007).
 95. Verbruggen E. M. J., Vaes W. H. J., Parkerton T. F., Hermens J. L. M.: *Environ. Sci. Technol.* 34, 324 (2000).
 96. Hermens J. L. M., Freidig A. P., Ramos E. U., Vaes W. H. J., Van Loon W. M. G. M., Verbruggen E. M. J., Verhaar H. J. M.: *ACS Symp. Ser.* 773, 64 (2001).
 97. Heringa M. B., Hermens J. L. M.: *Trends Anal. Chem.* 22, 575 (2003).
 98. Bondarenko S., Spurlock F., Jianying G. A. N.: *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 2587 (2007).
 99. Mayer P., Vaes W. H. J., Wijnker F., Legierse K. C. H. M., Kraaij R., Tolls J., Hermens J. L. M.: *Environ. Sci. Technol.* 34, 5177 (2000).

T. Lobpreis^a, B. Vrana^b, and K. Dercová^a
^a*Department of Biochemical Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava,* ^b*Water Research Institute, Slovak National Water Reference Laboratory, Bratislava, Slovak Republic):* **Innovative Approach to Monitoring Organic Contaminants in Aqueous Environment Using Passive Sampling Devices**

The aim of this review is to introduce new methods of monitoring organic contaminants in aqueous environment. Passive sampling devices are able to overcome many of the limitations associated with conventional spot sampling of waters. They work in the integrative mode allowing the estimation of time-weighted average concentrations of contaminants in water, soil, sediments or air. Unlike most monitoring methods, passive samplers measure the dissolved, i.e. bioavailable fraction of water pollutants. In addition, they are able to effectively concentrate the pollutants that are present in trace amounts. The passive sampling devices should not replace conventional sampling; they provide additional information on the environment pollution at a reasonable cost.

61. ZJAZD CHEMIKOV

7. - 11. september 2009

Vysoké Tatry, Tatranské Matliare

Vážení priatelia,

v mene organizačného a programového výboru, sponzorov a čestného predsedníctva je nám potešením Vás pozvať na náš ďalší spoločný zjazd chemikov a to opäť do Vysokých Tatier. Centrom zjazdu bude opäť ho-telový komplex Hutník situovaný v Tatranských Mat-liaroch. Určite ste si všimli, že postupne budujeme tradíciu našich tatranských zjazdov. Popri rôznych pozvaných prednášateľoch (PP) sa môžete tešiť na výber (po dvoch nositeľoch Nobelovej ceny) zaujímavého plenárneho prednášateľa. Novinkou bude tematický večer venovaný 80 rokom SChS a Kurz aplikácií kvantovej chémie.

Organizačný výbor

Dušan Velič - predseda
Monika Aranyosiová – výkonný tajomník
Miroslav Michalka – technická podpora
Zuzana Hloušková - hospodár
Milan Drábik – vedecký tajomník
Pavel Drašar – vedecký tajomník

Programový výbor

Prof. Ing. Dr. Jozef Tomko, DrSc. (SChS)
Doc. Ing. Viktor Milata, CSc. (SChS)
Ing. Miloš Revús (SSPCH, BA)
RNDr. Dalma Gyepesová, CSc. (SChS)
Doc. RNDr. Marta Šališová, CSc. (SChS)
Prof. Ing. Vlasta Brezová, DrSc. (SChS)
Ing. Mária Omastová, PhD. (SChS)
Ing. Marián Janek, PhD. (SChS)
RNDr. Jozef Tatiarsky, PhD. (SChS)
Mgr. Katarína Javorová (SChS)
Prof. Ing. Ján Labuda, DrSc. (STU, BA)
Ing. Michal Korenko, PhD. (SAV, BA)
Prof. Ing. Stanislav Biskupič, DrSc. (STU, BA)
Prof. RNDr. Jozef Čársky, CSc. (UK, BA)
Ing. Milan Vrška, CSc. (STU, BA)
Prof. RNDr. Dušan Kaniansky, DrSc. (UK, BA)
Doc. RNDr. Jozef Kuruc, PhD. (UK, BA)
Prof. Ing. Milan Remko, DrSc. (UK, BA)
Prof. Ing. Ľubor Fišera, DrSc. (STU, BA)
Doc. Ing. Dušan Berek, DrSc. (SAV, BA)
Doc. Ing. Štefan Schmidt, PhD. (STU, BA)
Ing. Ján Hirsch, DrSc. (SAV, BA)
Prof. Ing. Peter Šimon, DrSc. (STU, BA)
Prof. Ing. Vasil Koprda, DrSc. (STU, BA)
Doc. Ing. Ján Regulí, PhD. (TU, TT)
Doc. RNDr. Ján Benko, CSc. (UK, BA)
Doc. RNDr. Martin Putala, PhD. (UK, BA)
Doc. RNDr. Taťána Gondová, CSc. (UPJŠ, KE)
Doc. RNDr. Mária Reháková, CSc. (UPJŠ, KE)
Doc. RNDr. Renáta Oriňáková, CSc. (TU, KE)
Prof. RNDr. Nadežda Številová, PhD. (TU, KE)
RNDr. Slávka Hamuláková, PhD. (UPJŠ, KE)
Doc. RNDr. Mária Ganajová, CSc. (UPJŠ, KE)
Doc. RNDr. Magdaléna Bálintová, PhD. (TU, KE)
Ing. Elena Kulichová (Nováky)

Sekcie:

1. Analytická a fyzikálna chémia
2. Anorganická a materiálová chémia
3. Organická chémia a polyméry
4. Vyučovanie a história chémie
5. Životné prostredie a biotechnológia
6. CHEMPROGRESS

Konferenčný poplatok:

účastník, člen*	300 €
študent, doktorand, člen*	200 €
dôchodca, člen*	250 €
příplatok za nečlena	100 €
příplatok za jednolôžkovú izbu	150 €
sprevádzajúca osoba	250 €

* ASChFS, AČChS, SChS

Poplatok zahŕňa: konferenčné materiály, ubytovanie v dvojpostelovej izbe s plnou penziou (od večere 7. 9. po obed 11. 9.), uvítací večierok, vínný a pivný večer, prestávkové občerstvenie, slávnostný večierok, plaváreň, miestny poplatok, poistenie nákladov na zásah Horskej záchranej služby.

Termíny:

Registrácia	do 1. júna 2009
Platba	do 1. júla 2009
Abstrakt	do 1. júla 2009

Registrácia po 1. 6. 2009 pri zaplnenej ubytovacej kapacite, bude navýšená o 100 € na zabezpečenie náhradného ubytovania.

Formy prezentácie:

Poster (800 mm šírka × 1 000 mm dĺžka)
Súťaže formou komentovaných posterov študenti, doktorandi (ceny: 150, 100, 50 €)
vedci do 35 rokov (ceny: 300, 200, 100 €)

Prednáška

Formát MS Powerpoint
pozvaná prednáška 40 min. + 10 min. diskusia
prednáška 20 min. + 5 min. diskusia
Panelová diskusia ako záver zjazdu

Abstrakt v časopise ChemZi 5/9 2009

Publikácia v nasledujúcich číslach ChemZi

Kontakt:

Slovenská chemická spoločnosť, Radlinského 9/1111, 812 37 Bratislava, fax: +421/2/52495205
e-mail: zjazd.chemikov@gmail.com
web: <http://www.schems.sk/61zjazd>

FYTOTOXICITA STŘÍBRNÝCH IONTŮ

SOŇA KRÍŽKOVÁ^a, VOJTĚCH ADAM^{a,b}
a RENÉ KIZEK^a

^a Ústav chemie a biochemie, a ^b Ústav výživy zvířat a pícní-
nářství, Agronomická fakulta, Mendelova zemědělská
a lesnická univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno
kizek@sci.muni.cz

Došlo 2.7.08, přepracováno 30.9.08, přijato 29.1.09.

Klíčová slova: rostliny, stříbro, toxicita, hyperakumulace,
inhibice, akvaporiny, ethylen, kyselina abscisová (ABA),
oxidativní stres, fytochelatinu

Obsah

1. Toxicita stříbra pro rostliny
 - 1.1. Stříbro ve vodách a půdách
 - 1.2. Kontaminace životního prostředí
 - 1.3. Toxicita stříbrných iontů
2. Akumulace a distribuce stříbra v rostlinách
3. Působení stříbra na rostliny
 - 3.1. Stříbrné ionty způsobují v rostlinách oxidativní stres
 - 3.2. Syntéza detoxikačních peptidů a proteinů
 - 3.2.1. Produkce fytochelatinů
 - 3.2.2. Rostlinné proteiny podobné metalothioneinu
 - 3.3. Syntéza obranných proteinů
 - 3.4. Ovlivnění příjmu vody rostlinami
 - 3.5. Inhibice enzymů
 - 3.6. Vliv stříbra na signální dráhy rostlin
 - 3.6.1. Ag^+ ionty jsou schopny inhibovat působení ethylenu
 - 3.6.2. Vliv na biosyntézu ethylenu
 - 3.6.3. AgNO_3 zvyšuje hladinu kyseliny abscisové
 - 3.7. Ovlivnění syntézy membránových lipidů
4. Závěr

1. Toxicita stříbra pro rostliny

Stříbro je ušlechtilý kov využívaný člověkem již od starověku. V přírodě se stříbro vyskytuje jak v kovové formě, tak ve formě stříbrných rud, především argentitu a akantitu (Ag_2S), často společně se sulfidy jiných kovů např. olova, mědi, železa a zlata. V českých zemích byla těžba stříbra soustředěna do okolí Kutné Hory. První průmyslová těžba stříbra pochází z let 985–995, kdy zde razili

stříbrné denáry Slavníkovci na svém hradišti v Malíně. Z fyzikálního pohledu se čisté stříbro vyznačuje nejvyšší tepelnou a elektrickou vodivostí ze všech kovů a zároveň nízkou kontaktní rezistencí. Díky těmto vlastnostem a vysoké poddajnosti a kujnosti je používáno v celé řadě aplikací. V současné době slouží jako součást různých slitin v elektrotechnice, při výrobě CD a DVD nosičů, ve šperkařství, v lékařství a některé jeho sloučeniny jsou díky fotosenzitivním vlastnostem nezbytné pro fotografický průmysl. Nověji se ukazuje, že stříbrné částice mohou nacházet uplatnění v nanotechnologických postupech a aplikacích¹.

1.1. Stříbro ve vodách a půdách

Obsah stříbra v povrchových vodách se pohybuje od 0,01 $\mu\text{g l}^{-1}$ v nekontaminovaných oblastech až po 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ ve městech a průmyslových oblastech. V blízkosti skladů nebezpečných odpadů, fotografických provozů a v horkých pramenech bylo zjištěno až 300 $\mu\text{g l}^{-1}$ stříbrných iontů².

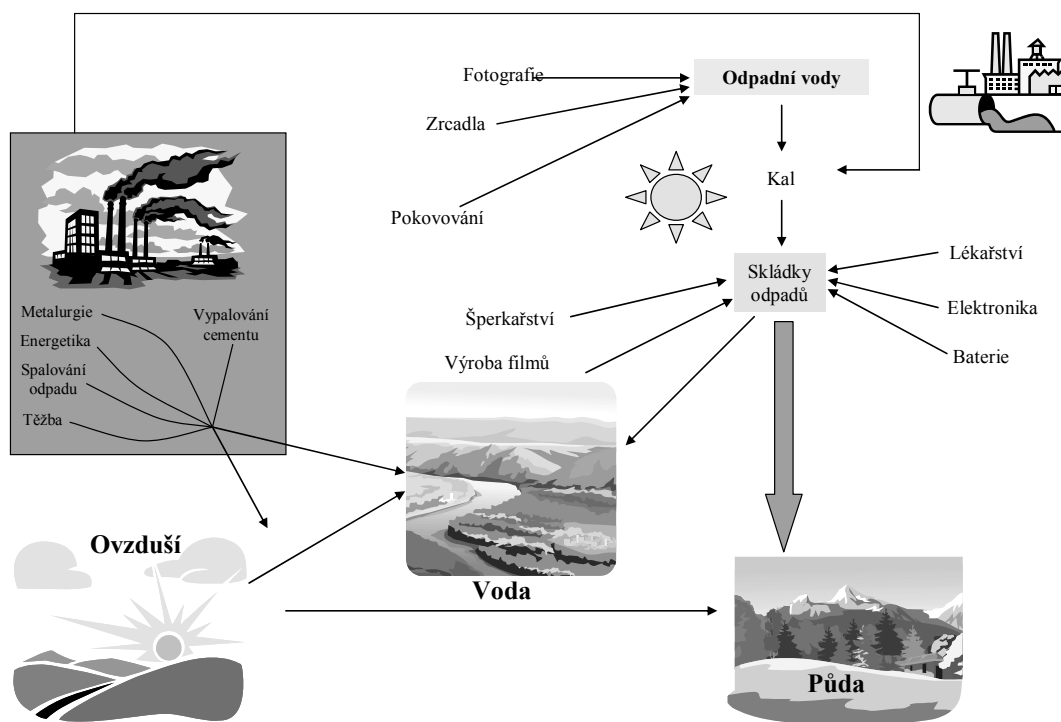
Průměrný obsah stříbra v půdě je 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$. Rozpětí zjištěných hodnot se pohybuje od 0,01 do 5 $\mu\text{g g}^{-1}$, ale byly zjištěny obsahy stříbrných iontů nad 40 $\mu\text{g g}^{-1}$ v oblastech s výskytem stříbronosných rud. Na rozdíl od velmi nízkých koncentrací v životním prostředí jsou obsahy stříbrných iontů v odpadních kalcích z chemických, průmyslových a těžebních provozů relativně vysoké a mohou dosáhnout hodnoty až 900 $\mu\text{g g}^{-1}$ (cit.³).

1.2. Kontaminace životního prostředí

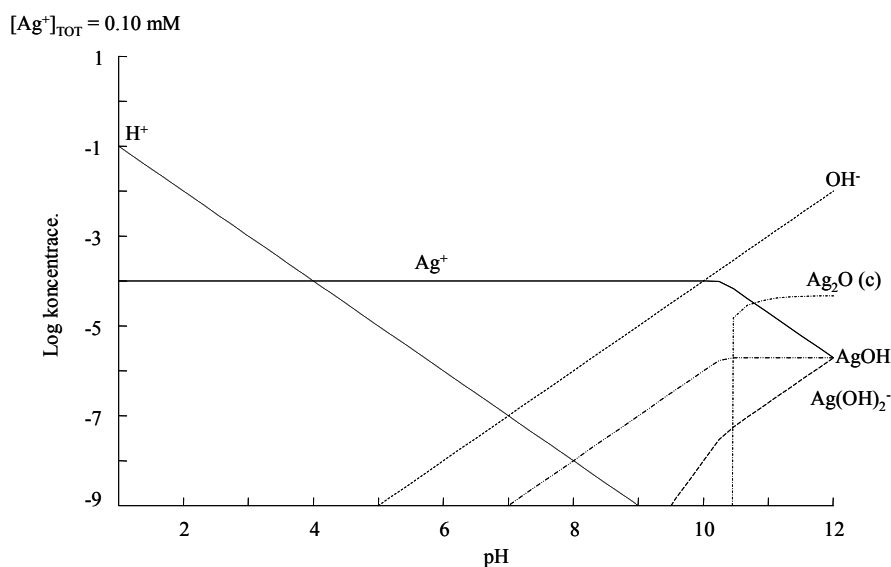
Do životního prostředí se stříbro dostává především díky průmyslové těžbě, metalurgii, v menší míře díky umělému vyvolávání srážek (krystalky jodidu stříbrného vytváří kondenzační jádra v oblacích) a fotografickému průmyslu (vývojky)⁴. Z těchto zdrojů se stříbrné ionty šíří a zasahují do celého ekosystému^{5,6}, viz shrnutí na obr. 1. Největší pozornost je věnována rybám a jiným vodním organismům, pro které je stříbro mimořádně toxické⁷. Při koncentraci Ag^+ 1–5 $\mu\text{g l}^{-1}$ dochází k úhynu nejcitlivějších druhů^{2,8}.

1.3. Toxicita stříbrných iontů

Působení těžkých kovů na organismus je obecně založeno na jejich interakci s biopolymery (především proteiny, ale i nukleovými kyselinami) a na indukci vzniku volných kyslíkových radikálů (reactive oxygen species, ROS), z čehož dále vyplývají jejich jednotlivé toxické účinky. Toxicita těžkých kovů a jejich jednotlivých sloučenin je závislá na rozpustnosti ve vodě. Stříbro v iontové formě je jedním z nejtoxičtějších těžkých kovů. Na rozdíl od rtuti převážná většina stříbrných iontů v životním pro-



Obr. 1. Schéma toku stříbrných iontů v životním prostředí

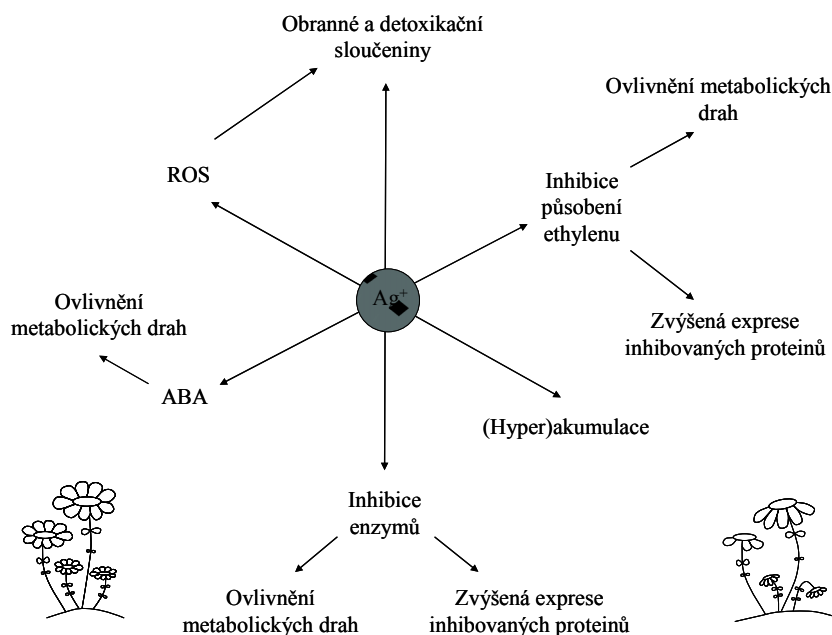


Obr. 2. Distribuční diagram iontů stříbra ve vodném prostředí; diagram byl vytvořen pomocí programu Medusa (<http://www.kemi.kth.se/medusa>, cit. 95)

středí rychle přechází do nerozpustných sloučenin, především sulfidů a chloridů, a proto Ag^+ nepatří k nejzávažnějším polutantům z řad těžkých kovů^{3,7}. Akutní toxicita jednotlivých sloučenin stříbra se tedy výrazně liší v závislosti na jejich rozpustnosti ve vodě, viz distribuční

diagram jednotlivých forem Ag^+ iontů ve vodě v závislosti na pH (obr. 2)².

Ve sloučeninách se stříbro vyskytuje především v oxidačním stavu Ag^+ (možné jsou i Ag^{2+} a Ag^{3+} , ale za normálních podmínek převažuje jednomocná forma). Stří-



Obr. 3. Shrnutí možného působení stříbrných iontů na rostlinný organismus, ABA – kyselina abscisová, ROS – volné kyslíkové radikály

brné ionty jsou schopny tvorby řady koordinačních komplexů nízkomolekulární i vysokomolekulární povahy. Vazba stříbrných iontů na proteiny se uskutečňuje především pomocí thiolových skupin cysteinových zbytků, možná je i interakce s imidazolovou skupinou histidinu. V případě DNA je možná interakce Ag^+ iontů s jednotlivými bázemi, především s N7 adeninu a guaninu. Dále byly pozorovány i bifunkční adukty s adeninem a thyminem, a guaninem a cytosinem. V přítomnosti potenciálního zdroje volných radikálů (kyseliny askorbové) bylo pozorováno oxidativní poškození DNA s následnými zlomy⁹, možná je i vazba stříbrných iontů na polysacharidy buněčné stěny¹⁰. V mnoha studiích byl potvrzen toxický efekt stříbra na nižší organismy^{11–14}. Vliv stříbrných iontů na rostliny je shrnut na obr. 3. V případě modelového organismu pro ekotoxikologické studie okřehek menšího (*Lemna minor*) byl zkoumán vliv deseti iontů těžkých kovů na jeho růst ($(\text{HAsO}_4)^{2-}$, AsO_2^- , Cd^{2+} , $(\text{CrO}_4)^{2-}$, Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Tl^+ a Zn^{2+}). Bylo zjištěno, že stříbrné ionty vykazovaly pro okřehek nejvyšší toxicitu¹⁴.

V případě suchozemských rostlin bylo zjištěno, že rostliny jsou nejcitlivější na působení stříbra ve stadiu klíčení, kde byly negativní efekty pozorovány při koncentraci Ag^+ $750 \mu\text{g l}^{-1}$ u salátu hlávkového (*Lactuca sativa*) a $7500 \mu\text{g l}^{-1}$ u jílku vytrvalého (*Lolium perenne*) a jiných zkoumaných rostlin¹⁵. Aplikace $9800 \mu\text{g l}^{-1}$ Ag^+ měla letální efekt na rostliny kukuřice (*Zea mays*) a aplikace $100\,000 - 1\,000\,000 \mu\text{g l}^{-1}$ způsobila úhyn rostlin rajčat (*Lycopersicon esculentum*) a fazole (*Phaseolus spp.*)². Semena kukuřice, salátu, ovsu (*Avena sativa*), brukve (*Brassica rapa*), soji (*Glycine max*), špenátu (*Spinacia*

oleracea), a čínské zeli (*Brassica campestris*) pěstovaná v půdě obsahující Ag_2S se vyvíjela bez známek růstové deprese i při nejvyšším obsahu Ag_2S , tj. $106 \mu\text{g g}^{-1}$ (cit.⁶). Letální efekt stříbrných iontů byl prokázán i u explantátové kultury rajčat¹⁶.

Byla publikována řada prací zabývajících se ekotoxikologickými studiemi vlivu stříbra na různé ekotoxikologické modelové organismy (vodní rostliny, bezobratlí a ryby)^{15,17,18}. Z těchto studií je zřejmé, že stříbro je ve své rozpustné formě schopno ovlivňovat celou řadu buněčných procesů ve všech organismech. Jeho bakteriostatický účinek je využíván například pro dezinfekci vody či při ošetření popálenin^{19–21}.

Vliv stříbra na terestrické rostliny je studován již méně. Nyní je známo, že stříbro v rostlinách ovlivňuje celou řadu procesů, z nichž nejznámější jsou inhibice působení ethyleny, ovlivnění permeability membrán a tím ovlivnění příjmu vody a minerálů, inhibice enzymů a vznik ROS způsobujících oxidační stres.

2. Akumulace a distribuce stříbra v rostlinách

Některé rostlinné druhy jsou schopny vázat vysoké koncentrace těžkých kovů. Pokud se jedná o hodnoty, které jsou vyšší než 0,1 hm.% v sušině v případě většiny kovů, s výjimkou zinku, kde je tato hodnota 1 hm.% v sušině, kadmia (0,01 hm.% v sušině) a zlata (0,0001 hm.% v sušině), je tento jev označován jako hyperakumulace²². V případě rostlin se používá také označení metalofyty. Obsah těžkého kovu v těchto rostlinách je více než $100\times$

vyšší ve srovnání s neakumulujícími druhy. Tato biologická vlastnost je základem pro technologii zvanou fytoextrakce, která může být aplikována pro fyto-mining, ve fyto-remediacích, výrobě funkčních potravin atd. Nedávno bylo prokázáno, že rostliny mohou sloužit jako výrobci kovových nanočástic^{23,24}.

Do roku 2008 nebyl známý žádný rostlinný druh, který by byl schopen hyperakumulace stříbra^{24,25}. Z eukaryotických organismů byla tato schopnost popsána jen u hub, především u muchomůrek (*Amanita* sp.), a to především muchomůrky šiškovitě (*A. strobiliformis*), kde byl zjištěn obsah stříbra více než 1000 mg kg⁻¹, což je více než 250násobný obsah ve srovnání s podložní půdou a více než desetinásobná hodnota oproti dřívě známým hodnotám u hub²⁵.

Obsah stříbra v nadzemních částech rostlin po indukované akumulaci, tj. po přidávku chelatačního činidla, se typicky pohybuje od 1 µg g⁻¹ (cit.²⁶) po 126 µg g⁻¹ (cit.²⁷). Většina stříbra je v rostlinném organismu deponována v kořenech³. V nadzemních částech rostliny je stříbro akumulováno převážně do mladších listů a na jejich okraji v případě jednoděložných rostlin, v případě dvouděložných rostlin je rozdílná distribuce stříbra v nadzemní části méně zjevná, ale rozdělení zůstává podobné³. Hyperakumulace stříbra rostlinami byla poprvé popsána v roce 2008 ve studii²⁴, kde byly zkoumány limity akumulace stříbra dvěma druhy rostlin, známých jako metalofyty, brukev sítinovitá (*Brassica juncea*) a tolíce vojtěška (*Medicago sativa*). Za účelem zjištění limitu hyperakumulace stříbra, formy, ve které je akumulováno a mechanismu jeho uchování, byly použity abnormálně vysoké koncentrace stříbra ve formě AgNO₃ a to až do 1 hm.% v médiu. Po 72 h expozice v případě nejvyšší koncentrace stříbra byl obsah stříbra v sušině až 140 000 µg g⁻¹. Rychlost příjmu stříbrných iontů oběma rostlinami byla více než 1000× vyšší, než bylo doposud publikováno. V rostlinných pletivech byla prokázána přítomnost nanočástic o přibližně kulovitém tvaru se střední hodnotou průměru 50 nm. Autoři práce předpokládají možnost použití těchto rostlin pro výrobu stříbrných nanočástic²⁴. Nanočástice stříbra o průměru 0,9 nm byly vyprodukované také ve vojtěšce pěstované na agaru obsahujícím kovové stříbro²³. Produkce stříbrných nanočástic byla dále zjištěna i u kafrovníku lékařského (*Cinnamomum camphora*)²⁸.

3. Působení stříbra na rostliny

3.1. Stříbrné ionty způsobují v rostlinách oxidativní stres

Expozice organismu těžkým kovům má za následek vznik volných ROS a následně spuštění buněčných detoxikačních mechanismů. Vystavení buněk působení oxidačního stresu má za následek poškození proteinů, nenasycených mastných kyselin a DNA, což vede k nezvratnému poškození buňky a může vyústit až v její smrt.

Vystavení rostliny zvýšenému působení ROS, např.

při ozáření UV-B paprsky či vystavení ozonu, se projevuje předčasnými příznaky senescence následovanými nekrotizací. V práci Navabpour a spol. byl zkoumán vliv AgNO₃ na klíčící rostlinky *Arabidopsis thaliana* (huseníček rolní)²⁹. Ošetření semenáčků způsobilo expresi některých genů spojených se senescencí, především LSC54 kódujícího rostlinný protein podobný metalothioneinu a dalších genů spojených se senescencí (LSC94, LSC222, LSC790, LSC760, LSC803 kódující proteasy a peroxidasy). Dále byla zaznamenána snížená exprese genu RBCS kódujícího malou podjednotku fotosyntetického enzymu ribulosobifosfát karboxylasy, což je také spojováno s rostlinnou senescencí. Celkově byla pozorována zvýšená exprese asi poloviny proteinů spojených se senescencí, ale geny specifické pro senescenci (např. SAG12) indukované nebyly. Tento jev ukazuje na fakt, že k pravé senescenci po vystavení rostlin působení těžkého kovu nedochází.

Účinek AgNO₃ byl výrazně nižší, pokud byly rostlinky ošetřeny zhášeči volných radikálů. Indukce genu LSC803 kódujícího lipidhydroperoxiddependentní glutathionperoxidasu indukovatelnou přítomností ROS a zvýšení obsahu peroxidovaných mastných kyselin naznačuje, že stříbrné ionty v rostlinách způsobují oxidační stres. V exponovaných rostlinách byla zjištěna přítomnost singletového kyslíku, superoxidového a hydroxylového radikálu (¹O₂, O₂^{-•} a OH[•]), a to tak, že pokusné rostliny byly po expozici AgNO₃ vystaveny působení selektivních zhášečů jednotlivých volných radikálů (DABCO (1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan) pro ¹O₂, TIRON (4,5-dihydroxy-*m*-benzendisulfonát disodný) pro O₂^{-•} a kyselina benzoová pro OH[•]). Toto ošetření mělo u všech použitých sloučenin za následek snížení exprese LSC54 ve srovnání s rostlinami ošetřenými pouze AgNO₃. Pokud byly rostliny po ošetření AgNO₃ vystaveny působení kyseliny askorbové, došlo ke snížení exprese LSC54 až na úroveň kontrolních rostlin, které působení AgNO₃ vystaveny nebyly²⁹. Indukce volných radikálů stříbrnými ionty byla popsána i v dalších pracích^{30–32}.

3.2. Syntéza detoxikačních peptidů a proteinů

3.2.1. Produkce fytochelatinů

Fytochelatiny (neboli kadystiny, PC) jsou skupina nízkomolekulárních peptidů přítomných u rostlin a u hub, které se účastní chelatace a detoxikace těžkých kovů. Na základě své struktury byly fytochelatiny dříve klasifikovány jako metalothioneiny III skupiny. Nyní se toto označení již nepoužívá. Jejich obecný vzorec je L_n-Gly, kde n může nabývat hodnot 2–11, nejčastěji však 2–5. Jejich biosyntéza z glutathionu je katalyzována enzymem fytochelatin-synthasou (EC 2.3.2.15). Nejznámějšími aktivátory tohoto enzymu jsou ionty těžkých kovů, především Cd²⁺, Hg²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, As⁵⁺ a Ni²⁺ (cit.³³).

Je známo, že stříbrné ionty indukují tvorbu fytochelatinů u nižších i vyšších rostlin^{12,34–39}. Aktivace fytochelatin-synthasy stříbrnými ionty byla prokázána jak *in vivo*¹⁶, tak *in vitro*³³ studiích, kde bylo prokázáno, že Ag⁺ je po Cd²⁺ druhý neúčinnější aktivátor tohoto enzymu

u explantátové kultury rajčat, kde již při nejnižší koncentraci Ag^+ (10 μM) byla pozorována zvýšená syntéza fytochelatinů. V případě aplikace vyšších koncentrací nedošlo ke zvýšení syntézy PC, z důvodu úhynu buněk, na rozdíl od kademnatých iontů, kde buňky byly životaschopné i při 10 \times vyšší koncentraci Cd^{2+} (cit.¹⁶). Pozorovaný jev potvrzuje toxické účinky stříbrných iontů. V práci autorů Mehra a spol.⁴⁰ byla prokázána vazba Ag^+ na fytochelatinu.

3.2.2. Rostlinné metalothioneinu podobné proteiny

Metalothioneiny a metalothioneinům podobné proteiny jsou proteiny s nízkou molekulovou hmotností a vysokým obsahem cysteinu, které jsou ve své struktuře schopny vázat ionty těžkých kovů. Jejich exprese se zvyšuje mimo jiné po vystavení organismu oxidativnímu stresu a těžkým kovům. Byly nalezeny u živočichů, hub, rostlin a bakterií⁴¹. U rostlinných proteinů podobných metalothioneinu existují dvě isoformy, MT1R a MT2R³⁹.

Indukce exprese metalothioneinu podobného proteinu stříbrnými ionty byla potvrzena na úrovni proteinů autory Navabpour a spol.²⁹. Murény a Taiz pozorovali, že stříbro zvýšilo transkripci mRNA pro MT1R a MT2R ve třech ekotypch *Arabidopsis thaliana* (Columbia, Ws, Shahdara), které dle předchozích experimentů vykazovaly nejvyšší toleranci k Cu^{2+} iontům³⁹. Ze všech použitých ošetření (40 μM CuCl_2 , 1 mM AgNO_3 , 40 μM CdSO_4 , 500 μM ZnSO_4 , 180 μM NiCl_2 , a tepelný šok (40 °C)) se stříbro projevilo jako nejúčinnější induktor MT2R. Indukce MT1R nastala pouze po expozici CdSO_4 . Ani jedna isoforma nebyla indukována působením 200 μM AlCl_3 a 450 μM kyseliny salicylové.

3.3. Syntéza obranných proteinů

AgNO_3 zvyšuje hladinu fytoalexinů a thioninů⁴². Jedná se o obranné látky, které rostlina produkuje při napadení škůdci, především houbami a bakteriemi.

Thioniny jsou nízkomolekulární proteiny o molekulové hmotnosti přibližně 5000 g mol^{-1} obsahující 45–54 aminokyselinových zbytků s vysokým obsahem sirných a bazických aminokyselin (cystein, arginin, lysin). Dle strukturální podobnosti jsou rozděleny do skupiny α , β a γ . Tyto bazické proteiny vykazují toxicitu pro některé organismy, například pro fytopatogenní bakterie a houby. Kromě toho se předpokládá, že by mohly mít funkci regulační, zásobní a obrannou.

Epple a spol.⁴³ studovali indukci *Thi2.1* a *Thi2.2* genu abiotickými elicitory v klíčcích rostlinkách *Arabidopsis thaliana* na úrovni mRNA. V případě genu *Thi2.1* docházelo ke zvýšené transkripci po 3 h působení AgNO_3 v 0,1 mM koncentraci ve srovnání s kontrolou. V případě genu *Thi2.2* neměl AgNO_3 na zvýšení transkripce tohoto genu efekt.

Fytoalexiny jsou nízkomolekulární látky schopné inhibovat růst bakterií a některých hub, některé jsou syntetizovány stále, jiné až po napadení rostliny patogenem nebo po mechanickém poranění či stresu (působení UV záření, chlad, toxické látky, např. těžké kovy). Jedná se

o různorodou skupinu látek (deriváty stilbenu, kumarinu, indolu, alkaloidy, flavonoidy, terpenoidy, cyklické diony, atd.), každá skupina rostlin syntetizuje vlastní obranné sloučeniny či skupinu sloučenin⁴⁴. Je známo, že Ag^+ indukuje biosyntézu těchto látek u ovsa⁴⁵, *Arabidopsis thaliana*⁴⁶ a tabáku⁴⁷.

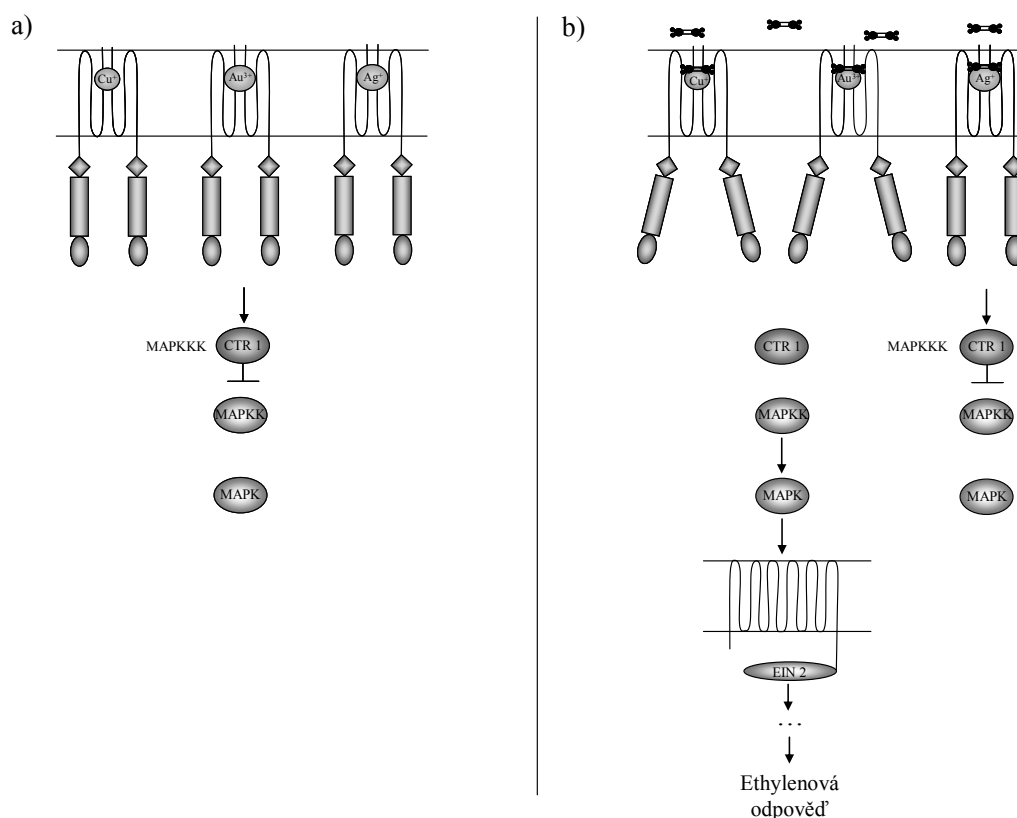
Proteiny spjaté s patogenitou (PR, z anglického „pathogenesis-related“) jsou proteiny, které jsou indukovány jako odpověď na napadení rostliny patogeny (viry, houby, bakterie), aplikací chemikálií nebo působením elicitorů, expozicí ozonu, UV záření a toxickým těžkým kovům. V současnosti jsou rozděleny do 17 podskupin, PR-1 až PR-17, jedná se především o glukanasasy, chitinasy, nukleasy a peroxidasy přímo působící proti patogenům. U brambor (*Solanum tuberosum*) bylo dosaženo indukce PR proteinů s β -1,3-glukanasovou aktivitou působením 140 mM AgNO_3 (cit.⁴⁸). Dále byla zkoumána exprese kukuřičné chitinasy II z podskupiny PR-4 na úrovni mRNA⁴⁹. Bylo zjištěno, že exprese byla zvýšená jak u klíčcích rostlinek kukuřice vystavené působení houbových patogenů (*Fusarium*, *Penicillium*, *Trichoderma*), tak u rostlinek vystavených 3 mM AgNO_3 (cit.^{49,50}).

3.4. Ovlivnění příjmu vody rostlinami

Příjem vody v cévnatých rostlinách je zprostředkován především díky akvaporinům transmembránovým proteinům tvořícím vodní kanály. Bylo zjištěno, že stříbro ve formě AgNO_3 a sulfadiazinu stříbrného a zlato ve formě HAuCl_4 inhibují tyto proteiny s EC_{50} 2,58 μM pro AgNO_3 , 1,47 μM pro sulfadiazin stříbrný a 10,8 μM pro HAuCl_4 (cit.⁵¹). Interakce s kovem má za následek blokování či stažení kanálu. Na rozdíl od Hg^{2+} iontů, doposud používaných pro jejich studium, jsou stříbrné ionty mnohem méně nespecifické a inhibují i akvaporiny, které jsou k Hg^{2+} necitlivé. To ze stříbrných iontů činí potenciálně velmi dobrý nástroj pro studium těchto proteinů^{52,53}. S jejich pomocí lze také ovlivnit příjem vody u rostlin, což má potenciální praktické uplatnění⁵¹.

3.5. Inhibice enzymů

Stříbrné ionty mohou působit jako inhibitory enzymové aktivity jak v eukaryotních, tak i v prokaryotních organismech. Jejich vysoká toxicita pro bakterie je pravděpodobně způsobena inhibicí membránových enzymů spojených s udržováním osmotické rovnováhy a s oxidativní fosforylací. V případě eukaryotních organismů jsou tyto procesy lokalizovány v jednotlivých kompartmentech uvnitř buňky. Ovlivnění funkce povrchových proteinů spojených se signalizací a s příjmem vody nemá tedy na eukaryotickou buňku fatální efekt. Inhibice enzymové aktivity stříbrnými ionty byla objevena u 560 enzymů (<http://www.brenda-enzymes.info/index.php4>) převážně bakteriálního původu. U enzymů rostlinného původu byla inhibice stříbrnými ionty zjištěna u téměř 70 enzymů, převážně hydrolas, oxidoreduktas a transferas. Stříbrné ionty nejvíce zasahují do biosyntézy a odbourávání di- a polysa-



Obr. 4. **Ovlivnění ethylenového receptoru ETR1 stříbrnými ionty**; homodimer ETR1 obsahuje jedno vazebné místo pro Cu⁺ ionty, které hrají úlohu při vazbě ethylenu na receptor, což má za následek změnu konformace receptoru a tím přenos signálu. a) ETR1 receptory s navázanými Cu⁺, Au³⁺ a Ag⁺ ionty bez přítomnosti ethyleny, b) ETR1 receptory s navázanými Cu⁺, Au³⁺ a Ag⁺ ionty v přítomnosti ethyleny. ETR1 receptory se všemi třemi ionty jsou schopny vazby ethyleny, ale pouze vazba Cu⁺ způsobí konformační změnu receptoru nutnou pro transdukcii signálu. Ionty Au³⁺ jsou schopny Cu⁺ částečně nahradit, ale po vazbě Ag⁺ nedochází ke změně konformace receptoru. CTR1 (Constitutive Triple Response, složka ethylenové signální dráhy s proteinkinasovou aktivitou, negativní regulátor signalizace ethylenem), MAPK, MAPKK, MAPKKK složky MAPK (mitogeny aktivovaná proteinkinasa) signální kaskády, EIN2 (Ethylene INsensitive, membránový regulační protein, složka ethylenové signální dráhy, pozitivní regulátor ethylenové signální dráhy). Upraveno podle^{63,84,85}

charidů (celulasa, chitinasa, lysozym, α - a β -amylasa, chitosanasa, glukosidasa, galaktosidasa, manosidasa, fruktofuranosidasa, atd.), čímž může být vysvětlen zpomalující efekt stříbrných iontů na zrání plodů. Dále tak může být ovlivněna biosyntéza sekundárních metabolitů⁵⁴, např. taxolu⁵⁵, berberinu^{56,57}, nikotinu⁵⁷, flavonoidů⁵⁸, hemových sloučenin⁵⁹ a putrescinu⁵⁷. Stříbro je také známý inhibitor ureasy, čehož bylo použito pro konstrukci biosenzoru těžkých kovů^{60,61}. Podrobnější shrnutí enzymů, u nichž byla objevena inhibice stříbrnými ionty, je uvedeno v Dodatku (pouze v elektronické podobě).

3.6. Vliv stříbra na signální dráhy rostlin

3.6.1. Ag⁺ ionty jsou schopny inhibovat působení ethyleny

Ethylen je jeden z pěti klasických rostlinných hormonů rozšířených v celé rostlinné říši. Dle posledních výsledků je u *Arabidopsis thaliana* přibližně 7 % genů kontrolo-

váno ethylenem⁶². Ethylen ovlivňuje ve vyšších rostlinách mnoho procesů, např. klíčení, opad listů a jiných rostlinných částí, senescenci, dozrávání plodů, růst a odpověď na stresové podněty⁶³.

Již v roce 1976 bylo publikováno, že Ag⁺ ionty ve formě AgNO₃ aplikovaného na listy blokují působení ethyleny. U etiolovaných rostlinek hrachu bylo dosaženo odvrácení tzv. „triple response“ (inhibice dlouhivého růstu, druhotného tloušťnutí hypokotylu, ztráty gravitropické reakce), přičemž odvrácení abscise listů, květů a plodů bylo pozorováno u etiolovaných rostlinek bavlníku a blokování senescence u květů orchideje⁶⁴. Stříbrné ionty jsou rutinně užívány pro studium role ethyleny v rostlinném organismu, a to jak u celistvých rostlin, tak i u explantátových kultur⁶⁵.

Inhibice působení ethyleny stříbrnými ionty je používána také při regeneraci celistvých rostlin^{66–72} z explantátové kultury a dozrávání embryí u smrků^{70,73}. Při

přípravě transgenních rostlin je jeho účinek využíván při omezení růstu vlasatých kořenů, tzv. „hairy roots“ a zvýšení efektivity transformace (čekanka obecná (*Cichorium intybus*)⁷⁴, *Arabidopsis thaliana*⁷⁵, jabloň (*Malus × domestica*)⁷⁶). Inhibice působení ethylenu stříbrnými ionty může mít praktické uplatnění např. při zpomalování dozrávání ovoce a zeleniny^{77,78}, případně pro prodloužení životnosti řezaných květin^{79,80}.

Biochemické a mutační studie identifikovaly mnoho složek signalizační dráhy ethylenu a vedly k vytvoření modelu transdukce signálu^{63,81}. Podle tohoto modelu je odpověď na stimulaci ethylenem u *Arabidopsis thaliana* zprostředkována rodinou pěti receptorů ETR1, ETR2, ERS1, ERS2 a EIN4. Jedná se o transmembránové proteiny aktivní ve formě homodimeru, které obsahují v N-koncové doméně vazebné místo pro ethylen^{82,83}. Tato vazebná doména je přes spojovací doménu připojena ke kinázové doméně. Tři z těchto receptorů (ETR1, ETR2, EIN4) obsahují i přijímačovou doménu na C-konci. Vazba ethylenu je zprostředkována Cu⁺ iontem⁸². Tvorba komplexu kovu s ethylenem způsobí konformační změnu receptoru, která má za následek přenos signálu přes membránu na další složky signalizační dráhy.

Inhibice ETR1 receptorů se pravděpodobně děje tak, že Cu⁺ ionty jsou ve struktuře receptoru nahrazeny Ag⁺ ionty. Receptory s Ag⁺ ve své struktuře jsou stále schopny vázat ethylen, ale již nedochází ke konformační změně způsobené vazbou ethylenu a k následnému přenosu signálu^{82,84}, viz obr. 4. Z prací^{64,85} vyplývá, že ethylenové receptory mohou být tímto způsobem inhibovány pouze stříbrnými, rtuťnými, rtuťnatými a palladnatými ionty. Au³⁺ ionty byly schopny nahradit Cu⁺ ionty ve struktuře proteinu nejen v případě vazby ethylenu, ale i v přenosu signálu přes membránu. Tento zajímavý poznatek je možné zdůvodnit buď odlišnou koordinační geometrií komplexu Au³⁺ a Ag⁺ iontů s ethylenem nebo jejich různou velikostí.

3.6.2. Vliv na biosyntézu ethylenu

Stříbro ovlivňuje biosyntézu ethylenu u rostlin, např. rajčat, čekanky obecné, *Citrus aurantiaca*, ředkve seté (*Raphanus sativus*), na úrovni enzymů zahrnutých v této dráze. Pravděpodobně se tak děje díky blokování regulační vazby mezi hladinou ethylenu a jeho syntézou⁸⁶. Zablokování ethylenových receptorů stříbrnými ionty může mít za následek zvýšení jeho titru, což může inhibovat rané kroky jeho syntézy. To může mít za následek zpřístupnění společného prekurzoru ethylenu a polyaminů, S-adenosyl methioninu (SAM), pro biosyntézu polyaminů s následným zvýšením jejich biosyntézy, jak bylo pozorováno v pracích^{74,87}. Přesný mechanismus tohoto děje není doposud zcela prozkoumán.

Polyaminy spermin, spermidin a putrescin u rostlin ovlivňují odpověď na stres, rhizogenezi, vývoj květu, růst buněk a somatickou embryogenezi, klíčení, dozrávání semen, formování nadzemní a podzemní části, ovlivňují fyziologii kvetení, syntézu metabolitů a odpověď na virovou infekci. Dle autorů Quartacci a spol.⁸⁸ mají polyaminy a AgNO₃ synergistické účinky, kde současné ošetření rost-

lin Ag⁺ a putrescinem zvyšovalo morfogenezi a zabráňovalo vzniku „hairy roots“ u rostlin transformovaných *Agrobacterium rhizogenes*.

3.6.3. AgNO₃ zvyšuje hladinu kyseliny abscisové

Kyselina abscisová (ABA) je fytohormon regulující v rostlinách vývojové a metabolické procesy abscise a dormance. Důležitou regulační funkci má kyselina abscisová i při zvýšení své endogenní hladiny v rostlinách za stresových podmínek. ABA je důležitá pro vývoj somatických embryí u jehličnanů v *in vitro* explantátových kulturách. V pracích^{70,89} bylo zjištěno, že ošetření kultury somatických embryí smrku siveho (*Picea glauca*) Ag⁺ zvyšovalo hladinu ABA v embryích a zvýšilo jejich dozrávání. Tento efekt byl ještě zesílen, pokud byly kultury ošetřeny Ag⁺ v kombinaci s PEG (polyethylenglykol). Přídavek Ag⁺ k základnímu médiu zvýšil obsah ABA o 250 %. V případě nevhodnější kombinace AgNO₃ a PEG (100 μM AgNO₃ a 40 g l⁻¹ ABA) byla produkce ABA zvýšená o 400 % ve srovnání se základním médiem neobsahujícím ani Ag⁺ ani PEG. Stimulační účinky měl i exogenní přídavek ABA, ale efekt nebyl tak zřejmý. V případě popsání efektu stříbrných iontů na explantátové kultury smrku se pravděpodobně spojuje efekt Ag⁺ jako inhibitoru působení ethylenu, jehož působení zpomaluje dozrávání embryí a působení Ag⁺ jako stresového faktoru přímo ovlivňujícího hladinu ABA.

3.7. Ovlivnění syntézy membránových lipidů

Expozice rostlin působení těžkých kovů má za následek změnu zastoupení membránových lipidů^{90,91}. Tento efekt může souviset s faktem, že těžké kovy indukují peroxidaci lipidů, které má za následek jejich degradaci nebo inhibici jejich biosyntézy. Bylo zjištěno, že stříbrné ionty již ve velmi malých množstvích (5 nM) inhibují aktivitu plastidové lyso-PC acyltransferasy, která hraje významnou roli v procesu biosyntézy plastidových membránových lipidů⁹². Fosfatidylcholin, prekurzor membránových lipidů v plastidech, je u rostlin syntetizován v endoplazmatickém retikulu (ER). Biosyntéza plastidových membránových lipidů je proto závislá na jeho importu. Fosfatidylcholin je nejdříve deacetylován v membráně ER za vzniku lysofosfatidylcholinu, který může přejít do membrány plastidu, kde je následně acetylován plastidovým enzymem lysofosfatidylcholin acyltransferasou a poté použit pro biosyntézu lipidů^{93,94}. Inhibice tohoto enzymu stříbrnými ionty je vratná působením thiolových redukčních činidel DTT (dithiotreitol) a merkptoethanolu. EDTA (kyselina tetraaminooctová) ani imidazol aktivitu enzymu neobnovily. Na základě těchto výsledků lze odvodit, že inhibice enzymové aktivity nastává interakcí stříbrných iontů především s cysteinovými zbytky za vzniku merkptidů. Kromě Ag⁺ byla inhibice plastidové lyso-PC acyltransferasy pozorována i u Cu²⁺, Hg²⁺ a Pb²⁺ iontů, které také silně interagují s thiolovými skupinami, zatímco Cd²⁺, Co²⁺, Li⁺, Mg²⁺, Mo²⁺, Ni²⁺, Sn²⁺ a Zn²⁺ aktivitu enzymu neinhibovaly⁹².

4. Závěr

Vliv stříbrných iontů na terestrické rostliny není dosud zcela prozkoumán. Stříbrné ionty představují pro rostliny významný stresový faktor. Jejich působení spouští v rostlinách obrannou reakci v podobě biosyntézy obranných proteinů (PR proteiny) a biosyntézu obranných sloučenin za účelem jejich detoxikace. Jejich působením dochází ke zvýšení biosyntézy některých alkaloidů, což lze také dát do souvislosti s obrannou reakcí rostliny. Další efekt stříbrných iontů je inhibice enzymů, především těch, které jsou zahrnuty v biosyntéze polysacharidů. Dále mohou tyto ionty ovlivnit i transport vody a membránový potenciál. Další jejich účinek je zasahování do rostlinné signalizace inhibicí signalizace ethylenem a jeho biosyntézy. Expozice stříbrným iontům pravděpodobně ovlivňuje i hladinu ABA. I přesto, že se volná forma Ag^+ vyskytuje v životním prostředí vzácně, účinky Ag^+ iontů na rostlinný organismus jsou poměrně specifické, což z nich činí užitečný nástroj pro porozumění procesům rostlinné fyziologie. Další zkoumání jejich účinku na rostliny může být významným přínosem s možným praktickým uplatněním.

Tato práce byla podpořena grantem GA ČR 526/07/0674.

LITERATURA

- Sarikaya M., Tamerler C., Jen A. K. Y., Schulten K., Baneyx F.: *Nat. Mater.* 2, 577 (2003).
- I. WHO, CICAD 44. *Silver and Silver Compounds, Environmental Aspects*. 42 s. Geneva 2002.
- Koontz H. V., Berle K. L.: *Plant Physiol.* 65, 336 (1980).
- Purcell T. W., Peters J. J.: *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 539 (1998).
- Gorsuch J. W., Klaine S. J.: *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 537 (1998).
- Hirsch M. P.: *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 610 (1998).
- Wood C. M., Playle R. C., Hogstrand C.: *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 71 (1999).
- Eisler R., v: *Biological Report 32 and Contaminant Hazard Reviews Report 32*, p 44. US Department of the Interior, National Biological Service, Washington 1997.
- Hossain Z., Huq F.: *J. Inorg. Biochem.* 91, 398 (2002).
- Hall J. L.: *J. Exp. Bot.* 53, 1 (2002).
- Hiriart-Baer V. P., Fortin C., Lee D. Y., Campbell P. G. C.: *Aquat. Toxicol.* 78, 136 (2006).
- Perrein-Ettajani H., Amiard J. C., Haure J., Renaud C.: *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 56, 1757 (1999).
- Wang W. C.: *J. Environ. Sci. Health Part A-Environ. Sci. Eng. Toxic Hazard. Subst. Contr.* A27, 1313 (1992).
- Naumann B., Eberius M., Appenroth K. J.: *J. Plant Physiol.* 164, 1656 (2007).
- Ratte H. T.: *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 89 (1999).
- Chen J. J., Zhou J. M., Goldsbrough P. B.: *Physiol. Plant.* 101, 165 (1997).
- Campbell P. G. C., Errecalde O., Fortin C., Hiriart-Baer W. R., Vigneault B.: *Comp. Biochem. Physiol. C-Toxicol. Pharmacol.* 133, 189 (2002).
- Call D. J., Polkinghorne C. N., Markee T. P., Brooke L. T., Geiger D. L., Gorsuch J. W., Robillard K. A.: *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 30 (1999).
- Thurman R. B., Gerba C. P.: *Crit. Rev. Environ. Contr.* 18, 295 (1988).
- Drake P. L., Hazelwood K. J.: *Ann. Occup. Hyg.* 49, 575 (2005).
- Silvestry-Rodriguez N., Sicairos-Ruelas E. E., Gerba C. P., Bright K. R., v knize: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 191, str. 23. Springer, New York 2007.
- Brooks R. R., Chambers M. F., Nicks L. J., Robinson B. H.: *Trends Plant Sci.* 3, 359 (1998).
- Gardea-Torresdey J. L., Peralta-Videa J. R., de la Rosa G., Parsons J. G.: *Coord. Chem. Rev.* 249, 1797 (2005).
- Harris A. T., Bali R.: *J. Nanopart. Res.* 10, 691 (2008).
- Borovicka J., Randa Z., Jelinek E., Kotrba P., Dunn C. E.: *Mycol. Res.* 111, 1339 (2007).
- Sagiroglu A., Sasmaz A., Sen O.: *Pol. J. Environ. Stud.* 15, 317 (2006).
- Anderson C., Stewart B., Wreesmann C., Smith G., Meech J.: *Fourth International Conference on the Intelligent Processing and Manufacturing of Materials (IPPM)*, (Meech J., Kawazoe Y., Maguire J., Kumar V., Wang H., ed.) Sendai, Japan 2003.
- Huang J. L., Li Q. B., Sun D. H., Lu Y. H., Su Y. B., Yang X., Wang H. X., Wang Y. P., Shao W. Y., He N., Hong J. Q., Chen C. X.: *Nanotechnology* 18, (10), (2007).
- Navabpour S., Morris K., Allen R., Harrison E., Mackerness S. A-H, Buchanan-Wollaston V.: *J. Exp. Bot.* 54, 2285 (2003).
- Le Pape H., Solano-Serena F., Contini P., Devillers C., Maftah A., Leprat P.: *J. Inorg. Biochem.* 98, 1054 (2004).
- Yoshimaru T., Suzuki Y., Inoue T., Nilde O., Ra C.: *Free Radical Biol. Med.* 40, 1949 (2006).
- Scragg A. H., Bonnett C.: *Biotechnol. Lett.* 24, 169 (2002).
- Maier T., Yu C., Kullertz G., Clemens S.: *Planta* 218, 300 (2003).
- Howe G., Merchant S.: *Plant Physiol.* 98, 127 (1992).
- Grill E., Winnacker E. L., Zenk M. H.: *Science* 230, 674 (1985).
- Figuerola J. A. L., Wrobel K., Afton S., Caruso J. A., Corona J. F. G., Wrobel K.: *Chemosphere* 70, 2084 (2008).
- Le Faucheur S., Schildknecht F., Behra R., Sigg L.: *Aquat. Toxicol.* 80, 355 (2006).
- Maitani T., Kubota H., Sato K., Yamada T.: *Plant*

- Physiol. 110, 1145 (1996).
39. Murphy A., Taiz L.: *Plant Physiol.* 109, 945 (1995).
 40. Mehra R. K., Tran K., Scott G. W., Mulchandani P., Saini S. S.: *J. Inorg. Biochem.* 61, 125 (1996).
 41. Robinson N. J., Tommey A. M., Kuske C., Jackson P. J.: *Biochem. J.* 295, (1993).
 42. Epple P., Apel K., Bohlmann H.: *FEBS Lett.* 400, 168 (1997).
 43. Epple P., Apel K., Bohlmann H.: *Plant Physiol.* 109, 813 (1995).
 44. Grayer R. J., Harborne J. B.: *Phytochemistry* 37, 19 (1994).
 45. Miyagawa H., Ishihara A., Kuwahara Y., Ueno T., Mayama S.: *J. Pestic. Sci.* 21, 203 (1996).
 46. Tsuji J., Jackson E. P., Gage D. A., Hammerschmidt R., Somerville S. C.: *Plant Physiol.* 98, 1304 (1992).
 47. Moreau R. A., Powell M. J., Whitaker B. D., Bailey B. A., Anderson J. D.: *Physiol. Plant.* 91, 575 (1994).
 48. Rahimi S., Perry R. N., Wright D. J.: *Physiol. Mol. Plant Pathol.* 49, 49 (1996).
 49. Bravo J. M., Campo S., Murillo I., Coca M., Segundo B. S.: *Plant Mol. Biol.* 52, 745 (2003).
 50. Rahimi S., Perry R. N., Wright D. J.: *Fund. Appl. Nematol.* 16, 549 (1993).
 51. Niemietz C. M., Tyerman S. D.: *FEBS Lett.* 531, 443 (2002).
 52. Zhou Y., Setz N., Niemietz C., Qu H., Offler C. E., Tyerman S. D., Patrick J. W.: *Plant Cell Environ.* 30, 1566 (2007).
 53. Bienert G. P., Moller A. L. B., Kristiansen K. A., Schulz A., Moller I. M., Schjoerring J. K., Jahn T. P.: *J. Biol. Chem.* 282, 1183 (2007).
 54. He Y. K., Li J. Y.: *Planta* 212, 641 (2001).
 55. Kai G. Y., Jiang J. H., Zhao D. L., Zhao L. X., Zhang L., Li Z. G., Guo B. H., Sun X. F., Miao Z. Q., Tang K. X.: *J. Plant Biochem. Biotechnol.* 15, 1 (2006).
 56. Amann M., Nagakura N., Zenk M. H.: *Eur. J. Biochem.* 175, 17 (1988).
 57. Mizusaki S., Tanabe Y., Noguchi M., Tamaki E.: *Plant Cell Physiol.* 12, 633 (1971).
 58. Hsieh M. C., Graham T. L.: *Phytochemistry* 58, 995 (2001).
 59. Jones R. M., Jordan P. M.: *Biochem. J.* 299, 895 (1994).
 60. Krizkova S., Ryant P., Krystofova O., Adam V., Galiova M., Beklova M., Babula P., Kaiser J., Novotny K., Novotny J., Liska M., Malina R., Zehnalek J., Hubalek J., Havel L., Kizek R.: *Sensors* 8, 445 (2008).
 61. Ogonczyk D., Tymecki L., Wyzkiewicz I., Koncki R., Glab S.: *Sens. Actuators, B* 106, 450 (2005).
 62. Sisler E. C.: *Biotechnol. Adv.* 24, 357 (2006).
 63. Chen Y. F., Etheridge N., Schaller G. E.: *Ann. Bot.* 95, 901 (2005).
 64. Beyer E. M.: *Plant Physiol.* 58, 268 (1976).
 65. Veen H.: *Sci. Hortic.* 20, 211 (1983).
 66. Eapen S., George L.: *Plant Cell Tissue Organ Cult.* 51, 229 (1997).
 67. Escalettes V., Dosba F.: *Plant Sci.* 90, 201 (1993).
 68. Palmer C. E.: *Plant Cell Reports* 11, 541 (1992).
 69. Songstad D. D., Duncan D. R., Widholm J. M.: *Plant Cell Reports* 7, 262 (1988).
 70. Kong L. S., Yeung E. C.: *Physiol. Plant.* 93, 298 (1995).
 71. Hyde C. L., Phillips G. C.: *In Vitro Cell. Dev. Biol.-Plant* 32, 72 (1996).
 72. Giridhar P., Reddy B. O., Ravishankar G. A.: *Curr. Sci.* 81, 1166 (2001).
 73. Biddington N. L., Sutherland R. A., Robinson H. T.: *Ann. Bot.* 62, 181 (1988).
 74. Bais H. P., Sudha G., Ravishankar G. A.: *Plant Cell Reports* 20, 547 (2001).
 75. Marton L., Browse J.: *Plant Cell Reports* 10, 235 (1991).
 76. Seong E. S., Song K. J., Jegal S., Yu C. Y., Chung I. M.: *Plant Growth Regul.* 45, 75 (2005).
 77. Singh R., Singh P., Pathak N., Singh V. K., Dwivedi U. N.: *Plant Growth Regul.* 53, 137 (2007).
 78. Hobson G. E., Nichols R., Davies J. N., Atkey P. T.: *J. Plant Physiol.* 116, 21 (1984).
 79. Yangkhamman P., Fukai S., Ichimura K.: *J. Japan. Soc. Hortic. Sci.* 74, 337 (2005).
 80. Halevy A. H., Kofranek A. M.: *J. Am. Soc. Hortic. Sci.* 102, 76 (1977).
 81. Guo H. W., Ecker J. R.: *Curr. Opin. Plant Biol.* 7, 40 (2004).
 82. Rodriguez F. I., Esch J. J., Hall A. E., Binder B. M., Schaller G. E., Bleecker A. B.: *Science* 283, 996 (1999).
 83. Schaller G. E., Bleecker A. B.: *Science* 270, 1809 (1995).
 84. Zhao X. C., Qu X., Mathews D. E., Schaller G. E.: *Plant Physiol.* 130, 1983 (2002).
 85. Binder B. M., Rodriguez F. I., Bleecker A. B., Patterson S. E.: *FEBS Lett.* 581, 5105 (2007).
 86. Attaaly M. A., Saltveit M. E., Hobson G. E.: *Plant Physiol.* 83, 44 (1987).
 87. Belles J. M., Carbonell J., Conejero V.: *Plant Physiol.* 96, 1053 (1991).
 88. Pua E. C., Sim G. E., Chi G. L., Kong L. F.: *Plant Cell Reports* 15, 685 (1996).
 89. Kong L. S., Yeung E. C.: *Plant Sci.* 104, 71 (1994).
 90. Quartacci M. F., Pinzino C., Sgherri C. L. M., Dalla Vecchia F., Navari-Izzo F.: *Physiol. Plant.* 108, 87 (2000).
 91. Verdoni N., Mench M., Cassagne C., Bessoule J. J.: *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 382 (2001).
 92. Akermoun M., Testet E., Cassagne C., Bessoule J. J.: *Biochim. Biophys. Acta Mol. Cell Biol. Lipids* 1581, 21 (2002).
 93. Mongrand S., Cassagne C., Bessoule J. J.: *Plant Physiol.* 122, 845 (2000).
 94. Bessoule J. J., Testet E., Cassagne C.: *Eur. J. Biochem.* 228, 490 (1995).
 95. Puigdomenech I., Bergstrom U.: *Nucl. Safety* 36, 142 (1995).

S. Křížková^a, V. Adam^b, and R. Kizek^a
(^a *Department of Chemistry and Biochemistry,*
^b *Department of Animal Nutrition and Forage Production,*
Faculty of Agronomy, Mendel University of Agriculture
*and Forestry, Brno): **Phytotoxicity of Silver Ions***

Silver in the form of Ag^+ is one of the most toxic heavy metals. At present the effect of silver on processes in plants is intensively investigated. The inhibition of ac-

tion of ethene at the receptor level influences the membrane permeability and, therefore, intake of water and minerals. Inhibition of many plant enzymes and reactive oxygen species by Ag^+ was found. On the other hand, plant species are able to form and deposit silver nanoparticles in their tissues. The effects of Ag^+ on plants are specific, which makes them an important tool in study of plant physiology and in possible practical applications.

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

MODELOVÁNÍ SORPCE TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK NA JÍLOVÉ ZEMINY S PŘÍRODNÍM OBSAHEM ORGANICKÉHO UHLÍKU

VERONIKA RIPPELOVÁ, JOSEF JANKŮ
a MARTIN KUBAL

Ústav chemie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Veronika.Rippelova@vscht.cz, Josef.Janku@vscht.cz

Došlo 12.11.08, přijato 29.1.09.

Klíčová slova: atmogeochemie, VOCs, sorpce, sorpční model, „head-space“, extrakce, distribuční koeficient

Úvod

Problematika zemin znečištěných těkavými organickými látkami (VOCs) je aktuální v souvislosti s nápravou starých ekologických zátěží a s haváriemi spojenými s unikem těchto látek do horninového prostředí. Nedílnou součástí aktivit probíhajících na znečištěných lokalitách je průzkum, a případně sanační a postsanační monitoring, kde všechny tyto činnosti zahrnují odběry vzorků a analýzy VOCs. Náklady na vzorkování a stanovení VOCs pak tvoří nemalou část nákladů nápravných opatření celé sanace.

Kvalita výsledků stanovení VOCs ve složkách životního prostředí obecně závisí na způsobu vzorkování, na vyloučení matričních efektů a na separaci VOCs z matrice (např. půdní vzduch, zemina, podzemní voda). Pro vlastní kvalitativní i kvantitativní analýzu VOCs se používá plynová chromatografie v kombinaci s vhodným detektorem.

V případě určování koncentrací VOCs v nesaturované zóně horninového prostředí může nastat řada komplikací vedoucích ke ztrátám při odběru vzorků zemin (např. v důsledku porušení matrice, jejího zahřátí, nevhodně zvoleného postupu odběru, metody konzervace vzorku v terénu, doby mezi odběrem a zpracováním apod.).

Oproti tomu stanovení VOCs v půdním vzduchu pomocí atmogeochemie^{1,2} jako metody vzorkování nabízí možnosti nejen snížení nákladů na vzorkování, ale i získání průměrné vertikální hladiny znečištění na dané lokalitě oproti prostým bodovým vzorkům zemin. Atmogeochemické metody spočívají v posuzování obsahu VOCs v zemině na základě složení půdní atmosféry. Přechod

kontaminantu do půdního vzduchu závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech látky (tenze par, Henryho konstanta, rozpustnost ve vodě atd.), na celkové úrovni znečištění a na sorpčních vlastnostech zeminy³. Bohužel právě kvůli rozmanitosti znečišťujících látek či směsí a individuality každé matrice výzkum v oblasti atmogeochemie neustále naráží na obtíže v interpretaci výsledků.

Cíl práce

Ve snaze zjednodušit interpretaci výsledků analytických metod, které umožňují stanovit obsah VOCs v půdním vzduchu, byl navržen a experimentálně ověřen nový sorpční model. Pro experimenty byl jako modelový kontaminant zvolen tetrachlorethylen jako zástupce chlorovaných VOCs. Pomocí tohoto modelu je možné, na základě dostupných dat o kontaminantu i zemině, přepočítat koncentraci VOCs v plynné fázi na koncentraci v sušině zeminy. Tento model zpřesňuje stávající sorpční modely a usnadňuje charakterizaci matrice.

Teoretická část

Zemina jako sorbent

Zemina může být definována jako porézní vícesložkový systém, skládající se z tuhé, kapalné a plynné fáze a obsahující živé organismy⁴. V případě, kdy do takového systému vstoupí kontaminující látka, je pro popis její distribuce a transportního chování nutné k zemině přistupovat jako k sorbetu. Podrobná charakterizace zeminy jako sorbentu je časově náročná a v praxi bývá často nezbytné omezit zjišťované sorpční charakteristiky jen na základní parametry, tj. parametry umožňující odhad sorpce a transportu kontaminantu (typ zeminy, sušina, elementární složení, distribuce částic, vlhkost, objem pórů)^{5,6}. Specifický význam pro sorpci na zeminu má obsah jílové a organické hmoty, u kterých se dá předpokládat organofilní povaha⁷.

Jíly jsou sedimentární nebo reziduální neuzpevněné horniny, jejichž zrnitostní frakce je složená z více než 50 % zrn o velikosti menší než 0,002 mm a obsahující jako podstatnou složku (více jak 50 %) jílové minerály⁸. Jejich struktura se vyznačuje přítomností vrstev křemíkových tetraedrů a vrstev osmistěnně koordinovaných atomů kovů (oktaedrů) např. hliníku. Unikátní vlastnosti jíly způsobují především nepatrné rozměry jednotlivých krystalů a jejich vrstevní struktura. Zejména se jedná o schopnost sorpce a iontové výměny, schopnost vázat vodu a díky struktuře vytvářet velký volný povrch (vnější povrch částic i vnitřní povrch mezivrstevnaté struktury)⁴.

Znalost obsahu jíly v zemině je významná pro popis

sorpčního chování kontaminovaných látek. Jílové částice se mohou vyskytovat jako volné částičky, často ulpívají na větších částicích, a nebo jsou vázané společně s organickou hmotou v organojílovém komplexu. Pro stanovení hmotnostního obsahu jílovitých podílů v zemině můžeme použít např. hustoměrnou metodu, která vychází ze Stokesova usazovacího zákona, nebo mikroskopický rozbor. Síťový zrnitostní rozbor, kdy se vzorek zeminy prosévá přes síta standardizované řady, nelze použít pro vzorek se zrny menšími než 0,06 mm. Moderní metody rentgenové fluorescenční analýzy umožňují levně a rychle stanovení vlastního složení jílu a jejich typů⁹.

Aktivní sorpční místa minerálních povrchů jsou při běžné vlhkosti zeminy obsazena pevně vázanými molekulami vody. Tato skutečnost omezuje sorpci VOCs na anorganické povrchy. U suchých zemin pak hraje hlavní roli schopnost jílových částic adsorbovat páry organických látek^{10,11}, což dobře popisuje model vícevrstvé sorpce dle Brunauera, Emmeta a Teller (BET), který v sobě zahrnuje adsorpci VOCs na povrchy minerálů v první fázi a ve fázi druhé proces vytváření vrstev adsorbátu¹².

V přírodních podmínkách povrch zeminy obsahuje alespoň minimální množství nasorbované vody. Molekuly vody významně soutěží s nepolárními organickými látkami o sorpční místa při kontaktu s organickou hmotou v zemině a v případě vysoké vlhkosti matrice se pak organická hmota stává dominantním sorbentem těchto látek v zemině¹¹. Velikost sorpce na vlhké povrchy vrstevnatých hlinito-křemičitanů je pak zanedbatelná. Její příspěvek¹³ je třeba uvažovat v zeminách s obsahem organické hmoty nižší než 0,2 %.

Jako organická hmota v zemině je označována frakce tvořená zbytky odumřelého rostlinného a živočišného materiálu a zbytky částečně rozložených a resyntetizovaných rostlinných a živočišných zbytků. Zeminy se od sebe mohou lišit obsahem a chemickým charakterem organické hmoty (huminy, huminové kyseliny, fulvokyseliny, hymatomelanové kyseliny)¹⁴. Organické složky v zemině mají vliv na pohyb, zadržování a retenci vody, jsou substrátem pro většinu organismů, působí jako půdní pufr, mají vliv na detoxikaci nepříznivých látek a vykazují vysoké sorpční a chelatační vlastnosti.

Hlavní složkou přírodního humusu jsou huminové látky, které lze považovat za půdní koloidy stejně jako hlinitokřemičitany. Organické koloidy se skládají z organických makromolekul s velkou variabilitou v chemickém složení. Jejich podobnost s jílovými minerály spočívá v tom, že nabitá micela, vzniklá kondenzací anebo polymerací základních jader, je obklopena kationty¹⁵. Organické koloidy nejsou krystalické, jejich základními prvky jsou C (50 %), H, N (5 %) a O, místo Si, Al a O v jílových minerálech.

Sorpce molekul kontaminantů do organické hmoty, na rozdíl od minerálních povrchů, nezahrnuje soutěžení s molekulami vody. Distribuce kontaminantů mezi vodným roztokem a organickými koloidy je aproximována jako rovnovážné rozdělení mezi dvěma nemísitelnými kapalinami. Některé studie dnes poukazují na nelineárnost

sorpce do organické hmoty, tedy na to, že určitá část sorbované látky nevratně zůstává v zeminách při desorpci. Předpokládá se, že struktura organické hmoty má duální charakter^{16,17}. Ve frakci, označované jako „soft carbon“ probíhá rychlá povrchová adsorpce, kterou lze popsat lineární sorpční izotermou, zatímco v druhé frakci organické hmoty tzv. „hard carbon“, je organická látka sorbována pomaleji a nelineárně. Pomalou fází lze interpretovat jako difuzi uvnitř částice a sorpci adsorbátu na vnitřní povrchy částic organické hmoty^{18,19}.

Rovnovážné modely sorpce VOC na zeminách

Pro rovnovážnou distribuci VOCs v zeminách jsou důležité čtyři procesy:

- sorpce VOCs na přirozených organických složkách v zemině,
- sorpce VOCs na minerálních složkách zeminy,
- rozpouštění VOCs ve vodě,
- přechod VOCs mezi frakcemi půdní vzduch – voda a vzduch – zemina²⁰.

Distribuci látky v systému mezi jednotlivé fáze (vzduch – voda – zemina) lze jednoduše popsat pomocí distribučních koeficientů (rovnice 1 – 3). Rovnováhu mezi plynou a kapalnou fází popisuje bezrozměrné vyjádření Henryho konstanty H^{bez} , mezi tuhou a kapalnou fází koeficient K_{SW} a distribuci mezi plynou a tuhou fází vyjadřuje koeficient K_{GS} . Pro látku A pak platí:

$$H^{bez} = \frac{C_{AG}}{C_{AW}} \quad (1)$$

$$K_{SW} = \frac{C_{AS}}{C_{AW}} \quad (2)$$

$$K_{GS} = \frac{C_{AG}}{C_{AS}} = \frac{H^{bez}}{K_{SW}} \quad (3)$$

Základní modely používané pro popis sorpce VOCs na zeminách za dominantní sorbent považují přirozené organické složky. V nejjednodušší podobě model uvažuje pouze sorpci na přirozené organické složky, jejichž obsah v zemině je vyjádřen zastoupením celkového organického uhlíku. Parametrem vyjadřujícím schopnost přirozených organických složek zeminy sorbovat VOCs je koeficient sorpce na organický uhlík K_{OC} , který v rovnici (4) popisuje rovnovážnou distribuci látky A mezi 100 % organického uhlíku a vody²¹.

$$K_{OC} = \frac{C_{A,OC}}{C_{AW}} \quad (4)$$

$$K_{SW} = K_{OC} \cdot f_{OC} \quad (5)$$

Rovnice (5) pak představuje jednoduchý sorpční model dle Karrickhoffa, v němž figuruje pouze sorpce na organický uhlík. Obsah organického uhlíku f_{OC} vychází z termické analýzy. Pozdější experimenty studující sorpci^{12,18} zjistily, že organický uhlík hraje jen nepatrnou roli na sorpci při nízkém obsahu organické hmoty v suché zemině. V těchto případech je důležitý povrch zeminy.

Některé literární zdroje^{22,23} spojují sorpci na organický uhlík s tzv. parametrickým modelem, který zahrnuje sorpci na organický uhlík i sorpci na další složky, kterými jsou např. písek, jíla nebo prachové částice. Zavedením tohoto rozšířeného náhledu na mechanismus adsorpce, který je také doporučován v metodikách americké agentury EPA, bylo nutné přiřadit míru sorpce pro jednotlivé zrnitostní frakce (f_{jil} , f_{prach} , f_{pisek}). Pro odhad adsorpčního koeficientu K_{SW} byla zavedena následující rovnice:

(6)

$$K_{SW} = 10^{-2} \cdot K_{OC} \cdot (57,735 \cdot f_{OC} + 2,00 \cdot f_{jil} + 0,4 \cdot f_{prach} + 0,005 \cdot f_{pisek})$$

Aplikace sorpčních modelů

VOCs se rovnovážně distribuuje mezi tři fáze systému – půdní vzduch, vodu a zeminu. Výpočet celkového množství VOCs v systému vychází z bilanční rovnice (7). Množství kontaminantu v jednotlivých fázích lze vyjádřit formou hmotnostně-koncentrační rovnice (8).

$$M_{A,Celk} = M_{AG} + M_{AW} + M_{AS} \quad (7)$$

$$M_{A,Celk} = C_{AG} \cdot M_G + C_{AW} \cdot M_W + C_{AS} \cdot M_A \quad (8)$$

Kombinací rovnic (1), (2), (3), (7) a (8) lze odvodit rovnici (9), pomocí které lze odhadnout z hodnoty koncentrace kontaminantu v plynné fázi C_{AG} koncentraci v sušině zeminy C_{AS} . V rovnici (9) je sorpce látky na tuhou fázi vyjádřena v koeficientu K_{SW} , za který lze doplnit K_{SW} vypočítaný z rovnice (5), (6) a (10).

$$C_{AS} = \frac{C_{AG} \cdot M_G}{M_S} \left[1 + \left(\frac{M_W}{H^{bez} \cdot M_G} \right) + \left(\frac{K_{SW} \cdot M_S}{H^{bez} \cdot M_G} \right) \right] \quad (9)$$

Praktické využití této závislosti, za předpokladu, že dochází k ustálení termodynamické rovnováhy v horninovém prostředí, pak dává prostor pro interpretaci výsledků statické „head-space“ analýzy VOCs v zeminách či aplikaci atmochemického monitoringu na lokalitě.

Nový sorpční model OC-Al-Si

Ve snaze co nejlépe optimalizovat dostupné sorpční modely^{21,22,24,25} bylo cílem této práce vytvořit nový model OC-Al-Si, uvedený v rovnici (10), který zaprvé spojuje

výše zmíněné poznatky o sorpci VOCs v zeminách, zadržuje využívá výsledků stanovení křemíku f_{Si} a hliníku f_{Al} (hmotnostní zlomek) z rentgenové fluorescenční analýzy a zatřetí se zabývá i vlivem vlhkosti minerálních povrchů na sorpci $k_{w,A}$.

(10)

$$K_{SW} = K_{OC} \cdot (0,57735 \cdot f_{OC} + 0,0280 \cdot f_{Al} + 0,00005 \cdot f_{Si}) + (1 - e^{-k_{w,A} \cdot f_{Al}})$$

Mimo tyto tři hlavní body byl také zkoumán vliv teploty během odběru „head-space“ vzorků. Hodnoty K_{OC} a Henryho konstant při 20 °C, popř. 25 °C pro většinu VOCs jsou běžně dostupné. Při odběru vzorku „head-space“ v laboratorních podmínkách není problém udržovat konstantní teplotu takovou, při které jsou dané konstanty zahrnuty do výpočtů. Při vzorkování na lokalitě je realita jiná, neboť teplotu ovlivní hloubka odběru a okolní atmosférické podmínky. Vliv teploty na složení odsávané rovnovážné směsi potvrzují i studie, které sledovaly vliv teploty matrice na transport VOCs v zemině při laboratorní ventovací zkoušce²⁶. Výsledky potvrzují, že zvýšení teploty o 15 °C zdvojnásobí tlak par a dojde ke zdvojnásobení rychlosti odstraňování této látky, což způsobí vzrůst difuzního koeficientu o přibližně 8 %. V průběhu dalšího výzkumu se zaměřujeme na studium tohoto vlivu teploty a rozšíření i na další VOCs. Výsledky budou v blízké době publikovány.

Experimentální část

K ověření platnosti námi navrženého nového sorpčního modelu OC-Al-Si byl použit následující analytický postup. Kontaminované vzorky reálných zemín s různým obsahem organického uhlíku a o různých vlhkostech byly uzavřeny do 40ml skleněných vialek s PTFE septem. Metodou statické „head-space“ byly stanoveny VOCs v plynné fázi a pomocí rovnice (9) a uvedených sorpčních modelů (5), (6) a (10) byl vypočítán obsah kontaminantu v sušině. Obsah kontaminantu v pevné fázi vzorku dále byl stanoven extrakční metodou, kde jako extrakční činidlo byl použit methanol a výsledek byl porovnán s výsledky „head-space“. Přestup analytu do extraktu byl podpořen ultrazvukovou lázní²⁷. Měření obsahu kontaminantu v zemině z kapalinové extrakce neposkytuje exaktně vyjádřenou koncentraci C_{AS} , ale pouze informaci o celkovém množství kontaminantu ve všech třech fázích zeminy. Nicméně byl použit předpoklad, že se od hodnoty C_{AS} téměř neliší.

Výsledky a diskuse

Na základě experimentálních výsledků byla přiřazena různá míra sorpce organickému podílu, jílovému podílu a ostatním minerálním podílům v matrici. V rovnici (10) se předpokládá, že obsah jílu ve vzorku je úměrný obsahu

Tabulka I
Konstanta $k_{W,A}$ pro tetrachlorethylen v závislosti na vlhkosti

Vlhkost [hm.%]	$k_{W,A}$
< 3	0,0006
5	0,0052
10	0,0247
20	0,0379

hliníku a křemíku získaných z výsledků rentgenové fluorescenční analýzy. Křemík se v zeminách vyskytuje nejen v jílových minerálech, ale převážně v písčité frakci jako SiO_2 s výrazně menším specifickým povrchem, než je tomu u jílu. Proto byla křemíku přiřazena nižší míra sorpce, jinak bychom získali chybné výsledky. V modelu OC-Si-Al je tedy zejména zohledněna sorpce VOCs do hlinítokřemičitanové struktury jílových minerálů. Předpokládáme, že hliník je obsažen v zeminách pouze v oktaedrických strukturách jílových minerálů (montmorillonit obsahuje 12,5 hm.%).

Problematickým bodem výše uvedeného modelu OC-Al-Si je člen $k_{W,A}$, který je specifický pro daný kontaminant a závisí na vlhkosti matrice. To se projevuje především u jílovitých částic, u kterých s rostoucí vlhkostí dochází k zaplnění sorpčních míst vodou. Nabízejí se dvě možné cesty dalšího výzkumu. Ideální by bylo nalézt konstantu k_W takovou, která by vyhovovala všem běžným kontaminantům. Druhou, obtížnější cestou, je vytvoření dostatečné databáze konstant $k_{W,A}$ pro různé kontaminanty, která bude vycházet z experimentálních dat získaných

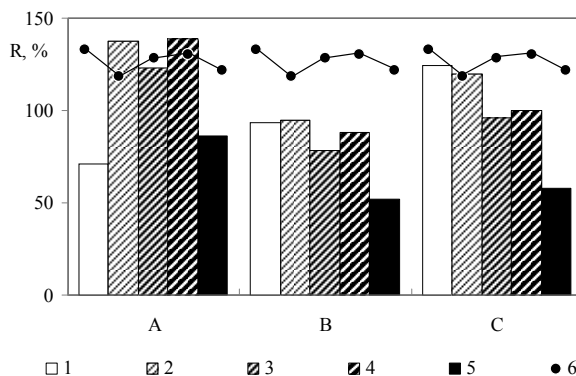
Tabulka II
Zpětná výtěžnost „head-space“ analýz (vztaženo na sušinu)

Obsah OC [%]	Vlhkost [hm.%]	Zpětná výtěžnost za použití modelu		
		Karrickhoffova	parametrického	OC-Al-Si
0	1,2	53,2	70,5	93,3
	10	65,9	86,6	114,4
	20	63,0	80,5	104,8
1,6	1,2	116,1	79,6	100,7
	10	112,6	77,8	98,1
	20	211,3	147,1	185,0
3,3	1,2	96,1	61,1	74,7
	10	124,9	79,5	97,2
	20	155,3	99,4	121,4
5	1,2	106,5	67,9	77,0
	10	94,8	65,2	68,8
	20	119,2	76,6	87,0
10,5	1,2	70,6	42,4	47,6
	10	108,6	65,3	73,4
	20	177,6	120,2	107,1
<i>Průměrná zpětná výtěžnost</i>		<i>111,7</i>	<i>81,3</i>	<i>96,7</i>

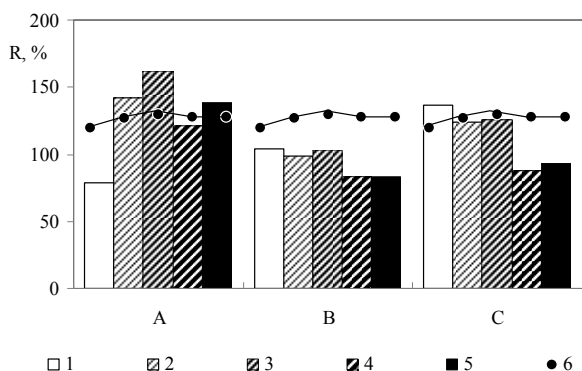
z pokusů na pseudoreálných zeminách s definovaným podílem hliníku. Chování konstanty $k_{W,A}$ přibližuje tab. I.

Výsledky analýz plynné fáze i extraktů pevné fáze byly shodně vztaženy na obsah kontaminantu v sušině a navzájem porovnány. Jejich rozdíl uvádí tab. II.

Výsledná průměrná odchylka výtěžností „head-space“ analýz od standardní extrakční metody za použití námi navrženého modelu OC-Al-Si byla 3,3 %. Tím byla dosažena korekce 15,0 % oproti modelu dle Karickhoffa



Obr. 1. Porovnání sorpčních modelů pro zeminy o vlhkosti 1,2 hm.% pomocí zpětné výtěžnosti (R, %) „head-space“ metody; použité modely: A – Karrickhoffův, B – parametrický, C – OC-Si-Al. Obsah organického uhlíku v zemině: 1 – 0,0 %, 2 – 1,6 %, 3 – 3,3 %, 4 – 5,0 %, 5 – 10,5 %, 6 – zpětná výtěžnost extrakce u daného vzorku

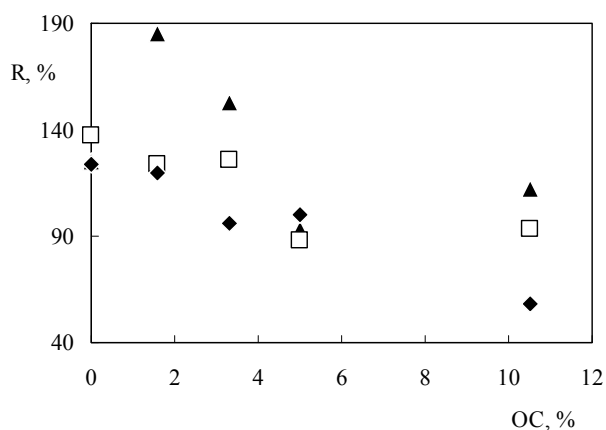


Obr. 2. Porovnání sorpčních modelů pro zeminy o vlhkosti 10 hm.% pomocí zpětné výtěžnosti (R, %) „head-space“ metody; použité modely: A – Karrickhoffův, B – parametrický, C – OC-Si-Al. Obsah organického uhlíku v zemině: 1 – 0,0 %, 2 – 1,6 %, 3 – 3,3 %, 4 – 5,0 %, 5 – 10,5 %, 6 – zpětná výtěžnost extrakce u daného vzorku

a 15,4 % od modelu Strengheho a Petersona a výsledky se více přiblížily hodnotám získaným extrakční metodou.

Zajímavé k diskusi jsou výsledky u vzorku zeminy s obsahem organického uhlíku 1,6 % při 20% vlhkosti, kde výtěžnosti „head-space“ analýzy byly výrazně vyšší. Charakteristická pro tento vzorek byla jeho nízká kapacita pro vodu, což lze odůvodnit nízkým obsahem organické hmoty a dále tím, že zeminu tvořily více než z 50 % částice větší než 1 mm.

Obr. 1 znázorňuje porovnání výsledků extrakce methanolem a „head-space“ analýzy pro zeminy o různém obsahu organického uhlíku při vlhkosti zeminy 1,2 hm.%, při které se projevuje i sorpce na anorganické povrchy.



Obr. 3. Závislost zpětných výtěžností (R, %) „head-space“ metod na obsahu organického uhlíku (OC, %) a vlhkosti zeminy; vlhkost zeminy: ♦ 1,2 hm.%, □ 10 hm.%, ▲ 20 hm.%

Nízká výtěžnost této metody pro zeminy s obsahem organického uhlíku přes 10 % potvrdila, že metoda „head-space“ je použitelná pro zeminy s obsahem organického uhlíku do 5 %. Výsledky ukazují také na fakt, že i zemina s nulovým obsahem přirozené organické hmoty má sorpční schopnost a je nutné do modelu tuto skutečnost zahrnout. Použití Karrickhoffova sorpčního modelu pro tyto zeminy s nulovým obsahem uhlíku je nevhodné a poskytuje výrazně nižší hodnoty.

Obdobné porovnání znázorňuje i obr. 2 pro zeminy o vlhkosti 10 hm.%. Při použití modelu parametrického získáme nižší koncentrace VOCs než ve vzorku, kde byly zjištěny extrakcí methanolem.

Jiný úhel pohledu na experiment je znázorněn v obr. 3. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u zemin s obsahem organického uhlíku 3,3 % při všech zkoumaných vlhkostech. Zeminy s menším obsahem přirozené organické hmoty měly zvýšenou výtěžnost, tedy VOCs byla slaběji sorbována na zeminu, než bylo očekáváno dle modelu OC-Al-Si. Stejně tak tomu bylo při vysoké vlhkosti, kdy již aktivní místa pro sorpci na minerálních površích byla zaplněna molekulami vody. Zeminy s vyšším obsahem organického uhlíku měly vyšší zádržnou kapacitu pro vodu (měly schopnost zadržet až 30 hm.% vody). VOCs je natolik silně vázána na sorbentu, neochotně přechází do plynné fáze. I v tomto případě přetrvával trend vyšších výtěžností při vlhkosti 10 hm.% a vyšší.

Závěr

Model OC-Al-Si, podle kterého jsou VOCs sorbovány na organickou hmotu i na povrch hlinitokřemičitanů, vykazuje výsledky lépe srovnatelné s extrakční metodou. Výstupy z této studie lze použít nejen v atmochemii, ale i pro zpřesnění sorpčních modelů a schopnosti matrice uvolňovat páry kontaminantu do plynné fáze. Nový sorpční model vychází z čistě prvkového složení zeminy. Jednoznačně říká, jak kvantifikovat množství jílových minerálů v zemině. V budoucnu se v tomto modelu bude nutně blíže zaměřit na to, jaký vliv na sorpci má vlhká organická hmota a jaký vliv jílové minerály.

Finančně práci podpořila Grantová agentura České republiky v rámci grantu 104/06/1079 a MSM 6046137308 Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Seznam symbolů

- $C_{A,OC}$ rovnovážná koncentrace látky A v organické fázi [mol kg^{-1}],
 C_{AG} rovnovážná koncentrace látky A v půdním vzduchu [mg kg^{-1} vzduchu],
 C_{AS} rovnovážná koncentrace látky A v sušině zeminy [mg kg^{-1} sušiny]

C_{AW}	rovnovážná koncentrace látky A ve vodě [mol l ⁻¹]
f_{Al}	obsah hliníku [hm. zlomek]
f_{Jil}	obsah jílových částic [hm. zlomek]
f_{OC}	obsah organického uhlíku v zemině [hm. zlomek]
f_{Pisek}	obsah písčitého [hm. zlomek]
f_{Prach}	obsah prachových částic [hm. zlomek]
f_{Si}	obsah křemíku [hm. zlomek]
H^{bez}	bezrozměrné vyjádření Henryho konstanty
K_{SW}	distribuční koeficient zemina – voda [ml g ⁻¹]
K_{GW}	distribuční koeficient půdní vzduch – zemina [g ml ⁻¹]
K_{OC}	rozdělovací koeficient organický uhlík – voda [l kg ⁻¹]
$k_{W,A}$	faktor vlivu vlhkosti jílu na sorpci látky A
$M_{G(W,S)}$	hmotnost půdního vzduchu (vody, zeminy) [kg]
$M_{AG(AW,AS)}$	hmotnost látky A v půdním vzduchu (vodě, zemině) [mg]
VOCs	těkavé organické látky (Volatile Organic Compounds)

LITERATURA

- Najmanová P., Nyplová P., Kubal M., Janků J.: Chem. Listy 100, 896 (2006).
- Landa I., Mazáč O., Bláha J., Rak M., Rozenský M.: U-R-GP 7, 212 (1995).
- Landa I., Mazáč O., Bláha J.: U-R-GP 4, 212 (1995).
- Bohn H. L., McNeal B. L., O'Connor G. A.: *Soil Chemistry*, 2. vyd. Wiley, Chichester 1985.
- Janků J.: *Analytika odpadů*, 3. vyd. VŠCHT Praha, Praha 2002.
- Zdravkov B., Čermák J. J., Janků J., Kučerová V., Šefara M.: Chem. Listy 102, 434 (2008).
- Kloprogge J., Korbijn L., Koster T.: Appl. Clay Sci. 12, 85 (1997).
- ČSN 72 1001 a ČSN 73 1001: *Návod pro pojmenování a popis zemín*
- <http://www.sci.muni.cz/~vavra/vyuka>, staženo 25. 10. 2008.
- Kalbe U., Müller W. W., Berger W.: Appl. Clay Sci. 21, 67 (2002).
- Dural N. H., Chen C.: J. Hazard. Mater. 53, 75 (1997).
- Morrissey F. A., Grismer M.: J. Contam. Hydrol. 36, 291 (1999).
- Čermáková H.: *Disertační práce*. VŠCHT Praha, Praha 2002.
- Veselá L., Kubal M., Kozler J., Innemanová P.: Chem. Listy 99, 711 (2005).
- Stevenson F. J.: *Humus Chemistry*. Wiley, New York 1982.
- Aochi Y. O., Farmer W. J.: 31, 2520 (1997).
- Chiou C. T., Kile D. E., Rutherford D. W.: Environ. Sci. Technol. 34, 1254 (2000).
- Ball W. P., Roberts P.: Environ. Sci. Technol. 25, 1223 (1991).
- Ball W. P., Roberts P. V.: Environ. Sci. Technol. 25, 1238 (1991).
- Wania F., Mackay D.: Environ. Pollut. 100, 223 (1999).
- Karickhoff S. W.: J. Hydraul. Eng. 110, 707 (1984).
- Streng D. L., Peterson S. R.: *Chemical Data Bases for the Multimedia Environmental Pollutant Assessment System (MEPAS)*, Pacific Northwest Laboratory, Washington 1989.
- EPA 402-R-99-004A: *Understanding Variation in Partition Coefficient, Kd, Values*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington 1999.
- Slezáková K.: *Diplomová práce*. VŠCHT Praha, Praha 2002.
- Kučerová V., Janků J.: *Sanační technologie XI., Třebíč, 20.-22.5. 2008*, Sborník přednášek (Halousková O., ed.), str. 104. Vodní zdroje EKOMONITOR, Chrudim 2008.
- Kučerová V., Šefara M., Najmanová P., Zdravkov B., Čermák J. J., Janků J.: *Sanační technologie X., Uherské Hradiště, 22.-24.5. 2007*, Sborník přednášek (Burkhard J., Halousková O., ed.), str. 120. Vodní zdroje EKOMONITOR, Chrudim 2007.
- Kučerová V.: *Diplomová práce*. VŠCHT Praha, Praha 2008.

V. Rippelová, J. Janků, and M. Kubal (*Institute of Chemistry of Environment Protection, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Modelling Sorption of Volatile Organic Contaminants on Clay Soils Containing Organic Carbon**

An innovative approach to the modelling of distribution of volatile organic contaminants in the system soil dry matter – soil water – soil air is presented. An extended sorption coefficient is introduced comprising specific sorption on silicon- and aluminium-based soil constituents. The model was verified experimentally by the laboratory-scale simulation of tetrachloroethene sorption. The contaminated model samples were analyzed. The resulting distribution model confirmed the validity and practical importance of the extended soil sorption coefficient, which can be easily obtained by elemental analysis of the soil.

STANOVENÍ TOXICITY BINÁRNÍCH SMĚSÍ POMOCÍ HEPATOCYTŮ Z POTKANA

ADÉLA POKORNÁ, MILOŇ TICHÝ, JANA NERUDOVÁ, JANA TUMOVÁ a IVETA HANZLÍKOVÁ

Státní zdravotní ústav, Šrobárova 48, 100 42 Praha 10
michy@szu.cz

Došlo 23.12.08, přijato 29.1.09.

Klíčová slova: akutní toxicita, binární směsi chemikálií, test s hepatocyty, diklofenak, chlorid nikelnatý, dichloranilin

Úvod

Současné působení chemických znečištěnin v životním prostředí na člověka a na samo životní prostředí je běžné. Chemické látky se do prostředí dostávají z různých oblastí lidské činnosti; ze zemědělství, průmyslové výroby, farmacie, a následně ze zdravotnictví, dopravy, a tak by se dala vypočítat veškerá činnost. Snadno tak mohou působit společně odpad z průmyslové výroby, léčiv a zemědělství. Sole niklu, diklofenak a 3,4-dichloranilin tvoří část znečišťujících látek a mohou tak být příkladem.

Nikelnaté ionty jsou pro organismy pravděpodobně esenciální, nicméně výroba tisíců tun sloučenin niklu má za následek kontaminaci půdy, vod i ovzduší. Do přírody se dostává z průmyslových emisí i ze zemědělství. Od roku 1990 se světová produkce niklu zdvojnásobila z 900 000 tun na 1 800 000 tun ročně, úměrně tomu bude vysoká i produkce chloridu nikelnatého¹. Chlorid nikelnatý je klasifikován jako toxický se symbolem T. Je podezřelý z karcinogenity, genotoxicity, z alergizujících účinků a může mít vliv na rozmnožování².

Rozkladem herbicidů diuronu, linuronu a propanilu, používaných v zemědělství k ochraně rostlin, se dostává do půdy 3,4-dichloranilin³. Tato látka se snadno váže na organický materiál v půdách a tam se kumuluje. Nejsou údaje, že by měl karcinogenní nebo mutagenní účinky, nicméně je zde podobnost s 4-chloranilinem, který z karcinogenity podezřelý je. Je nebezpečný pro vodní organismy, u lidí dráždí oči a kůži a může způsobit methemoglobinii (cyanosu)³. Není tedy zcela bezpečný a bývá klasifikován jako toxický se symbolem T.

Příkladem velmi využívané účinné látky v léčivech je diklofenak. Diklofenak, 2-aryloctová kyselina, je účinná protizánětlivá sloučenina, obsažená v nesteroidních protizánětlivých léčivech. Má i analgetické a antipyretické

vlastnosti, a proto je široce užíván v lécích tlumících bolest kloubů a svalů. Ani jeho toxické účinky však nejsou zanedbatelné. Diklofenak a jeho metabolity se vylučují a odpadními vodami značně kontaminují životní prostředí.

Odhad rizika expozice směsím chemických látek není jednoduchý. Není vždy známe, jak se složky navzájem v účincích ovlivňují. Pokud se předpokládá, že se velikosti účinků jednotlivých složek sčítají⁴, nemusí tomu tak být vždy⁵. Experimentálních podkladů je však nedostatek.

Při identifikaci nebezpečnosti (hazardu) styku organismů s chemickými látkami je jednou z důležitých vlastností akutní toxicita. V současné době je snaha i při stanovení akutní toxicity chemických látek použít alternativní testy k testům na zvířatech jak *in vitro*, tak i *in silico*⁶, které by původní testy na obratlovcích nahradili. Takovým testem by mohl být i test na primárních hepatocytech z potkana. Ten v sobě spojuje výhody testů na nižších organismech (práce s roztoky sloučenin a velký počet testovacích „jednotek“ – jaterních buněk) s výhodami testů na vyšších organismech (buňky savců).

Použití jaterních buněk pro testování toxicity není záležitost zdaleka nová. Od sedmdesátých let minulého století, kdy byla vyvinuta metoda jejich izolace, byly používány zejména pro zkoumání metabolismu xenobiotik^{7,8}.

Cílem této práce bylo stanovit akutní toxicitu dvou směsí látek s rozdílným působením a rozdílného původu: chloridu nikelnatého s diklofenakem a s 3,4-dichloranilinem. Pro stanovení akutní toxicity těchto směsí byly použity primární hepatocyty z potkana. Byly stanoveny efektivní koncentrace EC50(M) pro ireversibilní poškození membrán buněk barvením trypanovou modří, viabilitu, a EC50(M) pro zásah do metabolických funkcí buněk testem ureogenese.

Experimentální část

Chemické sloučeniny

Testované látky: chlorid nikelnatý hexahydrát, CAS 7791-20-0 čistoty p.a. firmy Lachema; 3,4-dichloranilin, CAS 95-76-1, 98%, ALDRICH, diklofenak sodný, CAS 15307-79-6, p.a., SIGMA-ALDRICH Chemie, Steinheim, Německo.

Sloučeniny potřebné pro přípravu pracovních roztoků a pufrů byly čistoty p.a. firmy LACHEMA (NaCl, KCl, CaCl₂·2H₂O, NH₄Cl, H₃PO₄, KH₂PO₄, Na₂HPO₄·12 H₂O, MgSO₄·7 H₂O), HEPES (4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinethansulfonová kyselina) p.a. firmy SIGMA (kat. č. H-3375), EGTA (ethylen glykol-bis(β-aminoethylether)-N,N,N',N'-tetraoctová kyselina), p.a. firmy MERCK, kolagenosa (816 IU) firmy SEVAC, albumin běžné čistoty firmy IMUNA. Trypanová modř pro testování životnosti (viability) od firmy LACHEMA, pro stanovení ureogenese ornitin, LACHEMA, močovina, diacetylmonoxim a thiosemikarbazid, MERCK. Pro práci se zvířaty narcotan a heparin firmy LÉČIVA ČR.

Pracovní roztoky

Hankův roztok: 80 g NaCl, 4 g KCl, 2 g MgSO₄ · 7 H₂O, 0,6 g Na₂HPO₄ · 2 H₂O, 0,6 g KH₂PO₄ do 1 litru destilované vody.

Modifikovaný Hankův roztok pro přípravu perfuzních roztoků: 25 ml Hankova roztoku, 222 ml destilované vody, 0,525 g NaHCO₃, 0,75 g HEPES.

Perfuzní Hankův roztok I: 150 ml modifikovaného Hankova roztoku, 0,0342 g EGTA

Perfuzní Hankův roztok II: 100 ml modifikovaného Hankova roztoku, 0,1 g kolagenosa, 0,588 g CaCl₂ · 2 H₂O.

Kultivační médium Krebsův-Henseleitův pufr pH 7,4: 6,9 g NaCl, 0,36 g KCl, 0,13 g KH₂PO₄, 0,295 g MgSO₄ · 7 H₂O, 0,374 g CaCl₂ · 2 H₂O, 2,0 g NaHCO₃ do 1 litru destilované vody. Před použitím jsou roztoky probublávány pneumoxidem (95 % O₂, 5 % CO₂) a temperovány na 37 °C.

Pro barvení Trypanovou modří: 1 g Trypanové modře do 250 ml Krebsova-Henseleitova pufru a zfiltrovat přes 0,22 μm filtr.

Pro ureogenesi roztok ornitinu: 0,424 g NH₄Cl, 0,134 g ornitin do 40 ml Krebsova-Henseleitova pufru.

Roztok A: 300 ml 85% H₃PO₄, 200 ml destilované vody.

Roztok B: 600 mg diacetylmonoximu, 30 mg thiosemikarbazidu do 100 ml destilované vody.

Pokusná zvířata

Pro přípravu hepatocytů byla použita játra ze samců potkanů kmene Wistar hmotnosti 250–300 g od firmy Velaz, s.r.o. Potkani byli chováni po čtyřech v kleci ve zvěřinci Státního zdravotního ústavu, Praha, za podmínek v souladu se zásadami zacházení s pokusnými zvířaty podle § 11 vyhlášky č. 207/2004 Sb. o ochraně, chovu a využití pokusných zvířat. Byl zaručen 12 hodinový cyklus světlo/tma při teplotě 22 °C a vlhkosti 55 % s volným přístupem k potravě i vodě. Játra byla potkanům vyjmuta v anestézii působením narkotanu a zvířata byla po té utrácena.

*Metody**Izolace hepatocytů*

Hepatocyty byly izolovány popsáním postupem⁹. Po odstranění vápenatých iontů z jater perfuzí roztokem, obsahujícím chelatační činidlo EGTA jsou buňky uvolněny perfuzí roztokem, obsahujícím kolagenosu. Kolagenosa uvolní kolagenové vazby ve struktuře jaterní tkáně. Získaná suspence jaterních buněk se převede do kultivačního média.

Perfuzní aparatura se skládá z nádoby na perfuzní roztoky propojené přes oxygenátor a peristaltickou pumpu s kanylou, která je zavedena do portální žíly jater. K aparatuře je připojen přívod pneumoxidu a z vodní lázně pro udržování teploty perfuzních roztoků na 37 °C. Jako perfuzní roztoky jsou použity dvě modifikace Hankova solného roztoku. Nejprve se provádí perfuze s Hankovým roz-

tokem, který obsahuje chelatační činidlo EGTA pro odstranění vápenatých iontů, poté se provádí perfuze Hankovým roztokem s přidáním kolagenosou.

Suspence hepatocytů se přemísť do kultivačních baňek s kulatým dnem (obsahu 50 ml), které jsou připevněny na rotační odparce. K rotační odparce je připojen přestupník, umožňující spojení s pěti baňkami. Odparka je umístěna tak, aby baňky mohly procházet skrz vodní lázeň s konstantní teplotou 37 °C. Jako kultivační médium je použit Krebsův-Henseleitův pufr o pH 7,4. Do kultivačního média se přidává testovaná látka v různých koncentracích tak, aby bylo možné sestavit závislost účinnosti na koncentraci.

U každé šarže suspence hepatocytů je před dalšími pokusy stanovena životnost (viabilita) barvením Trypanovou modří. Průměrná životnost se pohybuje kolem 80 %. V mikroskopu se vitální hepatocyty zobrazí morfologicky bez poruchy, jako samostatné kulaté buňky. Pro další testy jsou hepatocyty ředěny na koncentraci kolem 2 · 10⁶ živých (nebarevných) buněk/ml. Takto suspendovaná kultura hepatocytů přežívá v použitelném stavu asi 4 hodiny¹⁰.

Barvení Trypanovou modří

Optické rozlišení ireversibilního poškození buněčné membrány hepatocytů se provádí pozorováním v mikroskopu (Carl Zeiss Jena, zvětšení 125×) po obarvení Trypanovou modří s použitím Bürkerovy komůrky¹¹. Barvivo neproniká do neporušených, živých buněk a obarví jen buňky s poškozenou buněčnou membránou, mrtvé buňky. To je možné opticky rozlišit. Viabilita, životnost, je kvantifikována jako poměr počtu živých buněk proti celkovému (živé i mrtvé) počtu buněk. Vynásobením stem ji dostaneme v procentech. Pokud z jakéhokoliv důvodu nedojde k úhynu a všechny jsou živé, byla by viabilita 100 %.

Počty živých a mrtvých buněk se počítají na začátku a po 60 minutové expozici v pěti čtvercích Bürkerovy komůrky a jejich součty se použijí k dalšímu výpočtu.

Kultivační baňky jsou naplněny roztokem (8,5 až 9,5 ml) testované chemické látky v kultivačním médiu. Suspence hepatocytů (0,5–1,5 ml) je přidána (celkový objem 10 ml) a po krátkém zamíchání se 50 μl výsledné suspence okamžitě napipetuje do zkumavky obsahující 0,5 ml roztoku Trypanové modří. Bürkerova komůrka se naplní obarvenou suspensí hepatocytů a počítá se počet čistých (živých, vitálních) a počet zbarvených (mrtvých) buněk v pěti čtvercích obou počítacích prostorů komůrky na její úhlopříčce. Průměr poměrů mezi živými buňkami a celkovým počtem (živé plus mrtvé) buněk je označen jako počáteční (nulová) životnost (viabilita) připravené suspence hepatocytů. Viabilita blanku (bez jakékoliv látky) po 60 min kultivace zmenšená o počáteční viabilitu je pokládána za 100% viabilitu. Účinnost všech koncentrací testované látky je počítána po 60 min expozici v procentech ze 100% viability blanku. Z výsledků jednotlivých vzorků je zkonstruována křivka závislost velikosti účinku, viabilita (100–0 %), na koncentraci a vypočítá se EC50.

Tvorba močoviny (ureogenese)

Tento test stanoví funkční integritu a metabolickou schopnost nebo neschopnost hepatocytů, nabourání jejich metabolických cest. Narušení metabolických cest je charakterizováno změnou schopnosti měnit ornitin v močovinu. Koncentrace močoviny se měří spektrofotometricky v suspensi hepatocytů při 520 nm pomocí kalibrační křivky¹². Rozdíl mezi koncentrací močoviny na počátku pokusu před přidání testované látky a po 30 min expozice sledovanou látkou odpovídá tvorbě močoviny. Tento rozdíl ve vzorku, do kterého nebyla přidána žádná látka, je pokládáno za 100 %. Hodnoty exponovaných vzorků jsou k této kontrolní 100% hodnotě vztaženy.

Stanovení se provádělo v tomtéž roztoku, jako byla měřena životnost barvením Trypanovou modří. Objem 50 μ l roztoku ornitinu byl přidán těsně před přidáním suspence hepatocytů. Po krátkém promíchání bylo 200 μ l vzniklé suspence pipetováno do zkumavky, která obsahovala 2 ml směsi roztoků A a B (5 : 1)¹² a 30 min inkubována za stálého míchání při teplotě 37 °C. Tento postup byl opakován se vzorky, obsahujícími různou koncentraci testované látky tak, aby mohla být sestrojena úplná křivka závislosti velikosti účinku na koncentraci testované látky. Takto připravené vzorky mohou být přechovávány v chladničce. Jakmile všechny vzorky byly připraveny, byly přemístěny na 20 min do vroucí vody. Potom byly ochlazeny pod tekoucí studenou vodou a proměřena absorbance při 520 nm.

Rozdíl mezi koncentrací močoviny na počátku pokusu a po 30 min inkubace kontrolního vzorku bez testované látky bylo považováno za 100 %. Koncentrace močoviny ostatních vzorků s rozdílnou koncentrací testované látky byla přepočtena na procenta v tomto měřítku a sestrojena křivka závislosti velikosti účinku na koncentraci testované látky pro výpočet EC50.

Křivka závislosti velikosti účinku na koncentraci

Pro sestrojení závislosti odpovědi na koncentraci testované látky a výpočet EC50 byl použit program Origin 6.1. Hodnoty EC50 v molárních koncentracích udávají koncentraci testovaných látek v roztoku, při které dochází ke snížení životnosti buněk (viability) nebo metabolické aktivity na 50 %. Poměr látek v testovaném roztoku musí být vždy znám a uveden.

Účinek binárních směsí byl testován při různém molárním poměru látek ve směsi. Pokud to bylo možné, byla pro jednotlivé směsi stanovena EC50 (M) jako souhrnná koncentrace látek ve směsi, způsobující účinek. Takže

v případě směsi chloridu nikelnatého s 3,4-dichloranilinem je v tabulce uvedena normalizovaná log EC50_n (M) spolu s nenormalizovanou, reálnou hodnotou EC50 proti molárnímu poměru směsi¹³ (rovnice (1) a (2)). V případě směsi s diklofenakem sodným mohlo být uvedeno jen procento snížení původních hodnot ureogenese nebo životnosti.

Normalizace účinku a molární zlomek

Velikost účinku EC50 směsi chloridu nikelnatého (A) s 3,4-dichloranilinem (B) byla normalizována na hodnoty EC50 složek směsi (EC50_n)¹³. K normalizaci byly použity následující rovnice (1) a (2):

$$EC50_n = EC50(A+B) / [EC50(A) R(A)_n + EC50(B) R(B)_n] \quad (1)$$

$$R(A)_n = c_A / EC50(A) [(c_A / EC50(A)) + (c_B / EC50(B))] \quad (2)$$

$$R(B)_n = 1 - R(A)_n \quad (3)$$

c_A , c_B příspěvky látek A nebo B v efektivní koncentraci směsi A+B, EC50 (A+B), spodní index n označuje normalizované hodnoty.

U směsi chloridu nikelnatého s diklofenakem nemohla být normalizace provedena vzhledem k špatné rozpustnosti diklofenaku. V tomto případě byl použit nasycený roztok sodné soli diklofenaku ve vodě, ve kterém bylo rozpuštěno patřičné množství naváženého chloridu nikelnatého. Molární koncentrace diklofenaku tedy byla pro všechny testované roztoky stejná. Molární poměr je rozdílný podle velikosti koncentrace chloridu nikelnatého.

Molárním poměrem rozumíme poměr molárních koncentrací obou látek, někdy se objeví termín molární zlomek, který v tomto sdělení znamená totéž: poměr molárních koncentrací složek ve směsi, kde je opomenuta třetí složka voda jako rozpouštědlo. Molární poměr „směsí“ s čistou látkou je roven jedné bez látky nule.

Výsledky

Hodnoty EC50 čistých testovaných látek jsou uvedeny v tabulce I. V tabulce II jsou shrnuty výsledky testování směsi chloridu nikelnatého s 3,4-dichloranilinem, v tabulce III směsi chloridu nikelnatého se sodnou solí diklofenaku.

Hodnoty EC50 chloridu nikelnatého a 3,4-dichloranilinu se liší o dva řády (tab. I). Podle toho se podstatně

Tabulka I

Účinek látek na metabolismus a životnost primárních hepatocytů z potkanů kvantitativně vyjádření jako EC50 [mM]

Látka	CAS	MW	Test ureogenese EC50 [mM]	Test životnosti EC50 [mM]
NiCl · 6 H ₂ O	7791-20-0	237,70	155,2(±25,2)	236,0(±23,2)
3,4-Dichloranilin	95-76-1	162,02	1,09 (±0,01)	2,33 (±0,03)
Diklofenak sodium	15307-79-6	318.14	1,08 (±0,69)	2,05 (±0,03)

Tabulka II

Účinek binární směsi chloridu nikelnatého (hexahydrát) (A) s 3,4-dichloranilinem (B) na metabolismus a životnost primárních hepatocytů z potkana

% ve směsi ^a		$R_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ ^b [M]	Test ureogenese ^c		Test životnosti ^c	
A	B		EC50 [mM]	EC50 _n [mM]	EC50 [mM]	EC50 _n [mM]
0	100	0	1,09(±0,01) ^d	1,0	2,33(±0,15)	1,0
25	75	0,25	1,31(±0,03)	0,91	2,84(±0,1)	0,91
50	50	0,50	2,01(±0,01)	0,92	4,29(±0,3)	0,92
75	25	0,75	4,02(±0,30)	0,93	8,23(±0,1)	0,90
100	0	1	155,2(±25,2)	1,0	236,0(±23,2)	1,0

^a mol.%, ^b $R_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 1 - R_{3,4\text{-dichloranilin}}$, ^c spodní index n označuje normalizovanou hodnotu, ^d v závorce je standardní odchyška počítaná ze závislosti velikosti účinku na koncentraci látek ve směsi

liší i hodnoty EC50 jejich směsí. Normalizované hodnoty EC50 směsí jsou stejné, poněkud statisticky nevýznamně, pod hodnotou jedna (tab. II). Nižší hodnoty EC50 znamenají vyšší toxicitu směsí (k úmrtí je třeba jejich menší molární koncentrace).

Směsi pro výsledky v tab. III byly tvořeny tak, že do roztoku 3,8 mM diklofenaku sodného bylo navázeno takové množství chloridu nikelnatého, aby výsledný roztok měl jeho v tabulce uvedenou molární koncentraci. Molární poměr pro diklofenak byl počítán z těchto koncentrací. Proto je v tabulce uváděn účinek směsí procentem změny životnosti, nikoliv hodnotou EC50. Je porovnána změna životnosti hepatocytů působením čistého chloridu nikelnatého s působením směsí s toutéž koncentrací chloridu nikelnatého ovlivněnou konstantní koncentrací diklofenaku sodného.

Diskuse

Značný rozdíl v indexech toxicity EC50 chloridu nikelnatého a 3,4-dichloranilinu (tab. I) znemožňuje z naměřených hodnot posoudit, zda se ve směsi jejich toxicita ovlivňuje nebo pouze sčítá (tab. II). Pro toto posouzení je vhodné tyto hodnoty normalizovat. Normalizované EC50, označené jako EC50_n, nabývají pro čisté látky hodnotu jedna. Pokud jde o aditivní účinek směsí, kde se velikosti účinků jednotlivých složek v účinku směsí pouze sčítají, nabývají i tyto směšné EC50 hodnoty jedna. Pokud jsou normalizované hodnoty od jedné významně odlišné, znamená to, že se látky v účinku ovlivňují. Důvody mohou být rozličné.

V tab. II jsou uvedeny hodnoty EC50 pro účinek směsí chloridu nikelnatého a 3,4-dichloranilinu na životnost

Tabulka III

Účinek binární směsi chloridu nikelnatého (hexahydrát) (A) se sodnou solí diklofenaku (B) na životnost primárních hepatocytů z potkana

Ve směsi ^a		$R_{\text{diklofenak}}$ ^b	% životnosti směsi	% životnosti $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A)
A (M)	B ^a (M)			
0,00	0,0038	1,0	0	100
0,001	0,0038	0,79	45	
0,025	0,0038	0,13	81	100
0,050	0,0038	0,07	84	100
0,075	0,0038	0,048	95	
0,100	0,0038	0,037	93	100
0,150	0,0038	0,025	97	94
0,200	0,0038	0,019	95	68
0,250	0,0038	0,015	56	0
0,300	0,0038	0,013	3	0
0,350	0,0038	0,011	0	0
0,400	0,0038	0,009	0	0

^a Koncentrace sodné sole diklofenaku je konstantní nad hodnotou EC50, je to nasycený roztok; ^b $R_{\text{diklofenak}}$ je molární poměr molární koncentrace diklofenaku vůči celkové molární koncentraci látek ve směsi

a metabolismus primárních hepatocytů z potkana. Jejich normalizované hodnoty EC_{50} jsou přibližně o 10 % nižší než jedna. To by znamenalo, že směs těchto látek je toxičtější než jejich součet a že se v účinku ovlivňují. Avšak vzhledem k možnému rozptylu měření, které činí minimálně 10 %, je možné tento rozdíl považovat i za důsledek rozdílů v měření, tedy za šum.

Zajímavý výsledek přineslo uspořádání pokusu, jehož výsledky jsou v tab. III. Vzhledem k nízké rozpustnosti sodné soli diklofenaku nebylo možné stanovit hodnoty EC_{50} různých směsí s chloridem nikelnatým. Byla tedy měřena změna v životnosti hepatocytů ve směších se stejnou koncentrací sole diklofenaku, která byla připravena nasycením roztoku a převyšovala jeho EC_{50} , a měnící se koncentrací chloridu nikelnatého (tab. III). Při absenci chloridu nikelnatého byla životnost nulová, což odpovídalo EC_{50} sole diklofenaku. Se stoupající koncentrací toxicity klesala, a to již od malé koncentrace chloridu nikelnatého, kdy byl čtyřnásobný přebytek sole diklofenaku. Toxicita dosáhla minima při 30–50násobném přebytku chloridu nikelnatého, pak opět rostla a při asi 80násobném přebytku chloridu nikelnatého dosáhla životnost opět nuly. V roztoku se od počátku smíšení sodné sole diklofenaku s chloridem nikelnatým tvořila světle zelená sraženina. Porovnáním s toxicitou roztoku samotného chloridu nikelnatého je vidět (tab. III), že při vysokém přebytku převládla jeho toxicita; toxicita sole diklofenaku postupně byla eliminována vznikem sraženiny až k tomuto momentu. Toxicita sraženiny diklofenátu niklu se zřejmě neprojevovala. Pro vysvětlení snížení toxicity směsi diklofenaku a chloridem nikelnatým lze využít dvě skutečnosti: vliv nikelnatých iontů na metabolismus diklofenaku a tvorba sraženiny.

Komplexy diklofenaku s dvojmocnými kationty mědi, kobaltu, manganu i niklu byly syntetizovány a podrobně popsány^{14–16} a další. Byly popsány jako mikrokrytalické sraženiny, stále na vzduchu a ve vodě nerozpustné. Tyto komplexy dokonce vykazují protizánětlivý účinek. Jsou připravovány v roztocích v ethanolu. Již po přidání několika kapek vody se komplex sraží.

O diklofenak je velký zájem pro jeho protizánětlivý účinek. Ani jeho toxické účinky však nejsou zanedbatelné. Diklofenak vykazuje v hepatocytech izolovaných z jater potkanů charakteristickou sigmoidální závislost cytotoxické účinnosti na koncentraci účinné látky. Účinnost na životnost hepatocytů barvením Trypanovou modří jsme stanovili po 60 min expozici EC_{50} $2,05 \pm 0,03$ mM, účinnost na metabolismus po 30 min expozici testem ureogenese $1,08 \pm 0,69$ mM (tab. I). Toxický účinek diklofenaku na hepatocyty byl nalezen při koncentraci 50 mg ml^{-1} vody^{17,18}. Hodnota EC_{50} poškození hepatocytů získaná stanovením uvolněné laktát dehydrogenasy byla po 24 h expozici naměřena $0,331 \pm 0,007$ mM (cit.¹⁹), testem MIT (kolorimetricky pomocí 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-3,5-difenyl formazanu²⁰ $0,392 \pm 0,034$ mM (cit.²¹). Naše výsledky jsou s ohledem na délky expozice s těmito výsledky v dobré shodě.

Vedle diklofenaku jsou příčinou jeho toxicity pro

hepatocyty také jeho metabolity 4'-hydroxydiklofenak a 5-hydroxydiklofenak²², které vznikají díky cytochromu P450 3A. Inhibice metabolismu diklofenaku snižuje jeho toxicitu, indukce cytochromu P450 3A toxicitu zvyšuje²³. Chlorid nikelnatý významně snižuje celkové množství cytochromu P450 v jaterních mikrosomech. Po sc. injekci potkanu ($250 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$) klesla mikrosomální aktivita asi na 40 % původní hodnoty, množství cytochromu P450 kleslo asi na 65 % (cit.²⁴).

Přidání chloridu nikelnatého k diklofenaku, který je pro hepatocyty vysoce toxický, vedlo ke snížení toxicity této binární směsi velmi drasticky. Tento jev byl tak výrazný, že v určitém rozsahu koncentrací byla zaznamenána jen malá ztráta životnosti hepatocytů (tab. III). Zvyšování koncentrace chloridu nikelnatého vedlo pak ke zvyšování toxicity až k úplné ztrátě životnosti. Domníváme se proto, že hlavní příčinou ztráty toxicity diklofenaku s chloridem nikelnatým je tvorba nerozpustné sraženiny jejich komplexu.

Závěr

Test s primárními hepatocyty z potkanů byl použit pro stanovení akutní toxicity binárních směsí chloridu nikelnatého s 3,4-dichloranilinem a chloridu nikelnatého se sodnou solí diklofenaku. Jsou to polutanty, které se do životního prostředí dostávají z různých zdrojů (farmacie, chemický průmysl, zemědělství) a působí rozdílnými mechanismy. Zatímco akutní toxicita směsi diklofenaku s 3,4-dichloranilinem je aditivní nebo se účinky složek jen nepatrně vzájemně ovlivňují, působením směsi diklofenaku s chloridem nikelnatým je ovlivnění výrazné. Ve směsi diklofenaku s chloridem nikelnatým se vytvoří světlezelená sraženina. V závislosti na poměru koncentrací složek toxicita směsi klesá až téměř k žádné. Vedle tvorby sraženiny nelze v některých případech vyloučit ani vliv nikelnatých iontů na metabolismus diklofenaku. Nicméně to znamená, že v přírodě může docházet ke snižování toxicity některé složky znečištění působením jiných složek.

Tato práce byla podpořena částečně grantem evropské unie (evropská komise FP6, č. kontraktu 003956), částečně granty GA ČR 203/06/1265 a IGA MZ ČR NR/8780-3 a Státním zdravotním ústavem v Praze.

LITERATURA

1. British Geographical Council, Natural Environmenta Research Council, September 2008, podle http://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/downloads/comm_profile_nickel.pdf.
2. Science Lab.com: Material Safety Data Sheet, Nickel chloride MSDS.
3. Summary Risk Assessment Report: 3,4-dichloroaniline. EUR 22234 EN 2006 (European Commission, Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, ECB).

4. *Supplementary Guidance for Conducting Health Risk Assessment of Chemical Mixtures*. EPA/630/R-00/002, US Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum, Office of Research and Development, Washington D.C. 2000.
 5. Tichý M., Rucki M., Reitmajer J., Feltl L.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 75 (Suppl.), S133 (2002).
 6. Tichý M.: *Chem. Listy* 102, 545 (2008).
 7. Tyson C. A., Green C. E.: *Cytotoxicity measures: choice nad methods*. V knize: *The Isolated Hepatocytes: Use in Toxicology and Xenobiotic Biotransformations*, (Rauckman E. J., Padilla G. M., ed.), str. 119, Academic Press, Orlando 1987.
 8. Kučera O., Lotková H., Kriváková P., Roušar T., Červinková Z.: *Česk. Fysiol.* 55, 103 (2006).
 9. Moldéus P., Högberg J., Orrenius L.: *Isolation and use of liver cells*. V knize: *Methods of Enzymology: Membranes*, (Fleischer S., Packer L., ed.), part C, str. 60. Academic Press, New York 1978.
 10. Berry M. N., Grivell A. R., Grivell M. B., Phillips J. W.: *Cell Biol. Toxicol.* 13, 223 (1997).
 11. Phillips H. J.: *Dye exclusion test for cell viability*. V knize: *Tissue Culture. Methods and Applications* (Kruse Jr. P. F., Petterson Jr. M. K., ed.), str. 406. Academic Press, New York 1973.
 12. Coulombe J. J., Favreau L.: *Clin. Chem.* 9, 102 (1963).
 13. Tichý M., Bořek-Dohalský V., Matoušová D., Rucki M., Feltl L., Roth Z.: *SAR QSAR Environ. Res.* 13, 261 (2002).
 14. Brown D. H., Smith W. E., Teape J. W., Lewis A. J.: *J. Med. Chem.* 23, 729 (1980).
 15. Kovala-Demertzi D., Hadjidakou S. K., Demertzi M. A., Deligiannakis Y.: *J. Inorg. Biochem.* 69, 223 (1998).
 16. Kovala-Demertzi D.: *J. Inorg. Biochem.* 79, 153 (2000).
 17. Kobayashi K., Urashima K., Shimada N., Chiba K.: *Biochem. Pharmacol.* 63, 889 (2002).
 18. Kirchheiner J., Meineke I., Steinbach N., Meisel C., Roots I., Brockmöller J.: *Br. J. Clin. Pharmacol.* 55, 51 (2003).
 19. Stierling H., Faigle J. W., Sallman A., Küng W., Richter W. J., Kriemler H. P., Alt K. O., Winkler T.: *Xenobiotika* 9, 601 (1979).
 20. Carmichael J., DeGraff W. G., Gazdar A. F., Minna J. D., Mitchel J. B.: *Cancer Res.* 47, 936 (1987).
 21. Ponsoda X., Jover R., Castell J. V., Gómez-Lechón M. J.: *J. Tiss. Cult. Methods* 13, 21 1991.
 22. Bort R., Ponsoda X., Jover R., Gómez-Lechón M. J., Castell J.: *J. Pharmacol. Exp. Therap.* 288, 65 (1999).
 23. Wang A. G., Xia T., Yuan J., Yang K. D., Chen X. M., Qu W., Waalkes M. P.: *Food Chem. Toxicol.* 42 (10) (2004).
 24. Dewaga M., Arai H., Kubota M., Hashimoto Y.: *Biochem. Biophys. Res. Com.* 200, 1086 (1994).
- A. Pokorná, M. Tichý, J. Nerudová, J. Tumová, and I. Hanzlíková** (*National Institute of Public Health, Prague*): **Determination of Toxicity of Binary Mixtures Using Rat Hepatocytes**
- Primary hepatocyte assay was used to determine acute toxicity of nickel(II) chloride – 3,4-dichloroaniline and nickel(II) chloride – sodium diclofenac mixtures. Although the components act by different mechanisms, their acute toxicity was almost additive; it decreased to zero in dependence on the molar ratio of the components. Toxicities of pollutants in environment may decrease due to interactions with other components.

VYUŽITIE OZÓNU NA ČISTENIE PRIESAKOVEJ VODY ZO SKLÁDKY KOMUNÁLNEHO ODPADU

JÁN DERCO, ANGELIKA MENCÁKOVÁ
a BEÁTA ALMÁSIOVÁ

Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva,
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Sloven-
ská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratisla-
va 1, SR
jan.derco@stuba.sk

Došlo 21.8.07, prepracované 12.5.08, prijaté 12.6.08.

Kľúčové slová: biologická rozložiteľnosť, BSK₅, CHSK,
inhibičné účinky, kinetika, kombinované procesy, oxidácia
ozónom, priesaková voda, rezistentné látky

Úvod

Skládkovanie tuhých odpadov je akceptovaným a v praxi rozšíreným spôsobom zaobchádzania s tuhými odpadmi. V porovnaní s inými postupmi, napr. spaľovaním, vyžaduje menšie prevádzkové náklady¹. Môže však byť sprevádzané aj negatívnymi vplyvmi na životné prostredie. Patrí k nim aj vytváranie priesakových vôd.

Priesakové vody zo skládky komunálneho odpadu vznikajú v dôsledku prenikania zrážkových vôd telesom skládky. Dochádza pritom k rozpúšťaniu veľkého množstva látok, ktoré sa v nej zachytávajú. Táto voda môže byť kontaminovaná anorganickými soľami, ťažkými kovmi a vysokým podielom organických látok.

Množstvo priesakovej vody je ovplyvnené intenzitou zrážok, ich povrchovým odtokom, výparom ako aj schopnosťou telesa skládky akumulovať vodu. Zloženie priesakových vôd závisí od mnohých faktorov ako napr. charakteru odpadu, hydrologických pomerov, klimatických podmienok, ročného obdobia, veku skládky, výšky skládkovaného odpadu a prenikania vlhkosti skládkovaným odpadom.

Základné charakteristické údaje o priesakových vodách v závislosti od doby prevádzky skládky tuhých odpadov (veku skládky)² sú uvedené v tab. I.

Nižšie mastné kyseliny (NMK) predstavujú hlavný príspevok k vysokým hodnotám CHSK u mladých priesakových (skládkovanie počas menej ako 5 rokov) vôd. Fulvo kyseliny a humínové látky predstavujú biologicky nerozložiteľnú CHSK a reprezentujú 76 až 90 % celkových organických látok obsiahnutých v starých (skládkovanie počas viac ako 15 rokov) priesakových vodách²⁻⁴.

V tab. I sú uvedené aj základné údaje o zložení priesakovej vody zo skládky tuhého odpadu v Brezne, čistenie ktorej bolo overované v laboratórnych podmienkach. Vy-

Tabuľka I

Zloženie priesakových vôd (PV) zo skládok komunálneho tuhého odpadu

	Mladé PV	Stredné PV	Staré PV	SKTO Brezno ^a
Vek skládky, rok	< 5	5–10	> 10	> 10
pH	< 6,5	6,5–7,5	> 7,5	7,8–8,4
CHSK, g l ⁻¹	> 10	4–10	< 4	1,27–4,2
BSK ₅ /CHSK	> 0,3	0,1–0,3	< 0,1	< 0,1
NMK, %	70–90	10–30	0	–
TKN, g l ⁻¹		0,1–2,0		–

^a SKTO – skládka tuhého komunálneho odpadu

Tabuľka II

Výsledky ďalších analýz priesakovej vody zo skládky tuhého komunálneho odpadu v Brezne

Veličina	Hodnoty
BSK ₅ , mg l ⁻¹	82–516
CHSK _{Mn} , mg l ⁻¹	486–748
CHSK _{Cr} , mg l ⁻¹	1267–8343
Nerozpustené látky, mg l ⁻¹	27,0
N-NH ₄ ⁺ , mg l ⁻¹	232–576
N-NO ₃ ⁻ , mg l ⁻¹	0,04
N-NO ₂ ⁻ , mg l ⁻¹	0,02
P-PO ₄ ³⁻ , mg l ⁻¹	3,7
Chloridy, mg l ⁻¹	806–916
Sírany, mg l ⁻¹	110–124
Sulfidy, mg l ⁻¹	5,7
Fluór, mg l ⁻¹	1,8
Rozpustené látky, mg l ⁻¹	6271–9180
pH	8,1–8,5
Mangán, mg l ⁻¹	0,2–0,4
Železo, mg l ⁻¹	1,8–3,9
Hliník, mg l ⁻¹	0,8–1,0
Arzén, mg l ⁻¹	0,01–0,02
Kadmium, mg l ⁻¹	< 0,01
Ortuť, µg l ⁻¹	0,1–0,3
Meď, mg l ⁻¹	0,01–0,4
Zinok, mg l ⁻¹	0,1–0,2
Olovo, mg l ⁻¹	0,01–0,04

Tabuľka II
pokračovanie

Veličina	Hodnoty
Kobalt, mg l ⁻¹	0,008
Nikel, mg l ⁻¹	0,1–0,2
Striebro, mg l ⁻¹	< 0,001
Vanád, mg l ⁻¹	0,03–0,04
Selén, mg l ⁻¹	0,004–0,01
Cín, mg l ⁻¹	0,001–0,007
Bárium, mg l ⁻¹	0,3–0,4
Celkový chróm, mg l ⁻¹	0,01–0,70
Šesťmocný chróm, mg l ⁻¹	<0,001
Kyanidy celkové, mg l ⁻¹	<0,001
Povrchovo aktívne látky, mg l ⁻¹	3,1
AOX, mg l ⁻¹	0,01–0,08
Fenoly, µg l ⁻¹	1,3
PCB, µg l ⁻¹	<0,005
Extrahovateľné látky, mg l ⁻¹	2,7
Farba, mg l ⁻¹	54–3092
ORP, mV	-444

sledky ďalších analýz⁵ tejto priesakovej vody sú uvedené v tab. II.

Množstvo priesakovej vody je v rozsahu 8 až 26 m³ d⁻¹. Pre túto priesakovú vodu je charakteristický vysoký obsah biologicky rezistentného organického znečistenia a amoniakálneho dusíka.

Jedným z potenciálnych technologických postupov odstraňovania biologicky rezistentných látok je ozonizácia. Tento postup môže spôsobiť úplnú mineralizáciu alebo môže mať za následok iba čiastočnú oxidáciu rezistentných látok. Úplná mineralizácia rezistentných látok však patrí k nákladným procesom⁶. K lacnejším postupom odstraňovania rezistentných a toxických látok patrí kombinácia čiastočnej oxidácie a následných biologických postupov^{7–12}.

Pri čiastočnej, resp. riadenej oxidácii dochádza k zmene štruktúry a chemických vlastností organických látok. Ich molekuly sú štiepené na menšie fragmenty. Kyslík sa pritom zabuduje do reakčných produktov za vzniku alkoholov, karboxylových kyselín a iných kyslíkatých zlúčenín. Produkty oxidácie ozónom sú v mnohých prípadoch biologicky omnoho ľahšie rozložiteľné, než produkty vzniknuté pri použití iných oxidačných činidiel^{13,14}. Dochádza pritom k zlepšeniu biologickej rozložiteľnosti obsiahnutých organických látok (zvýšenie hodnoty pomeru BSK₅/CHSK). Okrem zlepšenia biologickej rozložiteľnosti organického znečistenia oxidácia ozónom môže prispieť aj k zníženiu prípadnej toxicity týchto vôd^{8,11}. To umožňuje

následné využitie biologických postupov aj na odstránenie ďalších znečisťujúcich látok (napr. proces nitrifikácie).

Cieľom príspevku je prezentovať výsledky výskumu využitia ozónu na čistenie priesakovej vody zo skládky tuhého komunálneho odpadu s vysokým obsahom biologicky rezistentných organických látok. Bola ozonizovaná priesaková voda po biologickom predčistení. Zámerom výskumu bola transformácia rezistentných látok na biologicky rozložiteľné látky.

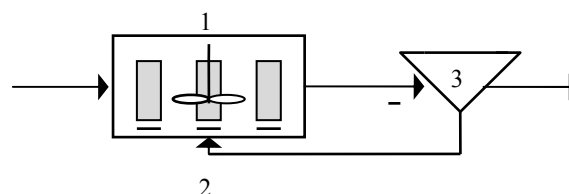
Experimentálna časť

Experimentálne merania boli uskutočnené v laboratórnych podmienkach. Pôvodná priesaková voda (CHSK = 5400 mg l⁻¹, BSK₅ = 240 mg l⁻¹, N-NH₄ = 350 mg l⁻¹) bola pred ozonizáciou čistená v aktivácii s časovou segregáciou (obr. 1).

Objem aktivačnej nádrže bol 4,2 l a objem dosadzovacej nádrže bol jeden liter. V modelovom zariadení aktivácie bolo udržiavané nízke zaťaženie kalu ($B_x \approx 0,1 \text{ kg kg}^{-1} \text{ d}^{-1} \text{ BSK}_5/X$). Dodávka vzdušného kyslíka bola riadená časovým spínačom. Jeho distribúcia v aktivačnej zmesi bola zabezpečená pomocou prevzdušňovacích frít. Dobu prevzdušňovania sme volili tak, aby v aktivácii s časovou segregáciou prevládali oxické podmienky. Aktivačná zmes bola permanentne miešaná mechanicky, aby aktivovaný kal bol udržaný vo vznose aj počas prerušenej dodávky kyslíka.

Hodnoty parametrov a sledovaných veličín na vstupe a výstupe z modelového zariadenia aktivácie s časovou segregáciou sú uvedené v tab. III.

Relatívne vysoké hodnoty účinnosti odstraňovania CHSK pri nameranej veľmi nízkej hodnote pomeru BSK₅/CHSK (0,07) možno vysvetliť pravdepodobnými inhibičnými vplyvmi prítomných kovov na biochemické procesy pri stanovení hodnoty BSK₅. V zmiešavacej aktivácii mohli byť tieto účinky eliminované v dôsledku ich nariedenia, resp. koncentračných pomerov v tomto reaktore. Obdobné výsledky možno nájsť aj v literatúre. Napr. v práci¹⁵ sú citované 48 až 69% účinnosti odstraňovania CHSK pri hodnote pomeru BSK/CHSK 0,07, 42 až 57% účinnosti odstraňovania DOC pri hodnote pomeru BSK/CHSK 0,06 a 60 až 80% účinnosti odstraňovania TOC pri hodnote pomeru BSK/CHSK 0,05.



Obr. 1. Schéma zmiešavacej aktivácie s časovou segregáciou; 1 – aeróbne podmienky, 2 – anoxické podmienky, 3 – sedimentačná nádrž

Tabuľka III

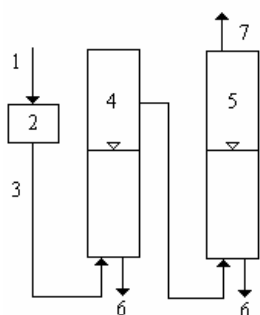
Hodnoty parametrov a veličín v aktivácii s časovou segregáciou

Veličina	Vstup	Výstup
pH	8,1	8,6
CHSK, mg l ⁻¹	5383	1914
X, g l ⁻¹	–	0,645
N-NH ₄ ⁺ , mg l ⁻¹	346	25
N-NO ₃ ⁻ , mg l ⁻¹	0	37,3
N-NO ₂ ⁻ , mg l ⁻¹	0	168,2
E _{CHSK} , %	–	64,4
E _{N-NH₄} , %	–	92,8
θ, h	–	70
Θ _X , d	–	∞

Priesaková voda po biologickom čistení bola podrobená ozonizácii za účelom zvýšenia biologickej rozložiteľnosti obsiahnutých rezistentných látok. Ozonizácia bola uskutočnená v sklenenej ozonizačnej kolóne s vnútorným priemerom 3,7 cm a dĺžkou 170 cm (obr. 2).

Bol použitý generátor ozónu firmy Ozonia (AZCO HTU 500-DG generátor). Ozón bol generovaný z čistého kyslíka. Maximálna produkcia ozónu udávaná výrobcom bola 200 mg h⁻¹.

Systém bol prevádzkovaný ako vsádzkový. Kolóna bola naplnená 1,5 l priesakovej vody. Kyslík obohatený ozónom bol privádzaný do ozonizačnej kolóny cez frity, ktoré zabezpečovali jemnobublinovú distribúciu plynnej zmesi v priesakovej vode. Na deštrukciu nezreagovaného ozónu bol použitý roztok KI.



Obr. 2. Schéma ozonizačného zariadenia; 1 – privod kyslíka, 2 – generátor ozónu, 3 – zmes O₂ a O₃, 4 – ozonizačná kolóna, 5 – kolóna na deštrukciu zvyškového ozónu, 6 – odber vzoriek, 7 – odvod plynnej zmesi

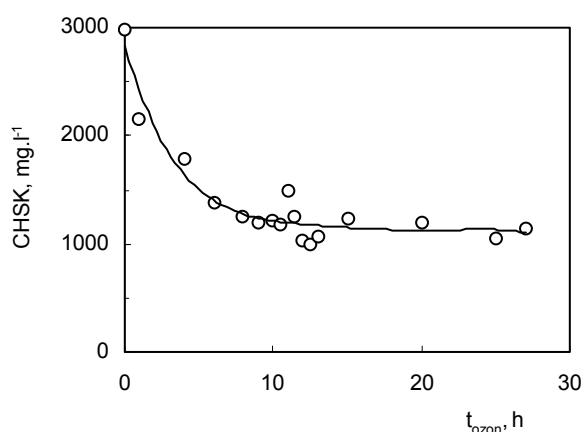
Na sledovanie zloženia odpadovej vody na vstupe a výstupe boli použité štandardné metódy stanovenia CHSK a BSK₅ (cit.¹⁶). Zmeny biologickej rozložiteľnosti organického znečistenia boli sledované pomocou respirometrickej metódy merania BSK s využitím prístroja Oxi-Top® Control System fy. WTW¹⁷. Je to nepriame meranie hodnoty BSK. Metóda je založená na spotrebe kyslíka metabolickou činnosťou mikroorganizmov. Prítomnosť kyseliny uhličitej, ktorá reaguje s prítomným hydroxidom sodným za vzniku uhličitanu. Týmto dochádza v plynnej fáze k poklesu tlaku. Zmenu tlaku možno prepočítať na hodnotu BSK pomocou rov. (1).

$$BSK = \frac{M(O_2)}{R \cdot T_m} \left(\frac{V_f - V_l}{V_l} + \alpha \frac{T_m}{T_0} \right) \Delta p(O_2) \quad (1)$$

Výsledky a diskusia

Rozpustnosť plyného ozónu v čistej vode a tým aj miera jeho využitia boli stanovené jodometricky¹⁴. Podstata stanovenia spočívala v oxidácii jodidu draselného ozónom v neutrálnom prostredí a v následnej titracii takto vylúčeného jódu tiosíranom sodným po okyslení roztoku. Z výsledkov vyplýva, že za hodinu prestúpilo do vody cca 14 mg ozónu, čomu zodpovedá približne 71 % využitie teoreticky dodaného množstva ozónu.

Z nameraných výsledkov vyplýva pokles koncentrácie organického znečistenia v ukazovateli CHSK v závislosti od doby ozonizácie (obr. 3). Tieto údaje boli vyhodnotené s využitím kinetických modelov nultého, prvého a druhého poriadku reakcie (rov. (2) až (4)). Na vyhodnotenie výsledkov kinetických meraní bol použitý aj dvojzložkový model (rov. (5)) s kinetikou 1. rádu pre jednotlivé



Obr. 3. Závislosť nameraných hodnôt (♦) a vypočítaného (—) priebehu hodnôt CHSK od doby ozonizácie

Tabuľka IV

Hodnoty kinetických parametrov, koeficienta korelácie r_{yx}^2 a reziduálneho rozptylu s_r^2

n	k_n	k_r [h ⁻¹]	k_s [h ⁻¹]	a	r_{yx}^2	s_r^2
0	113,31	–	–	–	–0,872	5,10·10 ⁵
1	7,69·10 ⁻²	–	–	–	0,383	1,68·10 ⁵
2	4,41·10 ⁻⁵	–	–	–	0,731	7,34·10 ⁴
DZ ^a	–	4,12·10 ⁻¹	5,36·10 ⁻³	0,578	0,928	2,09·10 ⁴

^aDZ – dvojjložkový model

vé podiely organického znečistenia obsiahnutého v priesakovej vode (oxidovateľné a veľmi pomaly oxidovateľné, resp. za daných podmienok odolné voči oxidácii).

$$\text{CHSK}_t = \text{CHSK}_0 - k_0 \cdot t \quad (2)$$

$$\text{CHSK}_t = \text{CHSK}_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad (3)$$

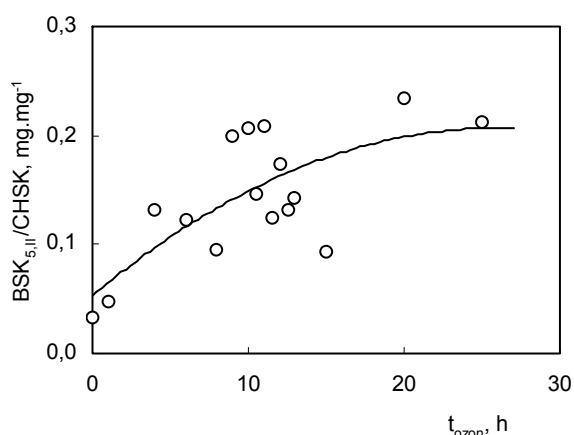
$$\text{CHSK}_t = \text{CHSK}_0 / (1 + \text{CHSK}_0 \cdot k_2 \cdot t) \quad (4)$$

$$\text{CHSK}_t = \text{CHSK}_{O,t} + \text{CHSK}_{N,t} = a_0 \cdot \text{CHSK}_0 \cdot \exp(-k_O \cdot t) + (1 - a_0) \cdot \text{CHSK}_0 \cdot \exp(-k_N \cdot t) \quad (5)$$

V tab. IV sú uvedené hodnoty kinetických parametrov, koeficienta korelácie a reziduálneho rozptylu získané s využitím vyššie uvedených kinetických modelov.

Z týchto hodnôt je zrejmé, že najlepší opis kinetiky odstraňovania CHSK z ozonizovanej priesakovej vody bol získaný pomocou dvojjložkového modelu. Z hodnôt parametrov tohto modelu vyplýva, že priesaková voda obsahuje 58 % ozónom oxidovateľných organických látok vyjadrených v ukazovateli CHSK. Časový priebeh vypočítaných hodnôt CHSK s využitím dvojjložkového modelu a porovnanie s nameranými hodnotami ilustruje obr. 3.

Najvyššia hodnota BSK₅ bola nameraná pri dobe ozonizácie 11,5 h (cca 260 mg l⁻¹). Na obr. 4 je znázornený

Obr. 4. Závislosť hodnoty pomeru BSK₅/CHSK od doby ozonizácie

Tabuľka V

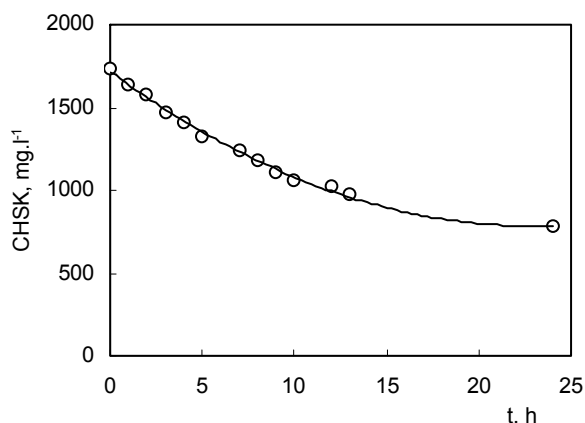
Namerané hodnoty počas kinetického testu – aktivovaný kal z kontinuálneho modelu aktivácie s časovou segregáciou

t [h]	N-NH ₄ ⁺ [mg l ⁻¹]	N-NO ₃ ⁻ [mg l ⁻¹]	N-NO ₂ ⁻ [mg l ⁻¹]	CHSK [mg l ⁻¹]
0	74,9	181,9	0	1730
1	73,1	183,5	0,8	1639
2	71,2	184,1	1,0	1580
3	69,7	186,5	1,1	1470
4	67,9	187,5	1,0	1411
5	66,1	189,4	1,8	1323
7	64,4	191,1	2,2	1238
8	64,0	190,0	2,0	1187
9	61,8	191,5	2,2	1114
10	63,1	192,1	2,0	1062
12	60,8	194,5	2,1	1019
13	59,1	193,1	2,7	978
24	48,8	206,5	3,5	779

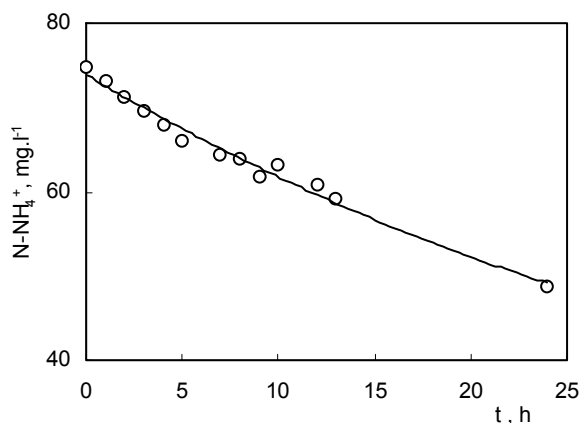
priebeh hodnôt pomeru BSK₅/CHSK v závislosti od doby ozonizácie.

Hodnota pomeru BSK₅/CHSK vzrástla z počiatočnej približne nulovej hodnoty (0,007) na hodnotu 0,21 po 11,5 h, resp. 0,24 po 25 h ozonizácie. Z týchto hodnôt ako aj z obr. 2 je zrejmé, že predĺžovanie doby ozonizácie nad cca 11,5 h je neefektívne. V tejto oblasti, t.j. pre dobu ozonizácie okolo 11,5 h bolo uskutočnených aj najviac experimentov, a to za účelom potvrdenia tejto optimálnej oblasti. Najlepší opis nameraných hodnôt CHSK v rámci tejto kinetickej oblasti bol dosiahnutý s využitím kinetického modelu 2. rádu.

V súvislosti s časovým priebehom hodnôt CHSK je potrebné uviesť, že relatívne dlhé doby ozonizácie (rádovo hodiny) sú dôsledkom vysokých hodnôt koncentrácie rezistentnej CHSK a hlavne malého výkonu použitého laboratorného generátora ozónu.



Obr. 5. Časová závislosť hodnoty CHSK počas kinetického testu

Obr. 6. Časový priebeh hodnôt koncentrácie N-NH₄ počas kinetického testu

Ďalším zámerom práce bolo prešetriť možnosť následného biologického čistenia priesakovej vody po ozonizácii resp. posúdiť jej inhibičné účinky na prebiehajúce procesy čistenia. Za týmto účelom boli uskutočnené kinetické testy s aktivovaným kalom z kontinuálneho a zo semikontinuálneho modelu aktivácie.

Aktivovaný kal z kontinuálneho modelu s časovou segregáciou procesov nitrifikácie a denitrifikácie bol po sedimentácii a dekantácii zmiešaný s 1,0 l priesakovej vody po biologickom čistení, ktorá bola následne ozonizovaná. S týmto kalom bola nameraná endogénna respiračná rýchlosť $7,8 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a maximálna exogénna respiračná rýchlosť mala hodnotu $137,5 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Merania boli uskutočnené s ozonizovanou vodou. Koncentrácia amoniakálneho dusíka v ozonizovanej vode bola $15,4 \text{ mg l}^{-1}$. Aby sa predišlo limitácii procesu nitrifikácie, na začiatku testu

Tabuľka VI

Namerané hodnoty počas kinetického testu – aktivovaný kal zo semikontinuálneho modelu

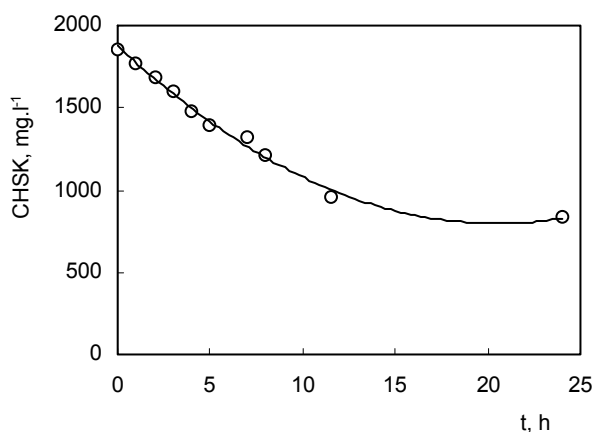
t [h]	N-NH ₄ ⁺ [mg l ⁻¹]	N-NO ₃ ⁻ [mg l ⁻¹]	N-NO ₂ ⁻ [mg l ⁻¹]	CHSK [mg l ⁻¹]
0	50,5	183,9	27,1	1854
1	44,2	191,2	27,0	1775
2	40,1	193,8	28,3	1681
3	35,5	198,7	30,9	1599
4	31,0	199,5	31,5	1481
5	26,1	203,1	33,8	1396
7	23,6	205,2	33,1	1316
8	19,3	207,1	35,5	1210
11,5	11,2	211,0	38,2	959
24	2,5	215,4	43,9	834

bol pridaný koncentrovaný roztok NH₄Cl na zvýšenie koncentrácie N-NH₄⁺ (výsledná hodnota $74,9 \text{ mg l}^{-1}$). Namerané hodnoty počas tohto kinetického testu sú uvedené v tab. V.

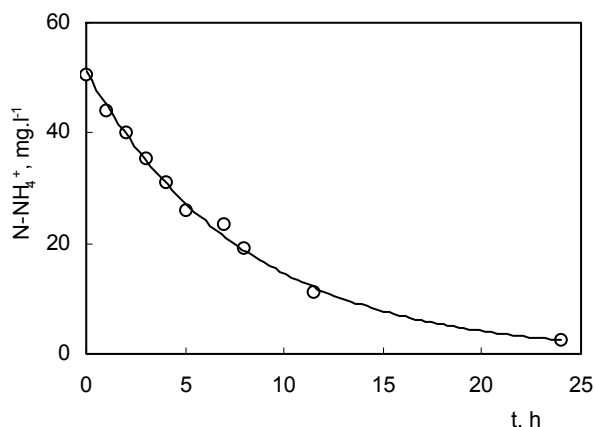
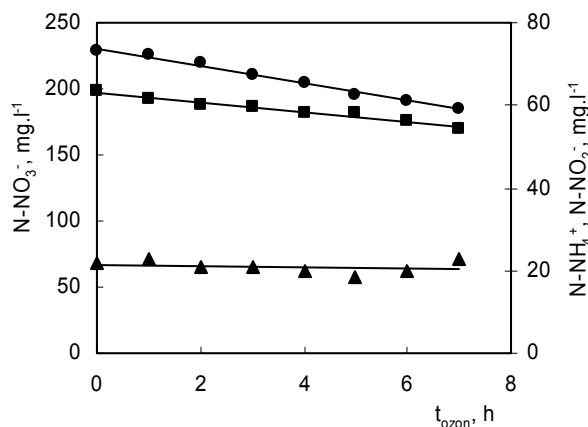
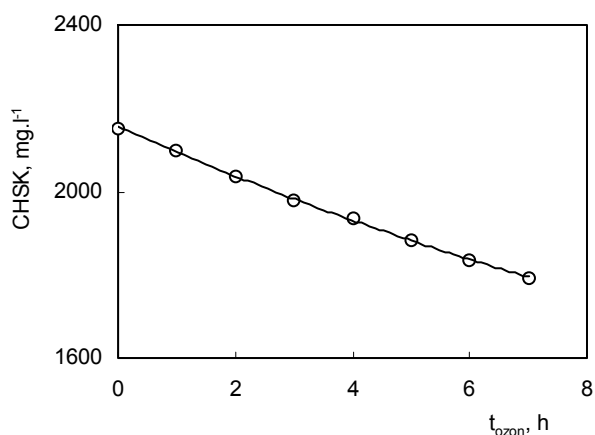
Na obr. 5 je zobrazený časový priebeh hodnôt CHSK. Hodnoty špecifických rýchlostí odstraňovania CHSK boli relatívne vysoké, priemerná hodnota bola $480 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Z výsledkov testu vyplýva, že počas 24 h bola dosiahnutá približne 55% účinnosť odstránenia CHSK.

Po 24 h bola nameraná cca 35% účinnosť odstraňovania amoniakálneho dusíka. Priemerná hodnota špecifickej rýchlosti odstraňovania N-NH₄ bola $10 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (obr. 6).

Ďalší kinetický test bol uskutočnený s aktivovaným kalom zo semikontinuálneho modelu. Kinetickému testu predchádzala mesačná adaptácia aktivovaného kalu na ozonizovanú priesakovú vodu po jej biologickom predčis-



Obr. 7. Časový priebeh hodnoty CHSK počas kinetického testu

Obr. 8. Závislosť koncentrácie N-NH₄ od času počas kinetického testuObr. 10. Časové priebehy koncentrácie N-NO₃ (●), N-NO₂ (▲) a N-NH₄ (■) počas denitrifikačného testu

Obr. 9. Časový priebeh hodnoty CHSK počas denitrifikačného testu

tení. Ako substrát počas adaptácie kalu použitá ozonizovaná voda ($t_{\text{ozo}} = 11,5$ h, CHSK = 1914 mg l⁻¹, N-NO₃ = 212 mg l⁻¹, N-NH₄ = 17 mg l⁻¹, BSK₅ = 150 mg l⁻¹). Zaťaženie systému bolo vzhľadom na hodnotu BSK₅ ozonizovanej vody 0,084 kg kg⁻¹ d⁻¹. Test bol uskutočnený pri koncentrácii sušiny kalu X = 0,94 g l⁻¹. Namerané hodnoty počas tohto kinetického testu sú uvedené v tab. VI.

Počas tohto testu bola po 24 h dosiahnutá cca 55% účinnosť odstraňovania CHSK (obr. 7). Hodnoty špecifických rýchlostí jej odstraňovania sa pohybovali v rozmedzí cca 50–100 mg g⁻¹ h⁻¹ (priemerná hodnota 85,7 mg g⁻¹ h⁻¹).

Počas tohto kinetického testu bol nameraný pokles koncentrácie amoniakálneho dusíka o cca 50 mg l⁻¹, čomu

zodpovedá 95% účinnosť odstránenia (tab. VI, obr. 8). Priemerná hodnota špecifickej rýchlosti odstraňovania N-NH₄ bola 5 mg g⁻¹ h⁻¹.

S aktivovaným kalom kultivovaným v tomto modeli bol uskutočnený aj denitrifikačný kinetický test. Anoxické podmienky (nulová koncentrácie rozpusteného kyslíka) boli počas merania zabezpečené prebublávaním vody s plynným dusíkom. Ako substrát bola použitá ozonizovaná priesaková voda po biologickom čistení ($t_{\text{ozo}} = 7,5$ h, CHSK = 2270 mg l⁻¹, N-NO₃ = 220 mg l⁻¹, N-NH₄ = 26 mg l⁻¹, BSK₅ = 117 mg l⁻¹). Látkové zaťaženie vzhľadom na BSK₅ odpadovej vody bolo 0,18 kg kg⁻¹ d⁻¹.

V priebehu 7 h bol nameraný pokles koncentrácie dusičnanového dusíka o 44 mg l⁻¹. Z celkovej bilancie dusitanového a dusičnanového dusíka (N-NO_x) vyplýva intenzívna denitrifikácia s priemernou hodnotou špecifickej rýchlosti cca 10 mg g⁻¹ h⁻¹. Bola pritom nameraná cca 17% účinnosť odstraňovania organického znečistenia (obr. 9), pričom priemerná hodnota špecifickej rýchlosti odstraňovania CHSK bola 86 mg g⁻¹ h⁻¹.

Počas testu došlo k zníženiu koncentrácie N-NH₄ o 9 mg l⁻¹ (spotreba na syntézu novej biomasy). Časové priebehy jednotlivých foriem dusíka počas denitrifikačného kinetického testu sú uvedené na obr. 10.

Záver

Boli skúmané možnosti využitia ozónu na zvýšenie biologickej rozložiteľnosti rezistentných látok obsiahnutých v priesakovej vode zo skládky tuhého komunálneho odpadu a jej následného biologického čistenia.

Ozonizáciou priesakovej vody po biologickom čistení bolo dosiahnuté zvýšenie podielu biologicky rozložiteľnej CHSK. Najvyššia hodnota BSK₅ bola za daných podmie-

nok dosiahnutá po 11,5 h ozonizácie, čo zodpovedá aj efektívnej dobe ozonizácie. Za týchto podmienok bola nameraná 58% účinnosť odstraňovania CHSK. Hodnota pomeru $BSK_5/CHSK$ sa zvýšila na 0,21. Spotreba ozónu na odstránenú CHSK bola $0,7 \text{ g g}^{-1}$.

Z výsledkov kinetických testov vyplýva možnosť biologického čistenia priesakovej vody zo skládky tuhého odpadu po jej ozonizácii. Priemerná hodnota špecifickej rýchlosti odstraňovania CHSK bola $480 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Počas 24 h kinetického testu bola dosiahnutá 55% účinnosť odstránenia CHSK. Priemerná hodnota špecifickej rýchlosti nitrifikácie bola $5 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Priemerná hodnota špecifickej rýchlosti denitrifikácie bola $10 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Práca bola vypracovaná v rámci riešenia grantového projektu MŠ SR VEGA 1/0866/04. Autori práce chcú touto cestou poďakovať aj firme WTW s.r.o. v B. Bystrici za zapožičanie prístroja OxiTop® Control System na respirometrické stanovenia hodnôt BSK.

Použité symboly a skratky

a_o	podiel ozónom oxidovateľných organických znečisťujúcich látok v ukazovateli CHSK pôsobením ozónu, [–]
BSK_5	biochemická spotreba kyslíka, $[\text{g m}^{-3}]$
B_x	zaťaženie kalu, $[\text{kg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}]$
CHSK	chemická spotreba kyslíka, $[\text{g m}^{-3}]$
$CHSK_t$	koncentrácia organického znečistenia vyjadreného v ukazovateli CHSK v čase t, $[\text{g m}^{-3}]$
$CHSK_0$	počiatočná koncentrácia organického znečistenia v ukazovateli CHSK v priesakovej vode, $[\text{g m}^{-3}]$
$CHSK_{O,t}$	koncentrácia oxidovateľného organického znečistenia vyjadreného v ukazovateli CHSK, $[\text{g m}^{-3}]$
$CHSK_{N,t}$	koncentrácia ozónom neoxidovateľného organického znečistenia v ukazovateli CHSK, $[\text{g m}^{-3}]$
k_0, k_1, k_2	rýchlostné konštanty nultého, prvého a druhého poriadku v jednotkách, $[\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}]$, $[\text{h}^{-1}]$, $[\text{g}^{-1} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}]$
k_O	rýchlostná konštanta prvého poriadku pre ozónom oxidovateľné organické látky, $[\text{h}^{-1}]$
k_N	rýchlostná konštanta prvého poriadku pre ozónom neoxidovateľné organické látky, $[\text{h}^{-1}]$
t	čas, [h]
X	koncentrácia sušiny kalu, $[\text{kg m}^{-3}]$

LITERATÚRA

1. Kurniawan T. A., Lo W. Chan G. Y. S.: J. Hazard. Mater. B129, 80 (2006).
2. Bigot V., Luck F., Pailard H., Wagner A.: *Industrial*

Application of Advanced Oxidation for Landfill Leachate Treatment. Proceedings of the 12th World Congress of the International Ozone Association. Liles, 15.-18. May, 1995.

3. Deng Y., Englehardt J. D.: Wat. Res. 40, 3683 (2006).
4. Greenes D., Bixio D., Thoeve C.: *Advanced Oxidation Treatment of Landfill Leachate. Proceedings of the 7th International Waste Management and Landfill Symposium on Leachate, Gas, Operation and Health Effects in Landfills.* s. 261. S. Margherita di Pula – Cagliari, 4.-8. October, 1999.
5. Kán J.: *Interené materiály prevádzkovateľa SKTO.* Brezno 2006.
6. Lopez A., Ricco G., Mascolo G., Tiravanti G., Pinto A. C., Passino R.: Wat. Sci. Tech. 38, 239 (1998).
7. Ledakowicz S.: Wat. Res. 33, 2511 (1999).
8. Ledakowicz S.: *Integrated Treatment of Industrial Wastewater by Chemical and Biological Oxidation Processes. Proceedings of the 3rd European Meeting on 'Chemical Industry and Environment'.* s. 285. Krakow, 1. - 3. September, 1999.
9. Greenens D., Bixio D., Thoeve C.: *Advanced Oxidation Treatment of Landfill Leachate. Proceedings of the 1st World Water Congress of the International Water Assotiation (IWA),* s. 319. Paris, 3.-7. July, 2002.
10. Zenaitis G. M., Sandhu H., Duff S. J. B.: Wat. Res. 36, 2053 (2002).
11. Bonz M. A., Bruning H., Rulken W. H.: Wat. Sci. Technol. 47, 17 (2003).
12. Chaturapruek A., Visvanathan C., Ahn K. H.: Environ. Technol. 24, 65 (2005).
13. Kong H. L., Saylor G. S.: Appl. Environ. Microbiol. 47, 17 (2003).
14. Bila D. M., Montalvao A. F., Silva, A. C., Dezotti M.: J. Hazard Mater. 117, 235 (2005).
15. Renou S., Givaudan J. G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P.: J. Hazard Mater. 150, 468 (2008).
16. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* 18. vyd. American Public Health Association, Washington, DC 1992.
17. *System OxiTop® Control System. Operating Manual.* WTW D 82362, Weilheim 1998.

J. Derco, A. Mencáková, and B. Almásiová
(*Institute of Chemical and Biochemical Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic*): **Utilization of Ozone for Treatment of Landfill Leachate**

The ozone treatment for enhancement of biodegradability of persistent organic pollutants in landfill leachates

and subsequent biological treatment were studied. Transformation of pollutants was assessed using the chemical oxygen demand (COD) and biochemical oxygen demand (BOD) values. Biological tests were carried out in order to

evaluate the potential of biological treatment of ozonated landfill leachates. The potential of biological processes for treatment of ozonated landfill leachates followed from the results of nitrification and denitrification tests.

HLADINY CHLOROVANÝCH ORGANICKÝCH PESTICIDŮ VE FOLIKULÁRNÍ TEKUTINĚ NEPLODNÝCH ŽEN

SIMONA JIRSOVÁ^a, JAROMÍR MAŠATA^a,
LIBOR JECH^b, PAVEL DRBOHLAV^c, MÁRIA
JARŽEMBOVSKÁ^a, JANA PAVELKOVÁ^a,
MARTINA MOOSOVÁ^a, KAREL ŘEŽÁBEK^a,
VLADIMÍR BENCKO^d a JANA ZVÁROVÁ^e

^a Gynekologicko porodnická klinika, I.LF UK a VFN, Praha, ^b AXYS Varilab s. r. o., Vrané nad Vltavou, ^c Sanatorium Pronatal Spa, Karlovy Vary, ^d Ústav hygieny a epidemiologie, I. LF UK, Praha, ^e EuroMISE centrum UK a AV ČR, Ústav informatiky AV ČR, Praha
simona.jirsova@email.cz

Došlo 22.11.07, přepracováno 16.10.08, přijato 18.12.08.

Klíčová slova: DDT, DDD, DDE, sterilita, folikulární tekutina

Úvod

Neploidnost je závažným celospolečenským a sociálním problémem. Počet nechtěně bezdětných párů se v současnosti pohybuje mezi 15–20 % a neustále se zvyšuje. Souvisí to zřejmě i s tím, že v průběhu života jsou lidé vystavováni působení celé řady chemikálií, které mohou negativně ovlivňovat jejich reprodukční funkci.

Chlorované organické pesticidy (OCP) jako je DDT (1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan) a jeho metabolity DDD (1,1-dichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan) a DDE (1,1-dichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethen), patří do skupiny reprodukčních toxinů. Hlavním degradačním produktem DDT je právě DDE. Kromě nich řadíme mezi reprodukční toxiny ještě dioxiny, ftaláty, fytoestrogeny, polyhalogované a polycyklické uhlovodíky a těžké kovy¹. Tyto produkty a meziprodukty chemické výroby jsou považovány za potenciální původce endokrinních poruch (viz tab. I). Ze 70 000 chemikálií, které jsou na trhu, je více než 1/4 perzistentních lipofilních chlorovaných organických sloučenin. Tyto látky působí jako tzv. rozpojovače hormonů, nověji užívaný je název rozpojovače signálů (endocrine disruptors (ED), signal disruptors).

Ve světě bylo DDT masově užíváno v letech 1940 až 1973, kdy se do přírody dostalo asi 2 mil tun této látky. V rozvojových zemích bylo DDT v boji proti malárii používáno až do 90. let minulého století a v omezené míře je v některých zemích Afriky a Asie používáno dosud. Přítomnost OCP ve folikulární tekutině neplodných žen poukazuje na jejich kumulaci v potravinovém řetězci a násled-

ně i v živočišných organismech včetně člověka. I po několikaletém omezení jejich použití jsou stále přítomny v lidském organismu. Způsobuje to jejich dlouhý poločas rozpadu, který je 10 a více let (cit.²). Nedávno však ohlásily některé země, že zákaz používání DDT odvolají. Jako první to uvedli představitelé Tanzanie, kterou následovaly další země. DDT berou na milost i mezinárodní organizace, jako je Agentura pro mezinárodní rozvoj v USA nebo Světová zdravotnická organizace.

V roce 2001 se ve Stockholmu konala ekologická konference OSN, na které byla přijata úmluva o zákazu nebo minimalizaci užívání dvanácti chemických látek, označovaných jako perzistentní organické polutanty (POP). Mezi nimi bylo i DDT, které jako jediné z nich dostalo na Stockholmské konferenci přijatelnou výjimku. Může být tedy dále vyráběno a za určitých, většinou jen administrativních podmínek i používáno³.

U některých chlorovaných organických pesticidů byl však již prokázán jejich negativní vliv na reprodukci některých volně žijících živočichů^{4–10}. Mnoho prací dokazuje poruchy pohlavní diferenciaci u zvířat¹¹, poruchy endokrinního systému, deformity končetin, zvětšení štítné žlázy a zvýšený výskyt nádorů vlivem xenobiotik⁵. V oblasti jezera Apopka na Floridě byl prokázán účinek DDT a jeho metabolitů na embryonální sexuální vývoj a narušení reprodukčních pochodů u plazů⁴.

Většina negativních účinků toxických látek z prostředí je prokazována studii na zvířecích modelech a názory na ovlivnění lidské reprodukce jsou sporné¹².

Předpokládá se, že se zátěž obyvatelstva pohybuje v rozsahu jednoho řádu pod úrovní zátěže, při které byly zjištěny poruchy u pokusných zvířat, na nichž se studovaly účinky některých chlorovaných organických sloučenin. Kritická pro obyvatelstvo nemusí být současná expozice, ale spíše expozice ze 40.–70. let minulého století, kdy bylo DDT v širokém měřítku používáno⁶.

Nejnovější studie však prokazují přítomnost chlorovaných organických pesticidů v tělních tekutinách souvisejících s lidskou reprodukcí (folikulární tekutina, seminální tekutina, cervikální hlen) a vliv na parametry mužské plodnosti^{13,14}. Bylo prokázáno nižší procento oplodněných oocytů u párů, kde byl partner vystaven vlivu pesticidů¹⁵ a negativní vliv na integritu chromatinu v mužských spermiiích¹⁶. Přítomnost DDE a dalších OCP byla již potvrzena ve folikulární tekutině farmářských zvířat¹⁷ i ve folikulární tekutině žen, jak jsme prokázali v této studii. Vzhledem k možnému vlivu chlorovaných organických pesticidů na vývoj zrajícího folikulu¹⁸ se může jednat o faktor, který se negativně podílí na úspěšnosti programu IVF + ET (oplození *in vitro* a transfer embrya).

Je popisována i souvislost vysokých hladin OCP s chorobami závislými na hormonech, jako je endometrióza¹⁹. Byl potvrzen jejich transplacentární přenos a přítomnost v pupečnickové krvi a krvi novorozenců²⁰. Mnoha studii byla prokázána i jejich přítomnost v mateřském mléce^{9,21}. V některých novějších studiích bylo zjištěno, že DDE způsobuje zvýšení Ca²⁺ iontů v cytoplasmě granulových buněk²². To přináší nový pohled na mechanismy,

Tabulka I

Pesticidy, které jsou řazeny mezi rozpojovače hormonů na základě výsledků pokusů na zvířatech

Alachlor	Deltamethrin	Fenitrothionin	Mirex
Aldicarb	DDD	Fenvalerat	Nabam
Aldrin	DDE	Fipronil	Nitrophen
Amitrol	DDT	Flucithrinat	2-Fenylfenol
Atrazin	Dichlorvos	Heptachlor	Parathion
Benomyl	Dicofol	Hexachlorbenzen	Pentachlorbenzen
Bifenthrin	Dieldrin	Ioxynil	Penmethrin
Bromoxynil	Dienochlor	Kadmium	Picloram
Carbaryl	Dimethoat	Lindan	Pyrethryny
Carbofuran	Dinotrophenol	Malathionin	Rtut'
Chlornan	Dinoseb	Mancozeb	Simazin

kterými mohou chlorované organické deriváty zasahovat do endokrinních procesů v buňkách.

Protože se DDT bude opět využívat v boji proti malárii v rozvojových zemích, je na místě zamyšlení, jaké může mít jeho opětovné používání celosvětové důsledky a jak by mohlo po další kumulaci v lidském organismu ovlivňovat procesy spojené nejen s lidskou reprodukcí.

V naší práci jsme proto chtěli zjistit hladiny DDT a jeho metabolitů v krvi a folikulární tekutině neplodných žen a možnost jejich kumulace ve folikulární tekutině.

Experimentální část

Hladiny DDT, DDE a DDD byly stanoveny v krvi a folikulární tekutině u 30 neplodných pacientek zařazených do programu IVF + ET v období od srpna 2003 do února 2004. Indikací k léčbě sterility byla anovulace, endometriosy, andrologický faktor, imunologická příčina a tubární neprůchodnost. Charakteristiku souboru ukazuje tab. II. Všechny pacientky souhlasily se zařazením do programu IVF + ET i se zařazením do studie. Podepsaly

podrobný informovaný souhlas a byly poučeny lékařem provádějícím punkci folikulární tekutiny. Studie byla schválena místní etickou komisí. Punkce folikulů se prováděla standardně v celkové anestezii pod ultrazvukovou kontrolou. Před zahájením anestezie ze stejného žilního vstupu, kam bylo následně aplikováno anestetikum, bylo odebráno 15 ml venózní nesrážlivé krve do standardních odběrových zkumavek s roztokem natrium citrátu. Po vyhledání oocytů embryologem byla folikulární tekutina i krev zamrazena a odeslána ke stanovení hladiny OCP. Vzorky byly po extrakci a vyčištění analyzovány metodami plynové chromatografie a hmotnostní spektrometrie.

Stanovení chlorových organických pesticidů v krvi a folikulární tekutině

Standardy a přístroje

Standardy

Standardy analyzovaných látek byly zakoupeny ve formě více komponentní směsi Pesticide 8081 Standard Mix od Supelco Bellfonte, USA. Ke kontrole kvality byly

Tabulka II

Charakteristika skupiny vyšetřovaných pacientek

Parametr	Minimum	Medián	Průměr	SD ^a	Maximum
Věk, roky	25,3	32,9	32,6	4,1	40,1
Výška, cm	158	167	167,4	6,3	186
Hmotnost, kg	49	64	63,3	7,8	78
BMI ^b	17,7	22,3	22,6	3,2	28
Počet oocytů celkem	1	8,5	10	6,6	26
Počet vajíček oplozených	0	7,5	7,5	4,7	18

^a SD – směrodatná odchylka, ^b BMI – body mass index (index tělesné hmotnosti – váha v kilogramech dělená druhou mocninou výšky v metrech)

užity matriční certifikované standardy CRM 598 (chlorované organické pesticidy v oleji z tresčích jater).

Vnitřní standard značený uhlíkem ^{13}C , $^{13}\text{C}_{12}$ DDT, byl zakoupen od Cambridge Isotope Laboratories, Andover, USA.

Chemikálie

n-hexan, Pestiscan (LAB-SCAN Analytical services, Dublin, Irsko), aceton p. a. (Lach-Ner s. r. o., Neratovice, Česká republika) a Florisil PR (Fluka).

Přístroje

Při analýze byl použit vysokorozlišující hmotnostní spektrometr AutoSpec Ultima (Waters, UK) spojený s plynovým chromatografem HP 6890 GC vybaveným dávkovačem split – splitless a autosamplerem CTC-A200SE (Agilent technologies, USA). Sběr dat a vyhodnocení byly prováděny pomocí softwaru MassLynx verze 4.0 a doplňku QuanLynx (Waters, UK).

Sběr dat byl prováděn metodou SIR (Selective Ion Recording) vždy pro dva molekulární nebo fragmentové ionty analytů i vnitřních standardů při rozlišení větším než 10 000. Při použití metody SIR se v průběhu analýzy selektivně měří odezva vybraných iontů charakteristických pro analyzované látky. Užívá se, když kvantitativně analyzujeme předem známé látky.

Zpracování vzorků

Vzorky byly před analýzou uchovávány při $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a rozmrazeny až těsně před zpracováním.

Extrakce a čištění

K 15 ml vzorku byl přidán acetonový roztok vnitřních standardů (po 1 ng) a 5 g NaCl. OCP byly extrahovány 50 ml směsí aceton-hexan (1 : 4). Po oddělení organické vrstvy byla extrakce ještě 2× opakována 30 ml hexanu. Spojené extrakty byly zkoncentrovány na objem 1 ml na vakuové rotační odparce a dále odpařeny do sucha pod proudem dusíku. Množství extrahovaného tuku bylo stanoveno vážením. Vzorek byl dále rozpuštěn v 1 ml hexanu a nanesen na sloupec Florisilu (8 g) deaktivovaného 2 % vody. Pesticidy byly eluovány 40 ml 15% roztoku dichlormethanu v hexanu. Eluát byl zkoncentrován na vakuové rotační odparce, smísen se standardem pro stanovení výtěžnosti vnitřních standardů a byla provedena jeho analýza technikou HR GC-MS. Vzorky nebyly analyzovány opakovaně. U těchto konkrétních pesticidů byly nalezené koncentrace nad mezí detekce. Opakovatelnost a správnost analýzy byla testována v rámci validace metody. Opakovatelnost analýzy na přístroji (jeden extrakt opakovaně analyzován) má směrodatnou odchylku 5 %. Celé stanovení včetně extrakce pak má směrodatnou odchylku cca 10 %, která závisí na stanovované látce a její koncentraci.

GC-MS analýza

Podmínky plynové chromatografie

Množství vyšetřovaného materiálu bylo 15ml folikulární tekutiny či venózní krve.

Přístroj: HP 6890. Dávkovač: Splitless, teplota $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, nosný plyn He, 1 ml min^{-1} . Kolona: DB-5, 60 m, 0,25 mm vnitřní průměr, film 0,2 μm . Teplotní program: $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 min izotermicky, $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ do $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, dále $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ do $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ do $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 min izotermicky.

Podmínky hmotnostně spektrometrické detekce

Přístroj: Autospec Ultima NT. Rozlišení 10 000 (5 % výšky), mód sběru dat SIR, ionizační energie 35 eV, ionizační proud $500\text{ }\mu\text{A}$. Pro každý analyt a vnitřní standard byly detegovány dva molekulové ionty s různým poměrem isomerů chloru ^{35}Cl a ^{37}Cl . Poměr obou signálů sloužil k potvrzení identifikace látek a správné činnosti přístroje.

Vyhodnocení

Analytická metoda zachycovala vybrané chlorované organické pesticidy a jejich významné metabolity. Vyšetřované hladiny pesticidů byly u DDT, DDE a DDD nad mezí detekce. Identifikace piků chlorovaných organických pesticidů byla provedena na základě shody retenčních časů se standardem. Kvantitativní vyhodnocení bylo provedeno metodou vnitřního standardu. Pro zajištění kontroly kvality byly u každého vzorku vyhodnoceny i výtěžnosti vnitřních standardů.

Selektivita stanovení

Detekce OCP byla selektivní bez známých interferencí.

Návaznost kalibrace

Kalibrace metody je založena na certifikovaných roztocích analytů a byla dále kontrolována analýzou matričních referenčních materiálů. Pro zajištění kontroly jakosti se laboratoř pravidelně zúčastňuje mezilaboratorních srovnávacích testů.

Popis statistických metod

Statistické vyhodnocení bylo provedeno pracovištěm EuroMISE centrum, Praha.

Ke statistickému zpracování byl použit t-test a Wilcoxonův test. Dále jsme pracovali se zobecněnými lineárními modely a to s tzv. poissonovskou regresí, ale zejména s logistickou regresí. Poissonovská regrese byla použita pro analýzu celkového počtu oocytů a počtu zamražených embryí. Ve zbylých případech byla použita logistická regrese. V uvedených případech se vyskytl problém nadměrné disperze. Proto byl použit přístup pomocí tzv. kvazivěrohodnosti.

Statistická významnost byla posuzována pomocí q-hodnoty, která odhaduje FDR (False Discovery Rate) metodou, kterou navrhli Benjamini a Hochberg²³. Výpočty byly provedeny pomocí procedury qvalue knihovny qvalue programu R (www.r-project.org) s volbou parametru lambda=0. Testy v nichž vyšla q-hodnota menší než 5 % byly označeny jako statisticky významné. Testy, v nichž vyšla individuální p-hodnota menší než 5 %, ale upravená q-hodnota, přihlížející k počtu provedených testů na stejných datech, byla větší než 5 %, byly označeny jako podezřelé.

Výsledky a diskuse

DDT a jeho deriváty jsou prokazatelné v krvi a folikulární tekutině. Hladiny jednotlivých látek v krvi a ve folikulární tekutině jsou uvedeny v tab. III. Hladiny DDE v krvi se pohybovaly od 252 do 5985 ng g⁻¹ tuku, ve folikulární tekutině od 455 do 35 229 ng g⁻¹ tuku. Hladiny DDD v krvi se pohybovaly od 1,7 do 33,1 ng g⁻¹ tuku, ve folikulární tekutině od 3,5 do 120,0 ng g⁻¹ tuku. Hladiny DDT v krvi se pohybovaly od 16,1 do 193,4 ng g⁻¹ tuku, ve folikulární tekutině od 32,0 do 269 ng g⁻¹ tuku.

Tabulka IV zachycuje rozdíl v hladinách DDT a jeho metabolitů ve folikulární tekutině a v krvi na gram tuku

obsažený v navázce. Sloupec „průměr“ ukazuje průměr jednotlivých rozdílů koncentrace pesticidů v krvi a folikulární tekutině jedné pacientky. Kladné hodnoty znamenají vyšší hladiny ve folikulární tekutině. Eventuelní záporná hodnota by znamenala vyšší hladiny v krvi. Vyšší hladiny OCP v krvi jsme ale nezaznamenali u žádné pacientky našeho souboru. Všechny tyto pesticidy jsou více zastoupeny ve folikulární tekutině. V tabulce IV je uvedena i statistická významnost tohoto faktu. Hodnoty označené hvězdičkou jsou statisticky významné (jedna hvězdička znamená 5% hladinu významnosti). Vyšší počet hvězdiček znamená vyšší statistickou významnost. Ve studii byla

Tabulka III

Koncentrace DDT a jeho metabolitů v krvi a ve folikulární tekutině (ng g⁻¹ tuku)

Pacientka	DDE		DDD		DDT	
	krev	fol. tekutina	krev	fol. tekutina	krev	fol. tekutina
1.	251,6	1142,9	2,2	5,6	25,9	61,8
2.	399,0	454,6	4,3	4,2	29,5	29,5
3.	457,3	1164,5	3,5	9,9	16,1	32,0
4.	506,1	907,0	1,7	5,7	27,3	64,7
5.	522,1	750,7	6,4	7,5	46,2	45,8
6.	566,4	1055,3	2,4	8,9	21,8	36,5
7.	588,7	1968,9	5,5	18,7	43,7	82,1
8.	630,5	6193,3	4,5	17,6	24,5	248,6
9.	641,0	1839,9	6,5	19,5	37,6	70,5
10.	709,8	2605,8	7,6	18,7	42,2	78,6
11.	717,8	995,7	1,9	3,5	16,4	33,4
12.	797,0	2252,7	3,7	10,2	47,9	109,3
13.	812,7	2322,0	8,7	34,9	60,3	98,4
14.	963,7	12884,4	4,4	33,2	23,9	190,0
15.	1031,8	3281,0	2,1	10,0	28,7	106,0
16.	1055,0	1880,5	2,4	4,1	24,1	44,4
17.	1057,7	6757,1	6,2	15,2	26,6	201,0
18.	1171,7	1388,8	17,5	5,3	111,0	120,5
19.	1178,2	3936,7	3,8	7,1	19,8	79,6
20.	1188,9	2822,6	3,9	4,7	57,9	63,4
21.	1226,5	2248,8	10,6	16,9	43,3	58,6
22.	1809,9	2822,6	3,7	4,7	52,3	63,4
23.	2015,0	6835,9	10,4	7,9	56,9	156,6
24.	2459,0	5754,3	11,8	22,5	81,8	112,3
25.	2771,5	3998,3	3,7	6,1	45,0	78,0
26.	2924,3	3254,5	10,4	6,3	44,2	72,5
27.	3114,8	4311,9	6,1	12,0	45,0	51,3
28.	3393,5	35228,8	6,7	120,0	42,4	268,8
29.	4792,1	8086,7	33,1	74,1	193,4	267,2
30.	5985,2	9784,8	8,1	11,8	106,4	177,8

Tabulka IV

Porovnání rozdílů hladin DDE, DDD a DDT v ng na gram tuku obsažený v navážce v krvi a folikulární tekutině

Látka	Průměr ^a	Medián	SD ^b	P-hodnota ^c t-testu	P-hodnota ^c Wilcoxonova testu	Statistická významnost ^d
DDE	3123,89	1303,51	5936,37	0,007	0	***
DDD	10,95	6,18	21,82	0,010	0	***
DDT	56,73	36,16	62,14	0,007	0	***

^a Průměr jednotlivých rozdílů koncentrace mezi krví a folikulární tekutinou u vzorku od jedné pacientky (kladná hodnota znamená vyšší koncentraci ve folikulární tekutině, eventuelní záporná hodnota – u nás neprokázaná – by znamenala vyšší koncentraci v krvi); ^b směrodatná odchylka; ^c pravděpodobnost, s jakou testovací statistika nabývá hodnot horších, než je pozorovaná hodnota statistiky, udává mezní hladinu významnosti, při které bychom hypotézu ještě zamítli, ^d jedna hvězdička znamená 5% hladinu významnosti, vyšší počet hvězdiček znamená vyšší statistickou významnost

zaznamenána kumulace DDT a jeho metabolitů ve folikulární tekutině.

Přítomnost pesticidů ve folikulární tekutině jsme v naší práci prokazovali u pacientek s léčenou infertilitou, kde je získání folikulární tekutiny součástí léčebného cyklu. Domníváme se však, že stejné hladiny pesticidů lze očekávat i u žen, které problémy s otěhotněním nemají. V naší další studii, která srovnávala hladiny xenobiotik ve folikulární tekutině pacientek s různou indikací k léčbě metodou IVF + ET, byla nalezena zvýšená hladina těchto látek pouze u pacientek s endometrií^{24,25}. Další indikace (sterilita anovulační, andrologická, imunologická a tubární) se hladinou xenobiotik nelišily. Protože pacientky s andrologickou indikací k léčbě jsou ženy, které by při normálních hodnotách spermiogramu problémy s otěhotněním neměly, dají se považovat za srovnávací skupinu plodných žen.

Domníváme se, že kumulace pesticidů ve folikulární tekutině žen může souviset se zhoršující se reprodukční schopností člověka a s narůstajícím počtem nechtěně bezdětných párů.

Závěr

Chlorované organické pesticidy byly prokázány v krvi i folikulární tekutině neplodných žen.

Stanovení hladin pesticidů a jejich poměru mezi krví a folikulární tekutinou potvrdilo jejich kumulaci v reprodukčním traktu člověka – folikulární tekutině. Kumulace DDT a jeho metabolitů v organismu je prokazatelná i po téměř čtyřicetiletém zákazu používání tohoto pesticidu. Možnost opětovného používání DDT v některých zemích může vést k další kumulaci těchto xenobiotik v lidském organismu. Je nutno se zamýšlet nad tím, jaké hladiny těchto xenobiotik můžeme očekávat v populaci za několik desítek let a jaké to může mít následky pro reprodukční schopnosti člověka.

LITERATURA

1. Drbohlav P., Bencko V., Hálková E., Mašata J.: Čes. Gynekol. 63, 301 (1998).
2. Phillips D. L., Sith A. B., Burse V. W., Steele G. K., Needham L. L., Hannon W. H.: Arch. Environ. Health 44, 351 (1989).
3. Anonymes: *Text of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants for adoption by the Conference of Plenipotentiaries*. UNO, 35 (2001).
4. Giullette L. J., Gross T. S., Masson G. R., Matter J. M.: Environ. Health Perspect 102, 680 (1994).
5. Birnbaum L. S., Fenton S. E.: J. Toxicol. Environ. Health 65, 1419 (2002).
6. De Rosa C. T., Pohl H. R., Bencko V., Richter P., Jones D.: Prakt. Lék. 81, 490 (2001).
7. De Rosa C. T., Pohl H. R., Bencko V., Richter P., Jones D.: Prakt. Lék. 81, 6119 (2001).
8. Mukerjee D.: Organohalogen Compd. 60, 269 (2003).
9. Olea N.: Organohalogen Compd. 59, 1 (2002).
10. Rivas A., Fernández M. F., Cerrillo I.: Acta Pathol. Microbiol. Immunol. Scand. 109, 189 (2001).
11. Steinhardt G. F.: Adv. Exp. Med. Biol. 545, 203 (2004).
12. Hauser R., Singh N. P., Chen Z., Pothier L., Altshul L.: Hum. Reprod. 18, 2525 (2003).
13. Langer P., Kocan A., Tajtakova M., Petrik J., Chovanova J., Drobna B., Jursa S., Pavuk M., Koska J., Trnovec T., Sebkova E., Klimes I.: J. Occup. Environ. Med. 45, 526 (2003).
14. Pflieger-Bruss S., Schuppe H. C., Schill W. B.: Andrologia 36, 337 (2004).
15. Pflieger-Bruss S., Schill W. B.: Andrologia 32, 311 (2000).
16. Rignell-Hydbom A., Rylander L., Giwercman A., Johansson B. A., Lindh C., Eleuteri P., Rescia M., Leter G., Cordelli E., Spano M., Hagmar L.: Environ. Health Perspect. 113, 175 (2005).
17. Kamarianos A., Karamanlis X., Goulas P., Theodosiadou E., Smokovitis A.: Reprod. Toxicol. 17, 185

- (2003).
18. Cortvrintd R. G., Smitz J. E.: *Hum. Reprod. Update* 8, 234 (2002).
 19. La Rocca C., Abate V., Alivernini S.: *Organohalogen Compd.* 66, 2789 (2004).
 20. Covaci A., Jorens P., Jacquemyn Y., Schepens P.: *Sci. Total Environ.* 298, 45 (2002).
 21. Bencko V., Černá M., Jech L.: *Folia Histochem.-Cytobiol.* 39, 8 (2001).
 22. Younglai E. V., Kwan T. K., Kwan C. Y.: *Biol. Reprod.* 70, 1693 (2004).
 23. Benjamin Y., Hochberg Y.: *J. R. Statistical Soc. B* 57, 289 (1995).
 24. Jirsová S., Mašata J., Drbohlav P., Pavelková J., Jech L., Omelka M., Zvárová J.: *Čes. Gynekol.* 4, 262 (2005).
 25. Drbohlav P.: *Závěrečná zpráva o řešení programového projektu podpořeného IGA MZ ČR č. NH 6990-3.* VFN, Praha 2004.

S. Jirsová^a, J. Mašata^a, L. Jech^b, P. Drbohlav^c, M. Jaržembovská^a, J. Pavelková^a, M. Moosová^a, K. Řežábek^a, V. Bencko^d, and J. Zvárová^e (^a *Clinics of Gynecology and Obstetrics, First Faculty of Medicine, Charles University and General Teaching Hospital, Prague*, ^b *Axys Varilab Co., Vrané nad Vltavou*, ^c *Pronatal Spa Institute, Karlovy Vary*, ^d *Department of Hygiene and Epidemiology, First Faculty of Medicine, Charles University, Prague*, ^e *EuroMISE Centre, Prague and Institute of Information Science, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **The Levels of Organochlorine Pesticides in Follicular Fluid of Infertile Women**

The aim of this study was to detect DDT and its metabolites, 1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethene (DDE) and 1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane (DDD), in blood and follicular fluid of infertile women undergoing in vitro fertilization and the embryo transfer program. The accumulation of DDT, DDE and DDD in follicular fluid of 30 infertile women was confirmed. The concentrations of the compounds in blood were 1.7 – 5985 in follicular fluid and 3.5 – 35 229 ng g⁻¹ fat, respectively.

VLIV SOLIDIFIKACE NA VYLUHOVATELNOST TĚŽKÝCH KOVŮ Z POPÍLKŮ A EKOTOXICITU VÝLUHŮ

ELIŠKA MARŠÁLKOVÁ^a a JITKA MALÁ^b

^a BÚ AV ČR, v.v.i., CCT, Květná 8, 603 65 Brno, ^b VUT
FAST, Ústav chemie, Žižkova 17, 662 37 Brno
eliska.marsalkova@centrum.cz, mala.j@fce.vutbr.cz

Došlo 24.5.07, přijato 27.11.07.

Klíčová slova: stabilizace/solidifikace, stopové prvky,
těžké kovy, vyluhovatelnost, toxicita

Úvod

Popílků vznikají při spalování tuhých paliv, zejména uhlí a tuhého komunálního odpadu. Jsou zachycovány z plynných spalin v kouřových odlučovačích. Hlavní složkou popílků jsou následující oxidy: SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃ a MgO. Z ekotoxikologického hlediska je v popílcích významný zejména obsah stopových prvků (těžkých kovů) jako je Cr, Pb, Ba, Zn, Ag, Hg, a As (cit.^{1,2}).

V minulosti byly popílků především ukládány jako odpad na skládkách, avšak s ohledem na velké množství každoročně vznikajících popílků se hledají stále nové možnosti jejich dalšího využití. V současné době se popílků používají ve stavebnictví jako náhrada některých složek stavebních materiálů, při zpracování odpadů solidifikací/stabilizací, pro výrobu syntetických zeolitů aj.

Ve stavebnictví se popílků používají obvykle ve směsi s dalšími materiály, jako je vápno, cement a struska. Rozmísením těchto směsí s vodou dochází k hydrataci jednotlivých složek, během níž mohou být ionty stopových prvků inkorporovány chemisorpcí, srážením, tvorbou povrchových sloučenin nebo kombinací těchto reakcí. Proces solidifikace má za následek snížení vyluhovatelnosti těchto iontů z popílků². Možnosti využití popílků v procesu stabilizace/solidifikace jsou popsány v člancích^{3,4}, ve kterých se zkoumají především vztahy obsahu těžkých kovů a jejich vyluhovatelnosti.

Ovlivnění ekotoxicity výluhů byla dosud věnována malá pozornost. Vyluhovatelnosti a vyhodnocení toxicity stopových prvků z popílků se věnují publikace^{5–7}, ve kterých byly výluhy připraveny použitím TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) a toxicita sledována Microtox testem. Z těchto výzkumů vyplývá, že množství stopových prvků ve výluhu závisí na použité metodě vyluhovatelnosti (především pH). Pro vyhodnocení toxicity byly použity Microtox test, *Daphnia magna* a *Brachionus*

calyciflorus. Jako nejcitlivější se ukázal test na *Daphnia magna*.

Vyluhovatelnost prvků z vápenno-popílkových cihel a podmínky vyluhovatelnosti, jako např. použití modelové dešťové vody a kyselého deště je tématem prací^{8,9}.

Tento příspěvek shrnuje výsledky experimentální studie zaměřené na ekotoxikologické hodnocení popílků vzniklých spalováním různých druhů materiálů.

Byly testovány surové popílků a popílků solidifikované cementem.

Experimentální část

Materiál

Byly testovány následující druhy popílků:

- popílek z odlučovačů z fluidního spalování jihomoravského lignitu (Hodonín);
- popílek z filtrů z fluidního spalování severočeského hnědého uhlí (Komořany);
- popílek z filtrů z konvenčního vysokoteplotního spalování černého uhlí (Otrokovice);
- energetický popílek z hnědého uhlí severočeské hnědouhelné pánve (Příbram).

Aby bylo možné zjistit vliv přísad v procesu solidifikace na složení resp. toxicitu výluhů solidifikovaných popílků, byl dále testován vzorek samotného cementu CEM I 52,5 R použitého jako solidifikační činidlo.

Metody

1. Solidifikace zde byla využita jako metoda detoxikace, jde v podstatě o převedení kovů do co nejméně rozpustné formy, aby se zabránilo jejich opětovnému vstupu do prostředí. Zkušební tělesa byla připravena podle ČSN EN 196-1 *Výroba zkušebních těles pro zkoušky pevnosti*¹⁰ (1 díl cementu, 3 díly standardního písku a 1/2 dílu vody). Pro solidifikaci popílků bylo 50 % cementu nahrazeno popílkem (tj. 1/2 dílu cementu, 1/2 dílu popílků, 3 díly standardního písku a 1/2 dílu vody).
2. Příprava vodného výluhu. Testy vyluhovatelnosti se nejčastěji používají pro vyhodnocení procesu solidifikace jakožto procesu zpracování nebezpečných odpadů. Popílků byly vyluhovány podle *Vyhlášky 338/1997 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady*¹². Tato vyhláška předepisuje vyluhování destilovanou vodou v hmotnostním poměru tuhá fáze: kapalina w/w = 1/10 po dobu 24 h.
3. Testy toxicity. Toxicita vzorků byla hodnocena na základě výsledků baterie mikrobiotestů, do které byly zařazeny organismy všech trofických úrovní: destruenti (bakterie), producenti (řasy) a konzumenti (korýši):
 - test na bakteriích – Microtox: test je založen na sledování bioluminiscence prokaryotického organismu *Vibrio fischeri*.

- test na korýších – Thamnotoxkit: 24hodinový test prováděný na testovacích destičkách používá larvy instar II-III nižšího korýše *Thamnocephalus platyurus* vylíhlé z klidových stadií¹².
- test inhibice růstu řas *Pseudokirchneriella subcapitata*: dle ČSN EN ISO 8692 – 72hodinový test s kultivací řas v 5cm kyvetách a fotometrickým vyhodnocováním.

Výsledky testů byly zpracovány regresní analýzou. U každého testu byla stanovena efektivní (EC) a letální (LC) koncentrace (%), která byla přepočítána na jednotky toxicity (TU) podle vzorce $TU=100/E(L)C50$ (cit.¹³). Jednotka toxicity je bezrozměrné číslo, jehož hodnotám jsou přiřazovány intervaly, které znázorňují stupeň škodlivosti pro životní prostředí. Hodnoty $TU < 1$ nelze numericky vyjádřit. V grafickém zpracování výsledků byly zobrazeny jako $TU=0,5$.

- Chemický rozbor. Stanovení obsahu vybraných toxických prvků bylo provedeno pomocí AAS, příp. ICP. Výsledky byly hodnoceny podle *Vyhlašky 338/1997 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady*¹².

Výsledky a diskuse

Cement

Zkouškami prováděnými se samotným cementem bylo zjištěno, že koncentrace sledovaných stopových prvků jsou ve výluhu ze solidifikovaného materiálu v koncentracích vyhovujících třídě vyluhovatelnosti I, s výjimkou olova, jehož koncentrace byla mírně zvýšená (0,191 mg l⁻¹). Výluh byl mírně toxický pro korýše (TU 1,2), netoxický pro bakterie a řasy.

Popílky

Ve výluzích surových popílků byla většina stopových prvků nalezena v koncentracích odpovídajících třídě vyluhovatelnosti I. Hlavními polutanty, vyskytujícími se v nadlimitních koncentracích, byly:

- u popílku ze spalování lignitu kadmium (0,064 mg l⁻¹);
- u popílku ze spalování hnědého uhlí kadmium (0,56 mg l⁻¹) a selen (0,141 mg l⁻¹);
- u popílku ze spalování černého uhlí arsen (1,40 mg l⁻¹);
- u popílku ze spalování hnědého uhlí severočeské hnědouhelné pánve byly nalezeny pouze nepatrně zvýšené koncentrace olova, manganu a selenu.

U výluhů surových popílků ze spalování uhlí byly výsledky testů toxicity v souladu s obsahem stopových prvků. Všechny výluhy byly mírně toxické až toxické. Toxicita výluhů popílků ze spalování lignitu a hnědého uhlí byla srovnatelná, toxicita výluhů popílků ze spalování černého uhlí byla nižší. Citlivě reagovali korýši a řasy.

Výluh surového popílku ze spalování hnědého uhlí severočeské hnědouhelné pánve byl velmi toxický, a to zejména pro řasy (TU = 18,3), což zdnalivě neodpovídá chemickému rozboru. Ten však byl zaměřen pouze na vybrané stopové prvky, zatímco popílek pravděpodobně obsahoval i další toxické látky.

Jak je patrné z tabulky I, solidifikací se koncentrace sledovaných polutantů ve výluzích všech vzorků popílků významně snížila.

Obsah kadmia se snížil u popílku ze spalování lignitu na 0,007 mg l⁻¹, u popílku ze spalování hnědého uhlí na 0,002 mg l⁻¹. Pravděpodobným mechanismem imobilizace kadmia v průběhu solidifikace je jeho srážení jako Cd(OH)₂ a zabudování hydroxidu do vrstevnaté struktury C-S-H gelu, který je jedním z hydratačních produktů cementu².

Obsah selenu ve výluhu popílku ze spalování hnědého uhlí se solidifikací snížil na 0,016 mg l⁻¹. Selen se v popílcích vyskytuje převážně ve formě aniontů SeO₃²⁻ a SeO₄²⁻. Hlavním mechanismem imobilizace oxyaniontů během solidifikace cementem je substituce aniontu SO₄²⁻

Tabulka I

Obsah vybraných toxických prvků ve výluzích popílků ze spalování uhlí

Prvek	Lignit		Hnědé uhlí (Komořany)		Hnědé uhlí (Příbram)		Černé uhlí	
	surový	solidif.	surový	solidif.	surový	solidif.	surový	solidif.
Cr, mg l ⁻¹	0,050	0,042	0,031	0,000	0,019	0,026	0,024	0,000
Cd, mg l ⁻¹	0,064	0,007	0,560	0,002	0,000	0,000	0,000	0,012
Ni, mg l ⁻¹	0,132	0,000	0,035	0,000	0,072	0,037	0,087	0,009
Pb, mg l ⁻¹	0,294	0,152	0,064	0,154	0,102	0,107	0,098	0,178
Zn, mg l ⁻¹	0,057	0,018	0,027	0,009	0,350	0,013	0,042	0,010
As, mg l ⁻¹	0,000	0,058	0,057	0,027	0,023	0,004	1,400	0,008
Mn, mg l ⁻¹	0,015	0,002	0,004	0,043	1,240	0,013	0,300	0,007
Se, mg l ⁻¹	0,050	0,000	0,141	0,016	0,054	0,039	0,080	0,040
Cu, mg l ⁻¹	0,000	0,034	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabulka II

Toxicita výluhů popílků ze spalování uhlí

Test	Lignit		Hnědé uhlí (Komořany)		Hnědé uhlí (Příbram)		Černé uhlí	
	surový	solidif.	surový	solidif.	surový	solidif.	surový	solidif.
Microtox, TU	0	1,3	0	< 1	0	2	0	0
Thamnotoxkit F, TU	1,3	1,2	1,4	0	< 1	< 1	0	< 1
Test na řasách, TU	< 1	1,5	< 1	5,1	18,3	5,4	< 1	2,3

v ettringitu, který je dalším hydratačním produktem cementu^{2,13,14}.

Obsah arsenu ve výluhu popílku ze spalování černého uhlí se solidifikací snížil na 0,008 mg l⁻¹. Arsen se v popílcích vyskytuje převážně jako AsO₃³⁻ a AsO₄³⁻ a vyluhuje se více než kationty těžkých kovů. Mechanismus imobilizace arsenu je obdobný jako u selenu^{2,13,15,16}.

Vzhledem k nízkému obsahu stopových toxických prvků ve výluzech surového popílku ze spalování hnědého uhlí severočeské hnědouhelné pánve nebyl vliv solidifikace na chemické složení výluhů u tohoto vzorku výrazný.

Na základě chemického rozboru výluhů solidifikovaných popílků lze předpokládat, že u výluhů takto upravených popílků se toxicita snížila nebo se výrazně zredukuje. K tomu však došlo pouze u vzorku popílku hnědého uhlí severočeské hnědouhelné pánve, kde se toxicita pro řasy snížila na TU = 5,4 (z 18,3). Výsledky testů toxicity (tab. II) pochází z 3 nezávislých opakování.

Jak je patrné z tabulky I, obsah sledovaných stopových prvků ve výluzech je poměrně nízký. Je pravděpodobné, že toxicita výluhů je ovlivněna ještě dalšími složkami, které nebyly sledovány a mohly ovlivnit i biodostupnost uvedených stopových prvků před a po solidifikaci. Jejich obsah souvisí s kvalitou energetických popílků, která je závislá na kvalitě spalovaného uhlí a na způsobu spalování. Tyto výsledky naznačují, že solidifikace jako technologie redukce toxicity je různě účinná v závislosti na typu solidifikovaného materiálu. Ukázalo se, že:

- Výluhy neupravených popílků ze spalování lignitu, hnědého a ostravského uhlí byly mírně toxické až toxické. Výluh popílku hnědého uhlí severočeské hnědouhelné pánve byl velmi toxický pro řasy.
- Výluhy neupravených popílků ze spalování uhlí obsahovaly zvýšené koncentrace některých toxických kovů, zejména kadmia, arsenu a selenu. Ve výluhu popílku hnědého uhlí severočeské hnědouhelné pánve byly nalezeny relativně nízké koncentrace sledovaných prvků.
- V průběhu solidifikace došlo k významnému snížení vyluhovatelnosti většiny sledovaných toxických prvků.

Závěr

Na základě výsledků testů toxicity a chemických rozborů výluhů neupravených a solidifikovaných vzorků popílků ze spalování různých druhů materiálů lze konstatovat:

- Účinnost solidifikace je rozdílná pro různé druhy popílků, proto je nutné její experimentální ověření a optimalizace poměru matrice a popílku.
- Je velmi žádoucí sledovat pH při procesu vyluhování, které v závislosti na matrici (většinou cement nebo vápennec) dosahuje hodnot přes 9, což ovlivňuje rozpustnost kovů v procesu extrakce. Na problematiku pH upozorňujeme především proto, že tento problém standardní metodiky neřeší.
- Výsledky provedených experimentů poukazují na fakt, že koncentrace toxických kovů nekorrespondují vždy s ekotoxicitou solidifikovaných materiálů. To může být dáno nejen různou kvalitou a složením popílků, ale také toxicitou vlastní solidifikační matrice, a proto by měly být před uložením solidifikovaných popílků na deponie realizovány vždy jak chemické analýzy, tak testy ekotoxicity.

Príspevek vznikl s finanční podporou AVOZ60050516 (Struktura, funkce a evoluce biodiversity fotoautotrofních organismů a hub“ – Zadavatel: AV ČR).

LITERATURA

1. The Environmental Protection Agency. 40 CFR 191. *Environmental standards for the management and disposal of spent nuclear fuel, high-level and transuranic radioactive wastes: final rule*. Federal Register, 50(182), 38066-38089 (1985).
2. *Statistická ročenka životního prostředí ČR*, str. 337. MŽP ČR, ČÚ Praha 1996.
3. Poon C. S., Qiao X. C., Cheeseman C. R., Lin Z. S.: *Environ. Eng. Sci.* 23, 14 (2006).
4. Zhao Y. C., Song L. J., Li G. J.: *J. Hazard. Mater.* 95, 47 (2002).
5. Skodras G., Prokopidou M., Sakellaropoulos G. P.: *Environ. Toxicol.* 21, 317 Sp. Iss. SI (2006).
6. Tsiridis V., Samaras P., Kungolos A., Sakellaropoulos G. P.; *Environ. Toxicol.* 21, 409 Sp. Iss. SI (2006).

7. Tanriverdi M.: *Asian J. Chem.* 18, 2310 (2006).
8. Zhao Y. C., Song L. J., Li G. J.: *J. Hazard. Mater.* 95, 47 (2002).
9. Li X. D., Poon C. S., Sun H., Lo I. M. C., Kirk D. W.: *J. Hazard. Mater.* 82, 215 (2001).
10. Bažantová Z., Svoboda L., Novák J., Tobolka Z.: *Nauka o materiálech*, str. 30. Vydavatelství ČVUT, Praha 1995.
11. Gougar M. L. D., Scheetz B. E., Roy D. M.: *Waste Management* 4, 295 (1996).
12. *Vyhláška Ministerstva životního prostředí 338/1997 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady.*
13. Centeno M. D. F., Persoone G., Goyvaerts M. P.: *Environ. Toxicol. Water Quality* 10, 275 (1995).
14. Kumarathasan P., McCarthy G. J., Hassett D. J., Pflughoeft-Hassett D. F.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 178, 83 (1990).
15. Solem-Tischmack J. K., McCarthy G. J., Docktor B., Eylands K. E., Thompson J. S., Hassett D. J.: *Cem. Concr. Res.* 3, 658 (1995).
16. Rudin M. J.: *Waste Management* 4, 305 (1996).

E. Maršáková^a and J. Malá^b (^a*Institute of Botany, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno,* ^b*BUT FCE, Brno*): **Effect of Solidification on Leachability of Trace Metals from Ashes and Ecotoxicity of Leachates**

The aim of solidification of ashes is to reduce the bioavailability of toxic heavy metals. The review focuses on comparison of water leachability of raw ashes and ashes solidified with cement. The leachates of raw ashes were toxic due to increased concentrations of trace elements, in particular Cd, As, and Se. On solidification leachability of most of the toxic metals significantly decreased, but their ecotoxicity did not decrease to the expected extent.

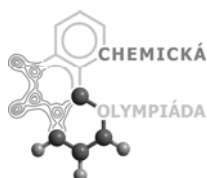
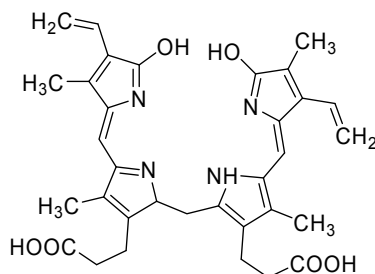


BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 40

Číslo 3



Český komitét
ČKCH
pro chemii

ČSCHI

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING



Obsah Chemické listy 2009, číslo 5 a 6

ČÍSLO 5/2009

ÚVODNÍK	371
ZAHRADA	
Fotoelektronová spektroskopie ve třetím tisíciletí Z. Bastl	373
REFERÁTY	
Využití kapalinové chromatografie založené na hydrofilních interakcích pro separace polárních látek J. Vacek, L. Onofrejová, B. Klejdus a V. Kubáň	381
Změna glykosylace na sérových glykoproteinech u pacientek s rakovinou vaječníku pravděpodobně přispívá k patogenezi nemoci R. Šaldová, P. M. Rudd a J. Káš	386
Polyfenoly jablk M. Ondrejovič, T. Maliar, E. Polívka a S. Šilhár	394
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY	
Vliv přítomnosti nízkomolekulárních organických kyselin na stanovení kadmia technikou difuzního gradientu v tenkém filmu J. Jaklová Dyrtrtová, M. Jakl, D. Koliňová, D. Míhlová a P. Tlustoš	401
Dekontaminace zemin extrakcí roztoky alkoholů T. Nováková, M. Šváb a M. Müllerová	407
Tribotechnická diagnostika v prevádžce použitých olejov II. Metódy hodnotenia fyzikálno-chemických vlastností olejov J. Mihalčová a H. Al Hakim	416
VÝUKA CHEMIE	
Elektrolýza v jednoduchom zariadení v školskom laboratóriu Z. Melichová, I. Nagyová a J. Reguli	419
RECENZE	424
IX KONFERENCE SIGMA-ALDRICH	427

ČÍSLO 6/2009

ÚVODNÍK	459
REFERÁTY	
Kationické antimikrobiální peptidy T. Neubauerová, M. Macková, T. Macek a B. Koutek	460
Použití diamantových filmových elektrod dopovaných borem pro stanovení organických látek J. Musilová, J. Barek a K. Pecková	469
Perspektivy produkce butanolu ze škrobnatých a celulosových materiálů J. Lipovský, P. Patáková, M. Rychtera, H. Čížková a K. Melzoch	479
Perspektivy automobilů poháněných vodíkem D. Vojtěch	484
Lipoxxygenázy a ich význam v biochemických procesoch v rastlinných organizmoch I. Holková, L. Bezáková, M. Vanko, F. Bilka a M. Obložinský	487
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY	
Určování mikrostrukturních deskriptorů z digitálních snímků pórovitých látek V. Hejtmánek, P. Čapek, L. Brabec, A. Zikánová a M. Kočířík	496
Ovlivnění produkce sekundárních metabolitů v buněčné kultuře <i>Silybum marianum</i> přidávkem elicitoru paraquat L. Tůmová a J. Tůma	503
Katalyzátor pro syntézu isopropoxidu hlinitého M. Richter	511
VÝUKA CHEMIE	
Kritéria použitia aproximativných vzťahov pri výpočte jednoduchých protolytických rovnováh. Slabé zásady a hydrolyzované soli P. Tomčík, V. Klbiková a D. Bustín	514
RECENZE	520

ELEKTRINA Z PANELŮ NEBO TEPLÁ VODA ZE STŘEŠNÍCH KOLEKTORŮ?

**IVO JIŘÍČEK^a, MICHAL KOLOVRATNÍK^b,
JAN MACÁK^a, MICHAEL POHOŘELÝ^a, LINDA
DIBLÍKOVÁ^a a VÁCLAV JANDA^a**

^a Ústav energetiky, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Ústav mechaniky tekutin a energetiky, České vysoké učení technické v Praze, Technická 4, 166 07 Praha 6

Ivo.Jiricek@vscht.cz, kolovrat@fsid.cvut.cz,
Jan.Macak@vscht.cz

Klíčová slova: fotovoltaika, fototermika, exergie, cena investice, návratnost

Úvod

Otázka, která napadá snad každého, kdo si chce pořídit nějakou sluneční instalaci na střechu rodinného nebo bytového domu, snížit provozní náklady spojené s energií a eliminovat tak nárůst cen konvenční energie je následující: Mám si pořídit fotovoltaické (PV) panely nebo kolektory na teplou vodu? Co je pro mě výhodnější a jaká bude životnost a návratnost mého systému? O porovnání zdánlivě neporovnatelných technologií se pokouší studie¹, která srovnává obě technologie na základě energetické účinnosti a nákladovosti se závěrem, že bez uvažování jakýchkoliv podpor má fototermika jednoznačně navrch, pokud je spotřeba tepelné energie rozložena rovnoměrně v průběhu celého roku, např. při ohřevu TV. Předložený článek zavádí ještě jedno srovnávací kritérium. Při použití konceptu exergické účinnosti však dochází k jiným závěrům.

Fotovoltaický systém

Instalace solárních zařízení, které produkují elektrickou energii, je zvláště výhodná při prodeji za dotovanou cenu do veřejné sítě, která je garantována po dobu 20 let². Současné výkupní ceny³ na úrovni 12,89 Kč kWh⁻¹ pro systémy o instalovaném výkonu do 30 kW sice od minulého roku klesly o 4,2 %, stále je však toto řešení vhodné pro investory s malou vlastní spotřebou elektrické energie. Pro většinu ostatních investorů malých střešních systémů bude výhodnější zvolit si prodej formou zelených bonusu, které umožňují přímou spotřebu elektrické energie v místě výroby, za což obdrží 11,91 Kč kWh⁻¹, a přebytky dodají do sítě. Výhodou tohoto řešení zejména v rodinných domech je propojení solární elektrárny s rozvody v domě bez nutnosti budovat nové přípojné místo. Úspora se dále bude

zvyšovat s rostoucí cenou elektrické energie s přímým dopadem do zrychlené návratnosti. O výhodnosti podpory pro velké investory na zelené louce, kteří si umí vyjednat výhodné množstevní slevy na panely a dosáhnout na nej-různější další dotace, není třeba pochybovat. Otázka je, jestli to je ten správný směr ve fotovoltaice, který bychom chtěli dotovat z peněz na podporu OZE v ČR. Dotace fotovoltaiky je obecně drahá a rozpočet na podporu OZE, který společně plní všichni plátcí faktur za elektřinu, není bezedný. Pro systémy s instalovaným výkonem nad 30 kW jsou sice výkupní ceny nižší na úrovni 12,79 Kč kWh⁻¹. Jestli je toto snížení dostatečné k motivaci investorů upřednostnit více instalací do malých střešních systémů před jednou megawatovou instalací na zelené louce, není zřejmé. Malé střešní systémy nepotřebují hlídací službu a umožňují spotřebu přímo v místě výroby. To je velmi výhodné, neboť ztráty při několikanásobné transformaci a transportu silové elektrické energie ke vzdálenému spotřebiteli mohou celý efekt projektu na zelené louce značně poškodit.

Ještě vyšší výkony z jednotky plochy (1 kWp z 3,5 m²) lze získat pomocí koncentračních fotovoltaických systémů CPV. Současná technologie koncentruje při nízkém konstrukčním profilu do 30 cm až 2000 sluncí na chlazené třípřechodové fotočlánky s konverzní účinností cca 38 % (cit.⁴). Použití pro střešní systémy je však sporné vzhledem k potřebě polohovacího zařízení (trackeru). Velké naděje jsou vkládány do tenkovrstvých křemíkových panelů o tloušťce okolo 1 μm, dále se však budeme zabývat v současné době nerozšířenějšími monokrystalickými a polykrystalickými FV panely.

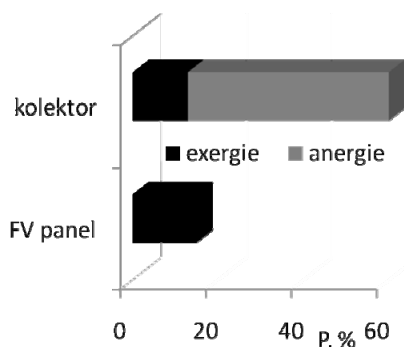
Solární ohřev TV a přitápění

Sluneční kolektory vyrábí tepelnou energii s vysokou účinností konverze. Malý fototermický systém v porovnání s fotovoltaickým systémem vyrobí ze stejné plochy ročně zhruba 4× více kWh energie. Energie je většinou ukládána do zásobníku, jehož obsah odpovídá plánované potřebě tepla do přidružených systémů ohřevu TV, bazénu či přitápění. Výrobci se předhánějí v nabídce sofistikovaných systémů s přitápěním, přestože praktické využití a návratnost takových řešení je dosti problematická. Z ekonomického hlediska však vychází neefektivnější systém, který pokrývá potřebu teplé vody v létě, a nejsou zde žádné nadbytky energie. Lepší návratnost dokladují až výpočty⁵ pracující s nárůstem ceny zemního plynu a elektřiny o 5 % ročně při současném využití nenárokové dotace z programu SFŽP pod položkou Solární systémy na celoroční ohřev vody. Při obdržení její maximální výše do 50 %, max. 50 000 Kč je návratnost okolo 15 let. To je na úrovni životnosti kolektorů. Systémy pořízené bez dotace

by se do černých čísel prosté návratnosti měly dostat až za zhruba 30 let. Situaci v ČR by mohl zlepšit až nový zákon o podpoře tepelné energie z obnovitelných zdrojů energie. Německý zákon o teple⁶ s účinností od 1. 1. 2009, zavádí podporu a ukládá povinnost vlastníkům budov pokrýt potřebu tepelné energie minimálně z 15 % při využití energie ze slunečního záření. Požadavky zákona jsou splněny, když u obytné budovy s více jak dvěma obytnými jednotkami jsou nainstalovány solární kolektory s plochou minimálně 0,03 m² aperturní plochy na m² užité plochy. Snahou zákonodárců je dosáhnout v roce 2020 14 % podíl obnovitelné energie na zásobování teplem. O pozitivním efektu výroby tepla z OZE vedoucí ke snížení závislosti na importech energie a ochraně klimatu není třeba pochybovat.

Kvalita elektřiny a tepla

Elektrická energie je kvalitnější produkt než teplo. Z elektřiny lze vyrobit teplo s vysokou účinností přeměny, např. ráno v rychlovarné konvici. Opačný proces při stejné účinnosti však již možný není. Tyto problémy zohledňuje koncept exergie, který vyjadřuje přeměnitelnost (konvertibilitu) energie. Jakoukoliv energii kolem nás si můžeme představit jako směs přeměnitelné a nepřeměnitelné energie neboli součet exergie a anergie. Srovnání různých druhů energie pak lze provést pomocí koeficientu kvality (K), který udává podíl exergie na celkovém množství energie. Koeficient kvality K pro elektřinu je roven jedné. To znamená, že elektřina je čistá exergie. Koeficient kvality pro teplo však závisí na teplotě, při které je teplo k dispozici. Protože teplo obsahuje vyšší podíl přeměnitelné energie při vyšších teplotách, než je tomu při teplotách nižších, je kvalita tepla o vyšších teplotách vyšší než při teplotách nižších. Koeficient kvality pro teplo (Carnotův koeficient) je vždy menší než jedna. Při vyrovnání teploty dodávaného tepla s teplotou okolí je K rovno nule. Takové teplo je čistá anergie. Pro srovnání uvažujme stejný příkon sluneční energie pro průměrné podmínky ČR do fotovoltaického a fototerického panelu na úrovni 900



Obr. 1. Produkce exergie a anergie systémů při 100% příkonu sluneční energie

kWh rok⁻¹ kWp⁻¹ a průměrnou celoroční teplotu okolí, která činí 12 °C. Do vakuového kolektoru s průměrnou roční účinností přeměny 60 % vchází voda o teplotě 283 K a vychází s teplotou 363 K. Koeficient kvality tohoto tepla lze vyčíslit jako $K = (363 - 283) / 363 = 0,22$. Celková exergická účinnost kolektoru je pak rovna $\eta_{ex} = 0,6 \cdot 0,24 = 0,13$ neboli 13 %. Při srovnání s exergickou účinností FV panelu na úrovni 16 % tak vychází jako nižší. Produkce P (%) exergie a anergie systémů při 100% příkonu sluneční energie je uvedena na obr. 1. Posouzení systémů podle exergie je jen jeden z možných pohledů. Je zřejmé, že energii z kolektorů již nechceme dále přeměňovat, ale spotřebovávat jako teplo.

Srovnání systémů

Srovnání systémů uvádí tabulka I. Výkon se u fotovoltaických zařízení vyjadřuje obvykle v kW_p, představující jednotku výkonu solárního panelu v bodě maximálního výkonu za standardních testovacích podmínek (1000 W m⁻², AM 1,5; 25 °C). Maximální výkon současných FV modulů pro jednotlivé aplikace se pohybuje od 120–290 W_p, skutečný výkon je funkcí kvality článku, úhlu a intenzitě dopadajícího záření a venkovní teploty. Většina výrobců FV panelů dále garantuje, že tento výkon neklesne pod 80 % během 20 let. Moduly mají plochu od 0,8 do 2 m², přičemž okrajová část plochy slouží k uchycení a výroby se neúčastní. Maximální výkon fototerických kolektorů se dosahuje při čistě optické účinnosti bez ztrát tepla do okolí, skutečný výkon závisí na venkovní teplotě a střední teplotě kolektoru, způsobu redukce ztrát do okolí (izolací, vakuem), úhlu a intenzitě záření.

Účinnost přeměny kolektorových systémů v závislosti na technologii je 55–65 % při životnosti 15–20 let, na zásobník a kolektory je poskytována záruka do 10 let. Výrazně nižší životnost fototeriky je způsobena tepelnou únavou, korozním působením teplosměnných médií na použité materiály a přítomností pohyblivých částí (čerpadla,



Obr. 2. 10 kW projekt solární elektrárny u benzinové stanice blízko Budapešti

Tabulka I
Typické parametry slunečních systémů pro podmínky ČR

Srovnání technologií	Elektřina-fotovoltaické panely	Teplo-fototermické kolektory
Maximální výkon, W m^{-2}	130	800
Účinnost přeměny, %	16 (38 CPV)	60
Životnost, roky	27,5	17,5
Exergická účinnost, %	16 (38 CPV)	13
Produkce, $\text{kWh m}^{-2}\text{rok}^{-1}$	118	500
Roční využití inst. výkonu, %	9,5	7,1
Faktor energet. výnosů	9	6
Optimální umístění v ČR	jih, 30° od vodorovné roviny	jih, 45° od vod. roviny pro ohřev TV, jih, 60° od vod. roviny pro přitápění
Cena investice, Kč m^{-2} vč. příslušenství	17 500	10 000
Investice, Kč $\text{kWh}^{-1}\text{rok}^{-1}$	146	40
Návratnost, roky	12 (s dotací)	15 (s dotací), 30 (bez dotace)
Při investici 100 000 Kč lze produkovat	672,6 kWh rok^{-1} el. energie z plochy 5,7 m^2	2500 kWh rok^{-1} tepla z plochy 5 m^2
Při investici 100 000 Kč lze získat	8010,6 Kč rok^{-1}	6666,0 Kč rok^{-1} s dotací (3333 Kč rok^{-1} bez dotace)



Obr. 3. Příčinou snížené životnosti byla ztráta integrity zatékáním srážkové vody pod krycí sklo

armatura). Účinnost přeměny u současných monokrystalických a polykrystalických FV panelů je mezi 14–18 % při životnosti 25–30 let. Vyšší životnost fotovoltaiky však není automatická a vybírat je třeba mezi výrobky s dostatečnou garancí. Odstrašujícím příkladem jsou FV instalace, které se nepovedly, jako např. demonstrační projekt sluneční elektrárny na zelené louce u Budapešti zbudovaný pro provoz osvětlení a elektroniky sousedící benzinové stanice na obr. 2, 3.

V podmínkách ČR vyrobí 1 kW_p (cca 10 m^2 panelů) průměrně 650–1150 kWh elektrické energie v závislosti na

poloze s nejvyšším počtem slunečních hodin na jižní Moravě, uvažovaná je průměrná produkce 900 $\text{kWh rok}^{-1}\text{kW}_p^{-1}$. Produkce z FV panelů v ČR je sice poloviční ve srovnání s jihem Evropy, na druhé straně mají panely při nízké povrchové teplotě výhodnější výkonovou charakteristiku. Výkon v závislosti na typu článku roste s klesající teplotou až o 0,4 % K^{-1} . Produkce fototermického systému se může pohybovat v širokém rozsahu 300–700 $\text{kWh m}^2\text{rok}^{-1}$. Vzhledem k poklesu účinnosti s teplotou vzduchu má však většina systémů během tří měsíců zimního období zanedbatelnou produkci.

Využití instalovaného výkonu (kapacitní faktor) vyjádřený jako podíl skutečné produkce k teoretické maximální produkci, získané jako součin maximálního výkonu a počtu hodin v roce, vychází výhodněji pro fotovoltaiku.

Při hodnocení ekologického přínosu solárních systémů je důležitým hlediskem faktor energetických výnosů neboli kolikrát více energie systémy vyrobí za svoji životnost, než je nutné pro jejich výrobu. Z termických systémů je faktor energetických výnosů v rozmezí 4,6–7,2 a nejlépe vycházejí vakuové kolektory, u FV panelů je faktor v rozmezí 6–12.

Cena investice FV vychází z ceny 135 000 Kč kW_p^{-1} včetně veškeré kabeláže a invertoru, přičemž cena instalace bude záviset na tom, jestli je třeba budovat přípojné místo. Cena fototermického zařízení se pohybuje mezi 15 a 25 000 Kč m^{-2} včetně akumulace, armatur a regulace. Ekonomické hodnocení je obtížné z důvodu rozdílné podpory systémů. Pro lepší porovnatelnost fototermiky s dotovanou fotovoltaikou započítáváme dotaci 50 000 Kč

z programu SFŽP pro malé systémy, čímž se dostáváme na cenu investice do kolektorového systému zhruba poloviční. Prostá návratnost je vypočtena jako podíl ceny investice a ročního toku peněz za předpokladu současné výkupní ceny $11,91 \text{ Kč kWh}^{-1}$, to znamená bez zahrnutí inflace. Výsledky vycházejí lépe pro fotovoltaický systém a pro investora s částkou v řádu statisíců při vhodně orientované střeše je tak projekt sluneční elektrárny dobrou alternativou s dostatečnou návratností. V případě sázky pouze na fotovoltaický střešní systém a jeho instalaci na celou dostupnou plochu střechy a potřebě tepla by bylo možno využít technologie tepelného čerpadla podporovaného fotovoltaickou energií (PV-SAHP)⁷. Systém by měl teoreticky přečerpat srovnatelné množství tepla jako fototermické kolektory (troj až čtyřnásobek kWh elektrických), toto řešení se však zatím jeví jako příliš přetechizované s nízkou návratností.

Závěr

Systémy fototermických kolektorů vyrobí díky vyšší účinnosti přeměny více kWh energie. Tato energie však představuje nízkopotenciální teplo o nízké hodnotě exergie, takže celková exergická účinnost fototermiky je nižší. Letní přebytky nelze prakticky využít. Prostá návratnost investice do systému vyrovná životnost zařízení až při započtení nenárokové dotace. Ani při započtení této dotace ale nenabízí fototermika takovou návratnost jako dotovaná fotovoltaika.

Fotovoltaické systémy vyrábějí čistou exergii při vyšším ročním využití instalovaného výkonu a umožňují tak větší flexibilitu následného využití energie s odvodem přebytků včetně přebytků letních do sítě. Výhoda použití FV panelů tak spočívá v tom, že s vyrobenou energií máme možnost volby. Můžeme ji spotřebovat přímo a k ceně $11,91 \text{ Kč kWh}^{-1}$ si můžeme přičíst cenu, kterou bychom za tuto energii při nákupu zaplatili distributorovi ($2,00$ až $5,00 \text{ Kč kWh}^{-1}$). Pro dobrou návratnost investice je však potřeba vycházet pouze z panelů s garantovanou životností.

Malé střešní systémy nepotřebují hlídací službu, umožňují spotřebu přímo v místě výroby a jsou odolnější vůči vandalství. Pro investory do malých střešních systémů ze srovnání plyne, že doporučit lze instalaci FV panelů, přičemž vhodné je nechat část střechy volnou pro budoucí instalaci kolektorů. Čas pro jejich instalaci přijde v okamžiku, kdy bude jasná jejich větší legislativní podpora. I při současné podpoře lze určitý minimalizovaný systém, který lze do budoucna rozšiřovat, doporučit v budovách při očekávané vyrovnané spotřebě teplé vody v průběhu roku, jako jsou nemocnice, hotely, lázně, domovy seniorů atd.

V ČR se na celkové spotřebě konečné energie teplo podílí 60 %. V rámci trhu s teplem dominuje teplo k vytápění budov s 60 % nad průmyslovým teplem se

40 %. K ohřevu užitkové vody, kterou je třeba zajišťovat celoročně, se v drtivé míře používá elektrická energie ($603 \text{ g kWh}^{-1} \text{ CO}_2$) a tepelná energie spalováním fosilních paliv zvláště zemního plynu ($219 \text{ g kWh}^{-1} \text{ CO}_2$). Zvýšení podílu tepla z OZE by vedlo k šetření fosilních paliv, snížení závislosti na importech energie a snížení emisí skleníkových plynů a umožnilo tak nastoupit cestu k trvale udržitelnému rozvoji v zásobování energiemi.

Tento text vznikl v rámci projektů MŠMT ČR MSM6046137304.

LITERATURA

1. Skácel D.: *Alternativní energie* 6, 14 (2008).
2. *Zákon 180/2005 sb. o podpoře výroby elektřiny z OZE (2005).*
3. *Cenové rozhodnutí č. 8/2008, kterým se stanovuje podpora pro výrobu elektřiny z obnovitelných zdrojů energie, kombinované výroby elektřiny a tepla a druhotných energetických zdrojů pro rok 2009 (2008).*
4. Chong K. K., Siaw F. L., Wong C. W., Wong G. S.: *Renewable Energy* 34, 1364 (2009).
5. Nezdarová P.: *Topenářství instalace* 8, 36 (2007).
6. *EEWärmegesetz*, Renewable heat law, Germany 2008.
7. Jie J., Gang P., Tin-tai C., Keliang L., Hanfeng H., Jianping L., Chongwei H.: *Solar Energy* 82, 43 (2008).

I. Jiříček^a, M. Kolovratník^b, J. Macák^a, M. Pochořelý^a, L. Diblíková^a, and V. Janda^a (^a *Department of Energetics, Institute of Chemical Technology, Prague,* ^b *Department of Mechanics of Liquids and Energetics, Faculty of Mechanical Engineering, Czech University of Technology, Prague*): **Electricity from Photovoltaic Panels or Warm Water from Roof Collectors?**

The article describes various photovoltaic panels and roof solar collectors. Their annual production, capacitance factors, conversion factors, energy efficiency and economical benefits were calculated. Thermal collectors show a higher conversion efficiency and higher heat production but excess heat in summer cannot be usefully consumed. Due to a low temperature of the produced heat the total energetic efficiency of the roof photothermal systems is lower than that of photovoltaic systems. The photovoltaic systems do not need to be supervised, and make it possible to use the electricity at home, at the production site. The excess electricity can be fed into the electric network. New support mechanisms are needed to decrease the investment return time for heat generation in roof collectors.

Volby do orgánů ČSCH

V letošním roce proběhnou volby do všech orgánů ČSCH. Volí se 16 členů, 3 náhradníci a 3 členové Revizní komise. Na hlasovacím lístku vyznačte **maximálně 16 jmen** kandidátů, které volíte do Hlavního výboru a **maximálně 3 kandidáty revizní komise. Vybrané kandidáty vyznačte křížkem (X)**. Pro volbu je možno využít volební lístek, který naleznete na str. 629 tohoto Bulletinu CHL, nebo lze volit elektronicky. Pokud se rozhodnete pro elektronické hlasování, naleznete hlasovací lístek na www.csch.cz. Hlasovací lístek odešlete na: chem.spol@csvts.cz s předmětem „Volby 2009“.

Při korespondenční formě volební lístek zašlete na adresu: Sekretariát České společnosti chemické, volební komise, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1. Hlasovací lístky zasílejte nejpozději **do 28. srpna 2009**. Vyhlášení výsledků voleb bude oznámeno na internetových stránkách ČSCH do 1.9.2009.

Volební komise

Charakteristika kandidátů pro volby do Hlavního výboru ČSCH na období 2009–2013

Barek Jiří

Jiří Barek (Prof. RNDr., CSc., EurChem., CChem, FRSC, nar. 1949) je členem České společnosti chemické od roku 1977. Je absolventem PČF UK, profesorem pro obor analytická chemie na Přírodovědecké fakultě UK v Praze. Autor nebo spoluautor více než 250 publikací z oblasti elektroanalytické chemie, 4 cizojazyčných monografií z oblasti analýzy a destrukce chemických karcinogenů, 10 kapitol v monografiích z oblasti instrumentální analytické chemie a 5 vysokoškolských skript. Hlavními směry jeho výzkumu jsou polarografická a voltametrická stanovení stopových množství biologicky aktivních organických látek se zaměřením na látky významné z hlediska environmentálního, toxikologického a klinického. Je zástupcem ČSCH v Divizi analytické chemie EuCheMS, v projektu Tuning, redaktorem časopisu Chemické listy, členem redakční rady časopisu Chemical Analysis a členem Royal Society of Chemistry. Prof. Barek je předsedou odborné skupiny analytické chemie ČSCH a od roku 1997 členem předsednictva ČSCH, kde odpovídá za hospodaření. Chce opětovně kandidovat na funkci hospodáře Hlavního výboru a pokračovat v dosavadní ekonomické politice České společnosti chemické založené na maximální finanční samostatnosti poboček a odborných skupin a zajišťování finančních prostředků formou českých i mezinárodních grantů, spoluprací s firmami, vysokými školami a ústavy AV ČR a organizací ekonomicky ziskových konferencí, seminářů a dalších akcí.

Bláha Karel

Karel Bláha (Ing., CSc., nar. 1953) je členem České spo-

lečnosti chemické od roku 1976. Ve volebním období 2005–2009 byl členem Hlavního výboru. Je absolventem VŠCHT, kde také obhájil vědeckou hodnost kandidáta věd pro obor organická chemie. Je náměstkem ministra životního prostředí, ředitelem sekce technické ochrany životního prostředí, vedoucím delegace ČR v Chemickém programu OECD, delegátem ČR v Mezivládním fóru pro chemickou bezpečnost (IFCS) a členem správní rady Evropské Agentury pro chemické látky. Je členem Society for Risk Analysis a CSECETOX.

Ing. Bláha je autorem nebo spoluautorem 60 původních prací. Jeho prioritami z hlediska současné funkce jsou environmentální rizika, nakládání s odpady, ochrana vod, hodnocení vlivu na životní prostředí (EIA) a Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC).

Jeho programem pro nové volební období je ideové řízení aktivit Společnosti v oblasti vlivu chemie na životní prostředí a výchovně-vzdělávací akce zaměřené na vytváření pozitivních názorů veřejnosti na chemii a její podíl na kvalitě života.

Čopíková Jana

Jana Čopíková (Prof. Ing., CSc.) je členkou České společnosti chemické od roku 1975. Ve volebním období 2005 až 2009 byla náhradnicí Hlavního výboru. Je absolventkou VŠCHT a profesorkou pro obor technologie potravin na Ústavu chemie a technologie sacharidů VŠCHT Praha. Je členkou International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis, Free Association of LABS.

Je autorkou nebo spoluautorkou 83 publikací a 1 patentu. Její hlavní oblastí výzkumu jsou analýzy stanovení monosacharidů, oligosacharidů a polysacharidů a technologie čokoládových a nečokoládových cukrovinek.

Jejím programem je prostřednictvím médií zdůrazňovat nezastupitelnost chemie a chemické technologie. Formou článků a veřejných diskuzí vedených vědci v oboru chce vychovávat obyvatelstvo, co se týče výživy a hodnoty potravin. Chce věnovat podporu zvláště Chemickým listům a podporovat společenské aktivity České společnosti chemické.

Čtrnáctová Hana

Hana Čtrnáctová (Prof. RNDr., CSc., nar. 1952) je členkou České společnosti chemické od roku 1976. Je absolventkou PČF UK, profesorkou pro obor chemické vzdělávání na Katedře učitelství a didaktiky chemie PČF UK v Praze. Je členkou Division of Chemical Education EuCheMS, International Organization for Science and Technology Education (IOSTE) a European Science Education Research Association (ESERA), členkou redakčních rad tří zahraničních časopisů.

Je autorkou nebo spoluautorkou 182 publikací, skript a učebnic. Jejím hlavním zaměřením je problematika orientovaná na tvorbu učiva chemie na základních a středních

školách, oblast experimentální výuky, tvorba a aplikace chemických učebních úloh a pregraduální i postgraduální vzdělávání učitelů chemie.

Pokud bude zvolena do Hlavního výboru ČSCH, ráda by se zaměřila především na otázky chemického vzdělávání, a to na všech úrovních a typech škol, a na otázky popularizace chemie mezi mládeží i ostatní veřejností. Důležitá je podle jejího názoru také stále se rozšiřující mezinárodní spolupráce, společná setkávání chemiků na národních i mezinárodních akcích a participace na národních a mezinárodních projektech.

Drašar Pavel

Pavel Drašar (Prof. RNDr., DSc., nar. 1948) je členem České společnosti chemické od roku 1974. Ve volebním období 2005–2009 byl členem Hlavního výboru a místopředsedou Společnosti. Je absolventem PřF UK Praha, profesorem pro obor organická chemie na Ústavu chemie přírodních látek VŠCHT Praha. Členem American Chemical Society, exekutivy EuCheMS, American Society for Engineering Education, Komise pro nomenklaturu v organické chemii, Royal Society of Chemistry, výboru České vakuové společnosti, předseda European Chemist Registration Board (ECRB), předseda ECTN Label Committee.

Je autorem nebo spoluautorem 126 prací citovaných WoS, 23 patentů a 8 knih a kapitol v učebnicích. Jeho hlavní oblasti výzkumu jsou chemie přírodních látek, syntéza steroidních heterocyklů, supramolekulárních systémů obsahujících steroidy. Dále laboratorní metodika, vakuová technika, dělicí metody, HPLC a výpočetní metody sloužící pro předpověď pozorovatelných veličin.

Kandiduje do Hlavního výboru ČSCH a chce přispívat k rozšiřování portfolia časopisů vydávaných ČSCH a dalšími evropskými společnostmi. Chce se podílet na organizaci IV. Evropského kongresu chemických společností roku 2012 v Praze.

Elbert Tomáš

Tomáš Elbert (Doc. RNDr., CSc., nar. 1949) je členem České společnosti chemické od roku 1976. Ve volebním období 2005–2009 byl náhradníkem Hlavního výboru. Je absolvent PřF UK a docentem v oboru organická chemie PřF UK v Praze. Je vedoucí Areálové laboratoře radioizotopů ÚOCHB AV ČR. Členem American Chemical Society a International Isotope Society.

Je autorem nebo spoluautorem 26 vědeckých publikací. Hlavní oblastí výzkumu je syntéza biologicky aktivních sloučenin značených radioizotopy o vysoké molární aktivitě a jejich aplikace ve vědě.

Jeho programem v novém volebním období je problematika likvidace nízkoaktivních spalitelných radioaktivních odpadů v České republice z pohledu chemiků – členů ČSCH.

Fusek Martin

Martin Fusek (Doc. Ing., CSc., nar. 1958) je členem České společnosti chemické od roku 1995. V roce 1983 dokončil

vysokoškolské studium na VŠCHT Praha v oboru organické chemie, laboratoř prof. Otakara Červinky. Postgraduální studium v oboru biochemie absolvoval v roce 1988 na Ústavu organické chemie a biochemie ČSAV, laboratoř Dr. Jarmily Turkové. V letech 1988–1994 se zúčastnil řady zahraničních stáží v Oklahoma Medical Research Foundation, USA, a v European Molecular Biology Laboratory, SRN. Od roku 1995 pracoval na různých pozicích ve firmách Sigma-Aldrich a Merck v oblasti prodeje chemikálií. Od roku 2007 pracuje jako výkonný ředitel ve firmě Life Science Capital, která se zabývá přenosem technologií mezi základním a komerčním výzkumem a investicemi v této oblasti. Od roku 1995 působí také jako externí pedagog na VŠCHT Praha na Ústavu biochemie a mikrobiologie. Tam se v roce 2002 habilitoval v oboru biochemie. Od roku 1998 je členem předsednictva Hlavního výboru České společnosti chemické a podílí se na organizaci práce a na získávání finančních zdrojů od partnerů Společnosti. Do roku 2009 publikoval nebo byl spoluautorem více než 50 vědeckých článků, je spoluautorem jedné vědecké monografie a spoluautorem vysokoškolských skript. V případě zvolení do Hlavního výboru resp. předsednictva chce pokračovat v marketingových a obchodních aktivitách ČSCH.

Holčapek Michal

Michal Holčapek (Prof. Ing., Ph.D., nar. 1971) je členem České společnosti chemické od roku 1996. Ve volebním období 2005–2009 byl členem Hlavního výboru. Promoval na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice, kde pracuje ve funkci profesora pro obor analytická chemie, vede skupinu hmotnostní spektrometrie Katedry analytické chemie UPCE, je členem oborové rady pro obor analytická chemie Fakulty chemicko-technologické UPCE a PřF UP v Olomouci, národním zástupcem České republiky v International Mass Spektrometry Society, Spektroskopické společnosti J.M.M., redakční rady Journal of Biomacromolecular Mass Spektrometry, recenzentem více než 15 mezinárodních časopisů.

Je autorem nebo spoluautorem 85 publikací a 6 kapitol ve skriptech. Hlavními směry jeho výzkumu jsou hmotnostní spektrometrie a její spojení s vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií, strukturní analýza organických, bioorganických a organokovových sloučenin, zejména lipidomik, polyfenolových sloučenin a metabolitů léčiv.

Jeho programem pro nové volební období je činnost v rámci odborných skupin analytické chemie, chromatografie a elektroforézy, pardubické pobožce a rozšíření domácích/zahraněních aktivit ČSCH v oblasti hmotnostní spektrometrie.

Kafka Stanislav

Stanislav Kafka (Doc. Ing., CSc., nar. 1954) je členem České společnosti chemické od roku 1980. Je předsedou zlínské pobožky ČSCH a členem výboru odborné skupiny organické, bioorganické a farmaceutické chemie. Je absolventem VŠCHT Praha, docentem pro obor organická chemie na Fakultě technologické Univerzity Tomáše Bati ve

Zlíně. Členem oborové rady v doktorském studijním programu Chemie a technologie materiálů a rady studijního programu Chemie a technologie materiálů na FT UTB, komise pro státní doktorské zkoušky a obhajoby disertačních prací v doktorském studijním programu Chemie, obor Organická chemie, na PřF MU, Rady vysokých škol a International Society of Heterocyclic Chemistry.

Je autorem nebo spoluautorem 32 publikací a 2 vysokoškolských skript. Hlavní oblastí jeho výzkumu jsou dusíkaté heterocyklické sloučeniny.

V případě svého zvolení by se rád angažoval zejména v oblastech, kde by mohl být nejvíce užitečný. Protože je zaměstnanec vysoké školy – akademický pracovník a několik let zajišťoval přípravu a průběh krajských kol Chemické olympiády, pro jejichž pořádání jeho zaměstnavatel poskytuje prostory a vybavení, předpokládá, že to jsou zejména oblasti vzájemných vztahů a spolupráce České společnosti chemické s vysokými školami, aktivity zaměřené na šíření zájmu o chemii mezi mládeží a aktivity související se vzděláváním v chemických vědách a odborným růstem mladých chemiků. Prací v Hlavním výboru, tak jako dosavadní činností v místní pobočce, chce také přispívat k publicitě a respektu ČSCH v regionu.

Kanický Viktor

Viktor Kanický (Prof. RNDr., DrSc., nar. 1953) je členem České společnosti chemické od roku 1995 a místopředsedou výboru odborné skupiny analytické chemie. Je absolventem PřF MU v Brně, profesorem pro obor analytická chemie PřF MU v Brně, zástupcem ředitele Ústavu chemie, členem rady Ústavu analytické chemie AV ČR, členem České komise UNESCO a předsedou Spektroskopické společnosti Jana Marka Marci.

Je autorem nebo spoluautorem 62 původních vědeckých publikací. Hlavní směr jeho výzkumu je zaměřen na optickou a hmotnostní spektrometrii v indukčně vázaném plazmatu, spektroskopii laserem buzeného plazmatu a anorganickou analýzu geologických a environmentálních materiálů.

Jeho programem pro nové volební období je podílet se na organizování sjezdů Asociací chemických společností, organizaci přednášek zahraničních odborníků pozvaných na základě spolupráce národních chemických společností a spolupráce s chemickým/farmaceutickým průmyslem.

Koča Jaroslav

Jaroslav Koča (Prof. RNDr., DrSc., nar. 1955) je členem České společnosti chemické od roku 1984. Je předsedou brněnské pobočky ČSCH. V uplynulém funkčním období (2005–2009) byl členem Hlavního výboru ČSCH a členem předsednictva. Je absolventem Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v Brně. Je jejím profesorem a zabývá se vývojem a aplikacemi počítačových metod v oblasti modelování a simulací biologicky a materiálově významných a zajímavých molekul a v oblasti počítačových návrhů chemických syntéz. Publikoval více než 120 původních prací v impaktovaných časopisech. Byl hostujícím profesorem nebo přednášel na pracovištích v USA

(Knoxville, Santa Barbara, San Francisco, Richland, San Diego, Tucson, Baltimore), Francii (Rennes, Nantes, Grenoble), Norsku (Trondheim) a Řecku (Athény) a dalších zemích.

V případě zvolení se chce věnovat zejména práci s pobočkami, zlepšení informovanosti o práci ČSCH a procesům spojeným s integrací ČSCH do evropských struktur.

Kolská Zdeňka

Zdeňka Kolská (Ing., Ph.D., nar. 1969) je členkou České společnosti chemické od roku 2003. Je absolventkou VŠCHT Praha, Ph.D. obhájila pro obor fyzikální chemie na téže škole. Je odbornou asistentkou na Katedře chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, spoluřešitelkou projektů GA ČR a GA AV ČR. Je členkou České společnosti chemického inženýrství.

Je autorkou nebo spoluautorkou 6 vědeckých publikací. Hlavním směrem jejího výzkumu jsou odhadové metody pro určení fyzikálně-chemických vlastností čistých látek.

Její program: „Mám dojem, že ač žiji v chemickém regionu, o práci Chemické společnosti (dále jen ČSCH), i jejího Hlavního výboru, se v těchto končinách ví velmi málo. Tomu nasvědčuje i nízká účast chemicky zaměřených institucí z regionu na akcích, které ČSCH pořádá, či naopak. S řadou podniků či ústavů Ústecka naše katedra (katedra chemie Přírodovědecké fakulty UJEP v Ústí nad Labem) spolupracuje na různých aktivitách či projektech a při těchto setkáních je vždy příležitost sdělit i novinky se života ČSCH. Mohla bych tedy pomoci přispět k větší informovanosti v regionu. Jako člověka mírně vědecky pracujícího a publikujícího mne také velmi těší rostoucí IF jediného oficiálního časopisu Asociace ČSCH. Víím, že náklady na jeho vydávání jsou nemalé. I v této oblasti bych se snažila malou měrou přispět získáváním příspěvků či sponzorů z našeho regionu. Je zřejmé, že každý výbor má své pracovní úkoly, které musí plnit a že se od každého člena očekává aktivní spolupráce na jednotlivých činnostech. Předpokládám svou účast na běžných, případně i méně běžných, pracovních úkonech.“

Křen Vladimír

Vladimír Křen (Prof. Ing., DrSc., nar. 1956) je členem České společnosti chemické od r. 1995. Ve volebním období 2005–2009 byl členem Hlavního výboru. Je absolventem VŠCHT Praha. Pracuje ve funkci vedoucího sektoru Přírodních látek a biotechnologií Mikrobiologického ústavu Akademie věd České republiky a je profesorem pro obor biochemie na Lékařské fakultě UP v Olomouci. Je členem České společnosti mikrobiologické, České společnosti pro biochemii a molekulární biologii a Royal Society of Chemistry (FRSC). Je předsedou panelu GA ČR 207, členem Evropské komise pro expertní činnost při posuzování grantových přihlášek 5. RP, členem redakční rady Journal of Carbohydrate and Biotransformation a asociovaným editorem Biocatalysis and Biotransformation.

Je autorem nebo spoluautorem 170 publikací a kapitol v monografiích a 21 patentů. Hlavními směry jeho výzku-

mu jsou biotechnologie a bioorganická chemie se zaměřením na farmaceutické a biomedicínké produkty. Dále biotransformace přírodních látek, chemo-enzymatická syntéza, sekundární metabolity vláknitých hub, imobilizované mikrobiální buňky a glykobiologie.

Jeho programem pro nové volební období je organizace setkání glykochemiků a glykobiologů CUKRBLIK, spolupráce při organizování sjezdů Asociací, zastupování české chemické komunity v EUROCARB, ICO (International Carbohydrate Organization), spolupráce v programech COST a Centre of Excellence a práce se středoškolskou mládeží – aktivity typu „Otevřená věda“.

Lemr Karel

Karel Lemr (Prof. RNDr., Ph.D., nar. 1963) je členem České společnosti chemické od roku 1989. V letech 1997 až 2002 byl členem výboru místní pobočky v Olomouci, ve volebním období 2005–2009 byl členem Hlavního výboru. Je absolventem PřF Univerzity Palackého v Olomouci, kde pracuje jako profesor pro obor analytická chemie a vedoucí Katedry analytické chemie. Je členem panelu GA ČR P206 a předseda Rady doktorského studia oboru Analytická chemie.

Jako autor nebo spoluautor publikoval více než 75 původních vědeckých prací. Hlavními směry jeho výzkumu jsou analytická chemie, hmotnostní spektrometrie (procesy ionizace a fragmentace látek), separační metody (kapalinová chromatografie a kapilární elektroforéza ve spojení s hmotnostní spektrometrií), analýza biologicky aktivních látek.

„Českou společnost chemickou vnímám jako zdravé sebevědomé sdružení lidí spojených zájmem o chemii. Jejím posláním je hájit zájmy svých členů i význam oboru, podporovat jeho prestiž a tím i prestiž chemiků. Je mnoho způsobů, jakými je dnes toto poslání naplňováno a mnoho dalších způsobů lze jistě vymyslet, ať již v oblasti popularizace chemie, její výuky nebo podpory výzkumu. Všechny způsoby mají a musí mít jeden jednotící prvek. V dnešním světě zahlceném nejrůznějšími a často účelovými informacemi musí směřovat k poskytnutí nezkrácených informací o chemii a dění kolem ní. Chemie není zlá a neublíží, jak můžeme někdy slyšet ze sdělovacích prostředků. Není ale ani hodná, jen ji lze využít i zneužít. Je nutné upozorňovat na rizika, ale je nutné také poskytnout prostor k poznávání a pochopení toho, co lidem vývoj v tomto oboru přináší. K takovému poznávání chci přispívat.“

Moravcová Jitka

Jitka Moravcová (Prof. Ing., CSc., nar. 1950) je členkou České společnosti chemické od roku 1981. Ve volebním období 2005–2009 byla členkou Hlavního výboru, předtím 3 roky byla v předsednictvu. Je absolventkou VŠCHT Pardubice, profesorkou pro obor organická chemie na Ústavu chemie přírodních látek VŠCHT Praha. Je členkou rady instituce ÚOCHB AV ČR, vědecké rady FPBT, VŠCHT a ČVUT a členka oborových rad doktorských studijních oborů na FPBT, ČZU, Univerzitě Pardubice a UP Olomouc.

Autorka nebo spoluautorka 69 publikací a 8 patentů. Hlavními směry jejího výzkumu jsou chemie a stereochemie sacharidů a jejich derivátů, bioaktivní přírodní látky a separační metody.

Její programem pro volební období 2009–2013 je organizování odborných akcí, veřejných soutěží o nejlepší vědecké práce, popularizace chemie a práce s mladými chemiky.

Pavlíková Františka

Františka Pavlíková (Ing., CSc. MBA, nar. 1954) je členkou České společnosti chemické od roku 1978. Ve volebním období 2005–2009 byla členkou Hlavního výboru a předsednictva Společnosti. Vystudovala VŠCHT Praha, kde poté pod vedením Prof. Ing. J. Kuthana, DrSc. obhájila na FCHT v r. 1981 kandidátskou disertační práci v oboru organická chemie. Je obchodní ředitelkou firmy Cayman Pharma s r.o., součástí firmy Cayman Chemical Co., USA.

Ing. Pavlíková je autorkou a spoluautorkou 14 odborných prací. Má bohaté zkušenosti získané v manažerských funkcích v několika významných českých a zahraničních firmách.

V novém volebním období by chtěla využít své profesní znalosti v kontaktech s kolektivními členy ČSCH z obchodní/výrobní sféry.

Slovák Václav

Václav Slovák (Doc. RNDr., Ph.D., nar. 1966) je členem České společnosti chemické od roku 1992. Ve volebním období 2005–2009 byl členem Hlavního výboru, výborů ostravské pobočky ČSCH a odborné skupiny termické analýzy ČSCH. Je absolvent Přírodovědecké fakulty UP v Olomouci, docentem pro obor anorganická chemie na Ostravské univerzitě.

Hlavní směr jeho odborného zaměření je studium kinetiky heterogenních termických reakcí pomocí termické analýzy a propagace chemie a přírodních věd.

Jeho programem pro nové volební období jsou aktivity v potlačování chemofobie medializací pozitivních výsledků a jejich popularizací, propagace chemie mezi žáky základních a středních škol (koordinace akcí typu jarmarků, noci vědců, chemické olympiády a dalších), získávání financí na tyto oblasti, přenášení informací z Hlavního výboru do odborné skupiny termické a ostravské pobočky ČSCH.

Stawiski Artur Pawel

Artur Pawel Stawiski je členem České společnosti chemické od roku 2007. Ve volebním období 2005–2009 byl kooptovaným členem Hlavního výboru a předsednictva. Vysokoškolské vzdělání získal v oboru Aplikovaná matematika na varšavské univerzitě. Je vedoucím pracovníkem firmy MERCK v České republice.

Jeho programem pro nové volební období je řídit strategii ČSCH ve spolupráci s neakademickou sférou.

Tříška Jan

Jan Tříška (Doc. Ing., CSc., nar. 1944) je členem České společnosti chemické od roku 1979. Ve volebním období 2005–2009 byl členem Hlavního výboru. Vysokoškolský titul získal na VŠCHT Praha. V roce 1998 se habilitoval na VŠCHT Praha. Je zakládajícím členem Inženýrské akademie České republiky a členem oborové rady Zemědělské chemie JU v Českých Budějovicích oborové rady Chemie ŽP MU v Brně.

Autor a spoluautor 100 původních prací a 17 patentů. Hlavní směr jeho odborného zaměření je izolace a identifikace biologicky aktivních látek a xenobiotik ve složkách životního prostředí a v rostlinách, jejich analýza pomocí chromatografických metod a GC-MS. Byl členem týmu, který vyvinul první křemenné kapilární kolony v Československu.

Jeho programem v případě svého zvolení je akcentovat v ČSCH projednávání problematiky chemie životního prostředí včetně příslušné legislativy a ustavit v Českých Budějovicích pobočku ČSCH.

Ulrichová Jitka

Jitka Ulrichová (Prof. RNDr., CSc., nar. 1956) je členkou České společnosti chemické od roku 1980. Ve volebním období 2005–2009 byla členkou Hlavního výboru a předsedkyní Společnosti. Promovala na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně. Pracuje ve funkci profesorky pro obor biochemie na Lékařské fakultě Univerzity Palackého v Olomouci. Je přednostka Ústavu lékařské chemie a biochemie, vedoucí Laboratoře buněčných kultur a prorektorka UP pro vědu, výzkum a doktorská studia. Je členkou 4 dalších odborných společností – České společnosti pro biochemii a molekulární biologii, European Society of Toxicology In Vitro, International Society for Study of Xenobiotics and Centre for Doctoral Education – European University Association. Pracuje jako členka několika domácích a evropských komisí. Je vedoucí redaktorkou časopisu Biomedical Papers.

Je autorkou nebo spoluautorkou 112 publikací, 26 přehledných článků a 6 patentů. Hlavním směrem jejího výzkumu je studium biologické aktivity přírodních látek na primárních buněčných kulturách a *in vivo* modelech.

Jejím programem pro nové volební období je udržení a další posílení odborného postavení ČSCH mezi českými, evropskými vědeckými společnostmi a v EuCheMS, aktivní role Společnosti na připravovaných akcích pro Rok chemie 2011 a v Asociaci českých chemických společností. Zvýšit zastoupení ČSCH v grantech, kde bude Společnost řešitelem a/nebo spoluřešitelem, pokračovat v rozšiřování vzájemně prospěšných kontaktů s výrobními/obchodními společnostmi chemického/farmaceutického průmyslu, výzkumnými a akademickými institucemi v České republice a zahraničí. Pokračovat v dobré spolupráci se sousedními národními chemickými společnostmi založené na výměně mladých chemiků, přednášejících a organizování společných kongresů.

Ventura Karel

Karel Ventura (Doc. Ing., CSc., nar. 1952) je členem České společnosti chemické od roku 1977. Ve volebním období 2005–2009 byl členem Hlavního výboru a předsednictva. Je absolvent FCHT v Pardubicích v oboru analytická chemie, profesorem pro obor analytická chemie na Univerzitě Pardubice. Je členem oborových rad doktorských studijních programů Analytická chemie, Chemické vzdělávání a Chemie a technologie potravin. Je členem předsednictva ČSVTS a předsednictva Ústřední komise chemické olympiády.

Je autorem a spoluautorem více než 60 odborných publikací. Hlavní směry jeho odborného zaměření jsou analýza toxikologicky významných látek v biologickém materiálu a životním prostředí, analytika výbušnin a jejich reziduí, příprava vzorků k analýze, extrakční techniky.

Jeho programem pro nové volební období je práce s mládeží (ÚKChO), spolupráce ČSCH s policejní složkou MV a celní správa (Memorandum) na drogové problematice.

Vinšová Jarmila

Jarmila Vinšová (Doc. RNDr., CSc., nar. 1951) je členkou České společnosti chemické od roku 1977. Ve volebním období 2005–2009 byla náhradnicí Hlavního výboru. Je absolventkou Farmaceutické fakulty UK v Hradci Králové, kde pracuje na Katedře anorganické a organické chemie od roku 1974. Je členkou České farmaceutické společnosti ČLS JEP a předsedkyní oborové rady komise F6 grantové agentury FRVŠ.

Její vědecká činnost je zaměřena na studium proléčiv a přípravu potenciálních antituberkulotik, modelování biologicky aktivních peptidů a vztahy mezi strukturou a biologickou aktivitou. Je autorkou nebo spoluautorkou 44 původních prací, 3 patentů a 6 vysokoškolských skript. Přednáší a vede semináře a praktická cvičení z organické a bioorganické chemie pro studenty Farmacie (česká a anglická větev), Bioanalytiky a kurs stereochemie v doktorském studiu. Je garantkou magisterského studia farmacie, předsedkyně komise pro rigorozní řízení, členka komise pro obhajoby doktorských disertací a členka oborové rady pro obor bioorganická chemie. Od r. 1995 tutorkou zahraničních studentů a spoluodpovídá na fakultě za program ERASMUS.

V případě zvolení by usilovala o propojení komunikace mezi farmaceutickými chemiky, organickými chemiky a biochemiky na tuzemské i mezinárodní úrovni, podílela by se na propagaci a organizování mezinárodních setkání a na výchově mladé generace bioorganických a farmaceutických chemiků.

Vohlídal Jiří

Jiří Vohlídal (Prof. RNDr., CSc., nar. 1946) je členem České společnosti chemické od roku 1972. Je profesorem pro obor makromolekulární chemie, vedoucím katedry fyzikální a makromolekulární chemie PřF UK, členem redakční rady Collection of Czechoslovak Chemical Communications; od 1995 pracuje v komisích a pracovních skupinách IUPAC včetně vedení projektů IUPAC; od

r. 2002 předseda Českého komitétu pro chemii a člen výboru Asociace českých chemických společností. Je garantem magisterských chemických studijních programů na PřF UK.

Jeho vědecké zaměření je chemická katalýza; syntéza, charakterizace a funkční vlastnosti konjugovaných polymerů; degradace polymerů. Je autorem a/nebo spoluautorem více než 70 vědeckých prací a kapitol v monografiích, VŠ učebnic z oblastí fyzikální a makromolekulární chemie a učebnic pro průmyslové školy s chemickým zaměřením, chemických tabulek a příspěvků do 20 encyklopedií.

Jeho programem pro volební období 2009–2013 je rozvoj kontaktů a spolupráce ČSCH s IUPAC a úspěšné zapojení ČSCH do akcí v rámci Mezinárodního roku chemie 2011.

Zachař Pavel

Pavel Zachař (RNDr., CSc., nar. 1945) je členem České společnosti chemické od roku 1983. Ve volebním období 2005–2009 byl členem Hlavního výboru. Je předsedou odborné skupiny historie chemie a v roce 2007 mu bylo uděleno čestné členství ČSCH. Je členem České společnosti průmyslové chemie a od r. 2000 členem jejího představenstva.

Je absolvent Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, obor fyzikální chemie. Od r. 1970 zaměstnan na VŠCHT Praha, je odborným asistentem na Ústavu analytické chemie. Zabývá se plynovou chromatografií, hmotnostní spektrometrií a analytikou životního prostředí, kterou vyučuje na Přírodovědecké fakultě UK. Kromě výzkumné práce se věnuje dějinám chemie a chemických výrob a tento předmět také vyučuje na Pedagogické fakultě UK.

Jeho programem pro nové volební období je pokračovat v zajišťování přednášek pro odbornou skupinu historie chemie, pracovat na dokončení dokumentace činnosti Společnosti v období posledních 40 let, podílet se na přípravách Roku chemie 2011 a kontaktu s dlouholetými členy ČSCH (seniory).

Revizní komise

Lapčík Oldřich

Oldřich Lapčík (Doc. RNDr., Ph.D. nar. 1960) je členem České společnosti chemické od roku 1995. Je absolventem PřF UK Praha, docentem pro obor biochemie na Fakultě potravinářské a biochemické technologie VŠCHT Praha. Je vedoucí Ústavu chemie přírodních látek na FPBT VŠCHT Praha, členem České společnosti endokrinologic-

ké, Phytochemical Society of Europe a člen redakční rady časopisu *Vesmír*.

Autor a spoluautor více než 60 vědeckých publikací a kapitol v monografiích (59 WoS), 40 článků a glos v časopise *Vesmír*. Hlavními směry jeho výzkumu jsou fenylpropanoidy (např. isoflavonoidy, flavonoidy, lignany a další fenolické látky), steroidy, imunoanalýza, separační techniky, vztah mezi sekundárními metabolity a nutriční hodnotou rostlinných potravin.

V novém volebním období kandiduje na člena revizní komise Společnosti.

Paseka Ivo

Ivo Paseka (Ing., CSc.), narozený 1933. Po absolvování VŠCHT Praha v r. 1957 nastoupil do Laboratoře anorganické chemie, kde v r. 1961 získal hodnost CSc. V téže instituci (dnes Ústav anorganické chemie v.v.i.) v různých funkcích pracuje dodnes (již jen jako pracující důchodce na částečný pracovní úvazek). Členem České společnosti chemické je od r. 1959 a účastnil se činnosti v rámci odborné skupiny elektrochemie, kde od r. 1983 pracoval jako tajemník skupiny. V prvních volbách po revoluci byl zvolen do Hlavního výboru, kde také zastával funkci hospodáře Společnosti. V posledních třech volebních obdobích pracuje v revizní komisi. Je čestným členem České společnosti chemické.

V novém volebním období kandiduje na člena revizní komise Společnosti.

Pecková Karolina

Karolina Pecková (RNDr., Ph.D., nar. 1976) je členkou České společnosti chemické od roku 2005. Je absolventkou Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Vědecké tituly RNDr. a Ph.D. získala v oboru analytická chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze. Během doktorského studia absolvovala několik studijních pobytů v Rio de Janeiru v Brazílii, v Bratislavě na Slovensku, v Michiganu v USA.

Je autorkou či spoluautorkou 16 odborných prací a kapitol v monografiích. Hlavní směr jejího odborného zaměření je vývoj elektroanalytických metod pro detekci biologicky aktivních látek (škodliviny životního prostředí, léčiva, herbicidy), vývoj a charakterizace elektrochemických detektorů ve spojení s průtokovými metodami.

V novém volebním období kandiduje na člena revizní komise Společnosti.

Ze života chemických společností



Ladislav Jurenka nositelem Ceny Viktora Ettela za rok 2009

Představenstvo České společnosti průmyslové chemie uděluje od roku 2007 vynikajícím technologům, technickým a projekčním pracovníkům z oblasti chemické technologie a chemického průmyslu Cenu Viktora Ettela. Jejím prvním laureátem se stal profesor pražské Vysoké školy chemicko-technologické prof. Ing. Josef Pašek, DrSc. a druhým významný gumárenský odborník Ing. Miroslav Bábek ze Zlína. V letošním roce byl touto cenou poctěn technolog provozu ftalanhydrid DEZA a.s. ve Valašském Meziříčí Ladislav Jurenka. Cena mu byla předána předsedou ČSPCH doc. Ing. Jaromírem Ledererem, CSc. na slavnostním společenském večeru konference APROCHEM 2009 v Milovech.

Ladislav Jurenka je téměř celý svůj profesní život spjat s dřívějšími Urxovými závody, dnes akciovou společností DEZA ve Valašském Meziříčí. Prostějovský rodák po maturitě na Střední průmyslové škole chemické v Přerově (1971) nejprve krátce působil v Synthesii Pardubice, ale již v roce 1972 nastoupil do tehdejších Urxových závodů ve Valašském Meziříčí, kde nejprve působil v různých provozních funkcích. Po krátké době se specializoval na provozní problematiku výroby ftalanhydridu katalytickou oxidací naftalenu a později směsi naftalenu s *o*-xylenem. V posledních více než patnácti letech pracuje ve funkci technologa rozvoje provozu ftalanhydrid. Postupem doby se stal vůdčí technickou osobností provozního kolektivu a díky tvůrčímu myšlení, invenci, intuici, bohatým zkušenostem, fandovství a kreativitě se stal uznávaným odborníkem a specialistou v tomto oboru. Pod jeho odborným vedením a ve spolupráci se zahraničními firmami byla a je postupně modernizována a zásadně rekonstruována výrobní tak, že v současné době se jedná o jednu z nejmodernějších jednotek výroby ftalanhydridu z naftalenu na světě, řízenou optimálním využitím informačních technologií. Na základě dosažených výsledků je tato výrobní referenční jednotkou firmy BASF pro další podobné jednotky v USA, Koreji, Jižní Africe, Belgii, Japonsku a v dalších zemích. Ekologické zabezpečení jednotky včetně moderní spalovny je uznáváno jako špičková technologie ve světě.

O mimořádných technických schopnostech Ladislava Jurenky se přesvědčily spolupracující zahraniční firmy

jako LURGI, HOECHST, BASF, WACKER a řada dalších. Tyto firmy začaly využívat jeho znalostí a zkušeností při najíždění nových výroben ftalanhydridu v Pákistánu, Singapuru, Číně, Iránu a v rámci konzultací i v dalších jedenácti výrobních v Evropě i Asii. Na světových odborných setkáváních předává Ladislav Jurenka své bohaté zkušenosti ve vyžádaných plenárních přednáškách. Přednášel na symposiích v Německu, Portugalsku, Španělsku, Rusku, Thajsku a v dalších zemích. Přednáší i na tuzemských konferencích APROCHEM a CHISA.

Ladislav Jurenka předává své zkušenosti také nastupující mladé generaci. Podílí se např. na zadávání, konzultacích a oponování diplomových prací studentů Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství VŠB-TUO v Ostravě vedených prof. Ing. K. Wichterlem, DrSc. Téměř všechny tyto práce jsou pravidelně obhájeny na výbornou a stejně pravidelně jsou navrhovány k mimořádnému ocenění děkanovi fakulty za technický i technologický přínos. Laureát tak významnou měrou přispívá k tomu, aby výuka na vysoké škole akceptovala i praktické potřeby výrobní firmy.

Z uvedených skutečností je zřejmé, že Ladislav Jurenka je ve svém oboru významná osobnost uznávaná v Evropě i ve světě. Aniz absolvoval vysokoškolské studium, dokázal se, díky svým mimořádným schopnostem a zaujetí až fandovství pro chemickou technologii, vypracovat na specialistu, kterého využívají přední světové chemické firmy. Je typické, že v ČR není L. Jurenka příliš znám, protože jediná výrobní ftalanhydridu je pouze v a.s. DEZA. Zato v Evropě a ve světě je v oboru své specializace znám dostatečně. Proto cena profesora Viktora Ettela panu Ladislavu Jurenkovi právem náleží a srdečně mu k jejímu udělení blahopřejeme.

Nepochybujeme o tom, že v českých chemických firmách a jejich provozech působí řada specialistů, kteří by si také zasloužili ocenění své práce. V naší národní mentalitě však převládá určitý ostych, chceme-li někoho pochválit a vyzdvihnout jeho mimořádné výsledky.

Proto vyzýváme své kolegy v chemických firmách a provozech, aby návrhy na udělení Ceny Viktora Ettela zasílali s příslušným zdůvodněním na sekretariát ČSPCH (Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel.: 222 220 184, 221 081 383; e-mail chem.spol.@csvts.cz).

*Jan Vymětal a Jaroslav Obermajer,
členové Představenstva ČSPCH*

Odborná setkání

EU2009.CZ



Konference a výstava „Research Connection – join us“ v Kongresovém centru

Ve dnech 7. a 8. května 2009 se konala v Kongresovém centru v Praze konference a doprovodná výstava „Research Connection – join us“, pořádaná Evropskou komisí.

Cílem konference bylo poskytnout účastníkům informace o třech hlavních programech Evropské unie, zaměřených na výzkum a inovace, jimiž jsou 7. rámcový program EU pro výzkum (FP7), Rámcový program pro konkurenceschopnost a inovace (CIP) a Strukturální fondy (SF).

Konference byla rovněž dobrou příležitostí pro setkání, debatu a výměnu zkušeností mezi účastníky, s cílem podpořit integraci evropských výzkumných a inovačních aktivit. Spolu se současně probíhající výstavou 46 výzkumných projektů, na jejichž financování se podílí Evropská unie, představili účastníkům, jak probíhá spolupráce, podporovaná výše uvedenými programy, v praxi.



Dvoudenní konference poskytla prostor i pro praktické otázky, spojené s účastí v projektech EU pro výzkum.

Jedním z projektů, představených na výstavě, byl projekt MY SCIENCE, koordinovaný Evropskou akademií v italském Bolzanu, jehož cílem je zprostředkovat realitu současného výzkumu mladým autorům a jejich prostřednictvím i širší veřejnosti. Českým partnerem projektu je Vysoká škola chemicko-technologická v Praze a Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i.

Projekt MY SCIENCE je zaměřen na mladé novináře (i studenty) mezi 20 a 30 lety z členských států EU a přidružených států, kteří se specializují – či mají zájem se specializovat – na vědu a výzkum. Náplní projektu je poskytnout žurnalistům bližší pohled na práci výzkumníků na šesti evropských pracovištích, která navštíví v průběhu trvání projektu. Tato pracoviště zahrnují různé vědecké obory – informační a komunikační technologie, výzkum kmenových buněk, chemické technologie, obnovitelná energie, životní prostředí a sociální vědy. MY SCIENCE si klade za cíl přispět k propojení vědecké a novinářské komunity a posílit povědomí veřejnosti o tom, jaké místo zaujímají výsledky vědecké a výzkumné práce v jejich každodenním životě.

Více informací o projektu MY SCIENCE naleznete na webových stránkách www.my-science.eu. Termín pro zaslání přihlášek pro mladé žurnalisty MY SCIENCE je 15. červenec 2009.



Článek vznikl za podpory grantu MŠMT EUPRO OK09003 KAMPUŠ+ a projektu FP7 MY SCIENCE European Program for Young Journalists (SIS-CT-2008-230328), odpovědnou řešitelkou je Ing. Anna Mittnerová.

Petra Kinzlová, VŠCHT Praha
petra.kinzlova@vscht.cz

Jak jsme si v Ústí hráli s vědou

Onehdá mi říkal jeden nejmenovaný pan profesor, že v Praze chystají *Noc vědců*. Nadšená novou informací, o které jsem do té doby neslyšela, jsem se hned vyptávala, co dělají vědci v noci. Pan profesor, trochu dotčeně, odvětil, že spí. Poněkud mne to zmátlo, ale brzy jsem doznala, že má otázka zůstala pouze nepochopena. Nedala jsem se odbýt a zeptala se znovu, co dělají vědci v noci, když mají *Noc vědců*. Pan profesor si viditelně oddechl a rozpovídal se. A já jen tiše a stále hlouběji záviděla, že nemohu být té noci v Praze „u toho“.

Jaké bylo mé překvapení, když asi před půlrokem přišla naše nová „PR“ s návrhem, že letošní tradiční *Dny vědy* na UJEP v Ústí n.L. obohatíme o tzv. *Vědu v ulici* a *Fakultní noc*. Nadchlo mne to okamžitě, kdo mne trochu zná, ví, že na tom není nic divného. Konečně proniknu alespoň zčásti do tajemství opředeného neznáma a zjistím, co dělají, u nás nejen vědci, ale i umělci, v noci.

Nebudu líčit přípravy, které byly opravdu intenzivní, avšak kdo podobné akce kdy chystal, ví, že příjemné, plné překvapení a historek z natáčení k popukání.

Vše vypuklo v úterý 5. 5. 2009. Celý ONEN den byl velmi hektický. Dopoledne se nesl ve stylu klasického Dne otevřených dveří. Po škole se potulovaly menší i větší skupinky zájemců lačných poznávání, kteří bedlivě sledovali připravený program. Zajímavé pokusy na katedře fyziky střídala chemická soutěž *Poznej po čichu chemikálii* či matematické *Poskládej si Origami*. Vše doprovázeno výkladem o aktuálních studijních oborech, vědě a jiných



Obr. 1. Foto ze stínového divadla ze života A. Einsteina. Foto: J. Růžička

aktivitách jednotlivých kateder a přímo u nás, na chemii, i ukázkami různých stanovení na moderních přístrojích.

Jak přibývalo dne, program nabíral otáček. Mohu mluvit pouze za chemii, nic jiného jsem nestihla sledovat. Následoval rychlý a dramatický přesun chemikálií a dalšího vybavení na jedno z místních náměstí na akci *Věda v ulici*. Přímo před budovou magistrátu jsme si rozložili nádobičko a střídavě s katedrou fyziky vyprávěli kolemjdoucím o zajímavosti, užitečnosti a úžasnosti obou vědních oblastí. Za přítomnosti diváků a některých sdělovacích prostředků jsme se předháněli v argumentech dokazujících, že bez chemie (a fyziky) by nebyl život. To vše doprovázely zajímavé pokusy. Zatímco fyzikům létala k oblakům balistická PET-láhev, či „vážili“ účastníky váhou sestavenou z desítek nafouknutých balónků, chemici při upalování želatinových medvídků ukazovali, jak různé barví plamen draselné a sodné soli. Přítomné děti odhalovaly nápisy a obrázky psané tajným chemickým písmem nebo zjišťovaly, co dělají mentosky zapité limonádou. Studenti katedry chemie zatím nechali klubat „chemického“ hada z hadího vajíčka, což byl pokus tak zajímavý, že i přítomný moderátor na chvíli ztratil řeč a když ji znovu našel, komentoval dění zcela přesnou vědeckou formulací: „Koukejte, jak z úplně malého nic roste docela veliké něco.“ Sérii pokusů zakončily bengálské ohně, kterými jsme zčásti zakouřili náměstí, a bylo tedy načase se rychle vytrazit.

Následoval opět rychlý přesun do prostor školy, kde již začínala *Fakultní noc*. Zatímco ostatní fakulty přichystaly např. talkshow s Pepou Aloisem Náhlovským, podrobný sociologicko-pedagogický rozbor Krkonošských pohádek či Slovanskou slavnost, přírodovědci připravili kulisy pro další aktivity. Geografové hledali poklad pomocí Geocachingu, chemici se opět prezentovali dalšími zajímavými chemickými pokusy, nyní však již s menším dopadem na okolí. Účastníci z řad širokého obyvatelstva měli možnost si pokusy zčásti či zcela provést sami. Mohli tak spatřit tancující rozinky, nehořlavý kapesník či sloní pastu. Poté

začalo divadelní představení ze života Alberta Einsteina, jak ke své teorii relativity přišel. Stínové divadlo se neslo ve smyslu všeobecně známé pravdy – „za vším hleděj ženu“. Světoznámý prof. Onestone přednesl referát o životě významného fyzika, z něhož bylo jasné všem, že nebýt paní Milevy Einstein-Marić, nadějně, mladé, mírně kulhající fyziky s IQ 160, žádná teorie relativity by nevznikla. V představení si zahrál i plechový kýbl, kastrol, panenka BabyBorn a jeden dobře rostlý celer. Tuto informaci uvádím pouze s cílem excitovat zvědavost čtenáře tak, aby se na příští akce přijel podívat sám.

Prof. Onestone, stejně tak i drahý Einstein a jeho paní, byli zároveň aktéry dalšího vystoupení. V zákulisí tedy jen stihli převléknout kostýmy a zařadit se do seskupení nově vzniklé hudební skupiny *Physical Brothers*. S kolegyní z katedry matematiky jsme zastupovaly ženské pohlaví hudebního tělesa a jen mírně se snažily vnutit se s modifikací názvu na *Physical Brothers & Chemical and Mathematical Sisters*. Usoudily jsme však, že v rámci popularizace je to název předlouhý a skromně jsme se spokojily s tím, že naše maličkosti budou z názvu vypuštěny.

Hudební produkce započala známými písněmi s modifikovaným textem s fyzikálním, chemickým či matematickým základem, takže místo holubičky ze skály vyletěla k nebi balistická raketa, místo hřebíčku zahradnického zněly velkou aulou jednostranné páky, a Gottova káva byla slazena cyankáli. Následovaly písně, kde vědecký text patří k originálu, např. „...statistika nuda je, má však cenné údaje..“ či „... byl to ten slavný den, kdy k nám byl zaveden elektrický proud..“.

Jak komentovala jedna z návštěvnic po ukončení: „to jste se ale vyblbli, vid’.“ Ano, a doufáme, že nejen to. Doufáme, že jsme dokázali široké veřejnosti, že vědci jsou, i v noci, normální lidé z masa a kostí a že věda může být zábava.

Z reakcí se domníváme, že se celý nabitý den líbil a doufáme, že za rok, ač jsme si na účast nemohli stěžovat, se vás na naše „hrátky s vědou“ přijede podívat mnohem víc.

*Zdeňka Kolská, Jana Kominová
PřF UJEP v Ústí nad Labem*

10. ročník Školy hmotnostní spektrometrie Hotel Jezerka, Seč-Ústupky, 14. – 18. 9. 2009

V letošním roce proběhne jubilejní 10. ročník Školy hmotnostní spektrometrie, který bude pořádán Katedrou analytické chemie Univerzity Pardubice a Spektroskopickou společností Jana Marka Marci stejně jako v minulém roce v hotelu Jezerka na Sečské přehradě v termínu 14. až 18. 9. 2009. Minulý ročník školy byl věnován interpretaci hmotnostních spekter, což vzbudilo kladný ohlas účastníků a požadavek, aby i další ročník byl specializován na řešení praktických problémů interpretace hmotnostních spekter a vyhodnocování dat. Tento ročník bude volně navazovat na předchozí, takže se bude předpokládat znalost alespoň základních informací potřebných pro pokročilejší cvičení

interpretace získaných na minulé škole nebo z jiných přednášek. V případě úplných začátečníků se doporučuje samostudiem získat základní znalosti podle doporučení na webu akce.

Důležitým bodem programu bude praktické cvičení interpretace spekter, kdy budou účastníci rozděleni do 3 paralelních skupin a postupně budou procvičovat interpretaci spekter ve třech základních okruzích: a/ interpretace hmotnostních spekter měřených elektronovou ionizací s využitím v GC/MS, b/ interpretace hmotnostních spekter organických látek měřených měkkými ionizačními technikami s využitím v HPLC/MS, c/ interpretace hmotnostních spekter peptidů a proteinů. Kromě těchto cvičení bude řada dalších prakticky orientovaných přednášek zabývajících se kromě jiného kvantitou v hmotnostní spektrometrii, mat-

ričními efekty a potlačením odezvy, optimalizací HPLC/MS a GC/MS metod, hmotnostní spektrometrií s vysokým rozlišením, hmotnostní mikroskopii, anorganickou hmotnostní spektrometrií a také aplikacemi těchto technik na vybrané třídy látek.

Organizace školy je jako již tradičně podpořena firmami Applied Biosystems, Bruker Daltonics, HPST, Thermo Fischer Scientific a Waters, takže kromě odborného programu bude zajištěn bohatý společenský a sportovní program, např. výlet na zámek Žleby spojený s prohlídkou obory bílých jelenů. Při registraci obdrží každý účastník sborník s plnou verzí jednotlivých přednášek a abstrakty firemních prezentací.

Michal Holčápek

Členská oznámení a služby

Noví členové ČSCH 2009

Andělová Barbora, Mgr., studující PŘF MU Brno
Barbaszová Karla, Ing., Ph.D., VŠB-TU Ostrava
Blinova Natalia, studující ÚMCH AV ČR Praha
Bittová Miroslava, Mgr., Ph.D., PŘF MU Brno
Bulíčková Jana, Ing., studující, ÚFCH J.H. AV ČR v.v.i. Praha
Cihelka Jaroslav, Mgr., Ph.D., ÚFCH J.H. AV ČR v.v.i. Praha
Cihelková Klára, Ing., studující VŠCHT Praha
Čechová Eva, Ing., studující, FCH VUT Brno
Dupáková Zdeňka, Ing., studující VŠCHT Praha
Fojtíková Iva, Mgr., studující LF UP Olomouc
Henych Ondřej, studující gymnázia Liberec
Chmielová Marcela, Mgr., studující PŘF MU Brno
Jakubec Petr, Bc., studující PŘF UP Olomouc
Kolivoska Viliam, Mgr., studující ÚFCH J.H. AV ČR v.v.i. Praha
Konyushenko Elena, Ph.D., ÚMCH AV ČR Praha
Krátký Martin, Mgr., studující FaF UK Hradec Králové
Krouská Jitka, Ing., studující FCH VUT Brno
Kryštofová Olga, Mgr., studující MZLU Brno
Lachmanová Štěpánka, studující PŘF UK Praha
Lišková Marcela, Mgr., studující PŘF MU Brno
Lukešová Dobromila, Ing., VŠCHT Praha

Martynková Gražyna Simha, doc. Ing., Ph.D., VŠB-TU Ostrava
Melega Lubomír, Ing., Palma Group a.s. Bratislava
Mlejová Veronika, Bc., studující Univerzity Pardubice
Merkel Roman, Ing., studující VŠCHT Praha
Mokrejšová Olga, RNDr., Ph.D., Pierron Praha
Němcová Lenka, Mgr., studující PŘF UK Praha
Němečková Dana, Mgr., studující PŘF MU Brno
Novotná Pavlína, studující VŠCHT Praha
Pazdera Pavel, Doc. RNDr., CSc., PŘF MU Brno
Pivodová Veronika, studující LF UP Olomouc
Příkryl Jan, Mgr., studující PŘF MU Brno
Pudelová Naděžda, Mgr., studující PŘF UP Olomouc
Součková Jitka, studující PŘF UP Olomouc
Svobodová Hana, Ing., studující VŠCHT Praha
Ševčík Richard, Ph.D., PŘF MU Brno
Šimbera Jan, RNDr., PŘF MU Brno
Urbánková Kristýna, studující PŘF UK Praha
Váchová Alena, Ing., Ph.D., VŠCHT Praha
Vařeka Martin, studující SPŠCH Pardubice
Vavříková Eva, Mgr., studující FaF UK Hradec Králové
Vltavská Pavlína, Ing., Ph.D., UTB Zlín
Zelinka Karel, Ing., Lučební závody Draslovka a.s. Kolín
Zelinková Zuzana, Ing., VŠCHT Praha

Akce v ČR a v zahraničí

rubriku kompiluje Lukáš Drašar, drasarl@centrum.cz

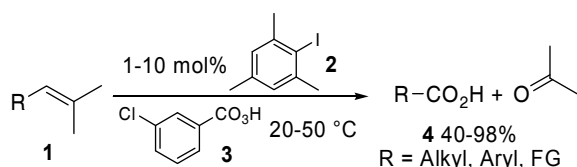
Rubrika nabyla takového rozsahu, že ji není možno publikovat v klasické tištěné podobě. Je k dispozici na webu na adrese <http://konference.drasar.com>. Pokud má některý čtenář potíže s vyhledáváním na webu, může se

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

Anglické okénko, horké novinky z chemie

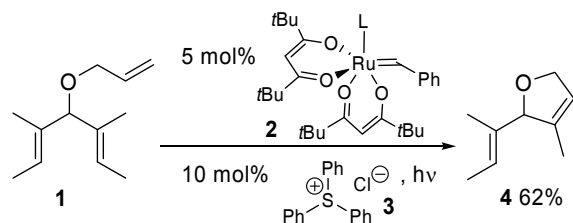
Glycol Cleavage Goes Organocatalytic

The cleavage of alkenes to aldehydes, ketones or carboxylic acids is a synthetically valuable transformation. Common reagents are NaIO_4 , $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ or KMnO_4 , which have to be applied in stoichiometric quantities. Ochiai and coworkers now report a metal-free catalytic glycol cleavage of a variety of olefins **1** and subsequent in situ oxidation of the resulting aldehydes to carboxylic acids **4** [*J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 1382]. Iodomesitylene **2** serves as the catalyst and *m*CPBA **3** as the terminal oxidant to generate a catalytically active iodine(III) species. Alkynes can be cleaved as well using this method.



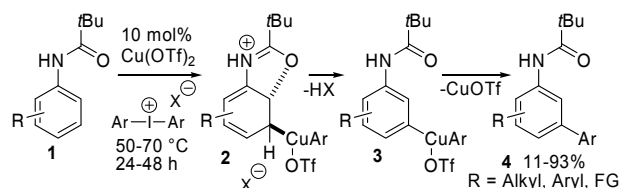
Light as Activator for Metathesis Reactions

Latent catalysts, which are inactive under ordinary conditions, but can be activated by an external stimulus, are of strongly growing importance in complex applications of material sciences. Grubbs and Keitz succeeded to trigger metathesis reactions of dienes **1** to **4** and ring opening metathesis polymerizations (ROMP) in good yields using normally inactive catalyst precursors **2** and irradiating them in the presence of photo acid generator **3** [*J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 2038].



Aromatic C-H Activation – now also Highly *meta*-Selective

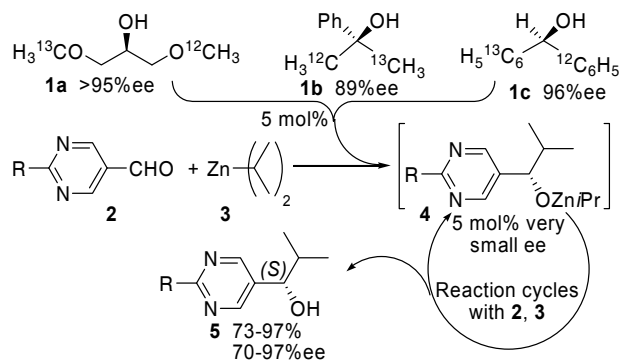
ortho-Directed aromatic functionalization is a commonplace strategy today. Catalytic *meta*-directed C-H substitution in arenes was so far a *terra incognita* of organic chemistry. Gaunt and Phipps reported that this transformation could be accomplished easily. When *N*-pivaloylanilines **1** are reacted with diaryliodonium salts in the presence of catalytic amounts of $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, an intramolecular alkoxycupration to intermediate **2** occurs, which forms under rearomatization a diarylcopper(III) species **3** that undergoes reductive elimination to *m*-phenyl



anilines **4** [*Science* 2009, 323, 1593]. The reactions are highly regioselective and display a broad functional group tolerance.

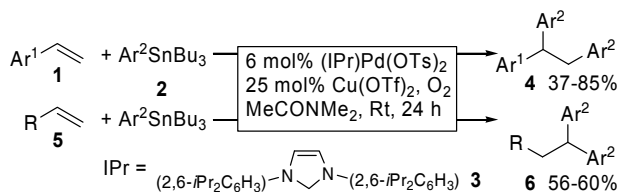
How Small May the Difference Between Two Enantiotopic Groups be to Achieve Asymmetric Autocatalysis?

Soai and coworkers asked this question and found: One neutron is sufficient! They synthesized chiral alcohols **1a-c** whose enantiotopic groups differed just by one neutron (^{13}C and ^{12}C). These chiral alcohols were then used as ligands and trigger the asymmetric autocatalytic amplification system of pyrimidine carbaldehyde **2** and diisopropylzinc **3** developed by the authors some time ago [*Science* 2009, 324, 492]. An amount of 5 mol% was enough to reach up to 70–97% ee in products **5**. The sense of asymmetric induction followed strictly the absolute configuration of **1** in all cases. This result may have implications for the development of the symmetry break on earth, since many normally achiral compounds become chiral by their natural $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopic abundance.



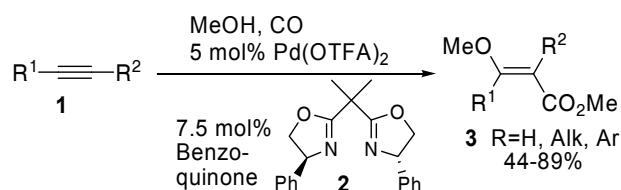
First Catalytic Diarylation of Alkenes...

Heck reactions belong today to the standard repertoire of organic chemists. In contrast, coupling of two aryl groups along an alkene was so far hardly possible. According to Urkalan and Sigman are 1,1- as well as 1,2-diarylations of alkenes possible in good yield and regioselectivities [*Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 121, 3146]. Styrenes **1** couple with arylstannanes **2** in the presence of catalytic amounts of palladium ditosylate and the nucleophilic heterocyclic carbene **3** to give 1,2,3-triaryllkanes **4**, while alkyl-substituted olefins **5** yield in contrast 1,1-

diaryllalkanes **6**.

...And Dialkoxycarbonylation of Alkynes

Difunctionalization of unsaturated compounds is a very attractive strategy to construct interesting structure motifs efficiently and economically. Kato and coworkers investigated a combination of palladium-catalyzed



Wacker-type functionalization and subsequent alkoxy-carbonylation of alkynes **1** [*Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, *121*, 3326]. Using the catalyst formed in situ from palladium trifluoroacetate and BOX-ligand **2** the alkoxylation-alkoxy-carbonylation sequence to β -alkoxy α,β -unsaturated esters **3**, which are a structure element in a number of natural products, proceeds efficiently.

Ulrich Jahn

Evropský koutek

1st EUROGLYCOFORUM Steering Committee meeting

Společná komise GA ČR a AV ČR pro záležitost European Science Foundation (ESF) se rozhodla podpořit účast ČR v programu „The EuroGlycosciences Forum“. Jako zástupce České republiky jsem se zúčastnila první schůzky Steering Committee, která se konala 20. dubna 2009 ve Štrasburku. Této schůzky se zúčastnilo pod vedením zástupce ESF Dr. Paul Beckerse celkem 13 zástupců z 11 zemí Evropské unie. Na schůzce byla zvolena předsedkyně výboru, Prof. Sabine Flitsch (School of Chemistry Manchester Interdisciplinary Biocentre, UK) a programový koordinátor, Dr. Tony Merry (School of Chemistry Manchester Interdisciplinary Biocentre, UK). Podstatné je, že byly definovány priority fora Euroglycoscience, tj. výměna informací v širokém oboru, který zahrnuje chemii, biologii a medicínu, dále podpora konferencí v členských zemích, získání zájmu studentů o obor glycoscience a studijní pobyty vědců. Zároveň také byly vyjasněny ekonomické záležitosti a možnosti fora. V současné době je k dispozici webová stránka, která je vedena pod adresou <http://www.esf.org>.

Jana Čopíková



EuCheMS Networking

Opportunities for individual members of EuCheMS member societies

Individual members of the EuCheMS member societies may take advantage of special offers by EuCheMS member societies aimed at enhancing networking across Europe.

The six possible areas of networking activity are:

- Reduced rates for attendance at scientific meetings organised by the society
- Employment and careers advice when in a host country
- Guest status at meetings of local sections/groupings when in a host country
- Discount on certain publications
- Involvement in activities of scientific sub-groupings/collaborative networks of the society
- Access to news from the society/institution

Opportunities available through the following societies can be accessed on the EuCheMS website <http://www.euchems.org/ENS/index.asp>

- Gesellschaft Deutscher Chemiker
- Societa Chimica Italiana
- Royal Society of Chemistry

Diskuse

Jak a na co myslí inženýři – kouvodník k 4/2009

Když jsem studoval chemii na Univerzitě Karlově, tak jsem o VŠCHT Praha mnoho nevěděl. Snad jen to, že měla ve znaku nějaké komíny a jednomu asistentovi na Albertově jsme říkali „inža“. Časem však moje informovanost o technické chemii a obdiv k ní přerostl v zájem, a proto jsem neodolal nabídce vyměnit kariéru vysokoškolského učitele na Albertově za kariéru v Dejvicích. Přijali mě skvěle, akorát mi tehdejší rektor několikrát zdůraznil: „Kratochvíle, tady nejsi na univerzitě, vyjadřuj se jasným inženýrským způsobem“. A tak jsem se poprvé setkal s tím, že jsou dvě kategorie: inženýři a univerzitáni. V Chuchvalcově úvodníku¹ je sice podbízeno nevyřčené rovnítko manažer = univerzitán, ale laskavý čtenář si v tom pořádek udělá jistě sám.

Ještě jedna vzpomínka na moje začátky na technice. Jistý vyhlášený šprýmař a shodou okolností pozdější další rektor VŠCHT Praha mě zastavil na chodbě a prohodil: „Tak co, pane kolego, již jste se oprávil a zařadil mezi exponáty do mineralogických sbírek?“. Později, jsa frustrován, že mezi mnoha inženýry nejsem inženýrem, jsem ho „na oplátku“ požádal, zda by mi z moci rektorské neudělil titul Ing. h.c. Očividně jsem ho zaskočil a po chvílce přemýšlení odpověděl: „A nechcete se na to vykašlat, pane kolego?“. Přebral jsem si to tak, že inženýři mě tolerují...

Vraťme se ale k tématu. Jak šel čas, tak jsem na technice slyšel stále častěji, že musíme studenty vychovávat k inženýrskému myšlení a nejnověji dokonce k technologickému myšlení.... Nikdy mi nebylo zcela jasné, co to je a kolegové inženýři mi na můj dotaz vždy odpovídali: „...no, já Ti to někdy vysvětlím, to je přece jasné“. A tak jsem se začal zajímat o to, jak jinak myslí inženýři než univerzitáni. A taky, na co inženýrsky myslí? Snad je inženýrské myšlení nějaká aura, kterou novopečený inženýr dostane do vínku spolu s diplomem při promoci? Na počátku českého technického vzdělávání byla žádost Christiana Josefa Willenberga císaři Leopoldovi I v roce 1705, aby jmenovaný směl „...vychovávat v umění inženýrském“². Vida, o myšlení inženýrském ani slovo. Současný rektor VŠCHT Praha ve své excelentní promoční řeči v kapli Betlémské tak umně propojuje minulost a současnost, že pro nezasvěceného byl prvním inženýrem chemie mistr Jan Hus. Když jsme se vloni řadili do průvodu akademických hodnostářů, tak jsem mu nadhodil, že by měl závěr své řeči korunovat: „... kolega inženýr mistr Jan Hus“. Odvětil, abych ho nepletl, že teď si bude muset dát velký pozor, aby se nepřefekl. Nemístné vtípky univerzitána...

Zatímco na Chemickém ústavu UK na Albertově je inženýrů mizivě, tak prostředí na VŠCHT Praha je kosmopolitní a enkláva univerzitánů je zde nezanedbatelná. Stejně je tomu i v Redakčním kruhu Chemických listů. To mi

po mnoha letech strávených v těchto institucích umožňuje podělit se s Vámi o zásadní zjištění: **inženýři myslí úplně stejně jako univerzitáni. A taky pořád myslí na ty samé věci.**

LITERATURA

1. Chuchvalec P.: Chem. Listy 103, 259 (2009).
2. Kraus I.: Technický týdeník 9, 40 (2007).

Bohumil Kratochvíl

Příspěvek ke skutečnému založení SPŠ chemické v Brně

Měla by chemická průmyslová škola být zapsána do Guinnessovy knihy rekordů?

Škola již oslavila 25., 40., 45., i 50. výročí svého vzniku či založení. Dočteme se o tom ve všech publikacích vydaných při těchto příležitostech, kde se uvádí její vznik 1. září 1951. Tento rok má i ve svém erbovním znaku. V posledním almanachu z roku 2001 se také dočteme, že počátkem školního roku 1951–1952 nastoupilo ke studiu na průmyslovou školu (VPŠCH) 351 studentů. To by odpovídalo 10–11 třídám prvních ročníků! V obvyklém seznamu absolventů a tříd podle školních roků zjistíme s překvapením, že již v prvním roce po založení školy maturovalo 30 studentů. V druhém roce maturovalo 69 a ve třetím 76 žáků. Není to lámání rekordů? Ve všech jiných průmyslových či neprůmyslových středních školách maturují studenti po čtyřletém úspěšném studiu. Napadne nás zajisté otázka, jak to vlastně se začátkem té chemické průmyslovky je? Abychom se dopátrali jejího skutečného počátku, musíme se ponořit do minulosti.

Průmyslové školy chemické a s chemickým zaměřením v ČSR před druhou světovou válkou

V první republice (1918–1939) existovaly dvě hlavní průmyslové školy chemické, které svou kapacitou postačily zásobovat středními technickými kádry stávající chemické laboratoře a rozvíjející se chemický průmysl. V Čechách byla zřízena „Vyšší chemická škola“ v Praze již v roce 1898, na Slovensku v Banskej Štiavnici v roce 1921. Měly vhodné budovy a vnitřní technické vybavení. Mimo uvedené školy existovaly i školy s profilujícím chemickým zaměřením – školy keramické, sklářské, koželužské a textilní.

Mezi poslední uvedený druh škol patřila také Průmyslová škola textilní v Brně, vzniklá již v roce 1860. Za první republiky měla oddělení tkalcovské a přádelnické, od roku 1926 oddělení pro chemický průmysl textilní – nejdříve dvouleté, později rozšířené na čtyřleté studium. Profilujícími předměty v chemickém oddělení byly mimo

všeobecné chemie, chemie analytická, chemie barviv, chemická technologie běličství, barvířství a tiskařství, analytická laboratoř a praxe běličská, barvířská a úpravnická. Oddělení mělo dobře vybudované příslušné zázemí, výukové pomůcky a odborníky, kteří se věnovali této tematice. Absolventi tohoto a i jiných oddělení byli v textilním průmyslu vyhledáváni nejen u nás, ale i v dalších zemích Evropy, ba i v zámoří.

Rozbití ČSR, 2. světová válka a její důsledky pro PŠ textilní v Brně

V roce 1938 byla okrajová území republiky odtržena Mnichovským diktátem. Nacistické Německo je v Čechách a na Moravě připojilo k „Třetí říši“. Jižní část Slovenska a Podkarpatskou Ukrajinu zabralo Maďarsko. Kritický zvrat nastal v okleštěném a zmrzačeném zbytku republiky 15. 3. 1939. Česká území byla okupována německou armádou a Hitler z nich zřídil „Protektorát Čechy a Morava“. Z autonomního Slovenska se stal Hitlerův vazalský samostatný „Slovenský štát“ s fašistickým programem.

Bezprostředně po okupaci nastala postupná tvrdá germanizace veškerého života u nás. České vysoké školy byly uzavřeny a jejich majetek byl přidělen německým vysokým školám. Pro Němce nepohodlné „nepřátelské živly“ byly transportovány do koncentračních táborů, Židé s našitou Davidovou hvězdou odvečeni umírat do plynových komor a většina všech Němců šla po vypuknutí války bojovat na fronty. Celé Německo se všemi obsazenými územími se stalo uzavřeným prostorem, který nikdo nemohl opustit.

Germanizační program a zavedení nových německých pořádků dolehl i na tehdejší „Státní textilní průmyslovou školu“, která sídlila v Brně na Francouzské ulici. Po okupaci se oddělila její německá část jako samostatná „Höhere Textilgeverbeschule in Brünn“ a zůstala po celou válku v původní, i když poloprázdné budově. Česká část školy byla z hlavní budovy vykázána do přístavku ve dvorním traktu. Aby se žáci české školy nemohli stýkat s žáky německými, nesměli používat hlavní vchod do budovy, ale jen vedlejší příjezdovou komunikaci. Po roce tohoto soužití byla česká škola vykázána z prostoru budovy úplně a od roku 1940 našla své dočasné útočiště na ulici U Lazaretu v Zábřovicích.

Vznik vyšší školy chemické

Změněnou situaci na textilní škole po okupaci Němci si uvědomila skupina vyučujících chemické předměty na škole: Ing. Robert Brixí, Dr. Ing. Václav Felix, Ing. Josef Soukup a Ing. Vilém Opatřil. Vypracovali návrh nového uspořádání školy pro nový chemický průmysl textilní a prostřednictvím ředitele školy Dr. Ing. Celestýna Tomeše se obrátili již v srpnu 1939 na tehdejší Ministerstvo školství a národní osvěty se žádostí o reorganizaci školy tak, aby se vytvořila dvě samostatná odvětví: Vyšší škola pro chemický průmysl textilní a Vyšší škola chemická s obecným charakterem výuky s vypracovanou učební osnovou pro oba směry. Ministerstvo školství odpovědělo

povolením a schválením nové osnovy spisem 106.141/39-II/2 z 31. srpna 1939.

Toto datum lze považovat za vznik dnešní Průmyslové školy chemické. Doklady o této skutečnosti byly získány z archivu města Brna a předány ředitelství školy v roce 2004. První ročník školy byl otevřen počátkem školního roku 1939–1940 dvěma třídami, ze kterých dokončilo studium v roce 1943 celkem 660 absolventů Vyšší školy chemické. Osnovy a předměty výuky byly obdobné jako na Vyšší škole chemické v Praze. Rozdílné bylo jen to, že ze společného základu v prvním a druhém ročníku se ve třetím a čtvrtém ročníku oddělila část, která se specializovala na výuku chemiků pro průmysl textilní. Tento směr výuky byl definitivně ukončen roku 1949.

Dnes nemůžeme ani dobře docenit, co pro záchranu české školy a výuku v ní za ztížených podmínek udělali shora uvedení učitelé. Ing. Robert Brixí se stal jejím „válečným“ ředitelem (1941–1945). Ovládal velmi dobře němčinu, znal velmi dobře německou mentalitu, protože dlouhodobě před nástupem na školu v Německu pracoval jako chemik-kolorista. To mu umožňovalo i snadnější styk s německými úřady, se kterými přicházel do styku. Chybějící odborné učebnice vydával ve své režii s pomocí studentů v cyklostylované úpravě Dr. Ing. Václav Felix. Roku 1940 musela na novém působišti být vybudována nová kompletní laboratoř. Od roku 1943 až do konce války působila pak škola na různých místech v Brně, v provizorních místnostech. Také jí hrozilo úplné vystěhování z města. Do budovy na Francouzské ulici se vrátila až po válce v květnu 1945.

Vyšší škola chemická v poválečné době

Po válce se začalo obnovovat hospodářství v celém státě. Byly zapotřebí technické síly pro všechna nová odvětví výroby, ale i na místa po odsunu Němců. Vyšší škola chemická zůstávala prozatím i nadále jako součást Vyšší průmyslové školy textilní. Nárůstem požadavků na vybavení a rozšiřováním počtů studentů i směrů na textilní škole, stala se budova na Francouzské ulici pro obě školy již velice „těsnou“. Společně ředitelství pro obě školy bylo již nevyhovující.

Na základě značného úsilí, které vyvinul vedoucí tehdejší sekce chemie Ing. Vilém Opatřil, byla vyřízena žádost, která získala škole právní supremaci, Vyšší škola chemická se konečně „osamostatnila“. Přestěhovala se v roce 1951 do Husovic na Vranovskou ulici, kde je dodnes. Na školu se zároveň přemístili i někteří její dřívější učitelé a samozřejmě také i předtím zapsaní studenti prvního až třetího ročníku. Žádný záznak s urychleným studiem se tedy nekonal.

Budova na Vranovské ulici nebyla prázdná, patřila husovickému gymnáziu. Po jeho vystěhování sdílela průmyslovka budovu se Základní devítiletou školou, pak i Střední pedagogickou školou a Státní jazykovou školou. Veškeré laboratoře se musely teprve budovat, a to v zanedbaném suterénu budovy. Než se tak stalo, používala Průmyslová škola chemická staré laboratoře na škole textilní, případně i na škole slévárenské.

Souhrn

Z toho, co bylo řečeno o atmosféře při vzniku Vyšší školy chemické v roce 1939 je zřejmé, že bylo nemyslitelné, aby za okupace vznikla zcela samostatná škola. Nemohla se ani osamostatnit bezprostředně po válce, na textilní průmyslové škole byla však vždy vnímána jako Vyšší škola chemická – na rozdíl od jiných částí školy, označovaných jako oddělení. V almanachu SPŠT je také uvedeno její osamostatnění a přestěhování. Z toho vyplývá, že nikdy nebyla zrušena. Obsah výuky daný osnovami zůstal po osamostatnění školy v roce 1951 stejný, jako dříve před jejím osamostatněním. Co se však změnilo, u všech podobných středních škol, jsou jejich názvy. Z dvouletých nižších a čtyřletých vyšších (zrušením dvouletých), vytvořily se unifikované názvy „střední průmyslové školy“.

Ohlédneme-li se kolem sebe, kdejaký podnik nebo škola zdůrazňuje dobu své existence, svou tradici. Ta je spojena s představou kvality toho, co produkuje. V případě škol jsou to její studenti. Je nemálo těch, co školu vědomě, či nevědomě proslavili svými činy. Řada z nich se stala úspěšnými vedoucími v chemických závodech, výzkumníky v laboratořích, samostatnými podnikateli, učiteli na středních a vysokých školách a to nejen u nás, ale i v zahraničí. I ti, kteří se věnovali jinému zaměstnání, nesou v sobě jakýsi punc školy, kterou prošli.

Závěr

Rok 1951 v žádném případě nemůže být považován za termín vzniku školy, pokud si nepletete budovu, ve které škola učí, to je prostředek výuky, s náplní výuky, to je jejími cíli – danými osnovami. Řeku její tok nezmění, protéká-li hranicemi jiných států ani v případě změny jejího názvu. Je proto zapotřebí chápat spojitost školy od jejího založení v roce 1939 až po dnešek jako celek. Rozhodně si to váleční i pováleční absolventi, kteří se ke škole hlásí, zaslouží. Co bylo založeno, či vzniklo a existuje, není možné měnit, ledaže by historická paměť upadla v totální zapomenutí.

Navrhujeme, aby v dalších dokumentech školy se přihlíželo ke všem těmto uvedeným skutečnostem a termín založení školy z nyní uváděného roku 1951 se přeměnil na rok 1939. V roce 2009 by mělo být vzpomenu 70. výročí založení SPŠCH.

Pod tento příspěvek o skutečném založení školy se podepisují tři pamětníci, absolventi z jejich začátků:

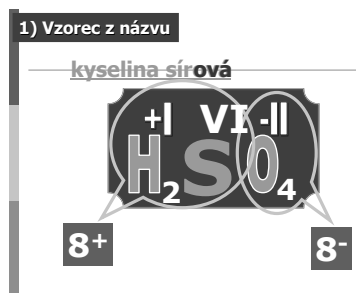
Ing. Mojmír Janků, maturitní ročník 1943

Dr. Ing. Adolf Pokorný CSc, maturitní ročník 1944

Ing. Jan Ziegler, maturitní ročník 1944

Nenič mi mé kruhy

V nedávné minulosti jsem se zděšením zjistil, jak probíhá výuka chemie na Gymnáziu Voděradská na Praze 10. Konkrétně se jednalo o vysvětlování názvosloví kyseliny. Úplně živě slyším svoji středoškolskou profesorku: „kolikrát musím vzít dvojnásobně záporně nabitý kyslík,



abych poprvé přetrumfнул kladný náboj centrálního atomu?“ Velikost tohoto kladného náboje je samozřejmě dána názvoslovnou koncovkou. Počet vodíkových atomů se pak lehce dopočítá podle výsledného náboje aniontu tak, aby celkový náboj molekuly byl nulový. Pokud chci vzít na přetrumfnutí větší počet kyslíkových atomů, tak se toto specifikuje v názvu další okrajovou podmínkou, počtem vodíkových atomů (např. kyselina fosforečná vs. kyselina trihydrogenfosforečná). Jak triviální. Ale ne kdekoliv, ale ne kdykoliv. Odvozování vzorce zakroužkováním atomů způsobem uvedeným na obrázku je ve svém důsledku vlastně řešením rovnice o dvou neznámých, kterými jsou počty vodíkových resp. kyslíkových atomů s naprostým ignorováním výše uvedené „okrajové podmínky“ vyjadřující minimální množství kyslíkových atomů v aniontu kyseliny. Co je však ještě žalostnější, ignorování této okrajové podmínky navíc totálně podminovává všem známou definici kyseliny, tj. že jejím kationtem je $H^{(+)}$! Lze si jen přát, aby nebylo odpovězeno bystrému studentu z tohoto gymnázia na jeho poznámku „ale paní profesorko, nemá název kyseliny přeci jen souvislost s definicí kyselosti?“: nenič mi mé kruhy! Gymnázium Voděradská údajně patří k pražským středoškolským špičkám, ale jak je to s úrovní výuky chemie, o tom lze, minimálně na základě tohoto příkladu, pochybovat. Minulý podzim bylo uveřejněno srovnání úrovně českých středoškoláků v matematice a přírodních vědách vzhledem k polovině devadesátých let minulého století. Podle statistických údajů došlo k významnému poklesu. Je to ale vždy vina studentů?

Drahomír Hnyk

AutoEkoDaň

Všichni jsme byli v posledních dnech loňského roku zahlcováni zprávami o tom, že od ledna 2009 se při přepisu starších a starých vozů bude platit tzv. „*Ekologická daň*“ (správně dle novely zákona o odpadech 383/2008 Sb., § 37e, „Poplatek na podporu sběru, zpracování, využití a odstranění vybraných autovraků“). Čím starší vůz, tím vyšší poplatek. Posteskla jsem si. Jsme rodina, která vlastní 2 vozy, jeden spolehlivější, novější a ekologičtější, na „cestování“ a jednu škodověnku stopětku, pro jejíž jasné žlutou barvu, jí celá rodina důvěrně přezdívá „Banán“. Ta je většinu času v garáži a na cesty vyráží jen při pojiždění k doktorům, pro děti do školy, ... apod., prostě v nouzi, když je to ekologičtější auto právě někde na cestách.

Brázdím české i evropské dálnice, silnice a silničky

poměrně často, ať již na kolech dvou, osmi malých in-line nebo těch čtyřech, o kterých je řeč. Čtu a hltám všechny ty zprávy a mám pocit, že jim chybí podstatná část.

Nabitá novou eko-informací se vždy za volantem, pokud to jen trochu jde v tom děsu kolem, rozhlížím a čím dál víc kroutím hlavou. Chápu, že navržená „EkoDaň“ má vést k tomu, aby starší vozy, jezdící ještě na olovnatý benzín, zmizely z cest a nezhoršovaly životní prostředí. Zkouším denně napočítat, kolik takových „neekologických“ Marušek, Amálek, Bobin či Žabiček potkám, a nebýt velmi častého troubení a blikání mladých nevybouřených jedinců, kteří se mne co chvíli snaží přesvědčit, že je mé dodržování povolených rychlostí přinejmenším štve, asi bych z nudy usnula. Je zřejmé, že těch starých vozů je, zejména na dlouhých štacích, opravdu poskrovnu. Jejich většinou starší majitelé, je užívají pouze k několika-kilometrovým přesunům na hřbitovy, za rodinou, k lékařům, z vesnice do vesnice. Málčko z nich je natolik odvážný, aby riskoval cestu tou šílenou džunglí přes celou republiku v autě s tenkými plechy bez airbagů. A je jasné, že se pro ně jejich miláčci, kteří mají za desítky let ježdění najeto jen několik desítek tisíc kilometrů, stali po 1. lednu 2009 neprodejní(-ý) a nekoupitelní(-ý). A tak si říkám, zda je to spravedlivé? Na starých autech, kterých je na silnicích, jako šafránu, náš stát ani při tak přísných poplatcích nezbohatne. Naopak, asi spíše budeme mít brzy co do či-

nění se záplavou nesešrotovaných odstavených starých vraků.

Mé kroucení hlavou zesílí vždy poté, co se na silnici kolem mne přežene další mladý nevybouřený jedinec v silném voze, pro kterého stotřícitka na dálnici či cedule omezující na některých místech povolenou rychlost, je patrně jen nějaký nový reklamní billboard u cesty. Kdy budou platit tak vysoké poplatky („EkoDaň“) silné vozy s velkým obsahem či „vytuněná“ auta, jejichž spotřeba i několik desítek litrů na 100 km, byť eko-pohonných hmot, dělá z obyčejných starých „škodovének“ vlastně ekologické vozidlo? Těch silných vozů, které nám vzduch, provoz i pohodu na silnicích otravují možná podstatně více, jsou na silnicích mraky. Styl jízdy jejich majitelů vede často při setkáních k dojmu, že mají „vytuněno“ nejen v motoru. Prohánějí se křížem krážem celou republikou mnohem častěji a těch zmíněných několik desítek tisíc kilometrů ujedou za pouhý jeden rok. Neměli by tedy především oni platit *Ekologickou daň*?

Dodatek: hned v prvních lednových dnech nás opustil náš „Banán“. Prostě se rozsypal. Zřejmě jsme tak byli jedni z prvních, kdo musel nechat svého miláčka ekologicky zlikvidovat. Byla to povedená taškařice na delší vyprávění. Ale o té až někdy příště.

Zdeňka Kolská, Martin Kolský

Střípky a klípky o světových chemících

Carl Dietrich Harries

Harries¹⁻³ se narodil 5. 8. 1866 v Luckenwalde, jižně od Berlína. Jeho otec, soudce, působil v Luckenwalde, Berlíně a v Jeně. Syn měl na gymnáziu špatný prospěch z jazyků, dokonce propadl při maturitě a středoškolská studia ukončil až ve 20 letech. Na univerzitě v Jeně studoval zoologii, roku 1888 však přešel na mnichovskou univerzitu, kde ho zaujaly chemické přednášky Adolfa von Baeyera. Příštím rokem už byl zase v Berlíně, kde pod vedením Ferdinanda Tiemanna, asistenta profesora A. W. von Hofmanna, dosáhl doktorátu a stal se přednáškovým asistentem. Byla to náročná funkce, jelikož vyžadovala přípravu a demonstraci mnoha přednáškových pokusů. V této funkci Harries setrval i u Hofmannova nástupce Emila Fischera. Při jeho přednáškách muselo všechno jen „klapat“, ale občas profesor nebyl spokojen a spolupracovníci pak byli rozladěni. Jednou u manželů Harriesových (vzali se roku 1893, manželka Hertha von Siemens pracovala ve Fischerově laboratoři) se profesor R. Willstätter podívoval, že jeden obraz visí obráceně, malbou ke stěně⁴. „To ten obraz tak šetříte?“ zeptal se. Na to Harries: „Ne, ne“ a obraz obrátil, „To je Emil Fischer, já se na něj zlobím, a tak visí za trest“. Přesto si Harries Fischera jako vědce vysoce vážil už po jeho přednášce

o výzkumech sacharidů před Německou chemickou společností roku 1890, tedy dříve než se stal Fischer Harriesovým šéfem.

Roku 1897 se Dr. Harries habilitoval na základě publikace o stereochemii v piperidinové řadě a po přednášce o vlivu Liebiga na rozvoj chemie. Když roku 1900 Fischer dostal novou laboratoř, svěřil její vedení Harriesovi. Harries dokázal sestavit aparaturu na destilaci při tlacích kolem 1 mm rtuťového sloupce a tedy i při nižších teplotách, než bylo na standardních vodních vývěvách možné⁵. To Fischerovi a spolupracovníkům usnadnilo destilaci meziproduktů pro syntézy a dělení esterů aminokyselin po štěpení peptidů.

Roku 1904 převzal Harries profesuru na univerzitě v Kielu, jako nástupce Ludwiga Claisena. Po třech letech byla laboratoř konečně uspokojivě vybavena a Harries se začal zabývat studiem struktury kaučuku. Postupně se dostal k ozonizaci, když od firmy svého tchána Siemense získal ozonizátor, ve kterém se v elektrickém výboji kyslík částečně mění v ozon, a ten štěpí nenasycené sloučeniny v místech dvojných vazeb. Dalším zpracováním při tom vznikají aldehydy, ketony nebo obojí. Šlo nejen o důkaz Kekulého struktury benzenu převedením na glyoxal, ale hlavně o kaučuk a gutaperču, jako polymery isoprenu (2-methylbuta-1,3-dienu). Roku 1912 byl profesor Harries

vyznamenán zlatou Liebigovou medailí Spolku německých chemiků. Spolupracoval na několikadvazkové „Lehrbuch der organischen Chemie“ Victora Meyera a Paula Jacobsona. Sám napsal monografie o ozonizaci organických sloučenin a o výzkumu kaučuků.

Po své padesátce profesor Harries opustil vysokoškolskou dráhu a stal se členem dozorčí rady ve firmě Siemens-Halske, kde vybudoval vědeckou laboratoř. Zabýval se studiem kaučuku, šelaku a též pokusy o polymeraci butadienu pomocí sodíku. Vedle toho občas přednášel na technice Berlin-Charlottenburg. V období 1920–1922 byl Harries prezidentem Německé chemické společnosti. Při tom si ale našel čas na lovení pstruhů a účastnil se i honů.

Manželé Harriesovi si mohli dovolit žít „na vysoké noze“. Pronajímali si plachetnici „Hamburg“, s níž absolvovali plavbu po Baltiku. Později vlastnili větší loď „Nordstern“, s dvaceti muži posádky a podnikali výlety v kielském zálivu a o prázdninách do Dánska, Švédska, Finska a Norska. Když se roku 1903 v Berlíně konal kongres aplikované chemie, manželé Harriesovi pozvali účast-

níky do své vily v Charlottenburgu a v zahradě při slavnostním osvětlení hrála hudba a podávalo se šampaňské.

V zimě 1900–1901 paní Harriesová těsně před porodem onemocněla zánětem slepého střeva. Znamenalo to ztrátu dítěte a manželství tím zůstalo bezdětné. Harries se ve své sedmapadesátce podrobil operaci nádoru, ale 3. 11. 1923 na pooperační komplikace v Berlíně-Grünwaldu umírá.

LITERATURA

1. Willstätter R.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49, 123 (1926).
2. Nagel W.: Angew. Chem. 37, 105 (1924).
3. Haber F.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56A, 87 (1923).
4. Hausen J.: *Chemiker-Anekdoten*, str. 37. Verlag Chemie, Weinheim 1957.
5. Hoesch K.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54-Sonderheft-405 (1921).

Miloslav Ferles, Eva Mašková

Zprávy



Velký úspěch našich mladých vědeckých nadějí

Jednou ze zahraničních soutěží, kterou Národní institut dětí a mládeže (NIDM MŠMT) organizačně zajišťuje, je i Přírodovědná olympiáda zemí Evropské unie (European Union Science Olympiad, EUSO). Tato soutěž vznikla v irském Dublinu a jejím zakladatelem je dr. M. Cotter z Dublin University City. Soutěž je koncipována jako multidisciplinární olympiáda, na které soutěží týmy složené z mladých chemiků, biologů a fyziků. Věk soutěžících je omezen na 17 let.

Letošní 7. ročník soutěže EUSO (European Union Science Olympiad) se konal ve španělské Murcii od 28. 3. do 5. 4. 2009. Soutěže se účastnilo 21 zemí EU, které vyslaly celkem 40 týmů, každý tým tvořili 3 studenti (biolog, fyzik a chemik).

Témata letošního ročníku byla dána oblastí, kde soutěž probíhala – tedy jižním Španělskem, byla zaměřena na analýzu pomerančové šťávy a analýzu hedvábných vláken. Studenti měli za úkol změřit obsah vitamínu C v pomerančové šťávě, změnit a poté změřit viskozitu této šťávy pomocí enzymu izolovaného z bakteriální kultury, stanovit měrnou tepelnou kapacitu pomerančové šťávy, stanovit množství proteinu v listech moruše a housenkách bource morušového (které produkuje hedvábné vlákno). Naši studenti prokázali experimentální zručnost a hlavně excelentní analýzu získaných dat, včetně vynesení získaných



Vítězný tým České republiky – zleva Ondřej Hák, Lenka Čurnová, putovní pohár pro vítěze, Tomáš Zeman, předseda EUSO Michael Cotter

výsledků do ukázkových grafů a následně exaktní matematické analýzy.

Česká republika se zúčastnila soutěže potřetí a dosáhla výrazného úspěchu. Naše první družstvo složené ze studentů: Tomáš Zeman z gymnázia J. Keplera, Praha 6; Lenka Čurnová z gymnázia Jirovcova, České Budějovice; Ondřej Hák z gymnázia a SOŠPg Hořice v Podkrkonoší; získalo zlaté medaile a „Pohár pro absolutního vítěze soutěže“. Druhý tým ve složení Michael Turek z gymnázia J. Keplera, Praha 6; Pavel Polcar z gymnázia Křenová, Brno a Eva Vojáčková z Městského víceletého gymnázia Klobouky u Brna přivezl stříbrné medaile a získal celkové 8. místo.

Jako vedoucí týmu České republiky, překladatelé

soutěžních úloh a členové mezinárodní jury se soutěže zúčastnili doc. RNDr. Jan Černý, Ph.D. (UK Praha, Přírodovědecká fakulta) a RNDr. Jan Kříž, Ph.D. (Univerzita Hradec Králové, Pedagogická fakulta).

Na základě těchto úspěchů jsme byli opět prezidentem EUSO osloveni, abychom další ročník této prestižní evropské soutěže pořádali v ČR. Pořádání soutěže v naší republice naráží zejména na finanční možnosti pořadatelů.

Ráda bych na tomto místě poděkovala jednak soutěžícím za jejich vzornou reprezentaci ČR, ale také mentorům, kteří se na tak výrazném úspěchu naší výpravy významně podíleli jak při samotné soutěži, tak před vlastní soutěží, kdy probíhalo soustředění studentů na Přírodovědecké fakultě UK. Všem zúčastněným děkujeme a přejeme jim hodně dalších úspěchů v jejich vědecké práci.

Jana Ševcová

NIDM MŠMT – koordinátor soutěže za ČR

Ze zákulisí konference Research Connection 2009 – návštěva evropských novinářů v laboratořích VŠCHT Praha a ÚOCHB AV ČR, v.v.i.

Komunikační oddělení DG Research Evropské komise organizovalo v rámci předsednické konference Research Connection 2009, která se konala v Praze 7. až 8. května 2009, také bohatý tiskový program. Součástí tohoto programu byla prohlídka unikátních laboratoří, ve kterých jsou řešeny výzkumné projekty financované Bruselem.

Jedním z unikátních pracovišť je Laboratoř chemické robotiky, nově zřízená na Vysoké škole chemicko-technologické (VŠCHT) v Praze, kde vloni zahájil řešení první grant Evropské výzkumné rady (ERC) udělený do ČR doc. F. Štěpánkovi na řešení projektu „CHOBOTIX – Chemical Processing by Swarm Robotics“. Doc. Štěpánek byl osloven Carlou Palmieri – Communication Officer at european Commission – zda by byl ochoten novináře seznámit s jeho výzkumem.

K rozšíření nabídky laboratoří nám pomohly kolegyně z dejvického akademického Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i., R. Šroglová a I. Krumlová. Na tomto ústavu se řeší druhý grant udělený do Česka Evropskou výzkumnou radou zkušenému vědci prof. Michlovi. Kromě toho jsme nabídli k prohlídce i jiná významná pracoviště VŠCHT Praha, a to jednak akreditované laboratoře na Ústavu chemie a analýzy potravin, zaměřené na problematiku chemické bezpečnosti potravin, kde jsou výzkumné týmy pod vedením profesorky J. Hajšlové zapojeny do řešení mnoha mezinárodních projektů 6. a 7. RP. Dalším významným pracovištěm VŠCHT Praha, co se týče zapojení do mezinárodní spolupráce ve výzkumu a vývoji, jsou laboratoře na Ústavu anorganické technologie Fakulty

chemické technologie. Výzkumné aktivity vedené prof. K. Bouzkem se svým zaměřením orientují především na problematiku v přímém vztahu k ochraně životního prostředí a využití vodíkových technologií jako budoucího zdroje energie.

Pro tuto návštěvu se udělala spousta práce z hlediska propagace našich významných vědeckých pracovišť zapojených do projektů RP. Byly zaktualizovány anglické webové stránky školy, připravily se letáky k jednotlivým projektům, byl zpracován celkový přehled našich účastí v projektech od 5. RP až do současnosti. Celý tento „tiskový balíček“ byl zpracován pro bruselskou návštěvu novinářů ve formě CD.

Pomalu se přibližoval den „D“ – 6. květen odpoledne, den před zahájením konference, kdy žurnalisté přijížděli do Prahy a ubytovávali se v hotelu Corinthia Tower. Bruselský tiskový odbor naplánoval ve svém programu pro akreditované novináře jako první bod „Optional visit to Czech Research Installations active in EU R&D“, tedy volitelný program návštěv do některé ze čtyř výzkumných institucí v Praze. Mezi vybranými byl Ústavu fyziky plazmatu AV ČR, v.v.i. s prohlídkou Tokamaku COMPASS, návštěva Ústavu molekulární genetiky AV ČR, v.v.i. v Krči, návštěva Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i. a VŠCHT Praha v Dejvicích.

O půl druhé jsme s manželkou doc. Štěpánka, Hanou Štěpánkovou a kolegyní Irenou Krumlovou z ÚOCHB AV ČR, v.v.i. již čekaly připravené v recepci hotelu Corinthia Tower. V recepci jsme zažívaly horké chvílky, protože jsme až do posledního okamžiku nevěděly, kolik bude případných zájemců. Za pět minut tři se objevil pan Patric Vittet-Phillipe, zavelel, najednou se odněkud vynořila početná skupina novinářů, rychle se rozdělili do přípravných autobusů a my jsme si odváželi 22 zájemců, včetně Carly Palmieri a její bruselské kolegyně Madeleine Drielsma do Dejvic, kde začala uvítací ceremonie a prohlídky laboratoří.

Celá akce proběhla skvěle, novináři projevovali opravdu velký zájem a organizaci návštěvy si pochvalovali. Do týdne se objevil první článek Jasona Palmera v BBC News, Science & Environment, „Chemical robots swarm together“ a další následovaly postupně (viz. http://www.vscht.cz/homepage/veda/index/Profil_vav/kampus/kampus_akce).

My jsme kromě cenných zkušeností získali mnoho nových kontaktů a pracovních přátelství a dovolím si říci, že jsme se zasloužili o propagaci dobrého jména českého špičkového výzkumu jak doma, tak i v zahraničí.

Akce byla financována za přispění projektu 7.RP My Science SIS-CT-2008-230328 a projektu MŠMT EUPRO OK09003, KAMPUŠ +.

Anna Mittnerová

Bulletin představuje

Achema 2009: první Piraniho vakuová měrka zkonstruovaná pro chemiky

Na letošní Achemě ve Frankfurtu nad Mohanem představovala řada firem své novinky. Organického chemika zaujala Piraniho měrka k vakuometru, první svého druhu na trhu, která odolá chemickým vlivům. Nová měrka „Pirani sensor VSP 3000“ společnosti VACUUBRAND je základem měřidel vakua pro střední vakuum s vynikající korozní odolností a mechanickou robustností. Primárně zkonstruovaná pro použití pod chemickým zatížením v laboratoři i provozu dosahuje této unikátní vlastnosti díky teplotně vodivostnímu čidlu zapouzdřenému do keramiky a zabudovanému referenčnímu čidlu zaručujícímu teplotní stabilitu měření. Dalším atributem, dnes již běžným u vakuářských produktů této společnosti, je to, že všechny „smáčené“ plochy jsou vyrobeny z vysoce chemicky odolných plastických hmot.

Tento technologický průlom znamená, že měrka VSP 3000 je také extrémně mechanicky odolná, například i proti náhlé změně tlaku, což spolu s korozí byly typické příčiny selhání měrky tohoto typu. Nový typ měrky je chráněn přihláškou vynálezu a dá se říci, že nastavil novou úroveň dosažitelné kvality pro měření vakua v chemickém prostředí.

Tato nová Piraniho měrka VSP 3000 může být použita buď s vakuoměrem DCP 3000 anebo regulátorem vakua CVC 3000 téže firmy. Její použití umožňuje chemikům



reálně pracovat s měřením a ovládním podtlaku v rozmezí tlaku atmosférického až do 10^{-3} mbar a navíc má novou možnost dvoubodového ovládní úrovně vakua v celém rozsahu. Navíc je zde možno použít najednou až 2× čtyři měrky u jednoho vakuoměru a významně tak snížit finanční náklady na měření vakua. Měrka je připojována pomocí standardního rychlospoje KF DN 16 přímo na měrce, anebo alternativní olivkou DN 6 až 10, kterou lze na rychlospoj našroubovat, takže měrka je velmi flexibilně přizpůsobitelná potřebám uživatele. Je s tím spojen i fakt, že připojení pomocí systému VACUU-BUS™ umožňuje použít propojovací kabely až 30 m dlouhé.

Výhodou tohoto zařízení je, že při použití měrek VSK 3000 (kapacitní keramické membránové měrky) a popsané VSP 3000 měřidlo DCP 3000 automaticky přepíná mezi měrkami podle měřeného vakua a může měřit i diferenciálně. Určitou nevýhodou všech Piraniho měrek je, že pokud jsou kalibrovány na vzduch, při přechodu na jiný plyn musí být překalibrovány.

Pavel Drašar

Osobní zprávy

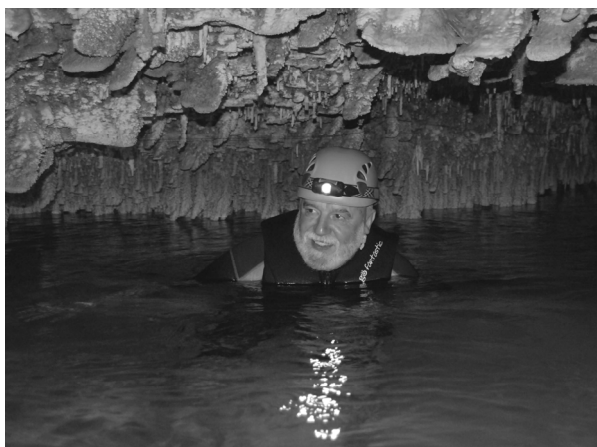
Prof. Ing. Karel Vytrás, DrSc. slaví 65. narozeniny

Když jsme byli požádáni, abychom sepsali tento me-dailónek, ani se nám nechtělo věřit, že titulní jubileum již začíná být aktuální. Ale léta pádí a čas měří všem stejně...

Pokud se oslavence, dlouholetého vedoucího katedry analytické chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice a celosvětově respektovaného elektro-analytika, zeptáte na datum narození, odpoví „sto padesát pět po francouzské revoluci a pět let po Karlu Gottovi, tj. 14. července 1944. Dětství prožil ve Valašském Meziříčí a dodnes je výrazným valašským patriotem. V metropoli tohoto malebného regionu v sousedství Beskyd získal základní i střední vzdělání, než ho touha po dalším studiu přivedla do východních Čech – na tehdejší Vysokou školu chemicko-technologickou (VŠCHT) Pardubice. Zde svá studia zakončil obhajobou diplomové práce a po prezenční vojenské službě se do Pardubic vrátil – a to již definitivně.

Na katedře, kde získal svůj vysokoškolský diplom, mu nabídli stipendium na dvouletou studijní stáž a po jejím absolvování i místo asistenta. To již pod vedením doc. Ing. Stanislava Kotrlého, CSc. dokončoval práce na své disertaci, kterou pod názvem *Studie barevných přechodů metalochromních indikátorů* v roce 1970 úspěšně obhájil. Zmíněný docent (později profesor) Kotrlý vedl také předchozí diplomovou práci a prof. Vytrás na něj vzpomíná jako na svého učitele, soupeřníka a laskavého kritika své začínající vědecko-výzkumné práce. V ní se zpočátku ještě společně věnovali „klasické analytice“ a její reflexi ve spektrofotometrických měřeních, ale postupem času mladý a ambiciózní badatel neviděl v tématech svého učitele větší perspektivu a svůj zájem začal obracet k potenciometrii s iontově-selektivními elektrodami. Tato specifická oblast elektroanalýzy zažívala v 70. letech velký boom a současný jubilant si v ní časem získal velké renomé; jako odborník, zabývající se zejména aplikacemi v analýze organických látek.

V polovině 70. let také prof. Vytrás absolvoval svoji



Jedním z koníčků prof. Vytřase je i speleologie...

první dlouhodobější stáž na Universitě Oslo. V době hluboké normalizace byla taková příležitost k dalšímu vědeckému růstu zcela výjimečná a tak stipendium v Norsku přijal i s vědomím, že tím na půl roku opouští manželku se dvěma malými dcerami. Následovala habilitace na téma *Příspěvek objektivního měření barevnosti k řešení problémů v analytické chemii*, která byla jakousi symbolickou tečkou za spektrofotometrickou vědecko-výzkumnou kariérou.

Začala osmdesátá léta, kdy prof. Vytřas na VŠCHT Pardubice posiluje pozici elektrochemických měření a buduje svůj vlastní elektroanalytický tým (v němž tehdy začíná svoji vědeckou dráhu i jeden z autorů těchto řádků). Podobné snahy se odrážejí i ve výuce specialistů a elektroanalytická témata stále častěji představují náplň diplomových prací, jako např. výzkum a využití čidel typu „coated-wire“ zhotovovaných z běžných hliníkových vodičů. Nová orientace na konci dekády již nabírá velmi zřetelných obrysů a vedle tradičně silné chromatografické školy se stává dalším poznávacím znamením pardubické analytiky. V této době se ve Vytřasově elektroanalytické skupině rodí nový fenomén – práce s uhlíkovými pastami, které celou skupinu zviditelnily asi nejvíce a v centru pozornosti jsou tu dodnes.

Do našich životů se výrazně zapsaly společenské změny na přelomu 80. a 90. let. Totéž lze konstatovat i o kariéře prof. Vytřase, který se aktivně zapojil do reformního hnutí a jako člověk neposkvřený minulostí dostal mezi prvními důvěru v nově se rodících demokratických institucích na pardubické VŠCHT – zastával funkci prorektora pro vnější vztahy. V nových poměrech využívá svých kontaktů ve vědeckém světě ve prospěch studentů / stipendistů a jako jeden z prvních pro ně dokáže zajistit zahraniční stáže v rámci nových mezinárodních výměnných programů, vzniklých po pádu Železné opony. V pohnuté době začátku devadesátých let prof. Vytřas předložil a obhájil „velký doktorát“ s prací na téma *Vývoj a aplikace jednoduchých potenciometrických čidel* a zanedlouho poté úspěšně završil profesorské řízení. V roce 1994

přebírá po prof. Ing. Jaroslavu Churáčkovi, DrSc. vedení katedry analytické chemie na VŠCHT Pardubice, jež se ve stejném roce transformuje na Univerzitu Pardubice.

Přes velké vytížení v pozici vedoucího katedry a funkcích ve vrcholných orgánech Univerzity (od r. 1997 pak Fakulty chemicko-technologické) neztrácí prof. Vytřas kontakt s výukou a děním ve vědě – spíše naopak. Nadále přednáší, na seminářích „trápí“ studenty příklady výpočtů podmíněných chemických rovnováh, konzultuje s diplomanty a doktorandy. I při maximálním zaneprázdnění ve funkcích zorganizoval dvojici nezapomenutelných seminářů u Sečské přehrady: *New Analytical Methods for Sensing and Probing*, 1997 a *Modern Electroanalytical Methods*, 1999, zasloužil se o získání prvních velkých projektů a tím i špičkového vybavení katedry, nebo přivedl (stále početnější) elektroanalytickou skupinu k dalším nosným tématům, mezi jinými k novým typům uhlíkových past s elektroaktivními pojivy, elektrodám a integrovaným celám na bázi tištěných uhlíkových inkoustů, počítačem řízené rozpouštěcí potenciometrii či k aplikované biosenzorice.

Prakticky tytéž aktivity a neutuchající zájem o nejnovejší dění v oboru charakterizují prof. Vytřase i v posledním období. V letech nového milénia stojí za pozornost jeho správný odhad, co se týče možná nejvýraznějšího trendu současné elektroanalýzy – stále rostoucí averze vůči rtuťovým elektrodám a překotnému vývoji alternativních detekčních systémů. V této oblasti se velkému zájmu těší elektrorody na bázi bismutu a právě pardubická skupina patří v tomto oboru k průkopníkům.

Prof. Vytřas je autorem či spoluautorem cca 350 vědeckých publikací a více jak dvou desítek příspěvků v podobě knižních kapitol či rozsáhlejších referátů. V databázi *Web of Science* má registrováno na 1200 citačních ohlasů a H-index „24“; úhrnem je citovanost prací, na nichž se podílel, ještě vyšší. S různými spolupracovníky sepsal také několik učebních textů a příruček pro laboratorní cvičení, vesměs určených studentům VŠCHT a poté Univerzity Pardubice. Během své téměř čtyřicetileté kariéry již přednášel prakticky po celém světě a vybudoval si nesčetné kontakty doma i v zahraničí. Z pohledu intenzity trvání, vzájemné výměny studentů a mladých vědeckých pracovníků či společné publikační činnosti mezi nejpłodnější patří spolupráce s kolegy či skupinami na Univerzitě Karla Františka ve Štýrském Hradci, Národním ústavu chemie ve slovinské Lublani, Aristotelově Univerzitě v Soluni a Univerzitě v Athénách; z domácích pracovišť pak lze uvést elektroanalytiky z PřF UK Praha, Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR a Biofyzikálního ústavu Brno. Prof. Vytřas je aktivním členem České společnosti chemické a vedoucím její pardubické pobočky, působí i v několika dalších národních a mezinárodních odborných organizacích. Ve své domovské instituci je členem Vědecké rady fakulty. Je držitelem pamětních medailí dvou egyptských Universit v Zagazigu a Assiutu a Hanušovy medaile České společnosti chemické.

Jubilant je znám svojí přátelskou a družnou povahou, potěší jej dobrá hudba – sám je zdatným zpěvákem, kyta-

ristou a houslistou – nepohrdne sklenkou kvalitního moravského vína či sklenicí řádně načepovaného českého piva. Pověstná je jeho záliba v turistice, a to jak ve vysoce aktivní formě při túrách v divoké přírodě (mnozí, i mnohem mladší kolegové či spolupracovníci by mohli vzpomínat!), tak i v podobě sběratelsko-dokumentační (desetiletí pečlivě vedená vandrovní kniha s nejrůznějšími razítky a potvrzeními, nebo systematické doplňování sbírky dřevěných turistických známek, kterou – pro její rozsáhlost – spravují společně s vnukem).

Takřka vše již bylo řečeno resp. napsáno, fakticky a číselně doloženo. Nyní nezbyvá, než popřát čerstvému pětadesátiníkovi, p. prof. Ing. Karlu VYTRASOVI, DrSc., vše nejlepší a hodně zdraví do dalších let, mnoho spokojenosti a úspěchů v pracovním i osobním životě !!!

Ivan Švancara a Karel Ventura

Dr. Alfred Bader, sponzor mladé české chemie, zakladatel firmy Aldrich, se dožívá 85 let

S radostí mohu českou veřejnost informovat, že jubilant se dožívá požehnaného věku v dobré duševní a tělesné svěžesti. Každoročně v červnu navštěvuje se svou ženou Isabel Českou republiku a pořádá zde mj. přednášky pro chemickou a uměleckou veřejnost. V minulém roce to byla např. přednáška „Richard Anschütz, Archibald Scott Couper and Josef Loschmidt: A Detective at Work“ na Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR v Praze.

Dr. Bader podporuje chemiky a výtvarné umění v řadě států, např. v USA, Kanadě a Velké Británii. Česká republika zaujímá v rozsahu podpory jedno z předních míst. Kde hledat pohnutky, které vedou Dr. Badera a jeho manželku Isabel k podpoře mladých českých chemiků? Jubilant získal doktorát organické chemie na Harvardově univerzitě, je majetný díky vlastní pracovitosti a schopnostem a prohlašuje „já jsem Czech“, protože má české kořeny. Žádná z uvedených skutečností Dr. Badera k velkorysému podpoře mladé české chemie nezavazuje. Tím více si můžeme vážit jeho osobní přízně Čechům a štědré podpore. Svou štědrost mohl věnovat Rakousku, kde se narodil, nebo Maďarsku, odkud pocházela jeho matka.

V oblasti chemie se u nás zaměřil na její budoucnost – na podporu mladé generace. Sponzoruje ceny pro vítěze Ústředního kola české chemické olympiády. Pozoruhodné na tom je, že slušnou odměnu dostávají zároveň učitelé chemie jednotlivých vítězů.

Dr. Bader se také zaměřil na výchovu českých doktorandů na předních univerzitách v zahraničí. Baderova postgraduální stipendia v oboru organické a bioorganické chemie byla zřízena na Harvard University (Boston, USA), Columbia University (New York, USA), University of Pennsylvania (Philadelphia, USA) a na Imperial College of London (UK). Kandidáti studia musejí splňovat vysoké nároky na své akademické výsledky a znalosti angličtiny. Studentům jsou po tři roky hrazeny všechny studijní po-



Fotoarchiv redakce: Manželé Alfred a Isabel Baderovi

platky a životní náklady včetně určitého kapesného. Aby toho nebylo málo, absolventi doktorského studia dostávají po návratu do ČR „startovací grant“ ve výši 10 000 USD.

V r. 1993 nabídl České společnosti chemické sponzorovat každoročně cenu pro organiky do 35 let věku ve výši 3300 USD. Z vděčnosti chemická společnost nazvala toto ocenění *Cenou Alfreda Badera*. Od r. 1994 toto prestižní a mezinárodně uznávané ocenění získalo 15 nadějných chemiků¹. S ohledem na chemický výzkumný potenciál v Česku připadala po čase Dr. Baderovi jedna cena málo a tak v r. 2001 navrhl cenu druhou ve stejné výši za bioorganickou a bioorganickou chemii. Od r. 2002 získalo Cenu II sedm mladých chemiků. Cena A. Badera nemusí být udělena, pokud příslušná komise ČSCH shledá, že soubor prací přihlášený do soutěže není dostatečně kvalitní. Skutečně se tak stalo u Ceny II v r. 2006.

To ještě není všechno. Po americkém zvyku zřídil s manželkou Isabel na Masarykově Univerzitě v Brně místo profesora s názvem *Josef Loschmidt Chair*.

Za podporu české chemie je třeba považovat i to, že věnoval nemálo úsilí a financí na prokázání fundamentálního podílu Josefa Loschmidta na rozvoj strukturní teorie organické chemie^{2,3} před A. Kekulém. Vypátral rodný list J. L. znějící na jméno Josef Lošmid, narozený 15. 3. 1821 v Počernech u Karlových Varů. J. L., který většinu života prožil ve Vídni, je znám svými objevy v oblasti fyzikální chemie a v německy mluvících zemích se dodnes používá termín „Loschmidtovo číslo“ místo názvu „Avogadrovo číslo“. Z povědomí chemické veřejnosti však zcela vymizely zásluhy Loschmidta o první reálnou formulaci vazeb v organických sloučeninách. Ve své knížce *Chemische Studien I*, kterou vydal vlastním nákladem v r. 1861, formuloval cyklickou strukturu benzenu, dále dvojné a trojné vazby a vaznosti atomů v duchu, jak je používáme dodnes. Dr. Bader na základě vyhledané korespondence vyslovil možnost, že tuto Loschmidtovu studii A. Kekulé mohl znát před tím, než publikoval svou práci o cyklické struktuře benzenu. Kekulé se svými pracemi a učebnicemi stával

známějším v chemii, zatímco Loschmidt jako fyzikální chemik upadl u chemiků v zapomnění. Dr. Bader neváhal uspořádat na vlastní náklady v r. 1995 mezinárodní konferenci ve Vídni o přínosu Josefa Loschmidta pro chemii.

Ohlédněme se stručně za životními milníky Dr. Badera a tvrdými podmínkami, kterými se musel zejména jako mladík prokousat⁴⁻⁷. Narodil se ve Vídni 28. 4. 1924, jeho otec Alfred (rytíř) Bader byl židovského vyznání a pocházel z Moravy, matka Elisabeth byla katolička a pocházela z rodu maďarských hrabat Serényiových. Rané dětství prožil zčásti na Moravě, ale již ve 14 letech byl před hrozcí nacistickou perzekucí poslán prostřednictvím *Kindertransport* do Británie. Když vypukla válka, byl zde neoprávněně obviněn jako nepřátelský občan a poslán do internačního tábora v Kanadě. I v tomto nehostinném a deprimujícím prostředí se dále vzdělával a pomáhal prodávat umělecké výtvary spoluinternovaného kolegy. Po propuštění z lágru v r. 1941 se postupně hlásil na několik kanadských univerzit, které ho však nemohly přijmout, protože měly „židovskou kvótu“ naplněnou. Úspěšný byl na Queen's University in Kingston, kde kvóta neexistovala a která se stala jeho *Almou Mater*. Zde postupně získal tituly BSc v inženýrské chemii (1945), v historii BA (1946) a MSc v chemii (1947). Univerzitu se později bohatě odvděčil finančními dary, více než stovkou vzácných obrazů a zřízením několika profesorských míst v oboru chemie a barokního umění. V univerzitním vzdělání pak pokračoval na Harvardově univerzitě, na kterou nastoupil, aby se finančně zajistil, jako výzkumný pracovník u Luise Fiesera. Postupně získal tituly MA v chemii (1949) a nakonec PhD v chemii (1950).

Manželkou a životní družkou Dr. Badera se stala paní Isabel. Manželé mají dva syny, Davida a Daniela.

S ohledem na své praktické zaměření nastoupil Dr. Bader u Pittsburgh Plate Glass Co. jako výzkumný pracovník v oddělení barviv, kde se později stal vedoucím pracovní skupiny (1953–54). Firma získala za patent na přípravu bis-fenolové kyseliny, který vypracoval, 1 milion dolarů, což byla v té době velká částka. Tento obchodní úspěch zřejmě stimuloval podnikatelského ducha jubilanta. Ve svém životopise vzpomíná na potíže, s jakými šláhl malá množství chemikálií během studií, a tak se rozhodl se svým přítelem právníkem založit firmu poskytující chemikálie pro výzkum, Aldrich Chemical Co. (1955). Název Aldrich je jméno dívky jeho přítele, který vyhrál losování o tom, či jméno firmě dát.

Firma začínala v garáži a s prodejem chemikálií ze studentských laboratoří a k tomu shromážděvala vzorky užitečných chemikálií z výzkumných laboratoří a univerzit. Pracovalo se po zaměstnání. V prvním roce existence činil čistý zisk 20 USD a přitom nebyla vyplacena žádná mzda. Ovšem za tři roky měl Dr. Bader u firmy plný úvazek a k tomu vykoupil podíl svého partnera. V r. 1968 založil časopis *Aldrichimica Acta* publikující aktuální referáty předních světových chemiků. Z firmičky se postupně stávala prosperující světoznámá firma a její věhlas se zvý-

šil po spojení se společností Sigma v r. 1975. Tento „chemikálieový“ gigant dosahuje roční příjem okolo 1 miliardy USD. Dr. Bader zastával v obou firmách vedoucí pozice předsedy nebo prezidenta až do r. 1992, kdy byl překvapivě z firmy Sigma-Aldrich doslova vypuzen za svá stanoviska. Vzájemný vztah se v posledních letech zásadně změnil s obměnou vedení firmy.

V šedesátých až osmdesátých letech firma Aldrich odkupovala vzorky také od českých chemiků za produkty firmy, což bylo velmi výhodné v dobách, kdy se chemikálie „z dovozu“ plánovaly dva roky dopředu a přiděl deviz byl velmi omezen. Dr. Bader vzpomíná zejména na pracoviště Prof. Herouta z ČSAV, jehož skříně z hlediska pestrosti a hojnosti vzorků představovaly doslova zlatý důl.

S rostoucím úspěchem firmy měli rostoucí zisky majitelé akcií a Dr. Bader se díky tomu mohl věnovat své životní zálibě v barokním malířství. Původ záliby je možno hledat v dětství, kdy ve Vídni obdivoval obrazy holandských mistrů ve výlohách obchodů. Zájem o malířství přetrvával ve válečné době. Později, za svých studií na Harvardu navštěvoval přednášky o Rembrandtovi a jeho maliřském okruhu. Vynikající finanční situace mu dovolila založit v r. 1961 soukromou galerii *Alfred Bader Fine Arts*. Jeho průnik do historického malířství šel hlouběji. Zaměřil se na aplikaci moderních metodik ve zkoumání historických obrazů. Napsal o tom monografii a přednášel po celém světě.

Dr. Alfred obdržel dlouhou řadu vyznamenání od univerzit, chemických společností a uměleckých institucí po celém světě a k tomu řád Commander of the British Empire (1998). Česká společnost chemická mu udělila čestné členství a Akademie věd ČR medaili J. E. Purkyně (1995). K řádce četných doktorátů přidal i ten z Masarykovy univerzity (2000).

Je milou povinností zmínit se na tomto místě o manželce Dr. Badera, paní Isabel. Jak je autorovi tohoto článku známo, paní Isabel provází svého manžela na cestách, jednáních, přednáškách a tam, kde je potřeba, vystupuje jako jeho tajemnice.

Přejeme Dr. Alfredu Baderovi a jeho paní dobré zdraví a hodně šťastných let.

LITERATURA

1. Paleta O.: Chem. Listy 103, 98 (2009).
2. Wiswesser W. J.: *Aldrichimica Acta* 22, 17 (1989).
3. Bader A., Parker L.: *Physics Today* 54, 45 (2001).
4. Herman Z.: *Vesmír* 73, 626 (1994).
5. Bader A.: *Adventures of a Chemist Collector*. Weidenfeld & Nicholson Ltd., London 1995.
6. Bader A.: *CHEMISTRY & ART: Further Adventures of a Chemist Collector*. Weidenfeld & Nicholson Ltd., London 2008.
7. Herschbach D.: *Chem. Eng. News* 87/11, 58 (2009).

Oldřich Paleta



Volod'a Chripač vstupuje do klubu šedesátníků

Profesor, Ing. Vladimír Khripach (Хрипач Владимир Александрович), DrSc., dlouholetý člen ČSCh a zaměstnanec Ústavu bioorganické chemie Národní akademie věd Běloruska dosáhl zralého věku. Vystudoval Běloruskou státní univerzitu (1971), v roce 1978 obhájil kandidaturu v Ústavu fyzikální organické chemie NAVB v Minsku, v letech 1970–1971 pracoval v Ústavu organické chemie N. D. Zelinského v Moskvě a od roku 1971 pracuje v Ústavu bioorganické chemie v Minsku. Od roku 1982 je vedoucím oddělení steroidní chemie ústavu. V roce 1990 obhájil doktorát věd, opět v Moskevském ústavu N. D. Zelinského. Roku 1985 získal cenu D. I. Mendělejeva, v letech 1993 a 1995 Zlatou medaili na všeruské výstavě v Moskvě, roku 1996 byl vyznamenán státní cenou a téhož roku byl jmenován profesorem. Roku 2000 byl zvolen dopisujícím členem Národní akademie věd Běloruska v oboru bioorganická chemie. Jeho prací je na WoS uvedeno 189, práce jsou celkem 1085krát citovány, h-index 15. Je autorem řady světově uznávaných knih (např. *Brassinosteroids: A New Class of Plant Hormones*, Academic Press, 1998) a přednesl nespočetně pozvaných přednášek. Mnohokrát přednášel v Československu a České republice a dlouhodobě spolupracuje s ústavu AV ČR a vysokými školami v ČR. S českými chemiky se vyskytuje i na řadě odborných prací a v současné době s nimi řeší i grant udělený NATO. Kro-

mě českých chemiků spolupracuje i s chemiky z Nizozemska, kde si vydobyl významné renomé. Jeho oborem je organická a bioorganická chemie, konkrétně biologická aktivita a praktické využití přírodních bioregulatorů a jejich analogů v zemědělství a medicíně, syntéza brassinosteroidů a příbuzných sloučenin (ekdysteroidů, mořských sterolů, metabolitů vitaminů D, withanolidů a pod.), studium jejich biologické aktivity a možnosti praktického využití. Zabývá se totální syntézou steroidů z přírodních chirálních materiálů. Jeho zásluhou oddělení steroidní chemie nejen že získalo ve svém oboru světovou úroveň, ale dokázalo přežít i „sedm hubených let“ v nedaleké minulosti. Chemikálie z jeho laboratoře se nejen prodávají po celém světě (protože je jeden z mála, kdo je schopen brassinosteroidy a podobné látky uvařit), ale jsou v několika zemích zkoušeny v polních podmínkách v zemědělství.

Volod'a je renesanční osobnost. Hovoří několika jazyky (sám se považuje za Bělorusa), kromě toho, že je výtečným organickým chemikem, je mimořádně schopným kuchařem. Pro svoje kuchařské záliby si však dokáže suroviny i nalovit, ať již harpunou při podvodním lovu či puškou, jako myslivec. Má rád cestování a turistiku. Skládá básně a písničky a sám je i velmi rád hraje na svou oblíbenou sedmistrunnou kytaru. Miluje písně Vladimíra Vysockého a dokáže je hrát a zpívat se stejným zaujetím jako sám skladatel.

Do dalšího aktivního života mu lze tímto popřát jen samé úspěchy, zdraví a štěstí.

Pavel Drašar

Výročí a jubilea

Jubilanti v 4. čtvrtletí 2009

85 let

Ing. Tomáš Baxant, (1.11.), Fruta n.p. Brno

80 let

Ing. Jiří Čejka, DrSc., (2.9.), Národní muzeum Praha

Ing. Zdeněk Veselý, CSc., (15.10.), VÚFB Praha

Ing. Miloslav Vobecký, CSc., (20.10.), Ústav analytické chemie AV ČR Praha

RNDr. Josef Kopřiva, (30.10.), SPŠCH Ústí nad Labem

Prof. RNDr. Josef Loub, CSc., (5.12.), PřF UK Praha

Doc. RNDr. Bohuslav Strauch, CSc., (22.12.), PřF UK Praha

Doc. MUDr. Rudolf Rosenfeld, CSc., (30.12.), LF UP Olomouc

75 let

Miroslav Hartman, (4.11.), VÚVZ Pohořelice

Ing. Ladislav Klusáček, CSc., (4.11.), VÚ Brno

Ing. Ladislav Hrubant, (8.12.), VZLU Praha

Ing. Miroslav Pešek, CSc., (25.12.), NYCOM a.s. Praha

Ing. Dušan Hesoun, (30.12.), Ústí nad Labem

70 let

Doc. Ing. Milan Zábranský, CSc., (3.10.), VŠCHT Praha

Ing. Blanka Wichterlová, DrSc., (8.10.), ÚFCH J. H. AV ČR Praha

Prof. Ing. Václav Bouda, CSc., (9.10.), ČVUT Praha

Ing. Bedřich Porsch, CSc., (17.10.), ÚMCH AV ČR Praha

Ing. Vladimír Staněk, DrSc., (13.12.), ÚCHP AV ČR Praha

Ing. Štefan Palágyi, DrSc., (19.12.), ÚJV Řež u Prahy

65 let

Ing. Jiří Kubeš, CSc., (24.10.), SÚKL Praha

Prof. Ing. Vladimír Macháček, DrSc., (31.10.), Univerzita Pardubice

Prof. Ing. Jiří Hanika, DrSc., (31.10.), ÚCHP AV ČR Praha

Prof. Ing. Josef Janča, DrSc., (16.11.), Univerzita

Tomáše Bati Zlín

RNDr. Iona Navrátilová, (25.11.), Gymnázium Praha

Ing. Bohumil Boček, (25.11.), MEDISTYL Praha

Ing. Jan Salák, (5.12.), FIDE S&S Hrob

Ing. Jaroslav Sojka, (11.12.), Státní rostlinolékařská
správa Brno

Prof. RNDr. Viktor Brabec, DrSc., (30.12.), Biofyzikál-
ní ústav AV ČR Brno

60 let

Prof. Ing. Vladimír Khrípach DrSc., (2.10.), Institute of
Bioorganic Chemistry AS BR, Minsk

Prof. RNDr. Jiří Barek, CSc., (2.10.), PšF UK Praha

RNDr. Zdeněk Janků, (4.10.), SPŠST Praha

Ing. Jaromír Lisý, (9.10.), EGÚ Praha

Prof. Ing. Emil Halánek, CSc., (13.10.), OPZHN
Vyškov

Ing. Jiří Suttnar, CSc., (28.10.), ÚHKT Praha

Prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc., (21.12.), Univerzita
Pardubice

Ing. Václav Dušek, (27.12.), P-EKO Ústí nad Labem

Blahopřejeme

Zemřelí členové Společnosti

Doc. Ing. Alois Nováček, DrSc., zemřel 22. března 2009
ve věku 85 let.

RNDr. Karel Vetejška, CSc., zemřel 8. dubna 2009 ve
věku 79 let.

Ing. Jiří Hugo, CSc., zemřel 13. června 2009 ve věku
nedožitých 78 let.

Čest jejich památce

**Hlasovací lístek pro volby do Hlavního výboru
České společnosti chemické
na období 2009–2013**



1.	Prof. RNDr. Jiří Barek, CSc.	
2.	Ing. Karel Bláha, CSc.	
3.	Prof. Ing. Jana Čopíková, CSc.	
4.	Prof. RNDr. Hana Čtrnáctová, CSc.	
5.	Prof. RNDr. Pavel Drašar, DSc.	
6.	Doc. RNDr. Tomáš Elbert, CSc.	
7.	Doc. Ing. Martin Fusek, CSc.	
8.	Prof. Ing. Michal Holčapek, Ph.D.	
9.	Doc. Ing. Stanislav Kafka, CSc.	
10.	Prof. RNDr. Viktor Kanický, DrSc.	
11.	Prof. RNDr. Jaroslav Koča, DrSc.	
12.	Ing. Zdeňka Kolská, Ph.D.	
13.	Prof. Ing. Vladimír Křen, DrSc.	
14.	Prof. RNDr. Karel Lemr, Ph.D.	
15.	Prof. Ing. Jitka Moravcová, CSc.	
16.	Ing. Františka Pavlíková, CSc., MBA	
17.	Doc. RNDr. Václav Slovák, Ph.D.	
18.	Dr. Artur Pawel Stawiski	
19.	Doc. Ing. Jan Tříška, CSc.	
20.	Prof. RNDr. Jitka Ulrichová, CSc.	
21.	Doc. Ing. Karel Ventura, CSc.	
22.	Doc. RNDr. Jarmila Vinšová, CSc.	
23.	Prof. RNDr. Jiří Vohlídal, CSc.	
24.	RNDr. Pavel Zachař, CSc.	

Revizní komise

1.	Doc. RNDr. Oldřich Lapčák, Ph.D.	
2.	Ing. Ivo Paseka, CSc.	
3.	RNDr. Karolina Pecková, Ph.D.	

Navržení kandidáti vyjádřili s kandidaturou souhlas. Volí se 16 členů, 3 náhradníci a 3 členové Revizní komise.

Na lístku vyznačte **maximálně 16 jmen** kandidátů, které volíte do Hlavního výboru a **maximálně 3 kandidáty revizní komise**. **Vybrané kandidáty vyznačte křížkem (X)**. Pro volbu je možno využít tento volební lístek nebo volit elektronicky. Pokud se rozhodnete pro elektronické hlasování, naleznete hlasovací lístek na www.csch.cz. Volební lístek odešlete na: chem.spol@csvts.cz s předmětem: Volby 2009 a s připojeným souborem „hlasovací lístek“.

Při korespondenční formě volební lístek zašlete na adresu: Sekretariát České společnosti chemické, volební komise, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1. Hlasovací lístky zasílejte nejpozději **do 28. srpna 2009**. Vyhlášení výsledků voleb bude oznámeno na internetových stránkách ČSCH do 1.9.2009.

Where Chemistry Meets Life Science

14 national
chemical
societies of
EUChemSoc



are co-owners of
ChemBioChem



Austria



Belgium



Czech Republic



France



Germany



Greece



Hungary



Italy



Netherlands



Poland



Portugal



Spain



Sweden

Subscribe now!

For further information
and to subscribe please
send an E-mail to:

cs-journals@wiley.com
(North and South America)

service@wiley-vch.de
(Germany/Austria/Switzerland)

cs-journals@wiley.co.uk
(all other areas)

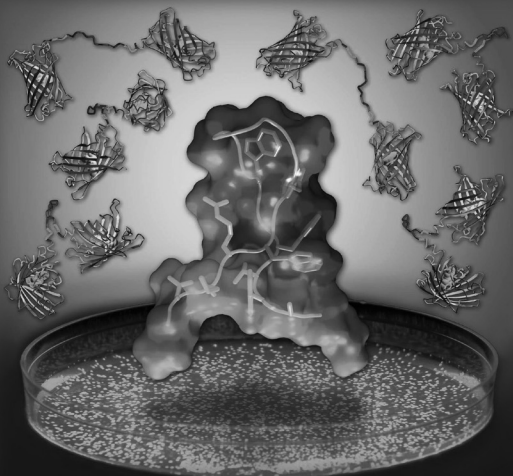
CBCHPX 8 (8) 833 - 960 (2007) - ISSN 1439-4227

D55712

A EUROPEAN JOURNAL

CHEM BIOCHEM

OF CHEMICAL BIOLOGY



**ISI Impact
Factor (2006):
4.100**



EUChemSoc



Minireview: Molecular Mechanisms of *agr* Quorum Sensing
in Virulent *Staphylococci*

Highlight: Light-Stimulated Patterning of Cells
Plus Original Contributions

Chemistry & Life Sciences

WILEY-VCH

an attractive mixture of:

- Short communications
- Full papers
- Reviews & Minireviews
- Highlights & Concepts
- News & Comments
- Book and Multimedia
Reviews

Chairmen of the Editorial Board:

Alan R. Fersht (UK)

Jean-Marie Lehn (France)

Editor:

Peter Göllitz

Managing Editor:

Lisa Abel

New in 2007: 18 issues per year



Visit **ChemBioChem** online
www.chembiochem.org



WILEY
InterScience[®]
DISCOVER SOMETHING GREAT

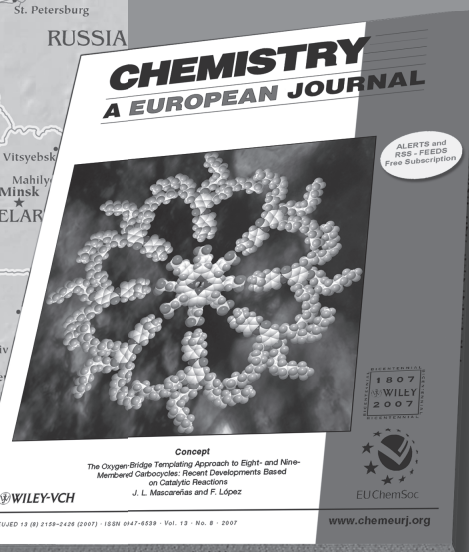


WILEY-VCH



EU ChemSoc

Editorial Union
of Chemical
Societies



2008, Volume 14

ISSN: 0947-6539 print
1521-3765 online

Made in Europe for the World

Chemistry - A European Journal has established itself as a truly international journal with top quality contributions. It is the international forum for the publication of outstanding Full Papers and Concept Articles from all areas of chemistry and related fields.

★ Most downloaded articles in 2006:

Organocatalysis Mediated (Thio)urea Derivatives
S. J. Connon (Chem. Eur. J. 2006, 12, 5418)

Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd-NHC (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki-Miyaura Reaction
C. J. O'Brien, E. Assen, B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ (Chem. Eur. J. 2006, 12, 4743)

Rapid Room-Temperature Buchwald-Hartwig and Suzuki-Miyaura Couplings of Heteroaromatic Compounds Employing Low Catalyst Loadings
O. Navarro, N. Marion, J. Mei, S. P. Nolan (Chem. Eur. J. 2006, 12, 5142)

Ligand-Template Directed Assembly: An Efficient Approach for the Supramolecular Encapsulation of Transition-Metal Catalysts
A. W. Kleij, Joost N. H. Reek (Chem. Eur. J. 2006, 12, 4218)

Self-Supported Chiral Catalysts for Heterogeneous Enantioselective Reactions
K. Ding, Z. Wang, X. Wang, Y. Liang (Chem. Eur. J. 2006, 12, 5188)

Increased
Impact Factor
(2006): 5.330

For further information
and to subscribe
please send an E-mail to:

cs-journals@wiley.com
(North and South America)

service@wiley-vch.de
(Germany/Austria/Switzerland)

cs-journals@wiley.co.uk
(all other regions)



WILEY-VCH

WILEY
InterScience®
DISCOVER SOMETHING GREAT

Subscribe now: www.chemeurj.org

OBSAH		CONTENTS	
ÚVODNÍK	523	EDITORIAL	523
REFERÁTY		REVIEW ARTICLES	
Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav	524	Nanoparticles in Decontamination Technologies: Present State of Knowledge	524
T. Nováková, M. Šváb a M. Müllerová		T. Nováková, M. Šváb, and M. Müllerová	
Testování transdermální absorpce chemických látek <i>in vitro</i>	533	Transdermal Absorption Tests of Chemicals <i>in vitro</i>	533
L. Kotingová, L. Borská a Z. Fiala		L. Kotingová, L. Borská, and Z. Fiala	
Léčiva – „nový“ enviromentální polutant	540	Pharmaceuticals – New Environmental Pollutants	540
J. Kotyza, P. Soudek, Z. Kafka a T. Vaněk		J. Kotyza, P. Soudek, Z. Kafka, and T. Vaněk	
Inovativne přístupy k monitorování organických kontaminantů v vodnom prostredí použitím pasívneho vzorkovania	548	Innovative Approach to Monitoring Organic Contaminants in Aqueous Environment Using Passive Sampling Devices	548
T. Lobpreis, B. Vrana a K. Dercová		T. Lobpreis, B. Vrana, and K. Dercová	
Fytotoxicita stříbrných iontů	559	Phytotoxicity of Silver Ions	559
S. Křížková, V. Adam a R. Kizek		S. Křížková, V. Adam, and R. Kizek	
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY		LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Modelování sorpce těkavých organických látek na jílové zeminy s přírodním obsahem organického uhlíku	569	Modelling Sorption of Volatile Organic Contaminants on Clay Soils Containing Organic Carbon	569
V. Rippelová, J. Janků a M. Kubal		V. Rippelová, J. Janků, and M. Kubal	
Stanovení toxicity binárních směsí pomocí hepatocytů z potkana	575	Determination of Toxicity of Binary Mixtures Using Rat Hepatocytes	575
A. Pokorná, M. Tichý, J. Nerudová, J. Tumová a I. Hanzlíková		A. Pokorná, M. Tichý, J. Nerudová, J. Tumová, and I. Hanzlíková	
Využitie ozónu na čistenie priesakovej vody zo skládky komunálneho odpadu	581	Utilization of Ozone for Treatment of Landfill Leachate	581
J. Derco, A. Mencáková a B. Almásiová		J. Derco, A. Mencáková, and B. Almásiová	
Hladiny chlorovaných organických pesticidů ve folikulární tekutině neplodných žen	589	The Levels of Organochlorine Pesticides in Follicular Fluid of Infertile Women	589
S. Jirsová, J. Mašata, L. Jech, P. Drbohlav, M. Jaržembovská, J. Pavelková, M. Moosová, K. Řežábek, V. Bencko a J. Zvárová		S. Jirsová, J. Mašata, L. Jech, P. Drbohlav, M. Jaržembovská, J. Pavelková, M. Moosová, K. Řežábek, V. Bencko, and J. Zvárová	
Vliv solidifikace na vyluhovatelnost těžkých kovů z popílků a ekotoxicitu výluhů	595	Effect of Solidification on Leachability of Trace Metals from Ashes and Ecotoxicity of Leachates	595
E. Maršálková a J. Malá		E. Maršálková and J. Malá	

BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Elektrina z panelů nebo teplá voda ze střešních kolektorů?	601
I. Jiříček, M. Kolovratník, J. Macák, M. Pohořelý, L. Diblíková a V. Janda	
Volby do orgánů ČSCH	605
Ze života chemických společností	611
Odborná setkání	612
Členská oznámení a služby	614
Akce v ČR a v zahraničí	614
Anglické okénko, horké novinky z chemie	615
Evropský koutek	616
Diskuse	617
Střípky a klípky o světových chemících	620
Zprávy	621
Bulletin představuje	623
Osobní zprávy	623
Výročí a jubilea	627

BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL SOCIETIES

Electricity from Photovoltaic Panels or Warm Water from Roof Collectors?	601
I. Jiříček, M. Kolovratník, J. Macák, M. Pohořelý, L. Diblíková, and V. Janda	
Elections for CCS Bodies	605
From the Chemical Societies	611
Meetings and Conferences	612
Member Services and Announcements	614
Meetings Calendar	614
English Column, Hot News from Chemistry	615
European Column	616
Discussion	617
Biographical Sketches of World Chemists	620
News	621
Bulletin presents	623
Personal News	623
Anniversaries and Jubilees	627

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 103 (2009), čís./no. 7 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 133, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 119 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT Praha, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUCÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/ FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), L. Opletal (Hradec Králové), P. Tarkowski (Olomouc), Z. Kolská (Ústí nad Labem) • KONZULTANT/ CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Míšek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel/fax +420 222 220 184, e-mail: chem.spol@csvts.cz, chem.ekonom@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://www.chemicke-listy.cz> • TISK: Rodomax s.r.o., Rezecká 1164, 549 01 Nové Město nad Metují; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2009 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 170 Kč, roční plné předplatné 2009 (12 čísel) 1730 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 865 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 92 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 70 EUR (doručování via SCHS), 258 EUR (individuální doručování), ceny jsou uvedeny včetně DPH • DISTRIBUTION ABROAD: KUBÓN & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2008 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Molekulární námět na obálce: D. Hnyk • Dáno do tisku 30.6.2009.