

## Potravinářské technologie a spotřebitel potravin

Potraviny konzumuje veškeré obyvatelstvo a spotřebitelé se vesměs zajímají o tato hlediska: 1. cena; 2. sensorická (smyslová) hodnota; 3. funkční vlastnosti; 4. výživová hodnota. V Evropě se jeví jako nejdůležitější cena (v bohatém Německu i v chudém Česku), protože tu každý občan nejlépe vnímá. Konkurence mezinárodních řetězců prodejců potravin se postarala o to, že se cena snížila až na hladinu, která je se skřípěním zubů ještě ušlechtilá pro potravinářský a zemědělský průmysl. Řešením bylo využití co nejlevnějších surovin a zlepšení vlastností získaných výrobků různými povolenými přísadami, dodanými chemickým průmyslem.

Dalším důležitým faktorem je sensorická jakost (tj. jakost postřehnutelná lidskými smysly), protože tu také pozná každý spotřebitel a je schopen částečně ovlivnit zákazníka (tím, je většinou hlava rodiny, tj. manželka a matka spotřebitelů). Muž je sice ochoten za lepší pivo nebo klobásky zaplatit více peněz, ale hlava rodiny mu to většinou nedovolí. Podobně je to i s dětmi. Různá ochucovadla zvýší chuť na ušlechtilou úroveň.

Třetím faktorem jsou funkční vlastnosti. Typickým příkladem jsou nedobytné konzervy, i když se dnes díky konkurenci situace silně zlepšila. I obaly jiných potravinových výrobků jsou dnes již mnohem lepší než dříve, díky neviditelné ruce trhu. Díky antioxidantům a konzervačním přísadám se podstatně zlepšila skladovatelnost výrobků.

Spotřebitele by ovšem měla nejvíce zajímat výživová hodnota, což je ovšem právě ta vlastnost, kterou není schopen sám poznat a musí jen věřit, že výrobek je vynikající, pokud to výrobce oznamuje. V tom směru měl výraznou roli stát, který již před 2. světovou válkou doporučil některá opatření. Tehdy se potravinové produkty vyráběly blízko bydliště spotřebitele, takže jodidace soli byla významná v oblastech chudých na jod, jako byly jižní Čechy nebo Českomoravská vrchovina. Dnes už ani nevíme, odkud potraviny pocházejí, zda ze sousední vesnice nebo z Kanady, takže toto hledisko se stalo méně významným.

Běžný občan naší republiky je podrobně informován,

že jí příliš mnoho, takže tloustne. Růst obezity je patrný ve všech civilizovaných zemích. Příčinou je vrozená záliba v tučných a sladkých pokrmech, bohatých na energii. Potravinářský průmysl proto pohotově začal vyvíjet potraviny a nápoje s nižším obsahem cukru a tuku, které jsou hlavním zdrojem energie. Tyto výrobky (zvané „light“) jsou určeny hlavně pro spotřebitele slabší vůle a mdlejší inteligence, kteří nejsou schopni si naplánovat stravu s nízkým obsahem energie a skutečně ji dodržet. Sladkost se dodá náhradním sladidlem s minimálním obsahem energie (neškodným!) a viskozita se místo tuku dodá modifikovaným škrobem a jinými zahušťovadly. Tím se také zjistilo, že existuje smysl tukový, takže člověk přece jen takový výrobek pozná od skutečného tuku. Náhrada tuku není proto tak snadná a musí se řešit např. nevyužitelnými lipidy.

Osvícené a majetnější vrstvy obyvatelstva si stále více žádají potraviny a nápoje o vyšší výživové hodnotě, i když v 90 % případů se zdráhají za tuto službu připlatit. Přesto ziskuchtivý potravinářský průmysl nabízí vylepšené produkty, např. obohacené vitaminy (hlavně kyselinou askorbovou) nebo minerálními látkami (nikoli minerály!). Novodobými příklady jsou chléb obohacený kyselinou listovou, vepřové sádlo bez cholesterolu nebo vaječné žloutky bez cholesterolu. Naopak pozitivně na snížení hladiny cholesterolu působí emulgované tuky (margariny) se zvýšeným obsahem rostlinných sterolů. Poměrně rychle se potravinářský průmysl vyrovnal s nutností snížit obsah trans-nenasycených mastných kyselin v tukových výrobcích. Pohotově bylo zavedeno nekarcinogenní pivo nebo nekarcinogenní uzené výrobky (na rozdíl od výrobků chalupářů). Obecně je možno říci, že potravinářský průmysl je schopen vyrobit tak dokonale výživný a zdravotně nezávadný výrobek, jaký je spotřebitel schopen zaplatit. Pokud není ochoten, může zde pomoci státní dotace.

Nesprávná výživa je považována v nynější době za významný zdroj poruch zdraví (tzv. civilizační choroby), ale přesto musíme přiznat, že nikdy v historii lidstva nebyli lidé tak zdraví a dlouhověcí jako dnes.

Jan Pokorný

## MINULOST A SOUČASNOST NMR SPEKTROMETRIE – POHLED DO NITRA MOLEKUL A ČLOVĚKA

JIŘÍ BRUS a JAROSLAV KRÍŽ

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6 – Petřiny  
brus@imc.cas.cz, kriz@imc.cas.cz

Došlo 4.11.05, přepracováno 30.1.06, přijato 24.3.06.

Klíčová slova: NMR spektrometrie, strukturální analýza, NMR krystalografie, zobrazování magnetickou rezonancí (MRI)

### Obsah

1. Úvod
2. Energie uložená v atomovém jádře
3. Spin částice a jeho původ
4. Kde hledat počátky NMR spektrometrie?
5. Proč je vodík tak výjimečný?
6. Kvantování orientací a energií
7. Excitace a koherence
8. První NMR signály
9. Matematika – královna věd
10. Spinová gymnastika a pulsní sekvence
11. Strukturální biologie
12. NMR spektrometrie tuhého stavu
13. NMR krystalografie
14. Zobrazování magnetickou rezonancí (MRI)
15. Funkční MRI
16. Závěr

### 1. Úvod

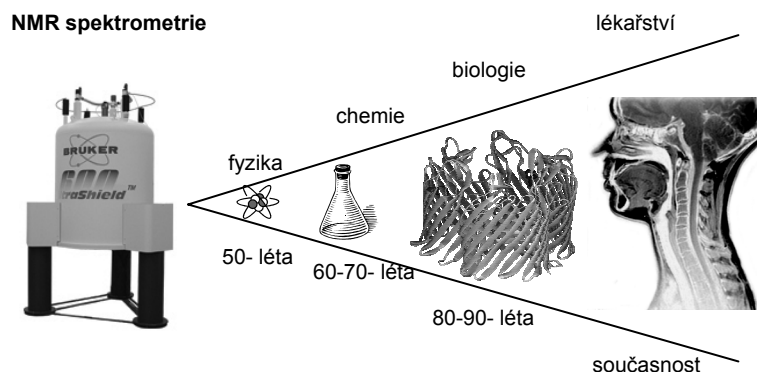
Krátce po svém objevení byla spektroskopická metoda – nukleární magnetická rezonance (NMR) – výhradně doménou fyziků a její využití bylo poměrně omezené. S objevem a pochopením vztahu mezi chemickou strukturou a polohou resp. tvarem NMR signálů se však její vliv rychle přenesl do chemie, kde se významně uplatnila a stále uplatňuje jako nepřekonatelná metoda strukturální analýzy při určování konstituce malých organických a organokovových sloučenin, přírodních látek a syntetických polymerů.

S rozvojem experimentálních postupů a přístrojového vybavení pak přednosti této metody elegantně využila strukturální biologie při popisu nukleových kyselin, polypeptidů a proteinů. Dnes již lze nalézt významné aplikace v průmyslu, především ve farmacii, ale i při identifikaci takových produktů jako jsou potraviny nebo produkty metabolismu. Dnešní „proteomický“ a „metabonomický“ výzkum se bez moderní NMR spektrometrie jen těžko

obejde. V současné době však NMR spektrometrie zasahuje do našeho života snad nejvíce v lékařství a to jako zcela neinvazivní diagnostická metoda (obr. 1).

### 2. Energie uložená v atomovém jádře

Ačkoli slovo „nukleární“ v nás může vyvolávat řadu smíšených pocitů spojovaných s řízeným i neřízeným uvolňováním obrovské energie při rozpadu atomového jádra, téměř podle známého vztahu  $E = m \cdot c^2$ , nukleární magnetická rezonance (NMR) překvapivě pracuje s energiemi, které jsou velmi nepatrné. Mnohdy je vůbec nedokážeme odlišit od elektronického šumu způsobeného tepelným pohybem atomů vodiče v elektronických součástech spektrometru. Proto musíme měření mnohokrát opakovat a signály postupně načítat. Přesto, anebo možná právě proto, je NMR spektrometrie tak rychle se vyvíjející oblast strukturální analýzy. Nedávný rozvoj experimentálních postupů a elektronických součástí vedl k tomu, že dosažené rozlišení a selektivita NMR experimentů umožňují velmi přesně popisovat strukturu a vnitřní pohyblivost širokého spektra látek (od velice tvrdých a rigidních skel, organických i anorganických krystalů, přes syntetické polymery až po velice měkké a pohyblivé gely a roztoky polypeptidů či proteinů). Díky tomu je možné popsat třírozměrné uspořádání i u takových látek, které jen velmi neochotně poskytují krystaly vhodné k rentgenové difrakci, které jsou nerozpustné anebo poskytují pouze velmi zředěné roztoky. To mimo jiné umožnila úžasná technologie kryosond. V nich jsou detekční cívka a předzesilovače signálu tak silně ochlazeny kapalným heliem (4,2 K), že je potlačen tepelný pohyb atomů ve vodičích a s ním i elektronický šum. Tím se potřebný experimentální čas snížil až 16krát. Mimo to je řada fyzikálních veličin sledovaných metodou NMR citlivých na rychlost a amplitudu vnitřních pohybů molekul, a tak právě NMR spektrometrie podává komplexní informace o vnitřní struktuře a uspořádání hmoty. Proto můžeme NMR spektroskopii směle považovat za metodu komplementární k rentgenové difrakci. Ačkoli NMR spektrometrie poskytuje významné informace, cílem není nahradit difrakční techniky, ale především doplnit chybějící údaje k úplnému popisu struktury a dynamiky vysoce organizovaných systémů. Zatímco standardní difrakční techniky jsou téměř slepé k atomům vodíku, protože ten se vyznačuje jen malou elektronovou hustotou, NMR experimenty jsou k přítomnosti vodíku  $^1\text{H}$  velmi citlivé. Nejen díky tomu se NMR spektrometrie tuhého stavu stala významnou součástí charakterizace farmaceuticky aktivních substancí a od roku 1997 je doporučována i hlavním a přísným regulátorem trhu s léčivými v USA – FDA (Food and Drug Administration).



Obr. 1. Rozsah aplikací NMR spektrometrie v různých periodách minulého století

### 3. Spin částice a jeho původ

Začněme od začátku. Před více než 13 miliardami let vznikl známý vesmír. Během velmi krátkého období hadronů ( $10^{-6}$  – 1 s) se z kvarků vytvořily protony a neutrony. V těchto raných dobách však teplota vesmíru byla ještě příliš vysoká na to, aby elektrony a protony držely v atomech dohromady. Proto tyto částice osamocené blouhdily malým, horkým a velice hustým vesmírem. Ale již v té době měl proton, což je pořád nejjednodušší atomové jádro, svou klidovou hmotnost, náboj a **spin**. Když pak během období nadvlády zářivých polí a v období nukleosyntézy (cca 3 min – 400 000 let) vesmír zchladl na teplotu asi 3000 K, protony a neutrony se již mohly spojovat do atomových jader a spolu s elektrony tvořit nejjednodušší atomy a molekuly a posléze i těžší jádra. To byly a jsou především molekuly vodíku  $H_2$ . I v těchto atomech a molekulách si jednotlivé elementární částice ponechaly výše uvedené vlastnosti tedy i **spin**. Proto **spin** není vlastností pouze protonů a elementárních částic, ale i velké většiny složených částic včetně těžších atomových jader.

### 4. Kde hledat počátky NMR spektrometrie?

Spin, tato vlastnost mnoha částic, nemá zcela úplnou makroskopickou analogii. Může trochu připomínat rotaci. Ano, rotace je velmi častým jevem a pohybem kolem nás. Je to právě rotační pohyb, díky němuž se pohodlně přesouváme z místa na místo, a který nás stále inspiruje. Všechny makroskopické objekty mohou rotovat kolem vlastní osy a vnějším zásahem plynule měnit svůj moment hybnosti. Mohlo by se tedy zdát, že to budou činit i elementární částice. Ale i když tomu tak není a my zcela určitě víme, že žádné atomové jádro (tedy ani samotný proton) kolem

vlastní osy nerotuje, nerozlučnou vlastností protonu je „vnitřní“ moment hybnosti, tedy spin. Tento vnitřní jaderný spin poprvé předpověděl Wolfgang Pauli (\*1900–†1958, Nobelova cena 1945) v roce 1924 a to prostřednictvím čtvrtého kvantového čísla. O rok později to byli George Uhlenbeck (\*1900–†1988) a Samuel Goudsmit (\*1902–†1978), kteří interpretovali toto kvantové číslo jako spin. Spin je však vlastnost relativistická a její popis je dokonale propracován v rámci kvantové teorie. Proto se moment hybnosti stejně jako většina dalších vlastností ve světě částic nemění plynule, ale je kvantován.

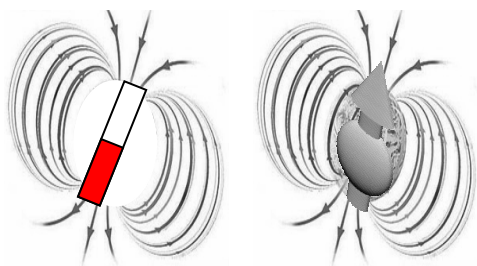
Zmíníme-li ale termín „relativistická“ musí se nám vybavít jméno jiného velikého badatele, na jehož počest byl rok 2005 právem nazván „světovým rokem fyziky“. Ano, je to Albert Einstein (\*1879–†1955, Nobelova cena 1921), který před sto lety, tehdy jako ještě neznámý patentový úředník v Curychu, uveřejnil sérii článků, které zásadním způsobem změnily pohled fyziků na podstatu pozorovatelného světa. V obecném povědomí A. Einstein rovná se relativita; a relativistické efekty, jak každý ví, se projevují typicky při rychlostech, blízkých rychlosti světla, v kosmických rozměrech a v gravitačním poli velkých hmot. Ale struktura a dynamika atomů a molekul je prakticky výhradně založena na elektromagnetické interakci, popsané i pro mnohačasticové systémy kvantovou mechanikou, kterou Einstein nejenže nevytvořil, ale dokonce zavrhnul. Jenomže bez Einsteina, bez jeho jasnozřivé interpretace Planckova objevu kvantování světla, by sotva byla nějaká kvantová mechanika vůbec vznikla. Pomocí těchto úvah bychom tedy mohli posunout dobu položení základů NMR spektrometrie do doby před sto lety. Úvaha je to jistě hezká, ale ne zcela korektní, protože tak bychom se mohli dostat i dále až na konec 18. století do doby Francouzské revoluce. O tom se ale zmíníme později.

## 5. Proč je vodík tak výjimečný?

Možná to vyplývá z výše uvedeného snad až „aristokratického“ původu protonů (tedy i atomů vodíku), ale právě toto atomové jádro má pro NMR spektroskopii výjimečný význam. Je to právě vodík, vyjma neznámé temné látky (dark matter), který i v dnešních dnech tvoří drtivou většinu veškeré známé hmoty vesmíru, a v podobě molekul vody a jiných organických sloučenin, i živých organismů. Nejenom že je vodík ( $^1\text{H}$ ) tak rozšířený, ale jsou to totiž jeho atomová jádra, která díky svému vysokému gyromagnetickému poměru ( $2,68 \cdot 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ rad s}^{-1}$ ) a téměř 100% přirozenému isotopovému zastoupení jsou vůbec nejcitlivější ve vztahu k NMR experimentům. Odezva vodíkových jaderných spinů na vnější podněty (excitaci) je největší a přítomnost jaderného spinu atomu  $^1\text{H}$  lze vystopovat i na relativně velké vzdálenosti. Atomová jádra vodíku totiž produkují nejsilnější jaderný magnetický moment a projevují se i nejsilnější dipolární interakcí.

## 6. Kvantování orientací a energií

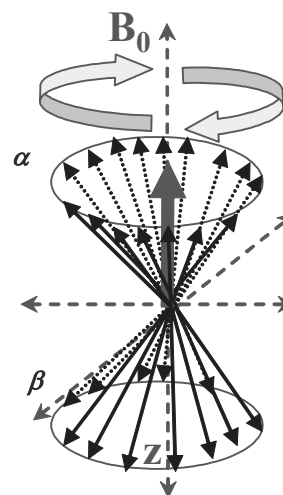
Jaderný magnetický moment je přímým důsledkem existence jaderného spinu. Atomové jádro můžeme velmi zjednodušeně považovat za malý magnetický dipól (obr. 2). Je-li vhodné atomové jádro (např. proton) umístěno do silného magnetického pole, přestávají být pro jeho magnetický moment (a současně spin) různé orientace rovnocenné. Za prvé platí kvantování orientace (ne každý směr je povolený) a pak (stejně jako v makroskopickém světě) závisí energie na orientaci magnetického momentu. Kvantování orientace současně tedy znamená kvantování energie. Tak vznikají energetické stavy, které lze pozorovat pouze v magnetickém poli. Obecně platí, že spin částice může být orientován pouze tak, aby jeho průmět (složka) do požadovaného směru (zde směr magnetické indukce) byla polovinovým násobkem Planckovy konstanty dělené  $\pi$ . To také znamená, že magnetický moment se nikdy nemůže energeticky uplatnit celou svou velikostí. A navíc díky principu neurčitosti, nemůžeme zbývající dvě složky vektoru spinu současně měřit přesně.



Obr. 2. Schématická ilustrace magnetických vlastností spinů

## 7. Excitace a koherence

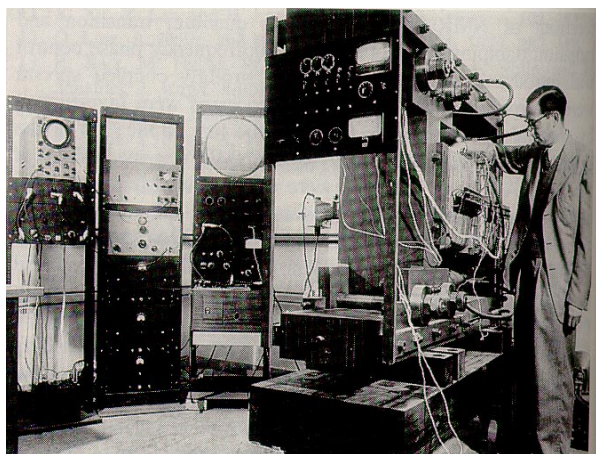
Pokud při popisu NMR experimentu zapomeneme na to, že spin není rotace, můžeme se na daný problém podívat i z jiné strany. Na počátku NMR experimentu je „nic“, totální chaos, kdy neexistuje žádná makroskopická a tedy i měřitelná magnetizace. Umístíme-li ale látku do magnetického pole, spiny se zorientují do dvou možných směrů a začnou vykonávat precesní pohyb (obr. 3). Jejich pohyb ale není zřazovaný, každý spin se nachází v jiné fázi precesního pohybu. Ale protože spinů se souhlasnou orientací se směrem vnějšího magnetického pole je nepatrně více než spinů s opačnou orientací, vektorový součet dává makroskopickou magnetizaci, které říkáme podélná. O ní pouze víme, že existuje, ale nemůžeme ji přímo měřit. Pak systém ozáříme krátkým radiofrekvenčním pulsem, jehož frekvence (10–950 MHz, frekvence radiových vln) odpovídá frekvenci spinové precese. Díky tomu dojde ke zřazování precesního pohybu a všechny spiny začnou „rotovat“ ze stejné výchozí orientace. Precesní pohyb je tedy fázově koherentní. Říkáme, že dosáhneme koherence. Zároveň se populace na obou energetických hladinách vyrovnají a vektorový součet dá příčnou magnetizaci. Ta v detekční cívice indukuje napětí, které snímáme ve formě volně doznívající indukce (FID). No a právě tato volně doznívající indukce je nositelkou všech strukturálních informací.



Obr. 3. Schématická ilustrace kvantování orientace vektoru jaderného magnetického momentu vzhledem k vnějšímu magnetickému poli

## 8. První NMR signály

Možnosti manipulace s jaderným spinem si jako jeden z prvních povšiml Isidor Isaac Rabi (\*1898–†1988, Nobelova cena 1944), který se mimo jiné (např. konstrukce atomových hodin) věnoval rozvoji radarové technologie. Díky tomu se NMR spektrometrie začala více rozvíjet



Obr. 4. Felix Bloch ve své laboratoři v roce 1949, kdy byl naměřen první NMR signál

během druhé světové války. K dosažení úspěchu také významně přispěl rozvoj makromolekulární chemie, a to především díky objevu polymerů jako je teflon a nízkohusotní polyethylen. Nebýt těchto materiálů, které se velmi osvědčily také jako izolátory vysokofrekvenčních koaxiálních kabelů nebo elektronkových lamp, byl by rozvoj podstatných elektronických součástí značně komplikován. Jeden z prvních  $^1\text{H}$  NMR signálů atomů vodíku byl naměřen v roce 1949 ve Stanfordu Felixem Blochem (\*1905 až †1983). Ten později v roce 1952 spolu s Edwardem Millem Purcellem (\*1912–†1997) získal Nobelovu cenu. Ovšem zařízení, které F. Bloch obsluhuje na obr. 4, ještě není klasický NMR spektrometr, ale spíše přístroj na měření magnetického momentu. Za více než 50 let se ale NMR spektrometrie dramaticky proměnila. Permanentní magnety a elektromagnety byly nahrazeny supravodivými, kde teplota kapalného helia dosahuje méně než 2 K. Velikost supravodivých magnetů, které dosahují závratných intenzit magnetických polí (více než 21 T, obr. 5), je přitom úctyhodná, zatímco elektronika se nyní vejde do několika malých boxů o rozměrech cca 70 × 70 × 120 cm. Původně byl poměr zcela opačný. Vzpomeňme na sálové počítače.



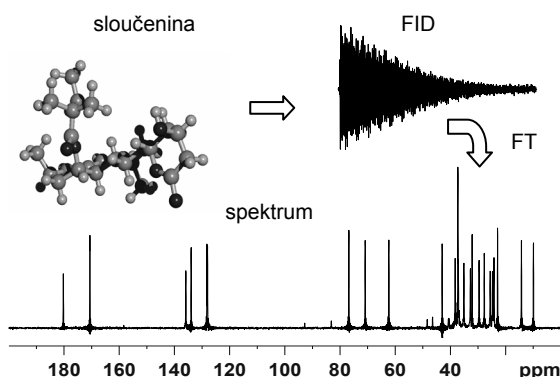
Obr. 5. Supravodivý magnet firmy Oxford Instruments o intenzitě magnetického pole větší než 21T

## 9. Matematika – královna věd

Vraťme se ale ještě na chvíli do historie. V historickém přehledu nesmíme zapomenout na jednoho muže, který se zcela nezastupitelně zapsal do knihy NMR spektrometrie, a to již v době, kdy ještě žádná NMR spektrometrie neexistovala. Je to důstojník armády císaře Napoleona Bonaparta a jeden z největších matematiků světa Jean Baptiste Joseph Fourier (\*1763–†1830, obr. 6). Původně se měl stát knězem, ale bližší mu byla matematika a armáda a tak se již v 16 letech stal učitelem matematiky na vojenské škole v Auxerre. Byl to také člověk s jistým politickým nadáním a ačkoli byl ve spojení s Revolučním výborem, zbytečný teror francouzské revoluce mu prý byl cizí. Možná i proto byl v roce 1794 uvězněn a odsouzen na popravu. Ale dříve než on na popravišti skončil samotný Robespierre a díky tomu je svět o něco bohatší. J. B. J. Fourier ani poté na politiku nerezignoval a v roce 1798 vyrazil s Napoleonovou armádou na Východní expedici. Tehdy se stal guvernérem dolního Egypta a po návratu do Francie se stal i prefektem Grenoblu. Jeho přínos pro NMR spektroskopii však nespočívá v jeho politické a diplomatické obratnosti, ale ve vypracování vztahů, které převádějí, transformují funkce z časové oblasti do oblasti



Obr. 6. Jean Baptiste Joseph Fourier (\*1763–†1830)



Obr. 7. FID a Fourierovou transformací generované  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum simvastatinu a jeho molekulární struktura

frekvenční. A právě touto procedurou získáváme tradiční frekvenční spektrum. Jeho transformace (Fourierova transformace – FT) vychází z předpokladu, že každý signál lze vyjádřit jako superpozici nekonečně mnoha sinusových signálů.

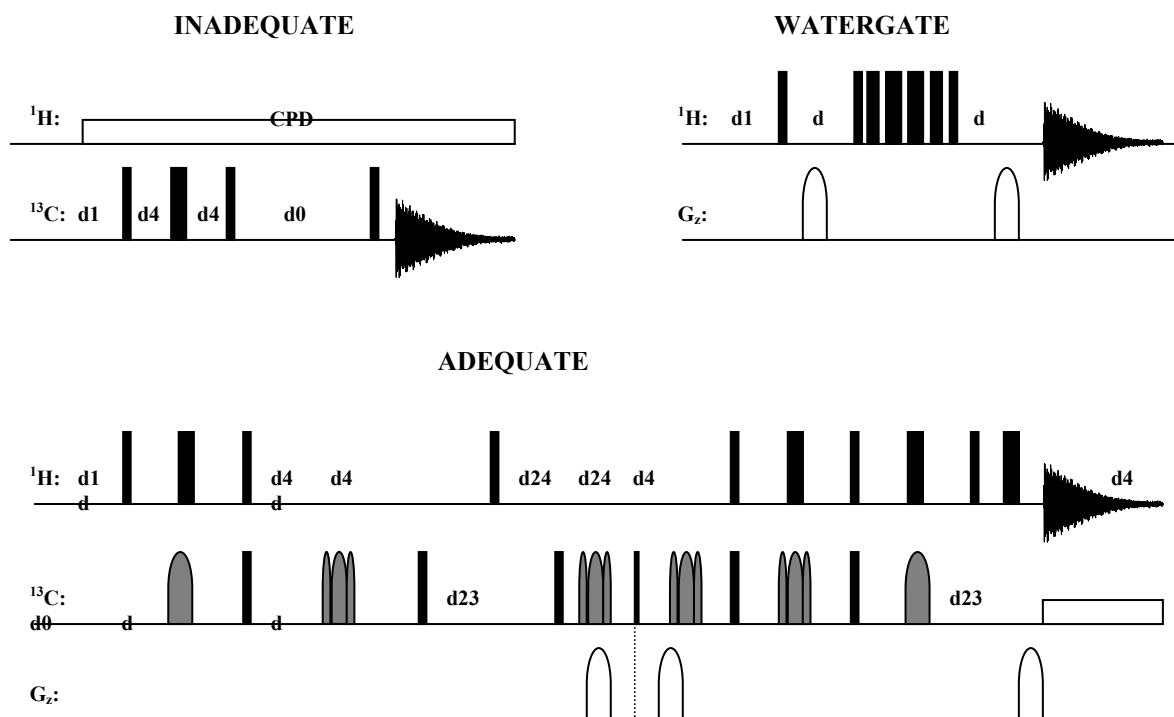
O více než 150 let později tuto Fourierovu transformaci využil Richard R. Ernst (\*1933, Nobelova cena 1991) k převedení výše zmiňované v čase volně dozívající indukce do klasické podoby frekvenčního NMR spektra, ve kterém nacházíme signály, jež lze přiřadit jednotlivým atomům a strukturálním jednotkám v molekule. Takovéto spektrum je vlastně úplným zobrazením molekuly a její struktury (obr. 7). Snahou NMR spektroskopiků je pak pochopit tato spektra a na jejich základě rekonstruovat konstituci a strukturu neznámé sloučeniny.

## 10. Spinová gymnastika a pulsní sekvence

Od poloviny 60. let minulého století se NMR spektrometrie již stala nedílnou součástí moderní chemie. A od roku 1971, kdy byl navržen první dvourozměrný experiment, pak NMR spektrometrie prošla dalším bouřlivým rozvojem. V tomto roce totiž Jean Jeener (\*1931) na letní

škole v Basko Polje v Jugoslávii navrhl zásadní korelační experiment (COSY – COrelatation SpectroscopyY). Tato jeho práce nikdy nebyla publikována v renomovaném časopise a přesto významně ovlivnila budoucí směřování NMR spektrometrie. Zajímavé také je, že trvalo celých pět let než se podařilo tento experiment realizovat R. R. Ernstovi. Badatelé věnující se NMR se posléze pomocí pulsních sekvencí (obr. 8) naučili tak šikovně a vhodně manipulovat se spinovým systémem molekul, že mohou získat velmi přesné informace o meziatomových vzdálenostech, lokální geometrii molekuly, vzájemných interakcích a vnitřní pohyblivosti téměř všech sloučenin ve všech stavech. Díky této manipulaci, která se někdy nazývá „spinová gymnastika“, tak pokročilé NMR techniky více než deset let umožňují určit úplnou třírozměrnou strukturu proteinů v roztoku. Jedním z nejvýznamnějších badatelů, kteří se zasloužili o rozpracování těchto technik, je Kurt Wüthrich (\*1938, Nobelova cena 2002). Díky tomu NMR spektrometrie překročila hranice fyziky a chemie a začala významně ovlivňovat biochemii a strukturální biologii.

V současné době již existuje několik tisíc NMR experimentů – pulsních sekvencí, které poskytují specifické informace o studovaném objektu. Většinu těchto sekvencí přiřadili jejich objevitelé názvy, které jsou někdy poněkud



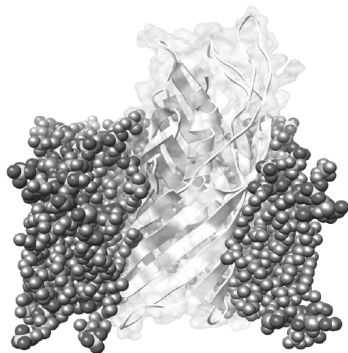
Obr. 8. Schématické znázornění některých pulsních sekvencí: INADEQUATE, WATERGATE a ADEQUATE. Svislé úsečky označují pulsy elektromagnetického pole, oblé útvary pulsy lineární změny magnetického pole nebo měkké pulsy elektromagnetického pole



bizarní a zasluhují proto krátkou zmínku. Jistě některý NMR experiment se nám může jevit jako zcela „nepostačující“, i když takový ve skutečnosti není (INADEQUATE – Incredible Natural Abundance Double-QUAntum Transfer Experiment). Jiná technika zase může být „moudrá“ (WISE – Wide-line SEparation). Někdy se domníváme, že vše je jen „sen“ (DREAM – Dipolar Recoupling Enhancement through Amplitude Modulation), který podle mě zkušenosti velmi rychle může přejít v pořádné „drama“ (DRAMA – Dipolar Recovery At Magic Angle) a nakonec v „horor“ (HORROR – HOmonuclear ROTary Resonance). Smysl pro humor je NMR spektroskopikům skutečně blízký a tak jedna z velmi často používaných technik pro potlačení signálu vody nese příznačný název WATERGATE. Právě tato technika, při jejímž objevu stál významný český vědec Vladimír Sklenář (\*1951), je dnes součástí téměř všech experimentů, které slouží k popisu biologicky zajímavých systémů.

## 11. Strukturní biologie

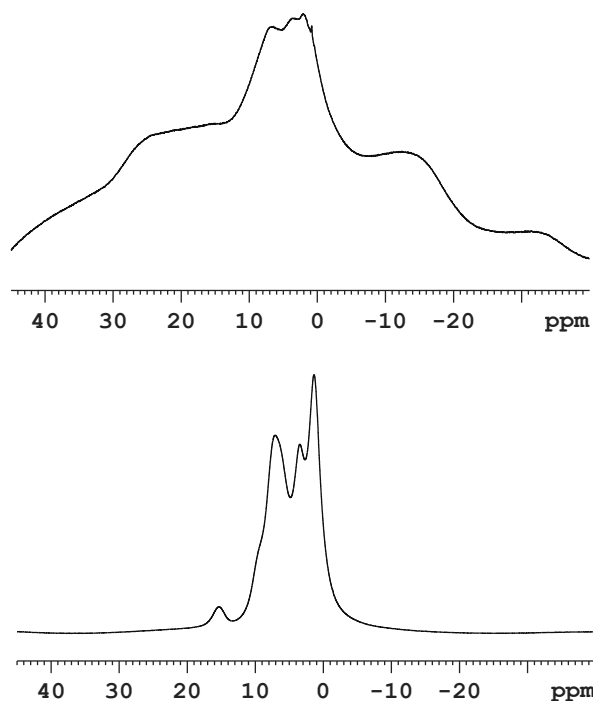
Zájem NMR spektroskopiků se velmi často soustřeďuje na biologicky zajímavé makromolekuly. Jde především o nukleové kyseliny, peptidy a proteiny, které řídí řadu biologických procesů v živých buňkách. Ať už jde o stabilizaci membránových potenciálů, přenos signálu, či regulace objemu buňky, všechny tyto procesy a především poruchy těchto procesů mohou vést k vážným poškozením celého organismu. Pro pochopení těchto procesů a nalezení zákonitostí mezi nimi je znalost úplné struktury těchto látek klíčová. Celá řada struktur rozpustných proteinů již byla úspěšně stanovena, a to jak rentgenovou difrakcí složitě připravených krystalů, tak užitím NMR v roztoku. Avšak 30 % všech proteinů se nalézá v přirozeném stavu v lipidových membránách (obr. 9) a tak je pochopitelné, že převést takovýto systém do roztoku, či připravit vhodný krystal a zároveň zachovat podstatné funkční vlastnosti, je velice obtížné. A právě pro řešení těchto problémů se nabízí NMR spektrometrie tuhé fáze.



Obr. 9. Uspořádání membránového proteinu v lipidové membráně

## 12. NMR spektrometrie tuhého stavu

Tato technika má na rozdíl od NMR v roztoku řadu specifíků. Například vzorek musí velice rychle rotovat, přičemž frekvence rotace dosahuje až 35 kHz. Dále musí osa rotace svírat se směrem vnějšího magnetického pole úhel  $54,7^\circ$ . Tomuto úhlu se říká „magický“, protože právě při rotaci pod tímto úhlem se spinový systém tuhé látky zdánlivě začíná chovat tak, jak se chová v roztoku. To lze zjednodušeně chápat tak, že vysoká rychlost rotace vnutí molekulárnímu systému a tak každému elektronovému oblaku kubickou symetrii. Úhel  $54,7^\circ$  totiž svírá tělesová úhlopříčka se stranami v krychli. Techniku rotace vzorku pod magickým úhlem poprvé navrhli E. R. Andrew (\*1921) a I. J. Lowe (\*1929) v letech 1958 a 1959. Ovšem tehdejší práce byly prováděny na anorganických materiálech pro odstranění anizotropie chemického posunu. V tento okamžik do příběhu vstupuje Bohdan Schneider (\*1927) z Ústavu makromolekulární chemie ČSAV. V roce 1962 byl na tomto ústavu instalován NMR spektrometr JEOL-JNM-3H-60, který měl napomoci řešit strukturní problémy neanorganických látek, ale často nerozpustných polymerů. Teoreticky vzdělání fyzici však tehdy dokazovali, že v  $^1\text{H}$  NMR spektrech tuhých polymerů se žádný pozitivní efekt rotace vzorku pod magickým úhlem nemůže projevit, poněvadž šířka signálů protonů v rigidních systémech je příliš velká. Anebo naopak u systémů, jejichž signál byl již užší, se předpokládalo, že vnitřní pohyb je tak veliký, že se makroskopická rotace



Obr. 10.  $^1\text{H}$  MAS NMR spektra změřená při rotaci 8 kHz (nahore) a 32 kHz (dole)

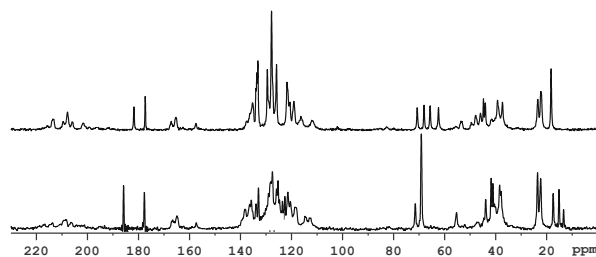
opět neprojeví. Navzdory těmto teoretickým předpokladům se B. Schneider nedal odradit a do roku 1967 zkonstruoval plexisklovou kyvetu, do které byly vyfrézovány lopatky. Jeho zařízení umožňovalo dosahovat frekvencí rotace 5 až 10 kHz. Samozřejmě, že bylo sledováno zužování signálů a dnes se ultravysoké rotace vzorku pod magickým úhlem (50–70 kHz) používají pro získání vysoce rozlišených  $^1\text{H}$  MAS NMR spekter (obr. 10). Tehdy také B. Schneider vyslovil domněnku, že „jediným úkolem teoretiků je vždy vyložit, proč experiment vyšel tak, jak vyšel, a že dobrý teoretik si najde vždy vysvětlení toho, že to co vyšlo, je zrovna správně“.

Od roku 1976, kdy byla poprvé uvedena a použita nyní již standardní uhlíková  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrometrie tuhých látek, její význam neustále roste. Zvláště pro charakterizaci látek, jež lze jinými technikami popsat jen velmi obtížně. Především jde o již zmiňované membránové proteiny anebo zcela nerozpustné peptidy a proteiny, které způsobují velice vážná mozková poškození. Tím jsou především  $\beta$ -amyloidová vlákna prionových proteinů způsobující Alzheimerovu nebo Creutzfeldovu-Jakobovu chorobu. Nerozpustné priony jsou vlastně defektní proteiny, které buď pod vlivem genetických dispozic nebo z neznámých důvodů nejprve změni svou vlastní strukturu a konformaci a následně pak sousední proteiny z normální rozpustné formy na nebezpečnou nerozpustnou formu. Najít zákonitosti mezi strukturálními změnami a „infekčním“ chováním prionů je jednou z výzev právě pro moderní NMR spektroskopii tuhého stavu. Faktem také je, že první výsledky na sebe nenechaly dlouho čekat a 9. června 2005 vyšla v prestižním časopise *Nature* (*Nature* 435, 844 (2005).) práce, jež poodhaluje některá tajemství.

### 13. NMR krystalografie

NMR spektrometrie tuhého stavu však nezkoumá pouze biologické materiály, jak by se mohlo z výše uvedeného zdát. Významným způsobem zasahuje i do průmyslových oblastí, např. do oblasti farmaceutického průmyslu. Zde slouží především pro popis fázového složení polykrystalických aktivních substancí řady léků. To je podstatné nejenom k zajištění všech patentových náležitostí, ale i ke kontrole čistoty produktu.

Historicky to sice je prášková rentgenová difrakce, která stále zaujímá neotřesitelně první pozici při identifikaci různých krystalových forem lékových substancí, ale díky dosažitelnému spektrálnímu rozlišení rozsah využívání NMR tuhé fáze velmi rychle vzrůstá. Aplikovatelnost této metody ve farmaceutickém průmyslu je však podmíněna možností poskytovat požadované informace v relativně krátkém čase a možností analyzovat látky v přirozeném isotopickém zastoupení. Z toho plyne, že základním nositelem strukturálních informací je především chemický posun (obr. 11). To je rozdíl frekvence precesního pohybu zkoumaného atomu v molekule od frekvence standardu. Chemický posun totiž velice citlivě reaguje i na nepatrné změ-



Obr. 11.  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra dvou krystalových forem atorvastatinu

ny v rozložení hustoty elektronů v okolí detegovaných jader. V tom nejjednodušším přiblížení NMR chemický posun slouží k rozlišení a identifikaci jednotlivých polymorfů, solvatomorfů, či hydrátů. Zajímavou možností je také schopnost identifikace nestechiometrických hydrátů a lokalizace molekul vody v krystalových kanálech. V neposlední řadě pak analýza NMR spekter krystalických látek může vést k určení základních parametrů krystalografické jednotky. Tyto informace spolu s pochopením povahy vodíkových vazeb poutající molekuly do třírozměrné struktury a lokalizace odpovídajícího vodíkového atomu umožňují rekonstrukci úplně 3D struktury. Na rozdíl od standardních difrakčních technik totiž dokáže NMR spektrometrie velmi přesně lokalizovat pozici vodíkových atomů s přesností  $\pm 2\text{--}5$  pm (1 pikometr =  $1 \cdot 10^{-12}$  m).

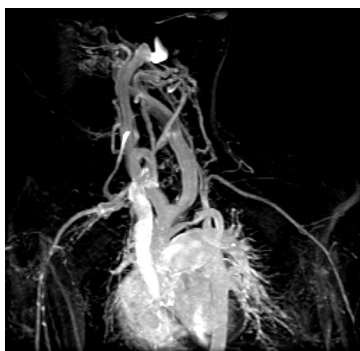
### 14. Zobrazování magnetickou rezonancí (MRI)

Ale ponechme NMR krystalografii jejímu osudu. Od farmacie je jen krok k medicíně, kde se nukleární magnetická rezonance stala významnou diagnostickou metodou. Zobrazování magnetickou rezonancí (MRI – Magnetic Resonance Imaging) je založeno na stejných principech jako NMR. Správnější by bylo nazývat tuto diagnostickou metodu jako „zobrazování nukleární magnetickou rezonancí“, ale slovo „nukleární“ budilo v 70. letech minulého století, v dobách studené války, nepříjemné asociace, a proto se jednoduše vypustilo. Přesto již téměř 30 let tato metoda zobrazuje různé části organismu a poskytuje obrázky orgánů s velmi vysokým rozlišením a kontrastem



Obr. 12. MRI - axiální řez hlavy člověka v hloubce 22 cm





Obr. 13. MRI - cévní řečiště hrudníku a krku

(obr. 12). Všichni víme, že se lidský organismus skládá převážně z vody, ale až v roce 1971 si Raymond Damadian (\*1936) uvědomil a pak i ukázal, že chování molekul vody ve zdravé a nemocné tkáni může být různé. Rozdíl je především v pohyblivosti molekul vody, která souvisí s teplotou případně obsahem různých solí a iontů, což ovlivňuje relaxační chování protonů vody. První obrázek pořídil v roce 1973 Paul Lauterbur (\*1929). V roce 1975 Richard R. Ernst navrhl techniky fázového a frekvenčního kódování a v roce 1977 Peter Mansfield (\*1933) vyvinul „echo-planární“ zobrazování (EPI). V té době pořízení jednoho obrázku trvalo několik minut, ale od roku 1986 se potřebný čas snížil na několik sekund. V témže roce byl vyvinut NMR mikroskop, který umožnil dosáhnout mikrometrového rozlišení na vzorcích velkých cca 1 cm. V roce 1987 echo-planární zobrazování umožnilo kontinuální sledování srdeční funkce a ve stejném roce Charles Dumoulin rozvinul angiografii (MRA – Magnetic Resonance Angiography), která dokáže při použití speciálních kontrastních látek na bázi komplexů gadolinia zobrazovat krevní řečiště (obr. 13). V tomto bodě se moderní NMR spektrometrie a tedy i MRI opět setkává s Ústavem makromolekulární chemie AV ČR, kde byl vyvinut speciální



Obr. 14. Celotělový MRI tomograf od firmy FONAR

kontrastní polymerní systém na bázi vodorozpustných komplexů kopolymerů *N*-(2-hydroxypropyl)methakrylamidu s gadoliniem. Dlouhodobá stabilita, biokompatibilita a především vysoká relaxivita těchto látek jsou optimální vlastnosti pro získání detailních a ostrých obrázků i velice subtilních struktur a útvarů.

Abychom učinili povinnosti zadost, musíme uvést že v roce 2003 Sir Paul C. Lauterbur z Univerzity v Illinois a Sir Peter Mansfield z Univerzity v Nottinghamu byli společně oceněni Nobelovou cenou v oblasti medicíny za jejich objevy a přínos v oblasti zobrazování magnetickou rezonancí. Otázkou zůstává, proč nebyl spolu s nimi oceněn skutečný objevitel této metody a autor patentu na NMR tomograf R. Damadian.

MRI je nepochybně mladou a dynamicky rostoucí vědní disciplínou. Například v r. 2003 bylo na světě přibližně 10 000 diagnostických zařízení (obr. 14), které pořídily odhadem 75 milionů obrázků.

## 15. Funkční MRI

Modifikace, která rozhodně stojí za zmínku, je tzv. funkční MRI (fMRI). Při ní se využívá faktu, že působením kyslíku se protony velice rychle vrací do výchozího magnetického stavu (relaxují), takže lze MRI záznamy snímat v milisekundových intervalech. Jelikož zejména neurony ve zvýšené činnosti spotřebují daleko více kyslíku, je možno řadou rychle za sebou následujících tomografických snímků zobrazit např. šíření nervových vzruchů po nějakém smyslovém nebo i slovním podnětu v různých oblastech lidského mozku. Na tomto principu byla např. sledována funkce mozku během mrknání oka. Ukázalo se, že při každém mrknutí oka, které trvá asi 150 ms, se u člověka deaktivují některé části mozku, především je to zraková kůra, která je obvykle v plné pohotovosti ve chvílích, kdy člověk vnímá objekty okolního světa. Pravděpodobně díky těmto „výpadkům“ si lidé neuvědomují, že mrkají. Je tedy zřejmé, že perspektivy tohoto oboru jsou doslova nedohledné.

## 16. Závěr

Ačkoli se to nezdá, NMR spektrometrie a techniky s ní související se od roku 1950 úspěšně rozšířily a zasáhly řadu oblastí nejenom vědy, ale také průmyslu a samozřejmě medicíny. Lze tvrdit, že NMR spektrometrie je stále velice rychle se rozvíjející oblast strukturální analýzy a lze předpokládat, že s budoucím metodickým a technickým pokrokem se naše znalosti struktury hmoty ještě více prohloubí. Zvláště pak nalezení vztahu a zákonitostí mezi strukturou, vnitřní pohyblivostí a funkčním chováním zkoumaného systému nám umožní pochopit řadu jevů a díky tomu i vhodně a cíleně připravovat nové materiály, případně lépe řešit a předcházet řadě zdravotních problémů.

**J. Brus and J. Kříž** (*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Past and Present of NMR Spectrometry: View into the Interior of Molecules and Man**

Starting from the 1950's, NMR spectroscopy, a rapidly developing field of chemical structure analysis, and related techniques significantly affected a broad range of science and industry branches. The dawn of NMR spectroscopy, basic principles and modern applications are introduced and some historic aspects of the most important discoveries and events in the field are discussed.

## VÝBĚROVÉ ŘÍZENÍ NA VÝZKUMNÉHO PRACOVNÍKA

IVAX Pharmaceuticals s.r.o. se sídlem v Opavě – Komárově vyhlašuje výběrové řízení na vědecko-výzkumného pracovníka. Náplní práce je řešení výzkumných a vývojových projektů v oblasti aktivních farmaceutických substancí, spolupráce na předávání vývojových projektů do výrobních divizí, vypracovávání expertních zpráv a posudků, spolupráce s marketingem a prodejem při řešení problémů zákazníků a poskytování informačního servisu. Požadujeme VŠ vzdělání – zaměření na organickou chemii, PhD výhodou, dobrá znalost angličtiny podmínkou. Nabízíme zajímavou práci v mezinárodní firmě, možnost dalšího profesního růstu a dobré platové ohodnocení.

Bližší informace: Mgr. Blanka Rinasová, e-mail: [blanka.rinasova@ivax-cz.com](mailto:blanka.rinasova@ivax-cz.com)

## APOPTÓZA – PROGRAMOVANÁ BUNKOVÁ SMŔŤ A RASTLINNÉ METABOLITY

MÁRIA FICKOVÁ<sup>a</sup> a MILAN NAGY<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Ústav experimentálnej endokrinológie SAV, Vlárská 3, 833 06 Bratislava, <sup>b</sup>Katedra farmakognózie a botaniky, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava  
ueenfick@savba.sk, nagy@fpharm.uniba.sk

Došlo 24.11.04, prepracované 17.7.06, prijaté 31.8.06.

Kľúčové slová: apoptóza, receptory smrti, kaspázy, rastlinné metabolity

### Obsah

1. Úvod
2. Mechanizmus apoptózy
3. Rastlinné metabolity a apoptóza
4. Záver

### 1. Úvod

*Definícia:* Apoptóza, nazývaná tiež „programovaná bunková smrť“, je fyziologické odumretie bunky, ktoré odstraňuje nepotrebné alebo poškodené bunky. Tento ná-

zov sa objavil v šesťdesiatych rokoch minulého storočia a je starším synonymom pre apoptózu.

*Fyziologická bunková smrť* má dôležitý význam pri regulácii normálnych procesov vývoja a pri regulácii imunitného systému, je normálnou zložkou vývoja a zdravia viacbunkových organizmov. V dospelom organizme je počet buniek v orgánoch a tkanivách v určitom rozsahu konštantný, udržuje sa odumieraním a delením, diferenciáciou buniek. V ľudskom organizme umrie denne približne  $1 \cdot 10^9$  buniek. Homeostáza organizmu je preto výsledkom rovnováhy medzi rýchlosťou mitózy (bunková proliferácia) a bunkovou smrťou. Signál pre uskutočnenie apoptózy vychádza buďto zo samotnej bunky, z okolitých buniek, alebo imunitného systému. Apoptóza je súčasťou programovaného zániku buniek aj v priebehu embryogenézy, pri formovaní orgánov počas morfogénzy, involúcie závislej na hormónoch u dospelých jedincov (napr. deštrukcia sliznice endometria počas menštruačného cyklu, atrezia ovariálnych folikulov v menopauze). Konštantná obnova krvných a kožných buniek je tiež kompenzáciou za apoptózou odumreté bunky.

*Nefyziologická apoptóza* charakterizuje poškodenú apoptickú schopnosť buniek (supresia, overexpresia alebo mutácia génov podmieňujúcich apoptózu), alebo keď je blokovaná iniciácia apoptózy. Ochorenia z dôvodu nesprávnej regulácie apoptózy možno rozdeliť do dvoch skupín: 1) ochorenia spôsobené zvýšeným prežívaním buniek (inhibícia apoptózy) ako sú rakovina, restenóza, autoimúnne ochorenia a vírusové infekcie (AIDS, lupus erythematosus); 2) ochorenia na podklade zvýšenej bunkovej smrti (veľmi aktívna apoptóza), ktoré sú spojené s ireverzibilnou stratou buniek (mozgová príhoda, infarkt myo-

Tabuľka I  
Apoptóza vs. nekróza

Apoptóza	Nekróza
<i>Morfologické znaky</i>	
pľuzgierovitá vonkajšia membrána	strata membránovej integrity
agregácia chromatinu	
scvrknutie cytoplazmy a kondenzácia jadra	nabobtnanie cytoplazmy a mitochondrií
fragmentácia buniek	úplná lýza buniek
<i>Biochemické znaky</i>	
aktívny proces, potreba ATP	pasívny proces, bez potreby ATP
fragmentácia DNA	sporadické natrávenie DNA
uvoľnenie rôznych faktorov z mitochondrií do cytoplazmy	
aktivácia kaspázovej kaskády	
<i>Fyziologický význam</i>	
jednotlivé bunky	skupina buniek
indukcia fyziologickými stimulmi	nefyziologické podnety
fagocytóza okolitými bunkami alebo makrofágmi	fagocytóza makrofágmi
bez zápalovej odpovede	zápal

kardu, muskulárne atrofie, neurodegeneratívne ochorenia ako Alzheimerova a Parkinsonova choroba).

### Charakteristické znaky apoptózy

Klasická apoptóza sa zvyčajne uskutočňuje v jednotlivých bunkách, bez postihnutia susedných buniek. Apoptickú bunku charakterizuje zaguľatený tvar, strata asymetrie fosfolipidov v membráne, zmenšený objem (úbytok vody a elektrolytov), scvrknutie bunky, nabobtnanie endoplazmatického retikula a membrány, porušenie bunkovej matrix a zmeny v cytoskelete. Jedným z hlavných znakov apoptózy je zmenšenie objemu jadra, kondenzácia chromatinu, vyplavenie chromozómovej DNA a proteínov jadra do cytoplazmy. Bunka je fragmentovaná na kompaktné, membránou uzatvorené vezikuly, označované ako apoptotické telieska, ktoré sú eliminované fagocytózou makrofágmi alebo susediacimi bunkami bez paralelného poškodenia susedných buniek a okolitých tkanív. Tento geneticky podmienený proces je závislý od koncentrácie adenozin-5'-trifosfátu (ATP). Vyššie charakteristiky odlišujú apoptózu od inej formy bunkovej smrti – nekrózy (tab. I).

Apoptóza a nekróza sa dlho považovali za dva rôzne mechanizmy bunkovej smrti s rôznymi morfológickými, biochemickými a funkčnými znakmi. V súčasnosti sa predpokladá, že rozhodujúcim faktorom, ktorý determinuje konkrétnu formu bunkovej smrti je intracelulárna koncentrácia ATP (cit.<sup>1</sup>) a intenzita stimulu/poškodenia. V prípade menšieho poškodenia buniek uskutoční sa bunková smrť apoptickým mechanizmom, v prípade intenzívneho poškodenia a čiastočného vyčerpania bunkových zásob ATP sa uskutoční iba časť apoptického programu, ktorý je ukončený nekrozou. Takýto proces uskutočnenia bunkovej smrti bol nazvaný „aponekróza“. Názov vyjadruje bunkovú smrť charakterizovanú dynamickými, molekulovými a morfológickými znakmi pre apoptózu aj nekrozou<sup>2</sup>.

## 2. Mechanizmus apoptózy

Proces apoptózy tvoria dve rozdielne fázy: 1) iniciačná fáza (indukcia), v ktorej bunky dostanú signál o uskutočnení bunkovej smrti a 2) exekučná fáza, charakterizovaná biochemickými a morfológickými znakmi.

### Indukcia apoptózy

Zahájenie apoptózy iniciujú signály bunkovej smrti. Tieto môžu mať intracelulárny alebo extracelulárny pôvod. Vnútroými induktormi apoptózy sú toxické látky, bunkový stres, nedostatok živín, poškodenie DNA (radiácia), vedľajšie produkty bunkového metabolizmu. Vonkajšími signálnymi podnetmi apoptózy sú exogénny oxidačný stres (mierna ischemia), exitačné toxíny (glutamát, prísun iónov), trofické faktory (znížená obsadenosť receptorov), cytokíny TNF- $\alpha$  (tumor nekrotický faktor - $\alpha$ ) a FASL

(ligand pre Fas receptor), kortikosteroidy (lymfatický systém), vírusové infekcie, niektoré chemické a farmakologické látky. Citlivosť buniek na ktorýkoľvek podnet sa mení v závislosti od mnohých faktorov ako napr.: závažnosť stimulov, stav bunkového cyklu, expresia pro- a anti-apoptických proteínov, pričom nie všetky bunky odpovedajú apoptózou na rovnaký stimul.

### Extracelulárna (receptorová) aktivácia apoptózy

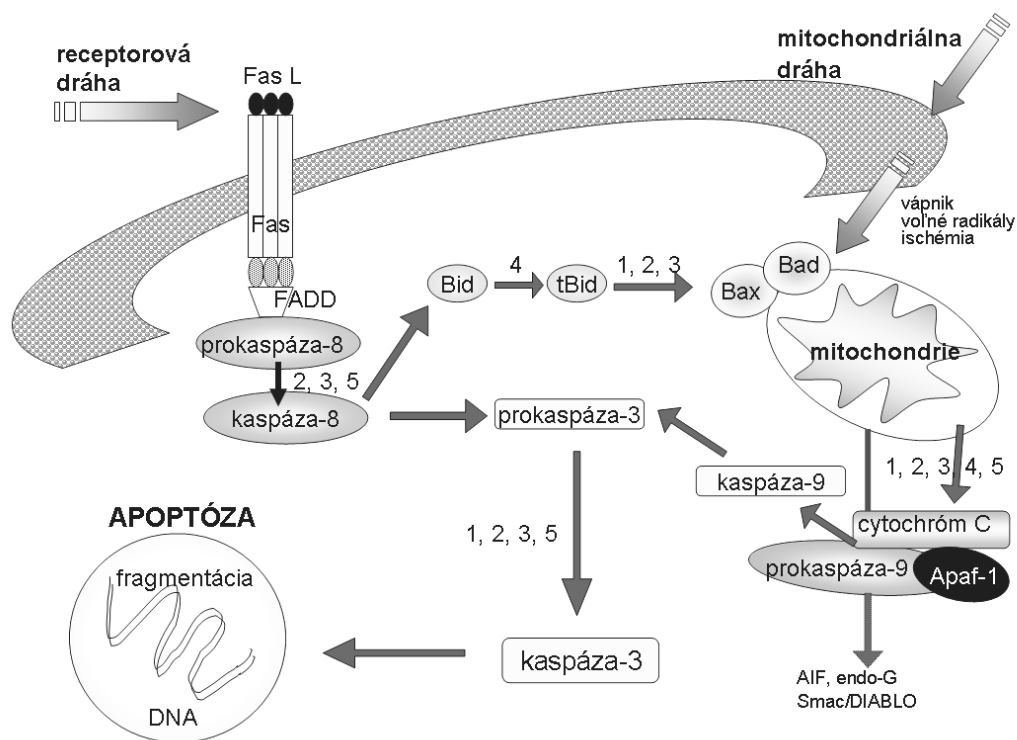
#### Receptory smrti

Extracelulárne apoptické signály sú prenášané do bunky cez transmembránové proteíny receptorov. Hlavným mimobunkovým aktivátorom apoptózy je cytokín produkovaný aktivovanými makrogámi, TNF (tumor nekrotický faktor). TNF je špecifickým ligandom pre receptory TNFR-1 a TNFR-2. Ďalším apoptickým ligandom je transmembránový proteín FasL, ktorý sa viaže na príslušný Fas-receptor (označovaný tiež ako Apo-1 alebo CD95), ktorý tiež patrí do superrodiny TNF receptorov. Do tejto skupiny sa zaraďujú aj receptory DR4 a DR5, ktoré sú väzobné proteíny pre TRAIL ligand (apoptózu indukujúci ligand súvisiaci s TNF). V súčasnosti je známych viac ako 30 rozdielnych členov veľkorodiny TNF receptorov<sup>3</sup>, ktoré sa delia na dva typy: typ I s obsahom intracelulárnej domény smrti (DD) v cytoplazme a typ II bez DD. Pre zahájenie apoptózy 1 bunky je potrebná väzba troch ligandov, ktoré indukujú trimerizáciu receptorovej molekuly. Zhluknutie receptorových DD iniciuje väzbu medzi DD iných signalizačných proteínov, tzv. adaptorových molekúl, ktoré s prokaspázou-8 vytvoria DISC komplex (death-inducing signalling complex). Vo vnútri tohto komplexu nastáva autoproteolytická aktivácia kaspázy-8. V bunkách typu I kaspáza-8 aktivuje ďalšie efektorové kaspázy, apoptická dráha sa uskutoční bez účasti mitochondrií. V bunkách typu II je k dispozícii malé množstvo kaspázy-8, preto sa aktivačná kaskáda uskutočňuje alternatívnou cestou cez mitochondrie<sup>4</sup>. Kaspáza-8 štípe Bid proteín za vzniku rozštiepeného tBid, ktorý po translokácii do mitochondrií a interakciou s Bak a Bax proteínmi (proapoptické proteíny Bcl-2 superrodiny) iniciuje uvoľnenie proapoptických molekúl cytochrómu C, AIF (apoptózu indukujúceho faktora), endonukleázy G, alebo Smac/DIABLO (cit.<sup>5</sup>, obr. 1).

### Intracelulárna (mitochondriálna) aktivácia apoptózy

#### Mitochondrie

Vnútroková cesta aktivácie apoptózy predstavuje odpoveď bunky na stimuly pochádzajúce zo samotnej bunky (aktivácia onkogénov, poškodenie DNA, uvoľnenie stresom indukovaných molekúl), ale aj na pôsobenie extracelulárnych apoptogénnych molekúl, napr. výšená koncentrácia vápnika, glutamátu, prítomnosť voľných radikálov, ale aj ischemia<sup>6</sup>. Kľúčovými regulátormi intracelulárneho mechanizmu apoptózy sú kanálové proteíny Bcl-2 veľko-



Obr. 1. Schéma receptorovej/mitochondriálnej dráhy apoptózy; aktivácia Fas receptora pôsobením FasL indukuje zapojenie adaptorovej molekuly FADD, ktorý priamo viaže procaspázu-8. Aktivovaná iniciálna kaspáza-8 aktivuje exekučnú procaspázu-3 na aktívnu kaspázu-3, ktorá priamo štiepi štrukturálne cytoskeletárne proteíny a inaktivuje enzýmy jadra. Aktivovaná kaspáza-8 štiepi Bid proteín na aktívny tBid, ktorý prostredníctvom proapoptických proteínov (Bax, Bad) uvoľňuje apoptogénny cytochróm C, ktorý s Apaf-1 a procaspázou-9 vytvoria apoptozóm. V tejto štruktúre nastane autoaktivácia kaspázy-9, ktorá v ďalšom kroku aktivuje premenu procaspázy-3 na účinnú kaspázu-3. Exekučná kaspáza-3 štiepi štrukturálne proteíny v cytoplazme a ovplyvňuje aktivity enzýmov jadra. Výsledkom procesu je fragmentácia DNA. Pro-apoptické pôsobenie niektorých rastlinných metabolitov na rôznych úrovniach apoptického mechanizmu je vyznačené číselne pre flavonoidy (1), terpenoidy (2), alkaloidy (3), fenolické látky (4) a sulfidické látky (5)

rodiny, ktoré kontrolujú a ovplyvňujú permeabilitu vonkajšej mitochondriálnej membrány. V súčasnosti je u ľudí známych 16 homológov Bcl-2 proteínov. Podľa účinku sa označujú ako antiapoptické proteíny (napr. Bcl-2, Bcl-XL, Bcl-w, Mcl-1), ktoré sú prítomné na vonkajšej strane mitochondriálnej membrány a inhibujú uvoľnenie cytochrómu C. Proapoptické proteíny (napr., Bax, Bak, Bok, Bad, Bim, Bid a Noxa) prítomné v cytoplazme sú apoptickým stimulom premiestnené do mitochondrií, kde indukciou tvorby pórov v membráne iniciujú uvoľnenie cytochrómu C a pôsobia ako promotory apoptózy.

Uvoľnený cytochróm C väzbou s Apaf-1 proteínom (aktivačný faktor-1 apoptickej proteázy) indukuje konformačnú zmenu, ktorá umožní väzbu Apaf-1 na ATP/dATP s procaspázou-9 za vzniku apoptozómu<sup>7</sup>. V tejto multiproteínovej štruktúre nastane autoproteolytická aktivácia kaspázy, ktorá v ďalšom kroku aktivuje efektorové kaspázy-3, -6 a -7. Výsledkom procesu je zahájenie kaspázovej kaskády.

Pôsobením apoptického stimulu dochádza k uvoľneniu niekoľkých proteínov z medzimembránového mito-

chondriálneho priestoru do cytoplazmy. Sú to predovšetkým cytochróm C, SMAC (second mitochondria-derived activator of caspases)/DIABLO (direct inhibitor of apoptosis (IAP)-binding protein), AIF (apoptosis-inducing factor), EndoG (endonukleáza G) a HTRA2/OMI (high-temperature-requirement protein A2). Z týchto proapoptických proteínov je pravdepodobne najvýznamnejší cytochróm C. Permeabilizácia vonkajšej mitochondriálnej membrány a uvoľnenie cytochrómu C prerušuje transport elektrónov, čo následne vyvoláva stratu mitochondriálneho transmembránového potenciálu, pokles hladiny ATP a odpriahnutie oxidatívnej fosforylácie<sup>8</sup>.

#### Kaspázy a ich úloha v apoptóze

Apoptóza iniciovaná extracelulárnymi alebo intracelulárnymi podnetmi má spoločnú exekučnú fázu – aktiváciu centrálnych efektorov apoptózy, ktorými sú kaspázy. Sú to cystenyl-aspartát proteázy (cytosolic aspartate-specific cysteine proteases), ktoré štiepia intracelulárne

substráty, štrukturálne a regulačné proteíny na špecifickom mieste zvyšku kyseliny asparágovej. Kaskády špecifických kaspáz sa nakoniec spájajú do spoločnej dráhy, ktorej výsledkom sú morfológické a biochemické zmeny charakterizujúce apoptickú bunku.

Kaspázy sa nachádzajú v bunke v neaktívnej forme. Aktivácia týchto inaktívnych proenzýmov nastáva: a) väzbou na APAF-1 (viď vyššie), alebo b) proteolytickým štiepením inou aktívnou kaspázou (vrátane autoaktivácie). Známych je 14 členov kaspázovej rodiny, ktoré sú podľa štruktúry a funkcie rozdelené do dvoch kategórií: iniciačné kaspázy, (kaspáza-2, -8, -9 a -10) regulujú apoptózu a aktivujú efektorové kaspázy, nazývané tiež exekučné kaspázy (kaspáza-3, -6 a -7) (cit.<sup>9</sup>).

Inhibítormi kaspáz sú antiapoptické proteíny (IAP), ktoré pôsobia ako negatívne regulátory apoptózy. Známych je osem IAP, z ktorých je najviac preštudovaný survivin. Mechanizmus pôsobenia predstavuje vytvorenie komplexu survivínu so Smac/DIABLO proteínom, v dôsledku čoho nedochádza k priamej interakcii s efektorovou kaspázou-3 (cit.<sup>10</sup>).

Receptorová a mitochondriálna dráha apoptózy sa spájajú na úrovni aktivácie kaspázy-3. Jej účinkom nastáva aktivácia ďalších proteolytických enzýmov spôsobujúcich rozklad štruktúrnych zložiek cytoplazmy (aktín, gelsolin, aktomyozín) a jadra (lamin), štiepenie genetického materiálu (fragmentácia DNA) a zabránenie opravy DNA. Výsledkom procesu je nezvratná smrť bunky.

#### Apoptické zmeny na úrovni jadra

Aktívne kaspázy degradujú DNA v jadre apoptických buniek nasledovne:

- Inaktivácia enzýmov DNA opravy: Enzým poly (ADP-ribózo) polymeráza (PARP) sa zúčastňuje opravy poškodenej DNA; je substrátom pre kaspázu-3. Rozštiepený PARP nemôže pôsobiť pri oprave poškodenej DNA.
- Inaktivácia enzýmov bunkovej replikácie: Kaspázy inaktivujú DNA topoizomerázu II (jadrový enzým dôležitý pre replikáciu a opravu DNA), čo vedie k poškodeniu DNA.
- Štiepenie štruktúrnych jadrových proteínov: Lamíny, intranukleárne proteíny jadra, sprostredkujú interakcie medzi chromatinom a jadrovou membránou. Degradácia lamínov kaspázou-6 spôsobí kondenzáciu chromatinu a fragmentáciu jadra<sup>11</sup>.
- Fragmentácia DNA: Fragmentáciu DNA na nukleozomálne jednotky spôsobuje enzým CAD (caspase activated DNase)<sup>12</sup>. CAD existuje ako inaktívny komplex s ICAD (inhibitor CAD, známy pod označením DNA fragmentačný faktor 45). V priebehu apoptózy je ICAD rozštiepený kaspázami a uvoľní sa CAD. Keďže CAD je DNáza, nastáva rýchla fragmentácia nukleárnej DNA a zánik bunky.

### 3. Rastlinné metabolity a apoptóza

Napriek tomu, že v nádorových bunkách neprebíha kontrolovaná apoptóza, niektoré formy liečby onkologických ochorení indukujú klasickú apoptózu cestou aktivácie mitochondriálnej dráhy. Perspektíva nových foriem liečby rakoviny predstavuje smerovanie na novoobjavené, na kaspázach nezávislé mechanizmy bunkovej smrti. Predpokladá sa účasť apoptózy pri neurodegeneratívnych, kardiovaskulárnych ochoreniach, AIDS, anémii, atď. Tu všade môžu v terapii zohrať významnú úlohu najmä selektívne pôsobiace inhibítory jednotlivých zložiek apoptických procesov. Okrem testovania syntetických molekúl je značná pozornosť venovaná prírodným látkam, najmä rastlinným metabolitom so širokou paletou štruktúrnych typov. Nasledujúce príklady sú preto len obmedzeným výberom charakteristických zástupcov.

#### Flavonoidy

Vo väčšine prípadov bol potvrdený cytotoxický účinok flavonoidov na rakovinové línie indukciou apoptózy. Zistila sa aktivácia kaspázy-3 a štiepenie PARP (cit.<sup>13–15</sup>), zriedkavejšie je pozorovaná aktivácia kaspázy-7 a -9 (cit.<sup>16</sup>) alebo Fas/Fas (cit.<sup>17</sup>), uvoľnenie mitochondriálneho cytochrómu C do cytozolu<sup>18</sup> alebo Bax (cit.<sup>17</sup>). Relatívnu nezávislosť bunkových signálnych procesov pri apoptóze názorne dokumentuje pokles hladiny Mcl-1 pri nezmenených koncentráciách Bax, Bcl-2, Bcl-x<sub>L</sub>, a Bak (cit.<sup>19</sup>).

#### Terpenoidy

Ginsenosidy tvoria podstatnú účinnú zložku fytofarmák s extraktom G-115 z koreňa žeň-šeňa (*Panax ginseng*). Štúdie potvrdili ich účinok na apoptózu<sup>20</sup>. Hlavný metabolit ginsenosidov R<sub>b1</sub>, R<sub>b2</sub>, a R<sub>c</sub> rozhodujúcou mierou ovplyvňuje viaceré etapy apoptózy buniek hepatoblastómu HepG2: aktiváciu kaspázy-3, -8 a -9, ako aj štiepenie cytozolových faktorov Brd a Bax. Zapojenie Fax/Faul systému nie je nutné.

Zodpovednosť za antihypoxický účinok extraktu EGb 761 z listov ginkga (*Ginkgo biloba*) sa prisudzuje frakcii obsahujúcej terpenové laktóny (ginkgolidy A, B, C, J a bilobalid). Ich rozdielne antiapoptické pôsobenie bolo sledované v modeloch fokálnej cerebrálnej ischémie<sup>21</sup>. V primárnych kultúrach neurónov hippocampu a astrocytov novorodených potkanov ginkgolid B (1 μM) a bilobalid (10 μM) chránia neuróny pred poškodením vyvolaným glutamátom (1 mM). Ginkgolid B (10 μM), ginkgolid J (100 μM) a bilobalid (1 nM) znižovali poškodenie spôsobené staurosporínom (200 nM) v kultúre neurónov kuračích embryí. Ginkgolid B (100 nM) a bilobalid (100 nM) v kultúre neurónov hippocampu potkana inhibujú apoptózu vyvolanú staurosporínom (300 nM). Ginkgolid A tieto ochranné účinky nevykazoval.



Karotenoidom ovocia a zeleniny sa prisudzujú antioxidačné a chemoprotektívne účinky. V modeli HL-60 promyelocytických leukemických buniek sa dokázalo, že induktorom apoptózy nie je lykopén, ale jeho produkt metabolickej oxidácie, ktorý zvyšuje aktivitu kaspázy-8 a -9, expresiu Bcl-2 a Bcl-x<sub>L</sub>, ale neovplyvňuje hladinu Bax (cit.<sup>22</sup>).

Aj ďalšie štúdie potvrdzujú, že mnohé terpenoidy (saponinové glykozidy sóje<sup>23</sup>,  $\alpha$ - a  $\beta$ -kyseliny chmeľu<sup>24</sup>, niektoré silice alebo ich zložky<sup>25–27</sup>) modifikujú aktivitu kaspáz, uvoľňujú cytochróm C do cytozolu, štiepia PARP alebo znižujú hladinu Bcl-2.

#### Alkaloidy

Fytofarmaká obsahujúce extrakt Kawa-Kawa (z podzemku *Piper methysticum*) môžu pri nesprávnej výrobnej technológii obsahovať hepatotoxický alkaloid pipermethystín. Pôsobenie 100 mM pipermethystínu spôsobilo 90% zníženie viability buniek hepatómu HepG2 už po 24h. Alkaloidom indukovaná apoptóza bola spojená s aktiváciou kaspázy-3 (cit.<sup>28</sup>). Galantamín je účinnou látkou registrovaného lieku pri liečbe Alzheimerovej choroby. Vykazuje koncentračne závislý antiapoptický účinok s maximom pri 300 nM. Pri terapii môže priaznivo spolupôsobiť trojnásobné zvýšenie expresie Bcl-2 (cit.<sup>29</sup>). Tetrandín vykazuje okrem cytoprotektívneho účinku aj výraznú cytotoxicitu. Napr. apoptóza buniek hepatoblastómu HepG2 (IC<sub>50</sub> 20  $\mu$ M) sa vysvetľuje potlačením Bcl-x<sub>L</sub>, štiepením Bid a Bax, uvoľnením cytochrómu C, ako aj aktiváciou kaspázy-9, -3 a -8 (cit.<sup>30</sup>). V bunkách neuroblastómu myši Neuro 2a bol pozorovaný duálny, koncentračne závislý účinok: pri koncentrácii 1  $\mu$ M prevládal cytoprotektívny účinok, avšak pri koncentrácii 10  $\mu$ M bol indukovaný Bax a teda aj apoptóza<sup>31</sup>. Príkladom nežiadúcej indukcie apoptózy je pôsobenie morfinu, ktorý znižuje počet makrofágov, čím sa oslabuje celá imunitná reakcia organizmu. V ľudských monocytoch morfin indukuje syntézu proapoptického Bax proteínu a fragmentáciu DNA (cit.<sup>32</sup>).

#### Fenolické látky

Výrazný proapoptický účinok kurkumínu (40  $\mu$ M) bol potvrdený v bunkových líniiach pľúcnej rakoviny A549 a H1299. Pôsobenie po 12h sa prejavilo poklesom expresie Bcl-2 a Bcl-x<sub>L</sub>. Gény pre Bak a kaspázy ostali nezmenené až do koncentrácie 60  $\mu$ M, pokles ich expresie nastal už pri koncentrácii 80–160  $\mu$ M (cit.<sup>33</sup>). Naopak, bola pozorovaná inhibícia apoptózy vyvolaná pôsobením fotosenzitizeru (C.I.45440) na bunky epidermálneho karcinómu A431 v prítomnosti 100  $\mu$ M kurkumínu, ktorý potlačil uvoľnenie cytochrómu C z mitochondrií a aktiváciu kaspázy-3 (cit.<sup>34</sup>). Epidemiologické údaje a *in vitro* štúdie s polyfenolmi čierneho a zeleného čaju potvrdzujú ich efektívnosť pri prevencii rakoviny. Najúčinnšie sú epigalokatechin-3-galát a teaflavíny. Pre rôzne typy nádorových bu-

niek sú inhibítormi Bcl-x<sub>L</sub> a Bcl-2 (cit.<sup>35–37</sup>). V mnohých líniiach buniek rakoviny prsníka bola potvrdená proapoptická aktivita resveratrolu<sup>38</sup>. Duálny účinok na nádorové bunky však vykazuje v prítomnosti známych cytotoxických látok: kombinované pôsobenie resveratrolu s paclitaxelom na non-Hodgkinov lymfóm sa prejavilo zvýšenou apoptózou prostredníctvom tvorby tBid, uvoľnenia cytochrómu C, aktivácie kaspárovej kaskády a štiepenia PARP (cit.<sup>39</sup>). Naopak, v leukemických bunkách pri koncentrácii resveratrolu 4 až 8  $\mu$ M a pôsobení vinkristínu alebo daunorubicínu dochádza k inhibícii kaspáz, DNA fragmentácie a uvoľneniu cytochrómu C (cit.<sup>40</sup>).

#### Sulfidické látky

Inhibičný účinok na proliferáciu rôznych línii nádorových buniek a indukciiu apoptózy v nich vyvolávajú špecifické obsahové látky cesnaku. Alicín aktivuje kaspázy-3, -8 a -9 a štiepi PARP (cit.<sup>41</sup>). Aktívne sú aj jeho rozkladné produkty. Ajoén spôsobuje uvoľnenie cytochrómu C, znižuje hladinu Bcl-2 a aktivuje kaspázu-3 (cit.<sup>42,43</sup>). Expresiu Bcl-2 inhibuje tiež S-allylcysteín<sup>44</sup>, dialyldisulfid aktivuje kaspázu-3 a štiepi PARP (cit.<sup>45</sup>). Sulforafán, ktorý obsahuje najmä zelenina z čeľade Brassicaceae, je schopný indukovať apoptózu rôznych typov nádorových buniek aktiváciou kaspázy-3, -8 a -9, štiepením PARP, aktiváciou Bax a deaktiváciou Bcl-2 (cit.<sup>46–48</sup>).

Uvedené príklady dokumentujú rozsiahly potenciál rastlinných metabolitov ovplyvňovať rozhodujúce životné procesy bunky, a teda aj perspektívu ich využitia v terapii mnohých ochorení, pričom môžu byť aplikované samostatne alebo v kombináciách s inými terapeutikami<sup>49–51</sup>. Napr. v *in vitro* teste s leukemickou líniiou L1210 kvercetín a luteolín pozitívne modulovali účinnosť cisplatiny, kým apigenín, galangín a chryzín jej cytotoxický účinok tlmili. Pri použití doxorubicínu bola jeho účinnosť znížená pri všetkých piatich flavonoidoch<sup>52,53</sup>. V odlišných modeloch – línii MCF-7 a MDA-MB468 rakoviny prsníka – boli účinky doxorubicínu, cisplatiny alebo karboplatiny potencionálne silibínom<sup>54</sup>.

Druhou možnosťou ovplyvnenia bunkových procesov je prevencia vzniku nádorových ochorení – využitie účinných prírodných látok vo výžive (nutraceutiká). Epidemiologické štúdie a klinické testy s prípravkami obsahujúcimi štandardizované množstvo aktívneho rastlinného metabolitu sú v ostatnom desaťročí predmetom mnohých diskusií s prevažne pozitívnym záverečným hodnotením.

## 4. Záver

V poslednej dobe odborná literatúra zaznamenáva veľa dôkazov o tom, že apoptóza nedokáže vysvetliť všetky formy programovanej bunkovej smrti. Výraz „paraptóza“ popisuje neapoptickú bunkovú smrť charakterizovanú prítomnosťou vakuol v cytoplazme, bez fragmentácie jadra, kondenzácie chromatinu a tvorby apoptických

teliesok. Tento druh bunkovej smrti môže byť indukovaný látkami, ktoré za iných podmienok indukujú aj apoptózu (napr. NO, overexpresia Bax, hypoxia). Bunky bez Apaf-1 alebo kaspáz, ktoré sú nevyhnutné pre proces apoptózy, podliehajú smrti spôsobom nezávislým na kaspázach<sup>55</sup>. Pri štiepení jadrových laminov a cytoskeletových elementov sa uvažuje aj o účasti iných proteáz ako sú kaspázy<sup>56</sup>. Schopnosť niektorých buniek prežít napriek aktivácii pro-apoptických kaspáz znamená pozoruhodnú plasticitu programovanej bunkovej smrti. Znamená to, že samotné kaspázy nie sú dostačujúce pre indukciu apoptózy. Odborná literatúra neustále podáva dôkazy o nových regulátoroch a/alebo inhibične pôsobiacich proteínoch apoptických signalizačných dráh. Poznanie presného mechanizmu a regulácie bunkovej smrti umožní modifikáciu molekulárnych krokov apoptických signalizačných pochodov. Napriek tomu, že v nádorových bunkách neprebíha kontrolovaná apoptóza, niektoré formy liečby rakoviny indukujú klasickú apoptózu cestou aktivácie mitochondriálnej dráhy. Perspektíva nových foriem liečby rakoviny predstavuje zameranie pozornosti na novo objavené, na kaspázach nezávislé mechanizmy bunkovej smrti.

*Práca vznikla v rámci riešenia projektu VEGA 1/1185/04.*

#### Skratky

AIF	faktor indukujúci apoptózu
Apaf-1	aktivačný faktor 1 apoptózy
Bad	Bcl-2 asociovaný promótor smrti
Bak	homológny antagonista B-buniek
Bax	Bcl-2 asociovaný x proteín
Bcl-2	proteíny lymfómu B-buniek
Bcl-x <sub>L</sub>	dlhá forma apoptického regulátora Bcl-x
Bid	agonista BH3-interagujúcej domény smrti
CAD	kaspázou indukovateľná DNáza
DD	doména smrti
DIABLO	priamy inhibítor apoptózy viažuci IAP
DISC	signalizačný komplex indukujúci smrť
DR4, DR5	receptory smrti viažuce TRAIL ligand
Endo G	endonukleáza G
FAS (CD95)	receptor pre apoptické signály, súčasť veľkorodiny TNF receptorov
FASL	ligand pre FAS receptor
HTRA2	proteín A2 s nárokom na vysokú teplotu
IAP	proteín inhibujúci apoptózu
ICAD	inaktívna kaspázou indukovateľná DNáza
Mcl-1	antiapoptický proteín inhibujúci uvoľnenie cytochrómu C
PARP	poly(ADP-ribózo) polymeráza
Smac	druhý mitochondriálny aktivátor kaspáz
t-Bid	rozštiepený Bid
TNF- $\alpha$	tumor nekrotický faktor- $\alpha$
TNFR-1(2)	receptor 1(2) pre TNF
TRAIL	apoptózu indukujúci ligand súvisiaci s TNF- $\alpha$

#### LITERATÚRA

- Eguchi Y., Shimizu S., Tsujimoto Y.: *Cancer Res.* 57, 1835 (1997).
- Formigli L., Papucci L., Tani A., Schiavone N., Tampestini A., Orlandini G. E., Capaccioli S., Orlandini S. Z.: *J. Cell. Physiol.* 182, 41 (2000).
- Tafuku S., Matsuda T., Kawakami H., Tomita M., Yagita H., Mori N.: *Eur. J. Haematol.* 76, 64 (2006).
- Bagci E. Z., Vodovotz Y., Billiar T. R., Ermentrout G. B., Bahar I.: *Biophys J.* 90, 1546 (2006).
- Du J., Wang X., Miereles C., Bailey J. L., Debigare R., Zheng B., Price S. R., Mitch W. E.: *J. Clin. Invest.* 113, 115 (2004).
- Seiler N., Raul F.: *J. Cell Mol. Med.* 9, 623 (2005).
- Liu X., Kim C. N., Yang J., Jemmerson R., Wang X.: *Cell* 86, 147 (1996).
- Robertson J. D., Orrenius S.: *Toxicology* 181, 491 (2002).
- Linton S. D.: *Curr. Top. Med. Chem.* 5, 1697 (2005).
- Song Z., Yao X., Wu M.: *J. Biol. Chem.* 278, 23130 (2003).
- Ruchaud S., Korfali N., Villa P., Kottke T. J., Dingwall C., Kaufmann S. H., Earnshaw W. C.: *EMBO J.* 21, 1967 (2002).
- Samejima K., Tone S., Earnshaw W. C.: *J. Biol. Chem.* 276, 45427 (2001).
- Chan F. L., Choi H. L., Chen Z. Y., Chan P. S. F., Huang Y.: *Cancer Lett.* 160, 219 (2000).
- Li Y. C., Tyan Y. S., Kuo H. M., Chang W. C., Hsia T. C., Chung J. G.: *Food Chem. Toxicol.* 42, 37 (2004).
- Ueda S., Nakamura H., Masutani H., Sasada T., Takabayashi A., Yamaoka Y., Yodoi J.: *Mol. Immunol.* 38, 781 (2001).
- Seo H. J., Surh Y. J.: *Mutat. Res.* 496, 191 (2001).
- Hsu Y. L., Kuo P. L., Lin C. C.: *Biochem. Pharmacol.* 67, 823 (2004).
- Chena C., Wub C., Lin J.: *Biochem. Pharmacol.* 67, 53 (2004).
- Chen Y., Shen S., Lin H.: *Biochem. Pharmacol.* 66, 1139 (2003).
- Oh S. H., Yin H. Q., Lee B. H.: *Arch. Pharm. Res.* 27, 402 (2004).
- Ahlemeyer B., Krieglstein J.: *Pharmacopsych.* 36, Suppl.1, S8 (2003).
- Zhang Z., Kotake-Nara E., Ono H., Nagao A.: *Free Rad. Biol. Med.* 35, 1653 (2003).
- Yanamandra N., Berhow M. A., Konduri S., Dinh D. H., Olivero W. C., Nicolson G. L., Rao J. S.: *Clin. Exp. Metast.* 20, 375 (2003).
- Chen W., Lin J.: *J. Agric. Food Chem.* 52, 55 (2004).
- Calabrini A., Stringaro A., Toccaceli L., Meschini S., Marra M., Colone M., Salvatore G., Mondello F., Arancia G., Molinari A.: *J. Invest. Dermatol.* 122, 349 (2004).
- Burke Y. D., Ayoubi A. S., Werner S. R., McFarland B. C., Heilman D. K., Ruggeri B. A., Crowell P. L.:

- Anticancer Res. 22, 3127 (2002).
27. Na H. J., Koo H. N., Lee G. G., Yoo S. J., Park J. H., Lyu Y. S., Kim H. M.: *Clin. Chim. Acta* 314, 215 (2001).
  28. Nerurkar P. V., Dragull K., Tang C. S.: *Toxicol Sci.* 79, 106 (2004).
  29. Arias E., Alés E., Gabilan N. H., Cano-Abad M. F., Villarroja M., García A. G., López M. G.: *Neuropharmacol.* 46, 103 (2004).
  30. Oh S., Lee B.: *Biochem. Pharmacol.* 66, 725 (2003).
  31. Jin Q., Kang C., Soh Y., Sohn N. W., Lee J., Cho Y. H., Baik H. H., Kang I.: *Life Sci.* 71, 2053 (2002).
  32. Singhal P. C., Kapasi A. A., Franki N., Reddy K.: *Immunology* 100, 57 (2000).
  33. Pillai G. R., Srivastava A. S., Hassanein T. I., Chauhan D. P., Carrier E.: *Cancer Lett.* 208, 163 (2004).
  34. Chan W., Wu H.: *J. Cell. Biochem.* 92, 200 (2004).
  35. Lung H. L., Ip W. K., Chen Z. Y., Mak N. K., Leung K. N.: *Int. J. Mol. Med.* 13, 465 (2004).
  36. Leone M., Zhai D. Y., Sareth S., Kitada S., Reed J. C., Pellecchia M.: *Cancer Res.* 63, 8118 (2003).
  37. Masuda M., Suzui M., Lim J. T. E., Weinstein I. B.: *Clin. Cancer Res.* 9, 3486 (2003).
  38. Laux M. T., Aregullin M., Berry J. P., Flanders J. A., Rodriguez E.: *J. Altern. Compl. Med.* 10, 235 (2004).
  39. Jazirehi A. R., Bonavida B.: *Mol. Cancer Ther.* 3, 71 (2004).
  40. Ahmad K. A., Clement M., Hanif I. M., Pervaiz S.: *Cancer Res.* 64, 1452 (2004).
  41. Oommen S., Anto R. J., Srinivas G., Karunakaran D.: *Eur. J. Pharmacol.* 485, 97 (2004).
  42. Hassan H. T.: *Leuk. Res.* 28, 667 (2004).
  43. Ahmed N., Laverick L., Sammons J., Zhang H., Maslin D. J., Hassan H. T.: *Anticancer Res.* 21, 3519 (2001).
  44. Balasenthil S., Rao K. S., Nagini S.: *Cell. Biochem. Funct.* 20, 263 (2002).
  45. Kwon K. B., Yoo S. J., Ryu D. G., Yang J. Y., Rho H. W., Kim J. S., Park J. W., Kim H. R., Park B. H.: *Biochem. Pharmacol.* 63, 41 (2002).
  46. Gingras D., Gendron M., Boivin D., Moghrabi A., Theoret Y., Beliveau R.: *Cancer Lett.* 203, 35 (2004).
  47. Singh A. V., Xiao D., Lew K. L., Dhir R., Singh S. V.: *Carcinogenesis* 25, 83 (2004).
  48. Jackson S. J. T., Singletary K. W.: *Carcinogenesis* 25, 219 (2004).
  49. Los M., Burek C. J., Stroh C., Benedyk K., Hug H., Mackiewicz A.: *Drug Discov. Today* 8, 67 (2003).
  50. Kiechle F. L., Zhang X.: *Clin. Chim. Acta* 326, 27 (2002).
  51. Alam J. J.: *Trends Biotechnol.* 21, 479 (2003).
  52. Cipák L., Rauko P., Miadoková E., Cipáková I., Novotný L.: *Leuk. Res.* 27, 65 (2003).
  53. Cipák L., Novotný L., Cipáková I., Rauko P.: *Nutr. Res.* 23, 1045 (2003).
  54. Tyagi A. K., Agarwal C., Chan D. C. F., Agarwal R.: *Oncol. Rep.* 11, 493 (2004).
  55. Lockshin R. A., Zakeri Z.: *Curr. Opinion Cell. Biol.* 14, 727 (2002).
  56. Leist M., Jäätelä M.: *Cell Death Differ.* 8, 324 (2001).

**M. Ficková<sup>a</sup> and M. Nagy<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>*Institute of Experimental Endocrinology, Slovak Academy of Sciences, Bratislava*, <sup>b</sup>*Department of Pharmacognosy and Botany, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Bratislava*): **Apoptosis – Programmed Cell Death and Plant Metabolites**

Apoptosis is a fundamental process in the development and homeostasis of multicellular organisms. The process is a genetically controlled normal form of cell death characterized by specific morphological, biochemical and molecular events. Two mechanisms of apoptosis are described: intracellular or mitochondrial pathway and extracellular or death receptor pathway. Deregulation of apoptosis can result in diseases like cancer, autoimmune disease (AIDS), neurodegenerative disease (Alzheimer's disease). Modulation of apoptosis signaling pathways by naturally occurring compounds of plant origin is a novel promising approach in innovative therapeutics.

## FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI PRACHŮ Z ELEKTRICKÝCH ODLUČOVAČŮ

MARTIN MARYŠKA<sup>a</sup> a JAROSLAV HOFMANN<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav skla a keramiky, Fakulta chemické technologie,

<sup>b</sup> Ústav fyziky a měřicí techniky, Fakulta chemicko-inženýrská, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

Martin.Maryska@vscht.cz, Jaroslav.Hofmann@vscht.cz

Došlo 13.9.05, přijato 19.12.05.

Klíčová slova: elektrický odlučovač, chemické a fázové složení prachů

### Obsah

1. Úvod
2. Metody určování fyzikálních a chemických vlastností odlučovaných částic
  - 2.1. Metody užívané pro zjišťování chemického složení
  - 2.2. Metody používané pro zjišťování fázového složení prachů
  - 2.3. Metody používané pro měření velikosti částic a pro určení rozdělení velikosti částic
  - 2.4. Metody stanovení rezistivity částic
3. Vliv fyzikálních a chemických vlastností částic na účinnost elektrického odlučování
  - 3.1. Vliv velikosti částic
  - 3.2. Vliv rezistivity částic
  - 3.3. Vliv chemického a mineralogického složení částic
4. Příklad výsledků experimentálního studia vlastností prachů
  - 4.1. Výsledky měření chemického složení vzorku popílku pomocí rentgenové fluorescenční analýzy
  - 4.2. Výsledky měření mineralogického složení vzorku popílku pomocí rentgenové difrakce
  - 4.3. Výsledky měření distribuce velikosti částic vzorku popílku
5. Závěr

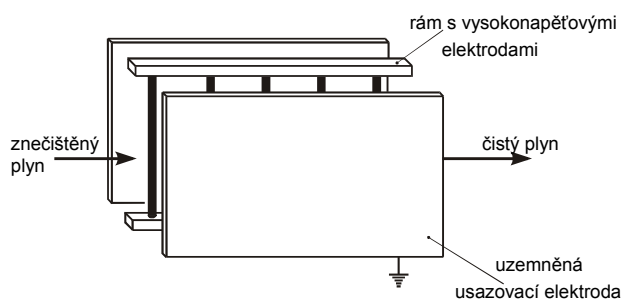
### 1. Úvod

Zařízení s elektrickým odlučovačem patří mezi nejnúčinnější prostředky pro odstranění pevných exhalací v kouřových plynech při spalování uhlí v elektrárenských a teplárenských kotlích a při odlučování prachů vznikajících

např. při výrobě stavebních hmot, v hutích a ve spalovnách odpadků. Při elektrickém odlučování se využívá rozdílných dielektrických vlastností nosného plynu a odlučovaných částic. Znečištěné plyny vstupují vstupním dílem řídicím rychlostní profil proudění plynu a prachu do skříně odlučovače a procházejí systémem tvořeným usazovacími elektrodami, mezi něž jsou zavěšeny elektrody vysokonapěťové. Ty jsou připojeny na záporný pól zdroje usměrněného velmi vysokého napětí. Schematický náčrt jednostupňového komorového odlučovače je na obr. 1.

Vlivem silného nehomogenního elektrického pole dochází v ionizační oblasti v okolí vysokonapěťových elektrod k ionizaci plynu a v transportní oblasti odlučovače k nabíjení částic prachu zápornými ionty. Nabité částice prachu jsou převážně účinkem sil elektrického pole přitahovány k usazovacím elektrodám, na nichž se shromažďují. K čištění usazovacích i vysokonapěťových elektrod slouží oklepávací zařízení. Oklepaná vrstva prachu padá do výsypku a odtud je prach odběrovým zařízením dopravován k další úpravě nebo na složiště. Výhodou elektrického odlučování je zejména vysoká účinnost procesu (až 99,9 %), vysoká provozní spolehlivost a nízká tlaková ztráta čištěného plynu. K nevýhodám patří velké pořizovací náklady a závislost účinnosti odlučování (zpravidla definované pomocí tzv. odlučivosti) na fyzikálních a chemických vlastnostech odlučovaných částic, zejména na rezistivitě částic, distribuci velikostí částic a na jejich chemickém a mineralogickém složení. Fyzikální principy elektrického odlučování, mechanické a elektrické součásti zařízení s elektrickým odlučovačem, výsledky měření na odlučovačích i na jejich laboratorních modelech a výsledky matematického modelování odlučovačů jsou popsány v řadě publikací. K základním patří monografie<sup>1,2</sup>.

S rostoucími požadavky na čistotu ovzduší jsou v současné době teoretické a vývojové práce v oblasti elektrického odlučování soustředěny zejména na zvýšení odlučivosti ultrajemných částic (menších než 0,5  $\mu\text{m}$ ) a na



Obr. 1. Schematický náčrt jednostupňového komorového odlučovače

zvýšení odlučivosti částic s extrémně nízkou rezistivitou (menší než  $10^4 \Omega \text{ cm}$ ) a extrémně vysokou rezistivitou (přesahující  $10^{12} \Omega \text{ cm}$ )<sup>3-5</sup>. Teoretické studium a zejména matematické modelování elektrických odlučovačů se zaměřuje zpravidla na následujících dílčí etapy při elektrickém odlučování<sup>6</sup>:

- řízení toku plynu,
- rozložení elektrického pole mezi elektrodami a vlastnosti korónového výboje,
- nabíjení částic a jejich pohyb mezi elektrodami,
- usazování částic na uzemněných elektrodách.

Odlučivost elektrického odlučovače je závislá na vstupních a operačních parametrech a na veličinách, které souvisí s prostorovým uspořádáním odlučovače. Ke vstupním parametrům patří aerodynamické veličiny, které popisují kinematické vlastnosti vstupujícího plynu, jeho teplota a dále fyzikální a chemické vlastnosti částic, které vstupující plyn unáší. K nejdůležitějším operačním parametrům patří hodnota a časový průběh provozního napětí mezi elektrodami a frekvence oklepávání elektrod. Prostorové uspořádání odlučovače je charakterizováno zejména tvarem a velikostí vysokonapěťových a usazovacích elektrod, roztečí elektrod, uspořádáním vstupního dílu a výstupního dílu.

Příspěvek je zaměřen na metody posuzování fyzikálních a chemických vlastností odlučovaných částic a na vyhodnocení jejich vlivu na účinnost odlučovacího procesu.

## 2. Metody určení fyzikálních a chemických vlastností odlučovaných částic

K chemickým a fyzikálním vlastnostem odlučovaných částic, které významně ovlivňují odlučivost, patří chemické a mineralogické složení částic, rezistivita částic a distribuce jejich velikostí. Metody, které jsou vhodné a prakticky realizovatelné pro zjištění požadovaných údajů, jsou:

*pro zjištění chemického složení:*

- rentgenová mikroanalýza (pro pevné vzorky),
- rentgenová fluorescenční analýza (pro pevné vzorky),
- atomová absorpční popř. emisní spektroskopie (pro analýzu vzorků převedených do roztoku),
- klasická chemická analýza (pro analýzu vzorků převedených do roztoku),

*pro určení fázového (mineralogického) složení:*

- rentgenová difrakční analýza,
- rentgenová mikroanalýza (v kombinaci s dalšími metodami),
- jako doplňkové lze použít metody termické analýzy, která poskytuje informace o chování látek při proměnné teplotě (teploty rozkladu, slinování, dehydratace atd.) a o modifikačních přeměnách krystalických látek,

*pro stanovení distribuce velikostí částí:*

- optický mikroskop (pro částice větší než 1  $\mu\text{m}$ ),

- elektronový mikroskop (pro částice větší než 2 nm),
- laserové přístroje pro měření velikosti částic (částice jsou obvykle v suspenzi), které pracují obvykle v oblastech 0,1 až 1200  $\mu\text{m}$ ,

*pro stanovení rezistivity částic:*

- laboratorní metody,
- provozní metody (*in situ*),
- výpočet pomocí empirického vztahu.

### 2.1. Metody užívané pro zjišťování chemického složení

Výše uvedené metody pro zjišťování chemického složení jsou uvedeny v pořadí, podle jejich vhodnosti pro měření prachů.

Rentgenová mikroanalýza je vhodná pro zjišťování prvků od sodíku výše (běžně), popřípadě v závislosti na kvalitě přístroje od bóru výše (nelze stanovit např. obsah lithia). Tato metoda vyžaduje vodivý vzorek nebo u nevodivých vzorků jejich pokovení (obvykle uhlíkem, který pak není stanovován). Analyzovaný objem je kolem 3  $\mu\text{m}^3$ . Kvantitativní stanovení je závislé na kvalitě použitých standardů.

Rentgenová fluorescenční analýza stanoví i obsah lithia. Pracuje se obvykle se vzorky ve formě tablet a pro kvantitativní vyhodnocení jsou opět důležité použité standardy. Ve srovnání s rentgenovou mikroanalýzou je třeba větší množství vzorku.

Analýzy vzorků převedených do roztoků jsou srovnatelné s instrumentálními metodami, ale největší jejich slabinou je právě převod vzorku do roztoku a podstatně větší pracnost a časová náročnost.

### 2.2. Metody používané pro zjišťování fázového složení prachů

Pro tento účel se používají především dvě metody – rentgenová difrakční analýza a rentgenová mikroanalýza. Rentgenová difrakční analýza je dnes standardní metodou pro určování mineralogického složení částic o velikosti kolem 10  $\mu\text{m}$  a větších. Tato metoda poskytuje významné výsledky a u komplikovaných systémů (jakými jsou úlety z komínů) se užívá ve spojení s chemickou analýzou vzorku. Rentgenová mikroanalýza umožňuje stanovit mineralogické složení nepřímo, tj. přepočtem prvkového chemického složení stanoveného touto metodou na předpokládané minerály. Pro odhad přítomných mineralogických fází se využívají další znaky zjistitelné touto metodou – morfologie krystalů, změny v morfologii při proměnné teplotě apod. Pro doplnění vlastností prachů lze využít i metody termické analýzy, jak je uvedeno výše.

Zjištění fázového (mineralogického) složení úletu umožňuje i odhadnout podmínky vzniku minerálních fází a hodnotit například průběh spalovacího procesu. Výsledky jsou závislé na aktuálnosti databází použitých pro vyhodnocování naměřených spekter a na zkušenosti toho, kdo spektra vyhodnocuje. Z mineralogického rozboru lze

odhadovat chování částic popela při různé teplotě, slinovací pochody, vyhodnocovat elektrické vlastnosti a další.

### 2.3. Metody používané pro měření velikosti částic a pro určení rozdělení velikosti částic

Částice popela se dělí podle své velikosti do tří skupin. První skupina se označuje jako ultrajemné a jejich velikost je pod 0,5  $\mu\text{m}$ . Druhá skupina částic je označována jako jemné a jejich velikost je v rozmezí 0,5–4  $\mu\text{m}$ . Tyto dvě skupiny mají největší vliv na účinnost odlučovače, protože významně ovlivňují průběh nabíjení částic. Do třetí skupiny patří hrubé částice o velikosti větší než 4  $\mu\text{m}$  (udává se rozmezí 4–10  $\mu\text{m}$ ).

Výběr metody pro měření velikosti částic je závislý na předpokládané velikosti částic. Relativně nejjednodušší je optická mikroskopie, kdy lze vzorek připravit s minimální časovou ztrátou. Problémem může být tvorba shluků částic a tím se prodlužuje doba pro vyhodnocení.

Elektronová mikroskopie vyžaduje poněkud složitější přípravu vzorku (především elektricky nevodivých, kdy je třeba je pokovit (nejvhodnější je zlato, které se nanáší ve vakuu), ale získané obrazové informace mají ve srovnání s optickou mikroskopií nesrovnatelně vyšší hloubku ostrosti a není problém vyhodnocovat i velice reliéfní vzorky. Pro vyhodnocení rozdělení velikosti částic optickou i elektronovou mikroskopií se v současnosti s výhodou používá počítačová analýza obrazu, která umožňuje vyhodnotit v relativně krátké době velké množství částic a tím získat přesnější výsledky.

Laserové metody pracují se suspenzí vzorku. Výhodou jsou minimální požadavky na přípravu vzorků, nevýhodou je (u vzorků vytvářejících shluky) obtížná rozlišitelnost shluků částic od jednotlivých částic. U těchto metod probíhá vyhodnocení s využitím komerčního softwaru dodávaného se zařízením.

Pro určení velikosti částic lze využít i jiných metod, pro ultrajemné částice například diferenciální analyzátor mobility částic (metoda DMA), pro větší částice cyklony nebo vícestupňový Bernerův nízkotlaký dělič částic (metoda BLPI) vhodný i pro vysoké teploty plynů.

### 2.4. Metody stanovení rezistivity částic

Rezistivita vrstvy prachových částic se stanovuje jako minimální hodnota elektrického odporu vrstvy prachu naměřená mezi elektrodami, které jsou od sebe vzdáleny na jednotkovou vzdálenost a obě mají ve styku s prachem jednotkovou plochu. Mezi nejpropracovanější laboratorní metody stanovení rezistivity patří laboratorní metody založené na IEEE Standardu 548 z roku 1984 (cit.<sup>7</sup>). V našich podmínkách platí pro tento účel ČSN EN 61241-2-2 z roku 1997 (cit.<sup>8</sup>). V laboratorních podmínkách se rezistivita určí na základě změřeného proudu, který prochází prachovou vrstvou za předepsaných podmínek a stavu prachové vrstvy. Obvykle se měří podle požadavku zadavatele i závislost rezistivity na teplotě, případně na intenzi-

tě elektrického pole, ve kterém se měřený vzorek nachází. Jednotlivé laboratorní metody se liší zejména tvarem elektrod a způsobem prezentace výsledku měření.

Pro provozní měření rezistivity prachových částic bylo vyvinuto několik typů přístrojů s různým typem elektrod. Řada prací je věnována vývoji software pro výpočet rezistivity prachu v závislosti na jeho chemickém složení a fyzikálních vlastnostech.

## 3. Vliv fyzikálních a chemických vlastností částic na účinnost elektrického odlučování

Prachy, které produkuje průmyslová výroba, jsou směsí nejrůznějších chemických sloučenin s rozdílnou velikostí částic. V případě spalování paliva je popel vznikající ve spalovací zóně směsí sloučenin převážně na bázi hlinitokřemičitanů se střední velikostí kolem 15  $\mu\text{m}$ . Kondenzací v chladnějších částech však vznikají vedle částic popela i submikronové částice. Fyzikální a chemické vlastnosti odlučovaných částic významně ovlivňují provoz a účinnost elektrických odlučovačů. V současnosti platí pro nové kotle spalující fosilní paliva emisní standard 20 až 50  $\text{mg m}^{-3}$  spalin. V budoucnu se očekává výrazné zprůšnění této normy na 5  $\text{mg m}^{-3}$  a méně.

### 3.1. Vliv velikosti částic

Účinnost elektrického odlučování je vyšší než 99 %, je-li posuzována na základě hmotnosti částic v jednotce objemu plynu ( $\text{mg m}^{-3}$ ). Zjišťujeme-li ale počet částic v jednotce objemu plynu, může být účinnost elektrického odlučování výrazně nižší. Je to způsobeno tím, že je problematické elektrické odlučování submikronových částic, zejména v důsledku jejich nedostatečného nabití v prostoru mezi elektrodami a možného stržení z usazovací elektrody okolním proudícím plynem. Zlepšení účinnosti odlučování ultrajemných částic je možno dosáhnout několika opatřeními<sup>5</sup>, ke kterým se řadí zejména fyzikální nebo chemická aglomerace částic a použití pulzního napájení. Při pulzním napájení se vytvoří vyšší hustota elektronů než při stejnosměrném napájení a zlepší se nabíjení částic.

### 3.2. Vliv rezistivity částic

Rezistivita odlučovaných částic má významný vliv na účinnost elektrického odlučování. Ze zkušenosti s provozem odlučovačů vyplývá, že kritickou hodnotou rezistivity částic je  $10^{10} \Omega \text{ cm}$ . Pro vyšší hodnoty rezistivity se uplatní ve vrstvě částic na usazovací elektrodě jev označovaný jako zpětná koróna<sup>1,2</sup>, který vede ke snížení účinnosti odlučování. U částic, jejichž rezistivita je menší než zhruba  $10^6 \Omega \text{ cm}$ , dochází naopak k nabíjení velice snadno. V odlučovači však dochází k několikanásobnému nabití a vybití těchto částic při kontaktu s dalšími prachovými částicemi nebo se částice usazují na povrchu jiných prachových částic jako neutrální částice a dostávají se zpět do proudu plynů procházejících odlučovačem. Účinnost



odlučování přitom klesá.

Rezistivita vrstvy závisí na následujících vlastnostech částic<sup>2</sup>:

- prostorové vodivosti jednotlivých částic, ovlivňované druhem částic a teplotou,
- povrchové vodivosti částic ovlivňované adsorpcí, resp. chemisorpcí látek obsažených v plynu na částicích,
- morfologickém složení vrstvy, tj. na velikosti, tvaru a uspořádání částic ve vrstvě.

Rezistivitu vrstvy odlučovaných částic je možné zmenšit změnou vlhkosti plynu nebo kondicionováním plynu prostřednictvím látek přirozeně vznikajících nebo záměrně přiváděných.

### 3.3. Vliv chemického a mineralogického složení částic

Jak bylo uvedeno, rezistivita částic závisí mimo jiné i na chemickém složení částic. Pro posouzení účinnosti elektrického odlučování je proto třeba sledovat množství uhlíku, alkálií a solí, které snadno přijímají vodu ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  apod.). Tyto částice mají velice rozdílnou rezistivitu a výrazně mění proces nabíjení částic a tím i možnost jejich efektivního zachycení v odlučovači. Prach s částicemi o rezistivitě mezi  $10^8$  až  $10^{11}$   $\Omega$  cm (při teplotách kolem 130 °C) nepředstavuje pro elektrické odlučovače žádné provozní nebezpečí. Tyto hodnoty mají částice, které vznikají při spalování uhlí s obsahem síry do 1 %, popel obsahuje 0,5 až 1 % sodíku a obsah nespáleného uhlíku v popelu je do 4 %.

Analýza chemických a mineralogických vlastností paliva a popela poskytuje významné údaje pro projektanty odlučovačů při návrhu velikosti odlučovače pro požadovanou účinnost a umožňuje i odhad hodnoty rezistivity odlučovaných částic. Obecně lze konstatovat, že součástí popela a uhlí, které zvyšují rezistivitu, jsou oxid hlinitý a oxid křemičitý (oba výborné izolanty), zatímco síra z uhlí a sodík z popela rezistivitu snižují. Ačkoliv během hoření většina pyritické síry shoří za vzniku oxidu siřičitého, malé procento se přemění na oxid sírový, který je důležitou látkou s významným účinkem na rezistivitu prachu. V horkých spalinách reaguje tento oxid sírový s vodou za vzniku kyseliny sírové. Částice úletu pak jsou vhodnými nukleji pro kondenzaci kyseliny sírové a tím dojde k poklesu rezistivity těchto částic. Tento efekt je závislý na množství oxidu sírového, teplotě a tlaku par.

Na hodnotu rezistivity odlučovaného prachu má vliv i přítomnost iontů sodíku v popelu, která je však velice proměnlivá a závisí na stavu povrchu popela. Ionty sodíku působí jako přenašeče náboje a snižují rezistivitu v celém objemu. Podobně jako sodík působí i ionty lithia, které však bývají obsaženy pouze v malém množství. Draslík, i když má podobné chemické vlastnosti jako sodík, neovlivňuje chod odlučovače stejně jako sodík. Vápník a hořčík, které jsou přítomné v popílku, mají tendenci tvořit

sírany, které nejsou dobrými vodiči a tak zvyšují rezistivitu prachu (částečně eliminují působení oxidu sírového).

Jestliže jsou ve spalinách obsaženy chloridy alkalických kovů, vznikají vločkovité útvary. Tyto útvary se vyskytují často ve spalinách z cementářských výrob, jsou-li používány suroviny s vyšším obsahem vody. Pro bezchybný chod odlučovače je důležité tyto „vločky“ odstraňovat samostatně.

Zvláštní pozornost si při návrhu odlučovače zaslouhují hydroskopické a nízkotající sloučeniny, které způsobují problémy především při nabíhání a vypínání odlučovačů. Vytvářejí totiž elektricky vodivé lepkavé sloučeniny, které brání správné údržbě zařízení. Částečně lze těmto problémům předcházet předehříváním odlučovačů.

U železa má velký vliv na odlučování  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a naproti tomu malý vliv má  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (rezistivita pro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  je  $4 \cdot 10^6$   $\Omega$  cm a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je  $1,7 \cdot 10^9$   $\Omega$  cm). V popelu, který prochází odlučovačem, je obvykle směs těchto sloučenin a rezistivita částic popela odpovídá poměru mezi nimi (koncentrace sloučenin železa se v popelu pohybuje mezi 3–35 hm.%). Při poklesu rezistivity pod  $1 \cdot 10^8$   $\Omega$  cm nastávají problémy při odlučování.

Vlastnosti uhlíku, který prochází odlučovačem, se pohybují na hranici mezi vlastnostmi vodivých, polovodivých a nevodivých látek. Vlastnosti uhlíku silně závisí na jeho krystalové struktuře. Rezistivita částic popela z dobře prouhelněného uhlí se pohybuje kolem hodnoty  $10^5$   $\Omega$  cm a obsah uhlíku ve spalinách se pohybuje v rozmezí 5–25 hm.%. Pro špatně prouhelněné uhlí je rezistivita částic mnohem vyšší a tyto částice výrazně neovlivňují chování odlučovače. Množství uhlíku v popelu nižší než 8 hm.% není kritické pro provoz odlučovače. Potíže nastávají při množství vyšším než 10 hm.%.

Přítomnost alkalických iontů a iontů alkalických zemin v popelu ovlivní především elektrickou pevnost prostředí mezi elektrodami odlučovače.

Chemické složení částic v různých velikostních frakcích je velice rozdílné. Široký okruh vlastností částic popela ve spalinách (velikost částic, jejich chemické složení, rezistivita, přilnavost apod.) společně s chemickým složením nosného plynu ( $\text{SO}_3$ , vodní pára,  $\text{NO}_x$ , apod.) a teplotou jsou hlavní faktory, které ovlivňují účinnost odlučovače.

Významným faktorem pro odhad chování popela při odlučování je znalost nejen chemického složení částic, ale také znalost jejich mineralogického složení. Určení mineralogického složení částic popela má velký význam, jestliže jsme schopni určit mineralogické složení v různých třídách velikosti částic. Velikost vznikajících částic je přitom do značné míry ovlivněna právě mineralogickým složením a velikostí jednotlivých minerálních fází. Všeobecně lze říci, že větší částice se tvoří při vyšších teplotách spalování, kdy dochází snáze k větší kondenzaci vypařených složek a k jejich koagulaci (důležitým faktorem je mineralogické složení nespalitelných látek v palivu a jejich chování za vysokých teplot).

#### 4. Příklad výsledků experimentálního studia vlastností prachů

Jako příklad výsledků experimentálního studia vlastností odlučovaných částic uvádíme chemické složení, fázové složení a rozdělení velikosti částic vzorku popílku z teplárny. Měření byla provedena na Ústavu skla a keramiky a v Centrálních laboratořích VŠCHT v Praze.

Chemická složení vzorku popílku byla měřena metodou rentgenové fluorescenční analýzy (XRF). Výhodou určení chemického složení metodou XRF je zachycení i malých koncentrací stopových prvků, které mohou být pro vlastnosti popílků velice důležité.

Fázové složení bylo zjišťováno metodou rentgenové difrakce. Tato metoda zachytí krystalické fáze, jejichž obsah ve vzorku je většinou alespoň 3 % (stanovitelný obsah může být pro jednotlivé fáze odlišný).

Rozdělení velikosti částic bylo provedeno na laserovém analyzátoru FRITSCH 22, který umožňuje stanovit částice o minimálním rozměru 0,1  $\mu\text{m}$ .

##### 4.1. Výsledky měření chemického složení vzorku popílku pomocí rentgenové fluorescenční analýzy

Vzorek byl před měřením zhomogenizován a byla z něj vytvořena tableta, která byla umístěna do XRF analyzátoru Philips PW 2000. V tabulce I jsou uvedeny prvky, jejichž obsah ve vzorku popílku vyjádřený v hmotnostních procentech oxidů těchto prvků byl významný ( $> 0,1\%$ ). Z výsledků je zřejmé, že vzorek popílku obsahuje především hliníkokřemičitany a v menší míře prvky Fe, Ti, K, Na, Mg, Ca, P, S a Ba.

##### 4.2. Výsledky měření mineralogického složení vzorku popílku pomocí rentgenové difrakce

Pro toto měření byl vzorek ve formě prášku nanesen na podložku a zafixován. Dále bylo provedeno rutinní měření pomocí XRD analyzátoru Seifert v rozsahu úhlů, které poskytnou dostatečně přesné informace pro identifikaci fází (obvykle v rozsahu  $2\text{--}60^\circ$ ). Na obr. 2 je uveden pořízený rentgenový záznam s vyznačením pozadí, kde šedá pole ukazují, kterým píkům byly přiřazeny některé z níže identifikovaných fází.

Jednotlivým píkům jsou přiřazeny karty minerálů obsažených v použité databázi a identifikují se příslušné fáze a jejich semikvantitativní obsah ve vzorku popílku. Bližší informace o nalezených fázích jsou uvedeny v tabulce II.

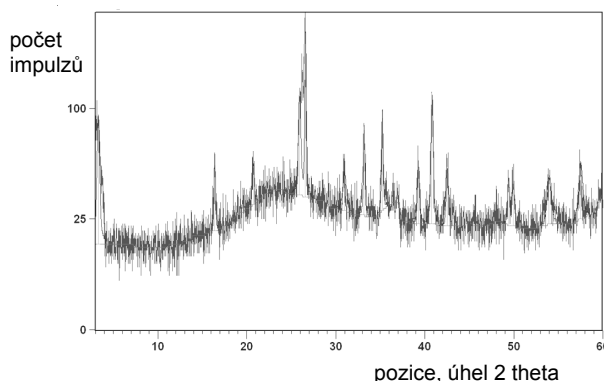
Tabulka I

Výsledky měření chemického složení popílku rentgenovou fluorescenční analýzou

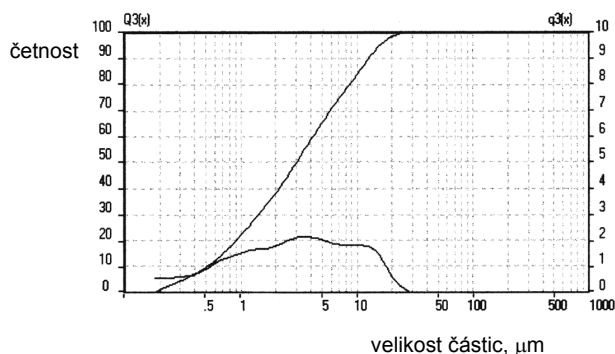
Oxid	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO
hm. %	0,4	0,3	34,1	57,1	0,5	0,2	0,4	0,9	1,3	4,5	0,2

##### 4.3. Výsledky měření distribuce velikosti částic vzorku popílku

Měření bylo provedeno pomocí analyzátoru FRITSCH 22 v imerzní kapalině, která nesmí reagovat se vzorkem. V kombinaci s optickou či elektronovou mikroskopií lze odhalit shluky částic, které tato metoda nerozezná a tak korigovat získané výsledky. Výsledky měření jsou znázorněny na obr. 3.



Obr. 2. Rentgenový záznam pořízený při měření mineralogického složení vzorku popílku metodou rentgenové difrakce



Obr. 3. Výsledky měření distribuce velikostí částic vzorku popílku pomocí analyzátoru FRITSCH

Tabulka II  
Identifikované fáze ve vzorku popílku

Číslo karty minerálu	Pravděpodobnost výskytu [%]	Relativní intenzita píku	Chemický vzorec	Semikvantitativní obsah [%]	Název minerálu
79-1455	83	0,988	Al <sub>4,59</sub> Si <sub>1,41</sub> O <sub>9,7</sub>	56	mullit
83-2467	43	0,548	SiO <sub>2</sub>	42	křemen
79-1741	19	0,154	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	hematit

## 5. Závěr

V příspěvku jsou popsány fyzikální a chemické vlastnosti částic, které výrazně ovlivňují účinnost jejich elektrického odlučování. Jsou uvedeny nejpoužívanější metody pro stanovení jejich chemického a mineralogického složení, měření rezistivity a distribuce velikostí. V závěru jsou uvedeny experimentální výsledky měření uvedených vlastností vzorku popílku z teplárny. Z uvedené studie je zřejmý význam znalostí o fyzikálních a chemických vlastnostech příměsí pro optimální návrh a bezproblémový provoz elektrického odlučovače.

*Práce vznikla s podporou výzkumných záměrů MSM 6046137306 a MSM 6046137302.*

## LITERATURA

1. Parker K. R.: *Applied Electrostatic Precipitation*. Chapman & Hall, London 1997.
2. Böhm J.: *Elektrické odlučovače*. SNTL, Praha 1977.
3. Kulkarni P., Namiki N., Otani Z., Biswas P.: *J. Aerosol Sci.* 33, 1279 (2002).
4. Zhuang Y., Kim Y. J., Lee T. G., Biswas P.: *J. Electrostatics* 48, 245 (2000).
5. Zukeran A., Looy P. C., Chakrabarti A., Berezin A., Jayaram S., Gross J. D., Ito T., Chang J.: *IEEE Transactions on Industry Applications* 5, (1999).
6. Gallimberti I.: *J. Electrostatics* 43, 219 (1998).
7. IEEE Standard 548: *Criteria and Guidelines for the Laboratory Measurement and Reporting of Fly Ash Resistivity* (1984).
8. ČSN EN 61241-2-2 *Elektrická zařízení pro prostory s hořlavým prachem - Část 2: Zkušební metody, oddíl 2: Elektrická rezistivita prachu* (1997).
9. Bickelhaupt R. E.: *Fly Ash Resistivity Prediction Improvement With Emphasis on Sulfur Trioxide*. Final Report July 1983-July 1984. Southern Research Institute Birmingham. EPA 600/7-86/010, NTIS PB86-178126.

**M. Maryška<sup>a</sup> and J. Hofmann<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>*Department of Glass and Ceramics, Faculty of Chemical Technology,* <sup>b</sup>*Department of Physics and Measurements, Faculty of Chemical Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Physical and Chemical Properties of Particles Removed by Electrostatic Precipitator**

Methods of estimation of dust particle size distribution, electric resistivity and chemical composition of dust particles are described and results of measurement are presented. Physical and chemical properties of dust particles affecting the performance of electric precipitation are discussed.

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ GENOTOXICKÝCH DINITRONAFTALENŮ POMOCÍ RTUŤOVÝM MENISKEM MODIFIKOVANÉ STŘÍBRNÉ PEVNÉ AMALGÁMOVÉ ELEKTRODY

ALEŠ DAÑHEL<sup>a</sup>, KAROLINA PECKOVÁ<sup>a</sup>,  
KAREL ČÍŽEK<sup>a</sup>, JIŘÍ BAREK<sup>a</sup>, JIŘÍ ZIMA<sup>a</sup>,  
BOGDAN YOSYPCHUK<sup>b</sup> a TOMÁŠ NAVRÁTIL<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, 128 43 Praha 2

<sup>b</sup> Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8  
kpeckova@natur.cuni.cz

Došlo 19.1.06, přijato 15.6.06.

**Klíčová slova:** 1,3-dinitronaftalen, 1,5-dinitronaftalen, 1,8-dinitronaftalen, voltametrie, rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgámová elektroda

#### Úvod

1,3-Dinitronaftalen (1,3-DNN), 1,5-dinitronaftalen (1,5-DNN) a 1,8-dinitronaftalen (1,8-DNN) patří do skupiny genotoxických nitrovaných polycyklických aromatických uhlovodíků (NPAH)<sup>1–3</sup>. Tyto dinitronaftaleny (DNN) nalézají své uplatnění jako meziprodukty v barvářském průmyslu, v organických syntézách a 1,5-DNN i při výrobě výbušnin<sup>4,5</sup>. Životní prostředí je těmito látkami kontaminováno zejména spalovacími procesy fosilních paliv a fotochemickými reakcemi polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) s oxidy dusíku v atmosféře<sup>6,7</sup>. Vedle DNN vznikají při těchto procesech i mononitronaftaleny, dále jejich methylderiváty a celá řada vyšších nitrovaných polycyklických aromatických uhlovodíků. Nízké koncentrace těchto látek se nejčastěji stanovují poměrně drahými přístroji typu GC-MS a HPLC s fluorescenční a chemiluminiscenční detekcí<sup>8–11</sup>. Díky přítomným elektrochemicky redukovatelným nitroskupinám lze s výhodou ke stanovení mononitronaftalenů<sup>12,13</sup> a DNN (cit.<sup>14–17</sup>) využít moderní elektroanalytické metody s použitím rtuťových elektrod. Jelikož s ohledem na toxicitu rtuti omezuje legislativa EU práci s touto látkou<sup>18</sup>, jsou

vyvíjena jiná netoxická elektroanalytická čidla na bázi nových druhů kapalných, pastových a pevných elektrod z netradičních elektrochemických materiálů.

V rámci tohoto výzkumu byla na Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR vyvinuta stříbrná pevná amalgámová elektroda (AgSAE), jejíž povrch je možno leštit nebo modifikovat meniskem rtuťového amalgámu či filmu<sup>19–22</sup>. V této práci jsme se zaměřili na optimalizaci podmínek stanovení výše uvedených dinitronaftalenů pomocí netoxické rtuťovým meniskem modifikované stříbrné pevné amalgámové elektrody (m-AgSAE) (viz obr. 1).

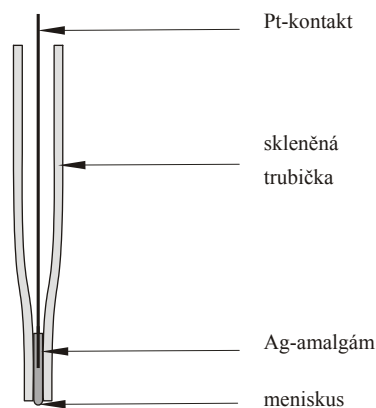
Citlivost stanovení pomocí m-AgSAE je sice v porovnání s visící rtuťovou kapkovou elektrodou (HMDE) nižší, avšak dostatečná pro řadu environmentálních aplikací. Tato elektroda vyniká nízkými pořizovacími náklady, mechanickou stabilitou umožňující její použití ve spojení s průtokovými metodami (HPLC, FIA a SIA), snadnou manipulovatelností umožňující její použití ve spojení s přenosnými elektrochemickými analyzátoři a potenciálovým oknem srovnatelným s HMDE (cit.<sup>19–22</sup>).

#### Experimentální část

##### Reagencie

Studované látky: 1,3-dinitronaftalen (C.A.S. Name: 1,3-dinitronaphthalene; C.A.S. Registry Numer: [606-37-1], 97 %), 1,5-dinitronaftalen (C.A.S. Name: 1,5-dinitronaphthalene; C.A.S. Registry Numer: [605-71-0], 98 %), 1,8-dinitronaftalen (C.A.S. Name: 1,8-dinitronaphthalene; C.A.S. Registry Numer: [602-38-0], 97 %), vše Sigma-Aldrich.

Zásobní roztok studovaných dinitronaftalenů o kon-



Obr. 1. Schéma rtuťovým meniskem modifikované stříbrné pevné amalgámové elektrody (m-AgSAE)

centraci  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  byl připraven rozpuštěním 0,02226 g studované látky ve 100 ml methanolu. Roztoky o nižších koncentracích byly připravovány přesným ředěním zásobního roztoku uvedeným rozpouštědlem. Všechny roztoky byly uchovávány ve tmě za laboratorní teploty. Spektrofotometrii v UV oblasti bylo zjištěno<sup>14</sup>, že tyto zásobní roztoky jsou stále po dobu 4 měsíců (1,3-DNN), 6 měsíců (1,5-DNN) a 8 měsíců (1,8-DNN). Další použité chemikálie – kyselina boritá, octová kyselina (99%), kyselina fosforečná (85%), hydroxid sodný, methanol (MeOH), chlorid draselný – byly čistoty p.a. (Lachema Brno, ČR). Brittonovy-Robinsonovy tlumivé roztoky (BR) o příslušném pH byly připraveny smísením  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  NaOH s roztokem obsahujícím kyselinu boritou, fosforečnou a octovou, každou o koncentraci  $0,04 \text{ mol l}^{-1}$ . Pro přípravu vodných roztoků byla používána deionizovaná voda (Milli-Q plus systém, Millipore, USA). Používané roztoky byly uchovávány ve skleněných nádobách. Kyslík byl ze studovaných roztoků odstraňován pětiminutovým probubláním dusíkem čistoty 4.0 (Linde, Praha).

#### Aparatura

Při voltametrických měřeních byla použita sestava Eco-Tribo Polarograph se softwarem Polar Pro verze 5.1 (EcoTrend Plus, Praha, ČR), pracujícím v operačním systému Windows XP (Microsoft Corporation, USA). Měření byla prováděna v tříelektrodovém zapojení s referenční argentschloridovou elektrodou ( $3 \text{ mol l}^{-1}$  KCl) typu 10-20+ (Elektrochemické Detektory, Turnov, ČR). Jako pomocná elektroda byla použita platinová drátková elektroda (Monokrystaly, Turnov). Jako pracovní sloužila meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgámová elektroda (m-AgSAE; výr. č. 0 X-04-01, EcoTrend Plus, Praha). Při DP voltametrii byla používána polarizační rychlost  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , pulsy o šířce 100 ms a modulační amplituda  $-50 \text{ mV}$ . Přesné pH tlumivých roztoků bylo zjišťováno pomocí digitálního pH-metru Jenway (typ 4330) s kombinovanou skleněnou elektrodou (typ 924 005) (vše

Jenway, Essex, Velká Británie). pH-metr byl kalibrován standardními vodnými pufrů za laboratorní teploty. V textu je dále často používána hodnota výsledného  $\text{pH}^f$  základního elektrolytu, tvořeného směsí MeOH a BR pufru, měřená takto kalibrovaným pH metrem. Tato hodnota tudíž není termodynamická veličina, ale pomocný parametr zavedený za účelem co nejstručnější charakterizace měřených roztoků.

#### Pracovní postupy

Při voltametrických stanoveních bylo postupováno tak, že do 10 ml odměrné baňky byl odpipetován příslušný objem zásobního roztoku DNN, přidán methanol do celkového objemu 5 ml a po promíchání byl roztok doplněn BR pufrům o daném pH po značku. Před vstupem dusíku do polarografické nádoby byla zařazena promývačka obsahující směs methanol-voda o stejném poměru jako analyzovaný roztok. Analyzovaný roztok byl zbaven kyslíku pětiminutovým probubláváním dusíkem a poté byl proveden záznam voltametrické křivky. Všechna měření byla prováděna za laboratorní teploty. Výšky píků 1,3-DNN a 1,5-DNN byly vyhodnocovány od spojnice minim před prvním a za druhým píkem. Výška píků 1,8-DNN byla stanovena od nalezené spojnice minim před a za měřeným píkem. Aby bylo zaručeno dosažení reprodukovatelných výsledků, bylo nutno před vlastním měřením provést předúpravu pracovní elektrody m-AgSAE. Ta je tvořena třemi kroky: amalgamace, elektrochemická aktivace a regenerace. Amalgamací se rozumí vytvoření menisku stříbrného amalgámu ponořením elektrody na cca 15 s do rtuti. Tuto operaci je nutno opakovat asi po 5 dnech měření nebo pokud elektroda přestane poskytovat spolehlivé výsledky. Elektrochemická aktivace se provádí vždy na začátku pracovního dne v  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  roztoku KCl bez probublání dusíkem vložením napětí  $-2200 \text{ mV}$  po dobu 300 s. Regenerace se provádí v analyzovaném roztoku při současném bublání dusíkem a míchání roztoku před každým měřením. Na elektrodu je střídavě vkládán pozitivnější ( $E_{in}$ ) a nega-

Tabulka I

Závislost velikosti potenciálového okna a regeneračních potenciálů m-AgSAE na pH v prostředí MeOH-BR pufr (1:1)

pH	$\text{pH}^f$	$E_{in}$ [mV]	$E_{fin}$ [mV]	$E_{poz}$ [mV]	$E_{neg}$ [mV]
2,05	2,5	-100	-950	300	-1200
4,00	4,8	-200	-1050	200	-1400
6,01	6,9	-300	-1150	100	-1680
8,02	8,7	-300	-1200	80	-1770
10,00	10,4	-300	-1200	0	-1900
12,00	12,1	-400	-1300	-90	-1900

pH – pH připraveného BR pufru;  $\text{pH}^f$  – pH směsi methanol-BR pufr (1:1);  $E_{in}$  – počáteční (pozitivnější) potenciál regenerace m-Ag-SAE;  $E_{fin}$  – konečný (negativnější) potenciál regenerace m-Ag-SAE;  $E_{poz}$  – pozitivní okraj potenciálového okna, při kterém dosáhne anodický proud hodnoty  $1 \mu\text{A}$ ;  $E_{neg}$  – negativní okraj potenciálového okna, při kterém dosáhne katodický proud hodnoty  $1 \mu\text{A}$

tivnější ( $E_{\text{fin}}$ ) regenerační potenciál v intervalech 0,1 s ve 150 cyklech. Hodnoty potenciálů  $E_{\text{in}}$  a  $E_{\text{fin}}$ , společně s hodnotami potenciálů charakterizujícími okraje potenciálového okna, kdy proud dosáhne hodnoty 1  $\mu\text{A}$  při rozkladu samotného základního elektrolytu ( $E_{\text{neg}}$ ) anebo rozpouštění materiálu pracovní elektrody ( $E_{\text{pos}}$ ), jsou pro jednotlivá  $\text{pH}^{\text{f}}$  uvedeny v tabulce I. Mez stanovitelnosti ( $L_{\text{O}}$ ) byla počítána programem ADSTAT, který ji počítá jako nejmenší hodnotu signálu, pro kterou je relativní směrodatná odchylka predikce z kalibračního grafu dostatečně malá a rovná číslu 0,1 (cit.<sup>23</sup>).

## Výsledky a diskuse

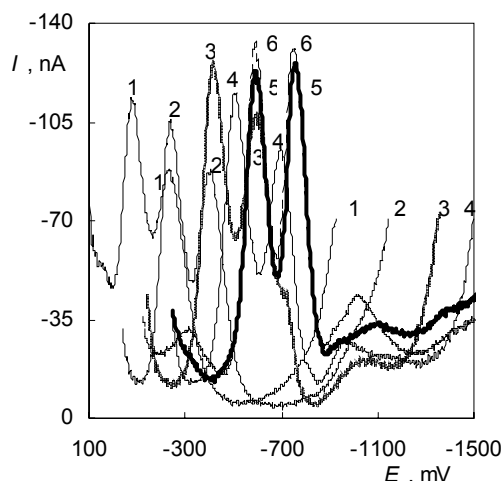
V práci<sup>14</sup> byl pro stanovení DNN pomocí HMDE zjištěn optimální poměr methanol – vodný BR pufr (1:1). V tomto prostředí byly pomocí m-AgSAE naměřeny DP voltamogramy dinitronaftalenů o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  v závislosti na  $\text{pH}^{\text{f}}$  (obr. 2, 3 a 4). Jak je patrné, 1,3-DNN (obr. 2) a 1,5-DNN (obr. 3) poskytují dva píky, zatímco 1,8-DNN (obr. 4) poskytuje pík jediný. Na základě analogického chování 1,3-DNN a 1,5-DNN při redukci na rtuťových elektrodách<sup>14–16</sup> lze předpokládat, že každý z pozorovaných píků odpovídá čtyřelektronové redukci jednotlivých nitroskupin na příslušný hydroxylamin (-NHOH), takže výsledným produktem redukce je příslušný bis(hydroxylamino) derivát. Pozorované oddělení těchto redukčních kroků lze v případě 1,3-DNN a 1,5-DNN připsat zvýšené elektronové hustotě v místě první nitroskupiny během její redukce a +M efektu vzniklé hydroxylaminové skupiny, která znesnadňuje následnou redukci druhé nitroskupiny a posouvá tak její půlvlnový potenciál k negativnějším hodnotám. Následná čtyřelektronová současná redukce obou hydroxylaminů na diaminoderivát probíhající na HMDE v kyselých prostředích<sup>15,16</sup> není na

m-AgSAE patrná.

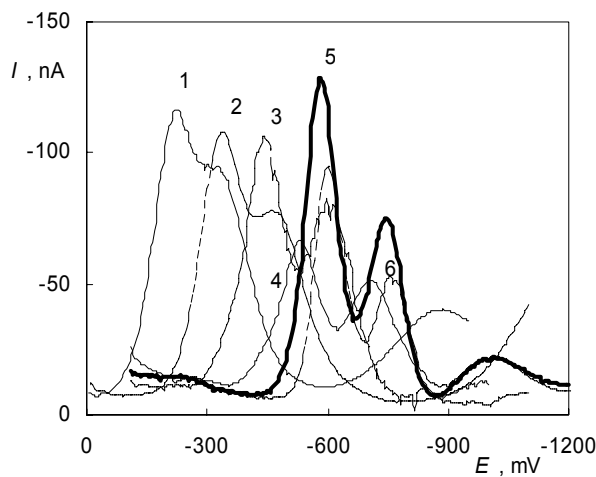
Redukce 1,8-DNN probíhá odlišným mechanismem, ale taktéž v souladu s chováním této látky na rtuťových elektrodách<sup>17</sup>: 1,8-DNN je redukován osmi elektrony v jediném kroku na 1,8-naftopyrazol, který může být v kyselých prostředích dále redukován na dihydroderivát pyrazolu či případně až na 1,8-diaminonaftalen. Minimálně dvojnásobné množství elektronů potřebné pro tuto redukci v porovnání s čtyřelektronovou redukcí jednotlivých nitroskupin v případě 1,3-DNN a 1,5-DNN je příčinou vyšších píků 1,8-DNN v porovnání s ostatními studovanými DNN.

S rostoucím  $\text{pH}^{\text{f}}$  dochází k posunu potenciálového okna společně se signálem studovaných dinitronaftalenů k negativnějším potenciálům.  $\text{pH}^{\text{f}}$  10,4 bylo zvoleno jako optimální vzhledem k nejvyšším a dobře vyhodnotitelným píkům studovaných DNN. Dále byly nalezeny optimální regenerační potenciály  $E_{\text{in}} = -100 \text{ mV}$  a  $E_{\text{fin}} = -1800 \text{ mV}$ , při kterých při opakovaném měření téhož roztoku o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  dostaneme pík analytu, jehož výška, tvar i poloha se při opakovaných měřeních mění minimálně. Opakovatelnost signálu 1,8-DNN dokumentuje obr. 5. Za těchto podmínek je relativní směrodatná odchylka (RSD) asi 1,3 %. Jiné regenerační potenciály způsobí při opakovaném měření pokles výšky píku analytů nebo změnu potenciálu maxima píku vlivem pasivace povrchu amalgámového menisku elektrody produkty elektrodové reakce.

Pro všechny DNN byly tedy nalezeny stejné optimální podmínky: MeOH-BR pufr (1:1);  $\text{pH}^{\text{f}}$  10,4;  $E_{\text{in}} = -100 \text{ mV}$  a  $E_{\text{fin}} = -1800 \text{ mV}$ . Za těchto podmínek byly proměřeny DP voltamogramy v závislosti na koncentraci analytu v intervalu 0,2–100  $\mu\text{mol l}^{-1}$ , pro nejnižší dosažené koncentrační rozmezí jsou příslušné voltamogramy znázorněny na obr. 6 (1,3-DNN), obr. 7 (1,5-DNN) a obr. 8 (1,8-DNN). Na obr. 9 a 10 je pro ilustraci získaná kalibrační

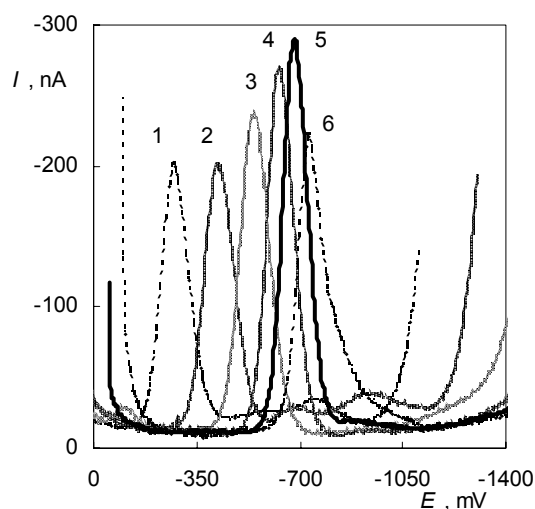


Obr. 2. DP voltamogramy 1,3-DNN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) v závislosti na  $\text{pH}^{\text{f}}$  směsi MeOH-BR pufr (1:1)  $\text{pH}^{\text{f}}$ : (1) 2,5; (2) 4,8; (3) 6,9; (4) 8,7; (5) 10,4; (6) 12,1

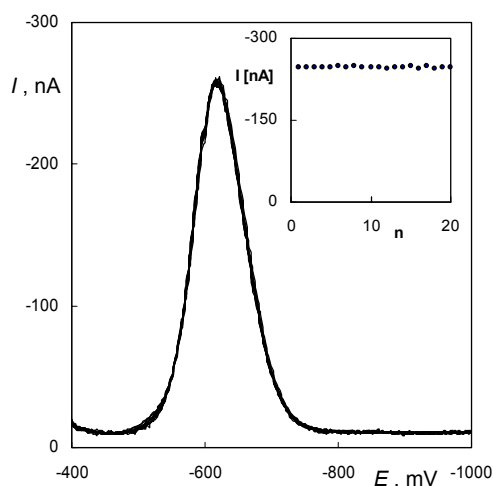


Obr. 3. DP voltamogramy 1,5-DNN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) v závislosti na  $\text{pH}^{\text{f}}$  směsi MeOH-BR pufr (1:1)  $\text{pH}^{\text{f}}$ : (1) 2,5; (2) 4,8; (3) 6,9; (4) 8,7; (5) 10,4; (6) 12,1



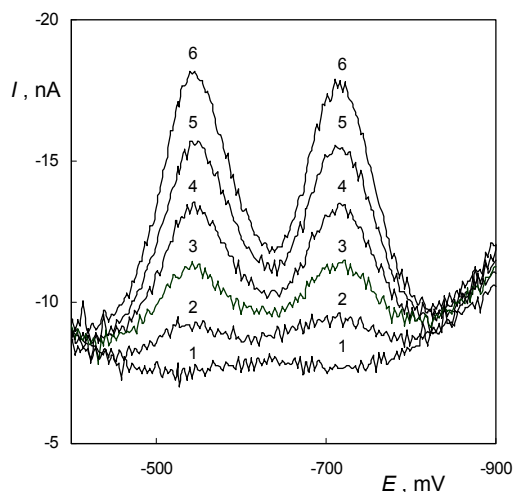


Obr. 4. DP voltamogramy 1,8-DNN ( $c = 1.10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) v závislosti na  $\text{pH}^{\text{f}}$  směsi MeOH-BR pufr (1:1)  $\text{pH}^{\text{f}}$ : (1) 2,5; (2) 4,8; (3) 6,9; (4) 8,7; (5) 10,4; (6) 12,1

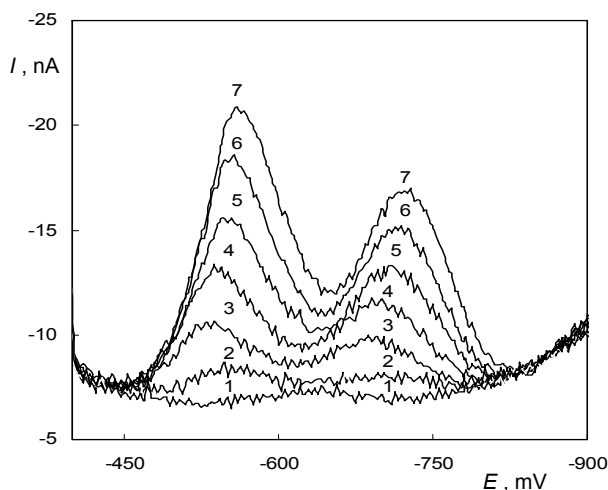


Obr. 5. Opakovatelnost 20 signálů 1,8-dinitronaftenu ( $c = 1.10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) při  $E_{\text{in}} -100 \text{ mV}$  a  $E_{\text{fin}} -1800 \text{ mV}$  v prostředí MeOH-BR pufr (1:1), vložena závislost výšky píku I na pořadovém čísle měření  $n$

závislost 1,3-DNN. Je zřejmé, že při vyšších koncentracích analytů se kalibrační závislosti odchylují od přímky (viz obr. 9), lineární dynamický rozsah je pro studované analyty uveden v tabulce II. V případě 1,8-DNN, který poskytuje jediný pík, lze stanovení provést i v submikromolárním koncentračním rozmezí (viz obr. 8) díky jeho vyšší výšce v porovnání s ostatními DNN. Parametry kalibračních přímek a meze stanovitelnosti, určené pomocí programu ADSTAT<sup>23</sup>, jsou uvedeny v tabulce II.



Obr.6. DP voltamogramy 1,3-DNN v prostředí MeOH-BR pufr (1:1)  $\text{pH}^{\text{f}}$  10,4;  $c(1,3\text{-DNN})$  ( $\text{mol l}^{-1}$ ): (1) základní elektrolyt; (2)  $2.10^{-6}$ ; (3)  $4.10^{-6}$ ; (4)  $6.10^{-6}$ ; (5)  $8.10^{-6}$ ; (6)  $10.10^{-6}$ ;  $E_{\text{in}} = -100 \text{ mV}$ ;  $E_{\text{fin}} = -1800 \text{ mV}$



Obr. 7. DP voltamogramy 1,5-DNN v prostředí MeOH-BR pufr (1:1)  $\text{pH}^{\text{f}}$  10,4;  $c(1,5\text{-DNN})$  ( $\text{mol l}^{-1}$ ): (1) základní elektrolyt; (2)  $2.10^{-6}$ ; (3)  $4.10^{-6}$ ; (4)  $6.10^{-6}$ ; (5)  $8.10^{-6}$ ; (6)  $10.10^{-6}$ ;  $E_{\text{in}} = -100 \text{ mV}$ ;  $E_{\text{fin}} = -1800 \text{ mV}$

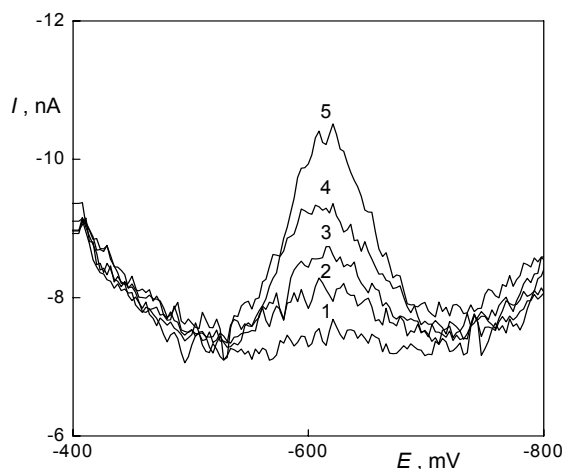
Pro stanovení nižších koncentrací byla testována metoda adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV). Analyzované DNN však mají slabou schopnost adsorbovat se na povrchu m-AgSAE a během opakování měření dochází k poklesům signálů, takže AdSV není využitelná.

Tabulka II

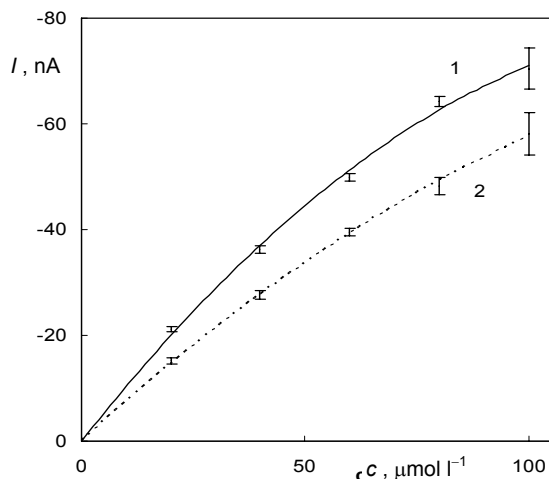
Parametry kalibračních přímků studovaných DNN v prostředí MeOH-BR pufr (1:1); pH<sup>f</sup> 10,4;  $E_{in} = -100$  mV a  $E_{fin} = -1800$  mV

Látka	Pík	Směrnice [ $\text{nA l } \mu\text{mol}^{-1}$ ]	Úsek [nA]	$R^2$	$L_Q$ [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	LDR [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]
1,3-DNN	1.	-1,121	-0,04	0,9963	2	2–40
1,3-DNN	2.	-0,994	-0,16	0,9992	2	2–40
1,5-DNN	1.	-1,264	-0,23	0,9990	1	2–40
1,5-DNN	2.	-0,807	-0,46	0,9998	1	2–40
1,8-DNN	1 <sup>a,c</sup>	-2,998	0,23	0,9983	0,5	1–10
1,8-DNN	1 <sup>b,c</sup>	-2,551	-0,19	0,9426	0,5	0,25–1

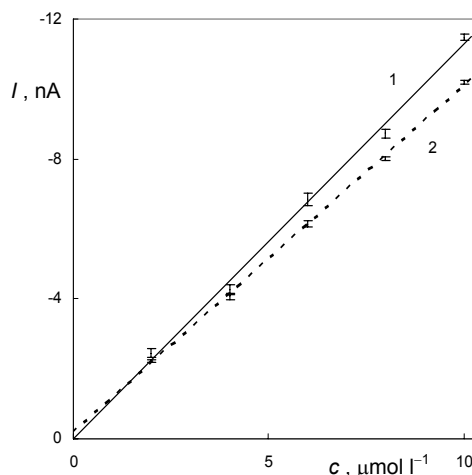
R – korelační koeficient, LDR – lineární dynamický rozsah, <sup>a</sup> parametry kalibrační přímky v koncentračním rozsahu 1–10  $\mu\text{mol l}^{-1}$ , <sup>b</sup> parametry kalibrační přímky v koncentračním rozsahu 0,25–1,00  $\mu\text{mol l}^{-1}$ , <sup>c</sup> látka poskytuje pouze 1 pik



Obr. 8. DP voltamogramy 1,8-DNN v prostředí MeOH-BR pufr (1:1) pH<sup>f</sup> 10,4;  $c(1,5\text{-DNN})$  ( $\text{mol l}^{-1}$ ): (1) základní elektrolyt; (2)  $2,5 \cdot 10^{-7}$ ; (3)  $5,0 \cdot 10^{-7}$ ; (4)  $7,5 \cdot 10^{-7}$ ; (5)  $10 \cdot 10^{-7}$ ;  $E_{in} = -100$  mV;  $E_{fin} = -1800$  mV



Obr. 9. Kalibrační křivky 1,3-DNN v intervalu 20–100  $\mu\text{mol l}^{-1}$ , chybové úsečky jsou tvořeny z průměrné hodnoty a směrodatné odchylky z 5 měření pro jednotlivé koncentrace; (1) 1. pik, (2) 2. pik



Obr. 10. Kalibrační přímky 1,3-DNN v intervalu 2–10  $\mu\text{mol l}^{-1}$ , chybové úsečky jsou tvořeny z průměrné hodnoty a směrodatné odchylky z 5 měření pro jednotlivé koncentrace; (1) 1. pik, (2) 2. pik

## Závěr

Byly nalezeny optimální podmínky pro stanovení mikromolárních koncentrací genotoxických látek 1,3-dinitronaftalenu, 1,5-dinitronaftalenu a 1,8-dinitronaftalenu pomocí diferenční pulsní voltametrie na meniskem modifikované stříbrné pevné amalgámové elektrodě (m-AgSAE). Submikromolární koncentrace těchto látek pomocí AdSV na m-AgSAE stanovovat nelze.

*Tento výzkum byl finančně podporován Grantovou agenturou České republiky (grant 203/03/0182), MŠMT ČR (projekt LC 06035) a Ministerstvem průmyslu a obchodu ČR (projekt 1H-PK/42).*

## LITERATURA

- URL: [http://www.who.int/ipcs/publications/part\\_1.pdf](http://www.who.int/ipcs/publications/part_1.pdf), staženo 3.12.2005.

2. Rosenkranz H. S.: *Mutat. Res.* 101, 1 (1982).
3. Dellarco V. L., Prival M. J.: *Environ. Mol. Mutagen.* 13, 116 (1989).
4. URL: <http://www.chemicaland21.com/arokorhi/specialtychem/finechem/1,8-DINITRONAPHTHALENE.htm>, staženo 3.12.2005.
5. URL: <http://www.chemicaland21.com/arokorhi/specialtychem/finechem/1,5-DINITRONAPHTHALENE.htm>, staženo 3.12.2005.
6. URL: [http://ecdiesel.com/documents/fil\\_final\\_22oct02.pdf](http://ecdiesel.com/documents/fil_final_22oct02.pdf), staženo 3.12.2005.
7. Barek J., Cvačka J., Moreira J. C., Zima J.: *Chem. Listy* 90, 805 (1996).
8. Bausinger T., Dehner U., Preuss J.: *Chemosphere* 57, 821 (2004).
9. White C. M., Robbat A. Jr., Randall M. H.: *Anal. Chem.* 56, 232 (1984).
10. Robbat A. Jr., Corso P. N., Liu T. Y.: *Anal. Chem.* 60, 173 (1988).
11. URL: <http://www.lcgcmag.com/lcgc/data/articlestandard/lcgc/472005/197998/article.pdf>, staženo 3.12.2005.
12. Pecková K., Barek J., Zima J.: *Chem. Listy* 95, 709 (2001).
13. Pecková K., Barek J., Moreira J. C., Zima J.: *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 520 (2005).
14. Shanmugam K.: PhD Thesis. Faculty of Science, Charles University, Prague 2004.
15. Shanmugam K., Barek J., Zima J.: *Collect. Czech Chem. Commun.* 69, 2021 (2004).
16. Shanmugam K., Barek J., Zima J.: *Chem. Anal.* 49, 765 (2004).
17. Boyd R. N., Reidlinger A. A.: *J. Electrochem. Soc.* 107, 611 (1960).
18. URL: [http://www.europarl.eu.int/meetdocs/2004\\_2009/documents/pr/585/585664/585664cs.pdf](http://www.europarl.eu.int/meetdocs/2004_2009/documents/pr/585/585664/585664cs.pdf), staženo 3.12.2005.
19. Novotný L., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 94, 1118 (2000).
20. Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1733 (2002).
21. Yosypchuk B., Novotný L.: *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 141 (2002).
22. Yosypchuk B., Novotný L.: *Chem. Listy* 96, 756 (2002).
23. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat na osobním počítači, FINISH, Pardubice 1992.*
24. Vaňková L., Maixnerová L., Čížek K., Fischer J., Barek J., Navrátil T., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 100, xxx (2006).

**A. Daňhel<sup>a</sup>, K. Pecková<sup>a</sup>, K. Čížek<sup>a</sup>, J. Barek<sup>a</sup>, J. Zima<sup>a</sup>, B. Yosypchuk<sup>b</sup>, T. Navrátil<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>*Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague,* <sup>b</sup>*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Voltammetric Determination of Genotoxic Dinitronaphthalenes with Meniscus-Modified Silver Solid Amalgam Electrode**

Optimum conditions are described for the determination of genotoxic 1,3-, 1,5- and 1,8-dinitronaphthalenes (DNN) by differential pulse voltammetry (DPV) on the silver solid amalgam electrode modified with a meniscus. The limits of quantification were found to be  $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  for 1,3-DNN,  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  for 1,5-DNN and  $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$  for 1,8-DNN. The DNNs in submicromolar concentrations cannot be determined by adsorptive stripping voltammetry on the above electrode.

## APLIKACE VÍCEROZMĚRNÝCH STATISTICKÝCH METOD V PROBLEMATICE ZNEČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ

LUKÁŠ MALEC, FRANTIŠEK SKÁCEL, KAREL  
ŠEC a VIKTOR TEKÁČ

*Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
malecl@vscht.cz*

Došlo 13.4.06, přepracováno 14.8.06, přijato 10.10.06.

Klíčová slova: AIM, znečištění ovzduší, diskriminační analýza, shluková analýza

### Obsah

1. Úvod
2. Charakteristiky znečišťujících látek
3. Popis studované databáze
4. Použité techniky analýzy dat
  - 4.1. Testování statistických hypotéz
  - 4.2. Diskriminační analýza
  - 4.3. Shluková analýza
5. Charakteristiky jednotlivých stanovišť
6. Souvislosti znečišťujících látek
7. Závěr

### 1. Úvod

Emise znečišťujících látek a jejich oxidační produkty v atmosféře naší planety mohou způsobit nejen poškození životního prostředí, ale přinášejí i významná zdravotní rizika lidské populaci. Chemické procesy řízené zejména intenzitou slunečního záření jsou důvodem tvorby sekundárních fotochemických polutantů, např. troposférického ozonu. Na chemické struktuře a reaktivitě atmosféry se ovšem podílí také celá řada látek tvořených jinými procesy (např. peroxyhydráty a oxokyseliny dusíku). Nepříznivé účinky těchto látek se projevují zejména ve velkých městech a v průmyslových aglomeracích, ale jsou jimi postiženy i zemědělské plodiny a rozsáhlé lesní porosty.

Problematika znečištění ovzduší je analyzována statistickými metodami zjišťujícími prognózy kvality ovzduší, trendy rozložení znečišťujících látek v atmosféře a mechanismy vedoucí k jejich vzájemným transformacím<sup>1</sup>. Kromě obvyklých modelových výpočtů na základě emisních bilancí jsou v České republice mnoha organizacemi aplikovány geostatistické postupy a nástroje mapové alge-

bry geografického informačního systému na síti stacionárních či mobilních imisních stanovišť<sup>2</sup>. Tato studie prezentuje možnosti aplikace jiných metod z oblasti vícerozměrné statistiky (resp. shlukové a diskriminační analýzy), které se vyznačují nižšími požadavky na přesná data a jednoznačnou interpretací výsledků.

Tento text se zabývá porovnáním dat dvanácti stanovišť AIM (automatizovaného imisního monitoringu) na území hlavního města Prahy. Podrobné informace těchto stanovišť jsou uvedeny na webových stránkách Českého hydrometeorologického ústavu<sup>3</sup> a nejsou dále diskutovány. Cílem a podstatou studie je vypracování metodiky zmíněných statistických metod, jejich aplikace a výsledné návrhy dalšího vývoje automatizovaného imisního monitoringu na území našeho hlavního města. Byla analyzována vhodnost umístění stacionárních stanovišť, vzájemné souvislosti jednotlivých znečišťujících látek a otázky týkající se rozsahu měřených látek pro vybraná stanoviště.

### 2. Charakteristiky znečišťujících látek

Problematiku znečištění ovzduší lze charakterizovat dávnou historií, sahající až do 13. století, a významnou spojitostí s masovým spalováním všech druhů fosilních paliv. Transformace některých znečišťujících látek spolu se závažnými vlivy na lidské zdraví a okolní prostředí jsou diskutovány v několika následujících odstavcích.

Znáмым antropogenním zdrojem SO<sub>2</sub> je spalování fosilních paliv a některé průmyslové operace (např. tavení rudy). V mnoha případech dochází k transportu tohoto analytu na velké vzdálenosti za současné tvorby aerosolů a kyselých dešťů. Oxid siřičitý se snadno rozpouští ve vodě za tvorby kyseliny siřičité, hydrogensiřičitanu a siřičitanu, které mohou být v atmosféře následně oxidovány na kyselinu sírovou<sup>4</sup>. Člověk přijímá tuto látku inhalací, přičemž vzhledem k dobré rozpustnosti SO<sub>2</sub> ve vodě je převážná část absorbována na povrchu sliznice nosní a sliznic horních cest dýchacích<sup>5</sup>. Expozice SO<sub>2</sub> může vést ke změnám plicních funkcí, anomáliím chromosomů a výměnám chromatiidů bílých krvinek, přičemž dlouhodobá expozice může způsobit cytotoxické efekty<sup>6</sup>. Oxid siřičitý společně s oxidem dusičitým mají významné negativní vlivy na životní prostředí. Vzniklé aerosoly obou znečišťujících látek narušují konstrukce budov, zhoršují viditelnost, okyselují jezera a mají nepříznivý vliv na lesní porosty.

Do nedávné doby byly zvýšené obsahy oxidů dusíku, CO a olova považovány za významné parametry indikující znečištění ovzduší dopravou. Přísné emisní kontroly a eliminace olovnatých benzínů ovšem v současné době snížily obsahy těchto látek v okolním ovzduší. Toxicita NO<sub>x</sub> (suma obsahů oxidu dusnatého a dusičitého) je vztažena zejména k oxidu dusičitému, který má nejvýznamnější vliv na lidské zdraví<sup>5</sup>. Oxidy dusíku reagují v atmosféře za vzniku přízemního ozonu, popř. karcinogenních a mutagenních produktů jako peroxyacetylitrátu a polycyklických aromatických uhlovodíků<sup>4</sup>. Oxid dusičitý reaguje v plicích tekutinách na dusitanový ion, který vstupuje do

krve a následně interaguje s hemoglobinem. Dlouhodobá expozice může způsobit edém plic, poškození očí a potíže se zažíváním<sup>6</sup>. Zvýšené obsahy CO vedou ke snížení hmotností novorozenců a častějšímu výskytu náhlých úmrtí kojenců. Expozice olouva pak může výrazně zvýšit krevní tlak, popř. poškodit centrální nervový systém, játra a ledviny.

Troposférický ozon je sekundární polutant vznikající fotochemickými procesy v přítomnosti těkavých organických látek a oxidů dusíku. Vyšší obsahy ozonu souvisejí s vysokými teplotami ovzduší a mohou se vyskytnout ve velkých vzdálenostech od zdrojů znečištění. Ozon je složkou fotochemického smogu a může být doprovázen zvýšenými obsahy látek, jako jsou peroxyacetylnitrát, kyselina dusičná a peroxid vodíku<sup>5</sup>. Vzhledem k nízké rozpustnosti ve vodě proniká ozon do plicních sklípků a poškozuje mechanické funkce plic. Tato poškození se projevují tlakem na hrudi, kašlem, dýchavičností a snížením plicních funkcí<sup>6</sup>. Expozice ozonu dále zhoršuje průběh astmatu a zvyšuje náchylnost k respiračním onemocněním, např. k zápalu plic a k zánětu průdušek. Ozon je silné oxidační činidlo a v přízemní vrstvě atmosféry reaguje s mnoha složkami životního prostředí<sup>4</sup>. Jeho vysoké obsahy mohou způsobit snížení růstu ořevů, poškození listů a pokles odolnosti rostlin vůči škůdcům a změnám počasí.

Suspendované částice jsou tvořeny chemickými látkami anizotropní povahy, jejichž složení se mění v závislosti na poloze, emisních zdrojích a meteorologických podmínkách. Tyto látky se vyznačují bimodálním rozdělením velikosti částic<sup>7</sup>. Mezi významné antropogenní zdroje těchto analytů patří spalování fosilních paliv, obušování pneumatik a konstrukcí, popř. emise zemědělských výrob. Částice s aerodynamickými průměry menšími než 10 µm (frakce prachu PM<sub>10</sub>) mohou pronikat do plicních sklípků, přičemž větší částice jsou absorbovány na povrchu sliznic horních dýchacích cest. Frakce prachu s větším aerodynamickým průměrem než 2,5 µm pochází z emisí půdního prachu a majoritně obsahuje prvky křemík, hliník a kyslík. Částice menších průměrů jsou významně produkovány např. dieselovými motory a obsahují zejména sírany, dusičnany, organické látky, popř. metastabilní složky<sup>4</sup>. Částice prachu s menšími aerodynamickými průměry než 2,5 µm vyvolávají snížení plicních funkcí, dýchavičnost a celé spektrum plicních a kardiovaskulárních chorob. Dlouhodobá expozice částicím větších aerodynamických průměrů pak zhoršuje průběhy některých onemocnění jako je astma<sup>8</sup>. Dále byla zjištěna souvislost výskytu karcinogenních onemocnění a inhalace některých složek suspendovaných částic.

Těkavé organické látky jsou definovány<sup>9</sup> jako všechny organické sloučeniny s výjimkou methanu, jejichž normální bod varu je menší nebo roven 250 °C. Antropogenní zdroje těchto sloučenin zaujímají minoritní podíl všech emisí a patří mezi ně užívání rozpouštědel a změkčovadel v průmyslu, popř. nedokonalé spalování a úniky paliv v automobilové či letecké dopravě<sup>4</sup>. Účinky těchto látek na lidské zdraví jsou podrobně studovány zejména v oblasti pracovního ovzduší a bude zde zmíněn pouze jejich úzký

výběr. Expozice benzenu může vést k úbytku kostní dřevě a vyvolává anémii, leukopenii a trombocytopenii. Benzen je klasifikován jako známý karcinogen. Zvýšený obsah xylenu může způsobit dysfunkci mozku a poruchy centrálního nervového systému, přičemž vykazuje silnější akutní toxicitu než jeho strukturální analogy<sup>6</sup>. Další látkou, která patří do této skupiny, je např. formaldehyd, který v atmosféře urychluje tvorbu přízemního ozonu a je klasifikován jako pravděpodobný karcinogen.

### 3. Popis studované databáze

Tato studie užívá databáze stanovišť AIM hlavního města Prahy registrovaných v Informačním systému kvality ovzduší a provozovaných Českým hydrometeorologickým ústavem. Data byla poskytnuta ve formě hodinových aritmetických průměrů hmotnostních koncentrací (20 °C a 101,325 kPa) měřených znečišťujících látek a pokrývala období jednoho roku (srpen 2004 až červenec 2005). Předmětem studie je imisní databáze dvanácti stanovišť, jejichž základní údaje (názvy, kódy a oficiální klasifikaci) uvádí tabulka I. Ostatní stanoviště byla vyloučena pro pozdní zahájení provozu (MEC – Měcholupy a SUC – Suchdol), pro rozsah měřených látek (LEG – Legerova) či ukončení měřicího programu (např. stanoviště KOM – Komořany, RUZ – Ruzyně a POC – Počernická).

Zkoumaná imisní data zahrnují celý rozsah látek sledovaných automatizovanými měřicími stanicemi, přičemž pouze oba oxidy dusíku (NO a NO<sub>2</sub>), oxid siřičitý a frakce prachu PM<sub>10</sub> jsou analyzovány na všech stanovištích. Metody stanovení analytů jsou zcela standardní<sup>10</sup>: IR-korelační absorpční spektrometrie CO, radiometrické sta-

Tabulka I  
Základní údaje stanovišť AIM

Kód	Klasifikace <sup>a</sup>	Název
BRA	T/U/R	Braník
KAL	T/U/C	Karlín
KOB	B/S/R	Kobylisy
LIB	B/S/R	Libuš
MLY	T/U/RC	Mlynářka
REP	T/U/C	nám. Republiky
RIE	B/U/NR	Riegerovy sady
SMI	T/U/RC	Smíchov
STO	B/U/R	Stodůlky
VEL	B/S/R	Veleslavin
VRS	T/U/R	Vršovice
VYN	T/U/CR	Vysočany

<sup>a</sup> Podle typu stanice (T – dopravní, B – pozad'ová), typu zóny (U – městská, S – předměstská) a charakteristiky zóny (R – obytná, C – obchodní, N – přírodní)

novení frakce prachu  $PM_{10}$ , UV absorpční fotometrie  $O_3$ , chemiluminiscenční stanovení obou oxidů dusíku, UV fluorescence  $SO_2$  a plynová chromatografie (plameno-ionizační či fotoionizační detekce) těkavých organických látek jako benzen (BZN), ethylbenzen (EBZN), suma *m*- a *p*-xylynu (MPXY), *o*-xylen (OXY) a toluen (TOL).

Databáze byla vzhledem ke znalosti denních průběhů obsahů jednotlivých analytů upravena vypuštěním dnů, ve kterých se mezi sedmou hodinou ranní a devátou hodinou večerní (středoevropského času) vyskytla více než třetina chybějících hodnot. Z důvodu lepší interpretace výsledků a vzhledem k legislativnímu posuzování imisních zátěží<sup>11</sup> pokračovala úprava dat výběrem denních maximálních hodnot, standardním postupem při studiu procesů vzniku přízemního ozonu a dalších znečišťujících látek<sup>12,13</sup>. Vzhledem k rozsahu sledovaných analytů poskytlo nejméně získaných dat stanoviště BRA, dále pak stanoviště RIE a VEL.

Území hlavního města Prahy patří v současné době mezi nejvíce zatížené oblasti České republiky<sup>14</sup>. Hlavním problémem je obsah frakce prachu  $PM_{10}$ . Mnohá stanoviště (zejména SMI, LEG a MLY) překračují meze tolerance 24 hodinových průměrů tohoto analytu, přičemž stanoviště SMI překračuje meze i v průměru za kalendářní rok. Obsahy  $NO_2$  překračují imisní limity v dopravně exponovaných lokalitách (LEG, REP a SMI). Významným problémem je dále obsah troposférického ozonu, jehož cílové imisní limity jsou překračovány na stanovištích KOB, LIB, VEL a VYN. Ostatní analyty nejsou z hlediska imisního zatížení pro Prahu významné.

Mnoho sledovaných znečišťujících látek ukázalo vysokou hodnotu koeficientu šikmosti (například 6,542 u analytu BZN a 4,554 u analytu  $SO_2$ ), proto byly denní maximální hodnoty oxidu siřičitého, BZN, OXY a MPXY transformovány dekadickým logaritmem, který poskytoval uspokojivé výsledky. Je nutno poznamenat, že obsahy frakce prachu  $PM_{10}$ ,  $NO_x$  a  $SO_2$  nevykázaly na žádném ze stanovišť významnou kolinearitu. Nejnížší hodnota determinantu výběrové korelační matice byla nalezena u stanoviště MLY, a to 0,397.

#### 4. Použité techniky analýzy dat

Z množství technik užívaných ve vícerozměrné statistické analýze (např. metoda hlavních směrů, kanonická korelační analýza, diskriminační a faktorová analýza) byly vybrány dvě, kterými jsou shluková analýza (CA) a diskriminační analýza (DA). V tomto textu jsou užity nestranné odhady kovariančních a korelačních matic. Výjimku tvoří pouze testování rovnosti kovariančních matic, ve kterém je užito maximálně věrohodných odhadů. Všechny statistické a matematické výpočty byly provedeny v programovém prostředí MATLAB 7 s upravenými programy Statistického toolboxu verze 5.

Obě vybrané techniky jsou celosvětově užívány v problematice životního prostředí, jako je znečištění povrchových a podzemních vod či dešťových srážek, znečištění

ovzduší a sledování klimatických změn. Příkladem aplikací těchto metod je např. studie vlivu nadmořské výšky na obsah ozonu v blízkosti alpského masivu<sup>15</sup>, studie látkové výměny mezi stratosférou a troposférou<sup>16</sup>, identifikace faktorů ovlivňujících složení odpadních vod z hlediska sezónních změn a způsobů čištění<sup>17</sup> nebo studie vlivu okolního prostředí a různých zdrojů znečištění na chemické složení dešťových srážek<sup>18</sup>.

Technika DA se zabývá zjišťováním míry separace (odlišnosti) jednotlivých stanovišť v rozsahu tří znečišťujících látek, kterými jsou frakce prachu  $PM_{10}$ ,  $NO_x$  a  $SO_2$ , určením jejich příspěvků k separaci a zkoumáním některých vlivných bodů analýzy. Zjištění významnosti separace všech stanovišť je nedílnou součástí diskriminační analýzy<sup>19</sup> a je testováno hypotézami rovnosti aritmetických průměrů sledovaných analytů při zvolené hladině významnosti 5 %. Souvislosti většího rozsahu znečišťujících látek jsou dále zjišťovány shlukovou analýzou<sup>20</sup> užitím hierarchických aglomerativních postupů.

##### 4.1. Testování statistických hypotéz

Významnost separace jednotlivých stanovišť AIM byla testována hypotézou rovnosti aritmetických průměrů<sup>20</sup> obsahů tří znečišťujících látek užitím Wilkova kritéria  $\Lambda$ . Hypotéza byla zamítnuta<sup>21</sup> s výslednou hodnotou 0,687 při tabelované přibližné hodnotě 1. Vzhledem k zamítnutí hypotézy rovnosti výběrových kovariančních matic<sup>19</sup> všech dvanácti stanovišť (aproximované rozdělením  $\chi$ -kvadrát) byla testována další kritéria rovnosti aritmetických průměrů pro jednotlivá stanoviště (Pillaiovo a Lawley-Hotellingovo). Tato kritéria byla transformována F-rozdělením<sup>22</sup> a opět zamítnuta s výslednými hodnotami 44,072 a 47,282 při tabelované přibližné hodnotě obou statistik 1.

##### 4.2. Diskriminační analýza

Nejprve označme  $\mathbf{B}$  a  $\mathbf{W}$  výběrové kovarianční matice mezi třídami (stanovišti) a uvnitř tříd<sup>20</sup> řádu  $n$  vytvořené z centrováných původních proměnných  $\mathbf{x}$ . Hledáme koeficienty  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{a}^T \in \mathbb{R}^n$ ,  $\mathbf{a} \neq \mathbf{0}$  lineárních kombinací (diskriminační proměnné)  $\mathbf{a}^T \mathbf{x}$  užitím maximalizace výrazu  $F(\mathbf{a}) = (\mathbf{a}^T \mathbf{B} \mathbf{a}) / (\mathbf{a}^T \mathbf{W} \mathbf{a})$ . Protože platí  $F(\alpha \mathbf{a}) = F(\mathbf{a})$ , jsou maxima  $F(\mathbf{a})$  shodná s maximem  $\mathbf{a}^T \mathbf{B} \mathbf{a}$  za podmínky normalizace  $\mathbf{a}^T \mathbf{W} \mathbf{a} = 1$ . Užitím metody Lagrangeových multiplikátorů<sup>23</sup> nastávají tato maxima ve stacionárních bodech funkce  $\mathbf{a}^T \mathbf{B} \mathbf{a} - \lambda(\mathbf{a}^T \mathbf{W} \mathbf{a} - 1)$ , pro něž platí rovnost  $(\mathbf{W}^{-1} \mathbf{B} - \lambda \mathbf{I}) \mathbf{a} = \mathbf{0}$ . Koeficienty  $\mathbf{a}$  jsou tedy vlastní vektory matice  $\mathbf{W}^{-1} \mathbf{B}$ , odpovídající spektru vlastních čísel  $\lambda$ . Je zavedena standardizace koeficientů diskriminačních proměnných<sup>19</sup> pomocí diagonální matice  $\sqrt{\text{diag}(\mathbf{W})}$ .

##### 4.3. Shluková analýza

Souvislosti znečišťujících látek určují Pearsonovy korelační koeficienty (resp. výběrové korelační matice). Vzhledem ke skutečnosti, že analýza užívá míru nepodob-



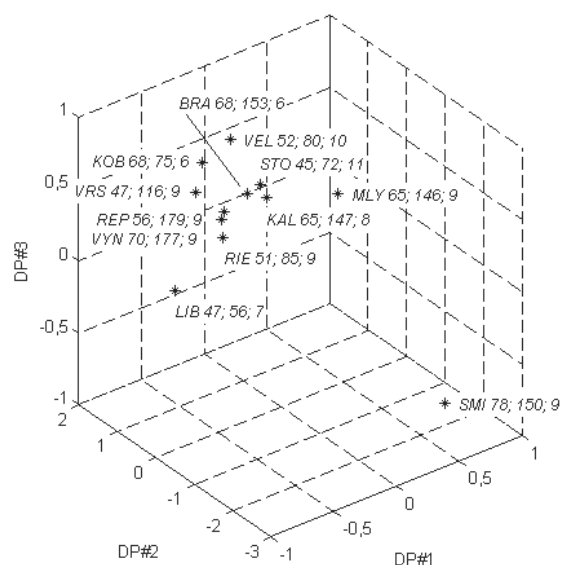
ností<sup>19</sup>, byly jednotlivé prvky výběrových korelačních matic nahrazeny výrazem  $1 - r$  či užitím absolutní hodnoty pomocí výrazu  $1 - |r|$ . Ze známých hierarchických postupů nejbližšího a nejdálšího souseda, Wardovy metody, průměrové a centroidní metody byl nevhodnější postup určen kritériem kofenetické korelace. Ve shodě s literaturou<sup>20</sup> se zcela nevhodnější ukázala metoda průměrová s hodnotami kofenetického korelačního koeficientu stanoviště LIB 0,825 a stanoviště SMI 0,849. Výstupem uvedené analýzy jsou stromové diagramy<sup>24</sup> (dendrogramy) s uvedenými hladinami spojování shluků.

## 5. Charakteristiky jednotlivých stanovišť

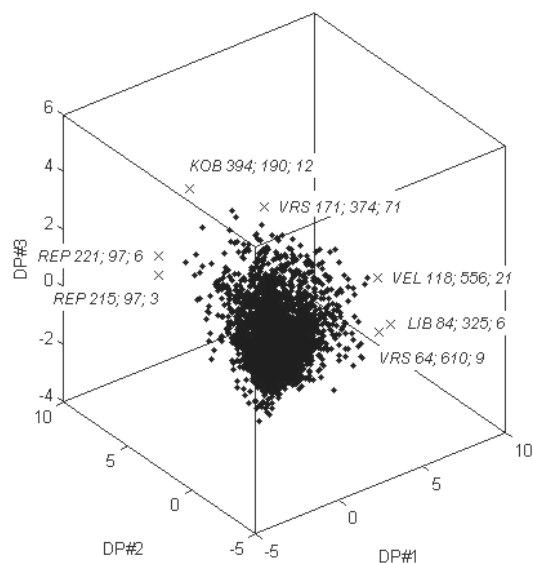
Úkolem tohoto oddílu bylo určit charakteristiky jednotlivých stanovišť AIM, jako je určení míry separace stanovišť, příspěvky původních proměnných k diskriminačním proměnným (DP), význam diskriminačních proměnných a diskuse vlivných bodů. Tato úloha je řešena diskriminační analýzou užitím sumy obou oxidů dusíku a dalších látek sledovaných na všech stanovištích. Příspěvky původních proměnných jsou dány koeficienty diskriminačních funkcí a významnost jednotlivých diskriminačních proměnných je určena procentickým podílem jednotlivých vlastních čísel matice  $\mathbf{W}^{-1}\mathbf{B}$  k sumě všech vlastních čísel. Tabulka II uvádí oba zmíněné výsledky diskriminační analýzy.

Na separaci všech uvažovaných stanovišť AIM hlavního města Prahy se tedy podílí zejména suma obou oxidů dusíku (první DP s 67,48 % významu) a frakce prachu  $\text{PM}_{10}$  (druhá DP). Třetí diskriminační proměnná vykazuje nejvyšší souvislost s obsahem  $\text{SO}_2$  a má také významný podíl na separaci stanovišť. První diskriminační proměnná vykazovala téměř čistou souvislost pouze se sumou obou oxidů dusíku. U druhé diskriminační proměnné se projevil efekt opačného působení obsahu  $\text{SO}_2$  vzhledem k frakci prachu  $\text{PM}_{10}$ , u třetí pak kladný vliv znečišťujících látek frakce prachu  $\text{PM}_{10}$  a  $\text{SO}_2$ .

Vzhledem k významnému podílu třetí diskriminační proměnné na separaci stanovišť byly získané proměnné vyneseny do třírozměrných pravoúhlých souřadnicových systémů. Tyto systémy jsou vzhledem k užití normalizační podmínce diskriminační analýzy pouze užívanou aproximací reálného stavu. Centroidy ve formě aritmetických průměrů pozorování pro jednotlivá stanoviště uvádí obr. 1



Obr. 1. Centroidy jednotlivých stanovišť



Obr. 2. Diskriminační skóre stanovišť

Tabulka II  
Některé výsledky postupu DA

DP	Koeficienty			Významnost [%]
	$\text{PM}_{10}$	$\text{NO}_x$	$\text{SO}_2$	
DP#1	-0,199	1,127	-0,262	67,48
DP#2	1,155	-0,377	-0,644	26,28
DP#3	0,385	-0,125	0,839	6,24

a všechna pozorování (diskriminační skóre) se zvýrazněním vlivných bodů pak obr. 2. Zjednodušení interpretace přináší uvedení hodnot denních maximálních obsahů (vlivné body) a mediánů denních hodinových maxim (centroidy stanovišť) v obou obrázcích. Tyto hodnoty jsou uváděny v jednotkách  $\mu\text{g m}^{-3}$  a v pořadí frakce prachu  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{NO}_x$  a  $\text{SO}_2$ .

Na obr. 1 je patrný vysoký rozptyl centroidů jednotlivých stanovišť, přičemž největší míru separace vykázalo dopravní stanoviště SMI. Je zřejmé, že hlavním důvodem této separace jsou vysoké obsahy frakce prachu  $PM_{10}$ . Významnou odlišnost dále vykázaly lokality MLY a LIB. Dopravní stanoviště MLY lze popsat zvýšenými obsahy sumy obou oxidů dusíku a frakce prachu  $PM_{10}$ ; pozadové stanoviště LIB pak velmi nízkými obsahy všech tří znečišťujících látek. Centroidy ostatních stanovišť tvoří téměř kompaktní shluk. Lokality REP a VYN jsou si vzájemně nejvíce podobné se shodnou klasifikací dopravního, městského a obchodního stanoviště.

Vlivné body diskriminačního skóre na obr. 2 vyjadřují extrémní hodnoty obsahů znečišťujících látek pro jednotlivá stanoviště. Výjimku tvoří obsah frakce prachu  $PM_{10}$  (resp. maximální hmotnostní koncentrace  $394 \mu\text{g m}^{-3}$ ) na stanovišti KOB, který je současně totožný s maximálním obsahem celého souboru dat. Maximální hmotnostní koncentrace sumy obou oxidů dusíku a  $SO_2$  byly v uvažovaném období zahrnujícím srpen 2004 až červenec 2005 zjištěny na stanovištích MLY a BRA.

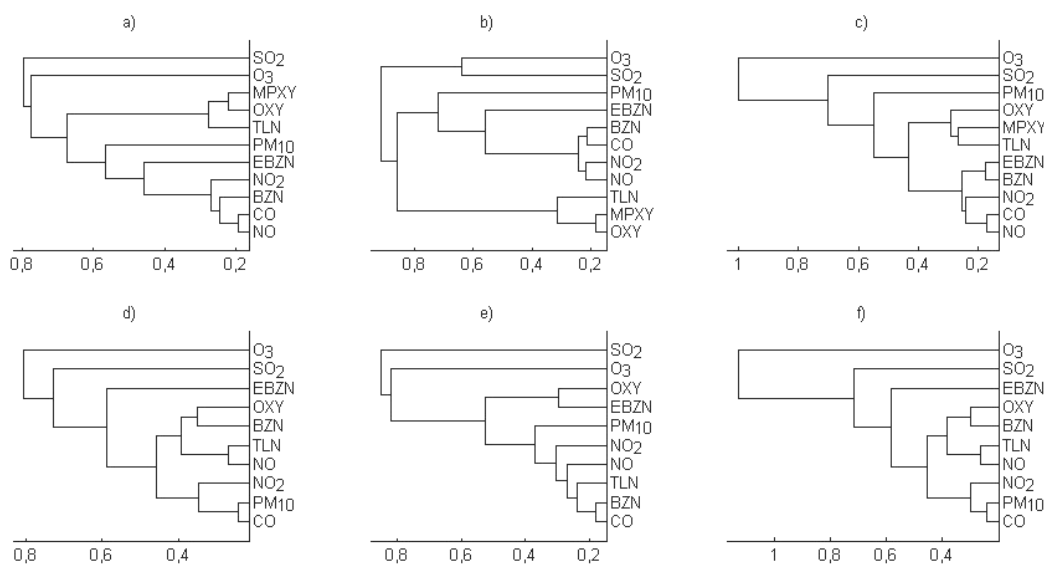
## 6. Souvislosti znečišťujících látek

Následujícím úkolem bylo zjištění vzájemných souvislostí maximálních obsahů celého souboru analytů reprezentovaných  $SO_2$ , frakcí prachu  $PM_{10}$ , oběma oxidy dusíku, řadou těkavých organických látek,  $O_3$  a CO. Tyto souvislosti řeší shluková analýza a zvolený postup průměrové metody aplikovaný na stanoviště LIB a SMI se zcela odliš-

ným charakterem a klasifikací. Pro zjištění vlivu změn rozptylových podmínek a imisního zatížení<sup>25</sup> byly některé souvislosti měřených látek studovány odděleně pro topnou a letní sezónu. Na obr. 3 jsou uvedeny výsledky shlukové analýzy řešené mírou nepodobnosti tj. bez použití absolutní hodnoty i s jejím použitím. Na stanovišti LIB byl vzhledem k nedostatku naměřených dat vypuštěn parametr MPXY.

Užití absolutní hodnoty na prvky výběrových korelačních matic – viz body a) a d) vykázalo nízkou souvislost obsahů ostatních znečišťujících látek vzhledem k  $SO_2$  a ozonu s nejbližšími hladinami spojení 0,797 stanoviště SMI a 0,805 stanoviště LIB. Stanoviště SMI ukázalo výraznou korelaci znečišťujících složek oxidu uhelnatého a NO (hladina spojení 0,194); stanoviště LIB lze naopak popsat výraznou korelací frakce prachu  $PM_{10}$  a CO s hladinou spojení 0,245. Dále lze pozorovat nižší vzájemnou korelaci všech sledovaných organických látek stanoviště SMI oproti stanovišti LIB.

Byly zjišťovány souvislosti obsahů znečišťujících látek bez užití absolutní hodnoty a zvláště pro topnou a letní sezónu – viz body b), c), e) a f) uvedené na obr. 3. V případě letní sezóny obou stanovišť lze pozorovat výrazně nižší korelaci obsahu  $SO_2$  vůči ostatním analytům s nejbližšími hladinami spojení  $O_3$  a oxidu siřičitého 0,913 pro stanoviště SMI a 0,82 pro stanoviště LIB. Stanoviště SMI vykazuje v obou sezónách vysokou korelaci obsahu BZN, CO, NO a oxidu dusičitého. V topné sezóně je na stanovišti SMI oproti stanovišti LIB (hladina spojení 0,584) patrná výraznější korelace všech měřených organických látek, přičemž v sezóně letní se tento jev zcela obrací.



Obr. 3. Dendrogramy znečišťujících látek s příslušnými hladinami spojování na osách úseček: a) stanoviště SMI – celé období, b) SMI – letní sezóna, c) SMI – topná sezóna, d) LIB – celé období, e) LIB – letní sezóna, f) LIB – topná sezóna

## 7. Závěr

Vicerozměrné statistické metody (CA a DA) aplikované na databázi stanovišť AIM hlavního města Prahy poskytly zajímavé informace ohledně vhodnosti umístění stanovišť a rozsahu sledovaných znečišťujících látek. Prvním krokem studie bylo testování hypotézy rovnosti aritmetických průměrů znečišťujících látek pro všechna stanoviště Pillaiovým, Lawley-Hotellingovým a Wilkovým kritériem a následně zamítnutí na hladině významnosti 5 %. Žádnou ze sledovaných lokalit nelze tedy považovat za nadbytečnou.

Diskriminační analýza prokázala velký význam měření  $\text{NO}_x$  a frakce prachu  $\text{PM}_{10}$  na všech stanovištích. Nejvíce odlišnými se ukázaly dopravní stanoviště SMI a MLY a pozadové stanoviště LIB, což ukazuje na nutnost zvýšení počtu stanovišť zejména v lokalitách zatížených hustou dopravou. Stanoviště REP a VYN se shodnou klasifikací dopravního, městského a obchodního stanoviště pak vykazaly největší podobnost. Bylo zjištěno, že stanoviště REP, VRS a KOB jsou charakterizovány vysokým počtem extrémních hodnot obsahů znečišťujících látek daných meteorologickými podmínkami a zvýšeným emisním zatížením. Shluková analýza aplikovaná na stanoviště LIB a SMI vykazovala nízkou souvislost obsahů  $\text{SO}_2$  a  $\text{O}_3$  vůči ostatním znečišťujícím látkám. Vzhledem k dlouhodobému vývoji obsahů těchto látek a poloze sledovaných lokalit lze tedy doporučit rozšíření měřicí sítě obsahu ozonu. Dále byla zjištěna možnost redukce znečišťujících látek CO, NO a frakce prachu  $\text{PM}_{10}$  na vybraných stanovištích. Topnou sezónu lze na stanovišti LIB oproti stanovišti SMI charakterizovat nižší korelací všech těkavých organických látek. Stanoviště SMI vykazuje v obou sezónách významnou souvislost obsahů BZN, CO, NO a oxidu dusičitého, což indikuje silné dopravní zatížení.

*Tato práce byla podpořena z výzkumného záměru MSM 6046137304. Autoři děkují RNDr. Josefu Kederovi, CSc. a Mgr. Janu Horálkovi (Český hydrometeorologický ústav) za podnětné připomínky v průběhu řešení projektu.*

## LITERATURA

- Thompson M. L., Reynolds J., Cox L. H., Guttorp P., Sampson P. D.: *Technical Report Series No. 26*. National Research Center for Statistics and the Environment, Washington 1999.
- Kotlík B., Kazmarová H., Keder J.: *Ochrana ovzduší 15*, 6 (2003).
- [http://www.chmi.cz/uoco/isko/isko2/locality/pollution\\_locality/region\\_district\\_2731.html](http://www.chmi.cz/uoco/isko/isko2/locality/pollution_locality/region_district_2731.html), staženo 16. února 2006.
- McDow S. R., Tollerud D. J., v knize: *Occupational, Industrial, and Environmental Toxicology* (Greenberg M., Hamilton R., Phillips S., McCluskey G., ed.), sv. III., 2. vyd. Mosby, Philadelphia 2003.
- Žádníková D.: *Hygiena 47*, 183 (2002).
- Wexler P., Anderson B. D., Peyster A., Gad S. C. (ed.): *Encyclopedia of Toxicology*. 2. vyd. Elsevier, Oxford 2005.
- Spurny K. R.: *International Workshop on Aerosol Inhalation, Lung Transport, Deposition and the Relation to the Environment* (Marijnissen J. C. M., Graddon L., ed.), str. 175. Kluwer, Dordrecht 1995.
- Gao X., Yu Q., Chen L.-M.: *Biomed. Environ. Sci.* 18, 349 (2005).
- Zákon č. 86/2002 Sb. *o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů* (zákon o ochraně ovzduší). Sbírka zákonů 2005, částka 165, str. 8792.
- Lodge J. P.: *Methods of Air Sampling and Analysis*. 3. vyd. CRC Press, Boca Raton 1988.
- Nářízení 350/2002 Sb., *kterým se stanoví imisní limity a podmínky a způsob sledování, posuzování, hodnocení a řízení kvality ovzduší ze dne 3.7.2002* (v platném znění).
- Reynolds J. H., Caccia D., Sampson P. D., Guttorp P.: *Technical Report Series No. 025*. National Research Center for Statistics and the Environment, Washington 1999.
- Vinuesa J.-F., Mirabel P., Ponche J.-L.: *Atmos. Environ.* 37, 1757 (2003).
- Dostálová Z., Hůnová I., Novák V., Ostatnická J., Prošková J., Sládeček J.: *Znečištění ovzduší a atmosférická depozice v datech – tabelární ročenka, Česká republika 5005*. ČHMÚ, Praha 2006.
- Lavecchia C., Angelino E., Bosio C., Musitelli A., Bernasconi A.: *5<sup>th</sup> International Conference on Air Pollution: Modelling, Monitoring and Management* (Power H., Tirabassi T., Brebbia C. A., ed.), str. 597. Computational Mechanics Publications, Southampton 1997.
- Borchi F., Marengo A.: *Atmos. Environ.* 36, 1123 (2002).
- Singh K. P., Malik A., Mohan D., Sinha S., Singh V. K.: *Anal. Chim. Acta* 532, 15 (2005).
- Prada-Sanchez J. M., Garcia-Jurado I., Gonzalez-Manteiga W., Fiestras-Janeiro M. G., Espada-Rios M. I., Lucas-Dominguez T.: *Water, Air, Soil Pollut.* 69, 37 (1993).
- Krzanowski W. J.: *Principles of Multivariate Analysis: A User's Perspective*. Oxford University Press, New York 2003.
- Rencher A. C.: *Methods of Multivariate Analysis*. 2. vyd. Wiley, New York 2002.
- Kres H.: *Statistical Tables for Multivariate Analysis*. Springer, New York 1983.
- Lindley D. V., Scott W. F.: *New Cambridge Statistical Tables*. 2. vyd. Cambridge University Press, Cambridge 1995.
- Rektorys K.: *Přehled užití matematiky I*. 6. vyd. Prometheus, Praha 1995.
- Lukasová A., Šarmanová J.: *Metody shlukové analýzy*. SNTL, Praha 1985.
- Borbon A., Locoge N., Veillerot M., Galloo J. C., Guillermo R.: *Sci. Total Environ.* 292, 177 (2002).

**L. Malec, F. Skácel, K. Šec, and V. Tekáč**  
(*Department of Gas, Coke and Air Protection, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Application of Multivariate Statistical Analysis in Air Pollution Problems**

This study deals with the application of multivariate statistical methods to the data collected by automated air pollution monitoring stations in the territory of Prague. With respect to the results interpretation, an approach based on maximum daily values of pollutants was chosen.

The method of discriminant analysis proved that the measurement of the sum of nitrogen oxides and a fraction of air-borne dust is useful. The application of cluster analysis to different stations pointed out the necessity of modification of the ozone concentration monitoring network and indicated possible release of some pollutants, such as air-borne dust, carbon monoxide and nitrogen oxide. Relations between pollutants were analysed separately for the heating and summer periods.

---

---

Děkan přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze  
vypisuje konkurs na přijetí do doktorského studia v následujících  
oborech:

- analytická chemie
- anorganická chemie
- biochemie
- fyzikální chemie
- makromolekulární chemie
- modelování chemických vlastností nano- a biostruktur
- organická chemie
- chemické vzdělávání

Studium bude zahájeno 1. 10. 2007. Podmínkou přijetí je absolvování  
VŠ ve shodném nebo blízkém studijním oboru.

Příhlášky a podrobné informace jsou na adrese: PřF UK, oddělení  
doktorského studia, Albertov 6, 128 43 Praha 2, tel. 221 951 162,  
221951163.

Příhlášky se přijímají do 30. 4. 2007.

---

---

## NOVÉ SMĚRY V UV STABILIZACI OCHRANNÝCH POVLAKŮ A SUBSTRÁTŮ

JIŘÍ HORÁLEK<sup>a</sup>, MARTIN SCHOVANEC<sup>b</sup>,  
LUBOMÍR KUBÁČ<sup>c</sup> a JIŘÍ AKRMAN<sup>c</sup>

<sup>a</sup> SYNPO, a. s., S. K. Neumanna 1316, 530 02 Pardubice,

<sup>b</sup> Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav polymerních materiálů, náměstí Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, <sup>c</sup> VÚOS, a. s., Rybitví 296, 532 18 Pardubice 20

Jiri.Horalek@SYNPO.CZ

Došlo 18.5.06, přijato 27.9.06.

Klíčová slova: UV stabilizátory, polymerizovatelné UV absorbéry, benzotriazoly, reakční kinetika, ochranné povlaky, optické vlastnosti

### Úvod

Ultrafialová složka sluneční radiace je jedním z nejrizikovějších faktorů životního prostředí, neboť poškozují látky přírodního i syntetického původu. Absorpci světelné energie dochází u ochranných povlaků k hluboké fotooxidační destrukci, což se projeví zejména zhoršením mechanicko-fyzikálních vlastností polymerů spolu s degradací podkladového materiálu<sup>1–4</sup>. Orientace na výzkum systémů chránících ochranné nátěry i podklady před škodlivým účinkem slunečního záření se v současné době jeví jako vysoce aktuální.

Součástí moderních nátěrových hmot bývají i UV absorbéry, které absorbují UV záření a přeměňují je v neškodné záření o nižší hladině energie. Pro čiré a bezbarvé materiály se převážně používají organické absorbéry, které absorbují záření v oblasti vlnových délek 290 až 400 nm. Jejich funkce spočívá v dočasně tautomerní změně, event. ve vyzáření přebytku energie ve formě tepla či viditelného záření. Stabilizační účinek je založen na různých mechanismech působení, jako jsou likvidace volných radikálů, zhášení excitovaných stavů molekul, rozklad hydroperoxidů apod.<sup>5–6</sup> V praxi se osvědčily zejména deriváty benzofenonu, s výhodou *o*-hydroxybenzofenony s různými substituenty, benzotriazoly, 2-hydroxyfenylobenzotriazoly či stericly bráněné aminové stabilizátory (HALS)<sup>7–22</sup>. Stabilizace polymerů se provádí převážně fyzikálním přimícháním UV stabilizátoru jako aditiva k základnímu polymeru. Nízkomolekulární světelné stabilizátory nejsou ve filmotvorném polymeru pevně poutány, samovolně migrují na povrch lakového filmu a jsou z polymerní matrice snadno extrahovatelné. Jejich obsah

se postupem času snižuje prakticky až na třetinu původní koncentrace, čímž klesá ochranný účinek a v konečné fázi dochází až ke ztrátě funkčnosti celého nátěru. Bylo navrženo vázat světelné stabilizátory na hlavní polymerní řetězec. Studovány a syntetizovány jsou nové chemické sloučeniny schopné chemického zakotvení ve struktuře polymerů<sup>23–30</sup>. Perspektivním UV stabilizátorem se v této oblasti ukazuje radikálově polymerizovatelný benzotriazolový typ UV stabilizátoru ve formě esteru kyseliny methakrylové<sup>31</sup>.

Struktura molekuly UV stabilizátoru může ovlivnit jak průběh syntézy pryskyřice, tak i reakční mechanismus jejího vytvrzování. Ochota polymerizovatelných UV stabilizátorů ke kopolymeraci není doposud zcela uspokojivě prostudována<sup>32–34</sup>.

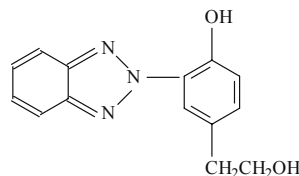
Ověření vlivu reaktivních UV stabilizátorů benzotriazolového typu na průběh vytvrzování základních typů reaktivních syntetických pryskyřic a na základní lakařské vlastnosti transparentních nátěrových hmot s chemicky vázaným UV stabilizátorem v polymerním řetězci jsou předmětem této studie.

### Experimentální část

#### Základní formy reaktivních UV stabilizátorů benzotriazolového typu

Výchozí formou reaktivního UV stabilizátoru benzotriazolového typu je alkohol, 2-(2-*H*-benzotriazol-2-yl)-4-(2-hydroxyethyl)fenol. Jeho strukturální vzorec je uveden na obr. 1.

Od benzotriazolového alkoholu byly odvozeny další tři reaktivní formy. První z nich byla připravena esterifikací benzotriazolového alkoholu kyselinou methakrylovou (ester má CAS [96478-09-0], relativní molekulovou hmotnost 323,35, bod tání 96–98 °C), druhá esterifikací téhož alkoholu kyselinou linolenovou (ester má relativní molekulovou hmotnost 449,7, bod tání 45–47 °C, číslo kyselosti 2,72 mg KOH/g), a třetí adicí téhož alkoholu na anhydrid kyseliny jantarové (ester má relativní molekulovou hmotnost 339,35, bod tání 116–118 °C, číslo kyselosti 165,3 mg KOH/g).



Obr. 1. 2-(2-*H*-benzotriazol-2-yl)-4-(2-hydroxyethyl)fenol; CAS [96549-95-0], relativní molekulová hmotnost 255,28, bod tání 125–126 °C

### Použité filmotvorné látky

Standardní akrylátové disperze byly připraveny emulzní polymerizací s využitím povrchově aktivních látek řady Disponil FES, resp. Disponil A (Cognis Deutschland GmbH & Co.KG, SRN), a oxidačně-redukčního iniciačního systému složeného z peroxodisíranu amonného a disiřičitanu sodného  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ , resp.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , Sigma-Aldrich, USA].

Standardní roztokové akrylátové pryskyřice byly připraveny radikálovou polymerizací s použitím iniciátoru VAZO 67 [2,2'-azobis(2-methylbutyronitril), DuPont, USA].

Byly použity tyto standardní syntetické pryskyřice: epoxidová pryskyřice CHS EPOXY 520 (epoxidová ekvivalentová hmotnost 185 g/ekvivalent, Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s., Ústí nad Labem), alkydová pryskyřice BALKYD L-701 (číslo kyselosti 9,8 mg KOH/g, viskozita 7 Pa s, sušina 97 hm.%, Barvy a laky Hostivař, a.s., Praha), nenasyčená polyesterová pryskyřice VEROPAL 141 (sušina 64,3 hm.%, číslo kyselosti 16,11 mg KOH/g, číslo hydroxylové 22,83 mg KOH/g, SYNPO, a.s., Pardubice).

### Použité chemikálie

DESMODUR N 3600 (100% isokyanurátový triisokyanát, obsah NCO skupin 22,74 hm.%, viskozita 1200 mPa s, BAYER AG, SRN), Nuodex Combi HS (směsné sikačivační činidlo, obsah kovů 10,2 hm.%, sušina 60–66 hm.%, Condea Servo BV, Holandsko), AKRYLMETAL – plnič LV PL 310 (2K-PUR) bílý, tužidlo LV BU 15 P (SYNPO, a.s., Pardubice), Solvent Violet 11 (Violet ER, C.I. 61 100, Epochem Co. Ltd., Čína), dibutylcindiacetát, diethylenetriamin, 2-butanonperoxid, 2-ethylhexanoát kobaltnatý, aceton, toluen (Sigma-Aldrich, USA).

### Měření FTIR spekter

FTIR spektra byla měřena na FTIR spektrometru Impact 400d (NICOLET, USA).

### Hodnocení extrahovatelnosti UV stabilizátoru

Filmy síťovatelných akrylátových disperzí obsahující 0, resp. 7,5 hm.% chemicky vázaného methakrylátového typu UV stabilizátoru, vztaženo na sušinu, byly po zesítnění (30 minut při 130 °C) podrobeny extrakci acetonem v Soxhletově extraktoru při bodu varu po dobu 6 h. Test extrahovatelnosti byl proveden kapalinovou chromatografií v systému obrácených fází na kapalinovém chromatografu Waters. (Podmínky: kolona NovaPak s gradientovou elucí methanol – tetrahydrofuran – voda, UV detekce při 296 nm).

### Hodnocení účinnosti UV stabilizovaných ochranných povlaků změnou barevného odstínu

Na standardní ocelové plechy byl nejprve nanesen bílý polyuretanový film. Střední vrstvu tvořil akrylátový lak s obsahem 0,5 hm.% světlocitlivého barviva SOLVENT VIOLET 11. Krycí film tvořil polymer s chemicky zabudovaným UV stabilizátorem. Srovnávací vzorky byly opatřeny krycí nestabilizovanou lakovou vrstvou. Tloušťka krycí vrstvy se pohybovala kolem 80–120  $\mu\text{m}$ .

### Hodnocení odolnosti lakových filmů a emailů proti UV záření urychlenou povětrnostní zkouškou a zkouškou na venkovní povětrnosti

Zkušební nátěry a volné filmy byly připraveny dle ČSN 67 3049, ČSN 67 3050 a ČSN 64 9001. Stanovení lesku nátěru a hodnocení barevného odstínu bylo provedeno v souladu s ČSN 67 3063 ISO 2813 a ČSN 67 3067. Parametry lakových filmů byly hodnoceny pomocí trichromatického kolorimetru Color-Gloss, model 4411 (BYK/Gardner GmbH, SRN). Urychlená povětrnostní zkouška byla prováděna dle ASTM D 4587-91. Expozice filmů UV zářením byla prováděna na zařízení QUV solar/eye Weathering Tester (Q-Panel lab products, Inc., USA).

### Výsledky a diskuse

#### Vliv UV stabilizátoru na reakční mechanismus a reaktivitu syntetických pryskyřic

Ke sledování kinetik reakcí vytvrzování syntetických pryskyřic byly použity absorbance absorpčních pásů reaktivních funkčních skupin systému (A), které byly vztaženy k absorbanci zvoleného absorpčního pásu vnitřního standardu ( $A^{\text{ST}}$ ). Časová konverze (v %) reaktivních funkčních skupin v průběhu síťující reakce byla počítána podle obecného vztahu (1):

$$K = \{[(A/A^{\text{ST}})_0 - (A/A^{\text{ST}})_t] / (A/A^{\text{ST}})_0\} \cdot 100 \quad (1)$$

ve kterém  $(A/A^{\text{ST}})_0$  je relativní absorbance absorpčního pásu reaktivních funkčních skupin na počátku reakce v čase  $t=0$ ,  $(A/A^{\text{ST}})_t$  je relativní absorbance téhož absorpčního pásu ve zvoleném časovém intervalu  $t$  od začátku reakce a  $K$  je časová konverze reaktivních funkčních skupin. Absorpční pásy, zvolené ke sledování kinetik vytvrzování epoxidových, akrylurethanových, alkydových, a nenasyčených polyesterových pryskyřic<sup>35,36</sup>, jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I  
Absorpční pásy reaktivních funkčních skupin v infračervené oblasti spektra

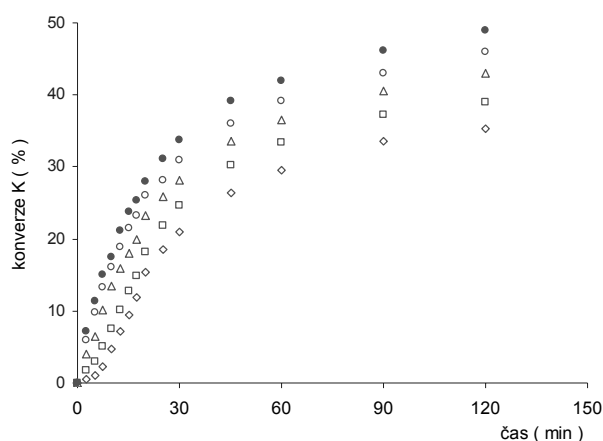
Kinetika pro	Funkční skupina	Vlnočet absorpčního pásu [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Typ vibrace
akrylurethany	N=C=O (isokyanát)	2240	valenční vibrace
	aromatická vazba jádra styrenu <sup>a</sup>	700	mimorovinná deformační vibrace
epoxidy	epoxidová skupina	918	skeletální vibrace
	aromatická vazba bisfenolu A <sup>a</sup>	820	mimorovinná deformační vibrace
polyestery	-CH=CH <sub>2</sub> styrenu	910	mimorovinná deformační vibrace
	aromatická vazba jádra styrenu <sup>a</sup>	700	mimorovinná deformační vibrace
alkydy	vazby H-C=C-H v esterech kyseliny olejové	3080	valenční vibrace vazby vodíku na C=C uhlíčních
	aromatická vazba jádra ftalátu <sup>a</sup>	760	mimorovinná deformační vibrace

<sup>a</sup> Absorpční pás použitý jako vnitřní standard

#### Kinetika vytvrzování UV-stabilizované epoxidové pryskyřice

UV-stabilizovaná epoxidová pryskyřice byla připravena adicí kyselé formy UV stabilizátoru na epoxidovou pryskyřici CHS EPOXY 520. K vytvrzování bylo použito polyaminové tvrdidlo diethylenetriamin. Kinetika byla měřena za přístupu vzduchu ve formě filmu na KBr. Časový průběh konverze epoxidových skupin je uveden na obr. 2.

Z průběhu konverzních křivek vytvrzování epoxidové pryskyřice je zřejmý pozitivní vliv přítomnosti UV stabilizátoru. S rostoucí koncentrací roste i konverze epoxidových skupin, což je způsobeno katalytickým efektem kyselých vodíků fenolických OH skupin na otevírání ethylenoxidového kruhu. Ovlivnění vlastností UV-stabilizované

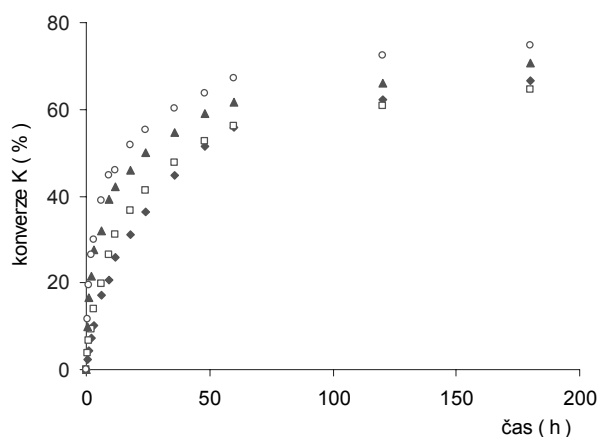


Obr. 2. Časová konverze epoxidových skupin při vytvrzování UV-stabilizované epoxidové pryskyřice dianového typu; (%UV – obsah UV stabilizátoru v hm.%);  $\diamond$  0% UV,  $\square$  1% UV,  $\Delta$  2% UV,  $\circ$  3% UV,  $\bullet$  4% UV

epoxidové pryskyřice, zejména zvýšení hustoty polymerní sítě, lze dále dosáhnout např. použitím UV stabilizátoru na bázi benzotriazolového alkoholu a maleinanhydridu.

#### Kinetika vytvrzování hydroxyfunkčních akrylátových pryskyřic jako prekurzorů polyuretanových sítí

Na obr. 3 je uveden průběh časové konverze isokyanátových funkčních skupin v procesu vytvrzování UV-stabilizovaných hydroxyfunkčních akrylátových polymerů. Ke stabilizaci byl použit polymerizovatelný methakryláto-



Obr. 3. Časová konverze isokyanátových funkčních skupin v procesu vytvrzování hydroxyfunkčních akrylátových polymerů; hydroxyfunkční akrylátový polymer: 2,6 % OH skupin, číslo hydroxylové 86,2 mg KOH/g, číslo kyselosti 15,6 mg KOH/g. Tužidlo DESMODUR N 3600, katalýza 250 ppm Sn<sup>4+</sup>, vztaženo na celý systém (%KA, %UV – obsah kyseliny akrylové a UV stabilizátoru v hm.%);  $\blacklozenge$  0% KA ~ 2% UV,  $\square$  0% KA ~ 0% UV,  $\blacktriangle$  0,5% KA ~ 2% UV,  $\diamond$  0,5% KA ~ 0% UV

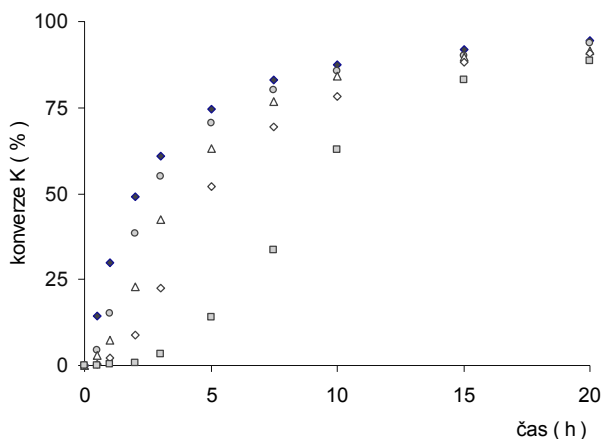
vý UV stabilizátor, který byl do struktury polymerního řetězce chemicky zabudován již v průběhu vlastní syntézy. Pryskyřice byla síťována polyisokyanátem za katalýzy dibutylcindiacetátu. Kinetika byla měřena za přístupu vzduchu ve formě filmu na KBr. Hydroxyfunkční akrylátový polymer obsahoval 2,6 % OH skupin, číslo hydroxylové 86,2 mg KOH/g, číslo kyselosti 15,6 mg KOH/g. Tužidlem byl DESMODUR N 3600, za katalýzy 250 ppm  $\text{Sn}^{4+}$ , vztaženo na celý systém.

Z kinetických studií vyplývá, že bez přítomnosti kyseliny akrylové (KA) jako interního katalyzátoru je reaktivita polymeru s UV stabilizátorem nepatrně ovlivněna pouze v první fázi síťující reakce, kdy lze pozorovat poněkud nižší konverzi NCO skupin (srov. křivky KA = 0 % ~ UV = 2 % a KA = 0 % ~ UV = 0 %). V postgelačním stadiu, kdy je síťující reakce řízena pouze difúzí, je reaktivita polymeru s UV stabilizátorem a bez něj prakticky srovnatelná. Za přítomnosti obou typů katalyzátorů (externí  $\text{Sn}^{4+}$ , interní KA) je konverze NCO skupin v případě polymeru s UV stabilizátorem nižší o cca 5–6 % v celém sledovaném časovém rozmezí (srov. křivky KA = 0,5 % ~ UV = 2 % a KA = 0,5 % ~ UV = 0 %).

UV stabilizátor, chemicky zabudovaný do struktury polymeru, reaktivitu systému výrazně neovlivňuje. Tu lze standardně upravit koncentrační hladinou a poměrem obou typů katalyzátorů.

#### Kinetika oxypolymerace alkydových pryskyřic

K ověření vlivu struktury UV stabilizátoru na průběh oxypolymerační reakce alkydových pryskyřic byl použit UV stabilizátor ve formě esteru kyseliny linolenové. Ten byl nejprve rozpuštěn v toluenu a poté dávkován v předem zvolených hmotnostních poměrech k nosné alkydové pryskyřici. Sušina celého systému byla nastavena na 80 hm.%. Pro urychlení oxypolymerační reakce byl použit směsný sikativ Nuodex Combi HS v množství 4 hm.%, vztaženo



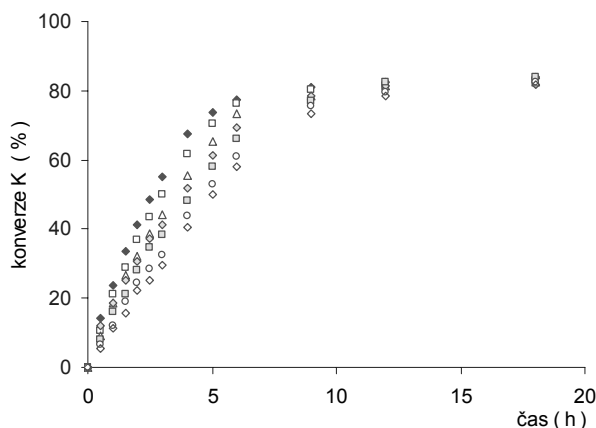
Obr. 4. Časová konverze dvojných vazeb v průběhu oxypolymerační reakce UV-stabilizované alkydové pryskyřice; Sikativ Nuodex Combi HS, koncentrace 4 hm.%, vztaženo na celý systém; ● 0% UV, ● 2,5% UV, ▲ 5% UV, ◆ 7,5% UV, ■ 10% UV

na celý systém. Kinetika byla měřena za přístupu vzduchu ve formě filmu na KBr. Úbytek C=C vazeb v průběhu oxypolymerace UV-stabilizované alkydové pryskyřice je znázorněn na obr. 4.

Z naměřených konverzních křivek je jednoznačně zřejmý inhibiční účinek fenolické OH skupiny na průběh oxypolymerační reakce. Po 20 hodinách je však konverze C=C vazeb UV-stabilizované pryskyřice zcela shodná s konverzí C=C vazeb pryskyřice bez použití UV stabilizátoru. Pro praktické použití se však nepředpokládá použití koncentračních hladin UV stabilizátoru vyšších než 5 hm.%, vztaženo na sušinu. Lze tedy předpokládat, že formulace s vhodně zvoleným množstvím stabilizátoru do jisté míry pozitivně ovlivní životnost (pot-life) vlastního nátěrového systému.

#### Kinetika vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic

Důležitou skupinu syntetických pryskyřic tvoří nenasycené polyesterové pryskyřice, zejména pak ty, které mají aplikační zaměření na tzv. gel-coaty nebo top-coaty. K hodnocení reakčního mechanismu byla použita UV-stabilizovaná nenasycená polyesterová pryskyřice polykondenzačního typu. Ke stabilizaci byl použit methakrylátový typ stabilizátoru, který byl k pryskyřici dávkován ve formě roztoků ve styrenu v předem zvolených hmotnostních poměrech. Sušina finálního systému byla upravena styrenem na 50 hm.%. Kinetika vytvrzování byla pro zjednodušení měřena ve formě filmu mezi destičkami, čímž bylo zamezeno odpařování styrenu jako reaktivního rozpouštědla na straně jedné a ovlivnění reakčního mechanismu vzdušnou inhibicí na straně druhé. Průběh konverzní křivky je uveden na obr. 5.



Obr. 5. Časový průběh konverze styrenových C=C vazeb v procesu vytvrzování nenasycené polyesterové pryskyřice VEROPAL 141; iniciační systém: 0,25 hm.% 2-ethylhexanoát kobaltnatý (4% roztok v toluenu), 1,25 hm.% 2-butanonperoxidu (45% roztok v dibutylftalátu, 9,2% aktivního kyslíku); ● 0% UV, □ 1% UV, ▲ 2% UV, ◆ 3% UV, ■ 4% UV, ○ 5% UV, ◇ 6% UV



Z naměřených konverzních křivek a jejich porovnání vyplývají prakticky shodné závěry jako pro případ pryskyřice alkydové. Fenolický hydroxyl UV stabilizátoru má výrazný retardující vliv na reaktivitu sledovaných dvojných vazeb systému, zde vazeb styrenových. Současně lze pozorovat i negativní vliv na reaktivitu C=C vazeb, vyjádřenou jako směrnice konverzní křivky. Je zřejmé, že nenasycené polyesterové pryskyřice jsou velice citlivé již na nízké koncentrační hladiny použitého UV stabilizátoru.

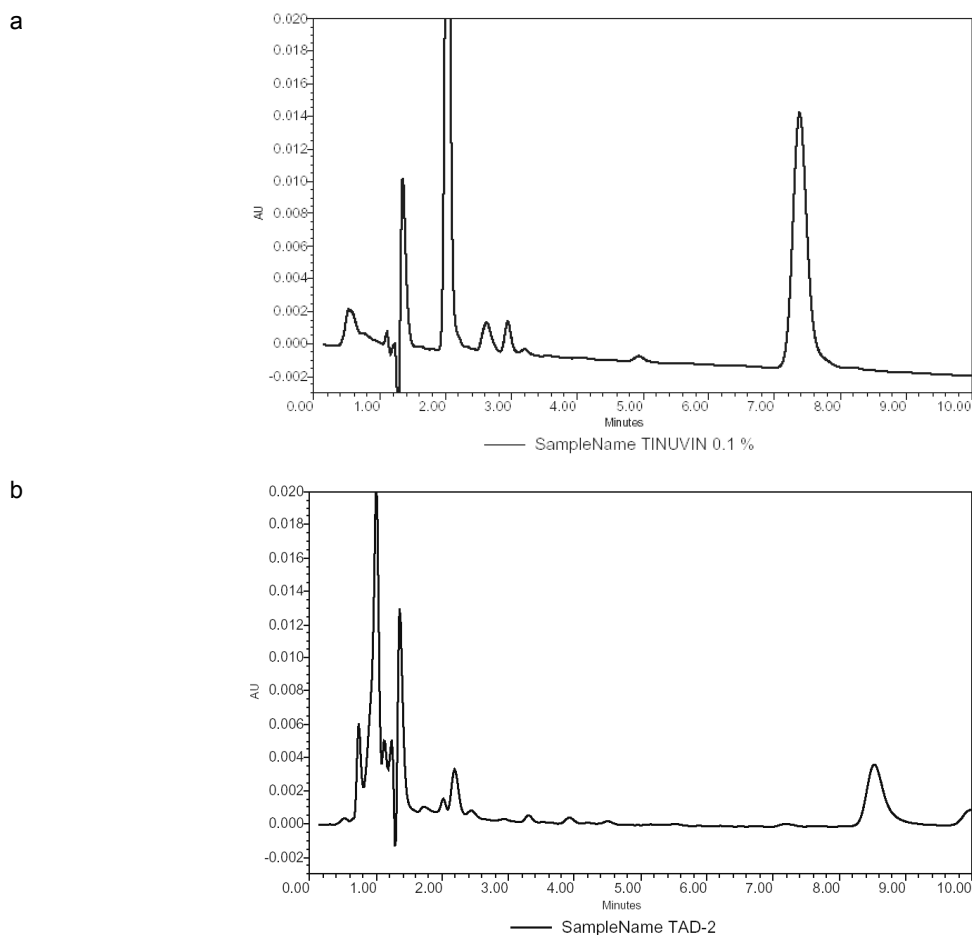
#### Stupeň chemického zabudování UV stabilizátoru do struktury polymerního řetězce

Stupeň extrahovatelnosti chemicky zabudovaného polymerizovatelného UV stabilizátoru byl testován na vzorcích samosíťovatelných akrylátových disperzích na bázi styren, butylakrylát, butoxymethylmethakrylamid, kyselina akrylová, UV stabilizátor. Na obrázcích 6a, resp. 6b je

uveden chromatogram odpovídající 0,1% hmotnostní koncentraci samotného UV stabilizátoru, resp. chromatogram extraktu ze vzorku polymeru se 7,5 hm.% chemicky zabudovaného UV stabilizátoru. Z porovnání chromatogramů je zřejmé, že polymerizovatelný UV stabilizátor je ve struktuře pryskyřice v procesu její syntézy zcela chemicky vázán a nepodléhá extrakci (mez detekce 0,005 %).

#### Optické vlastnosti UV-stabilizovaných ochranných povlaků

Vedle míry, do jaké UV stabilizátor ovlivňuje reakční mechanismus, a stupně jeho chemického zabudování do polymerního řetězce, je důležitá i jeho stabilizační účinnost. Tu lze vyjádřit např. jako minimální množství postačující k ochraně vlastní filmotvorné látky substrátu (a chráněného podkladu) v jednotkách hmotnost/plocha. Určení stabilizační účinnosti bylo provedeno hodnocením rozdílu změny barevného odstínu UV-stabilizovaného a nestabilizovaného lakového filmu urychlenou povětr-



Obr. 6. a) Chromatogram vzorku UV stabilizátoru Tinuvin R 796; koncentrace 0,1 hm.%. b) Chromatogram extraktu ze vzorku akrylátové disperze; koncentrace 7,5 hm.% UV stabilizátoru v polymeru

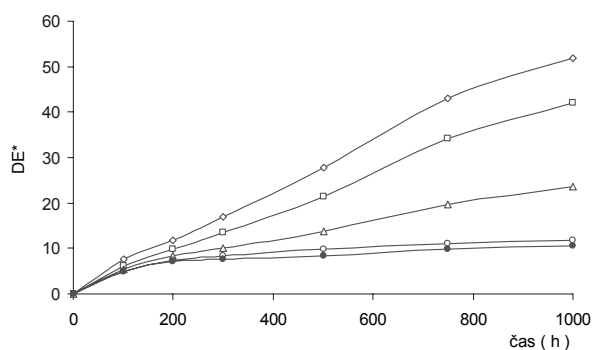
nostní zkouškou expozicí UV zářením v QUV panelu. Nátěrový systém obsahoval v základní lakové vrstvě světlocitlivé trifenylmethanové barvivo Solvent Violet 11, horní laková vrstva obsahovala chemicky zabudovaný UV absorbér o různé hmotnostní koncentraci. Pro srovnání byl současně formulován nátěrový systém s nestabilizovanou horní lakovou vrstvou. Hodnocena byla časová změna barevného odstínu, jejíž mírou je tzv. barevná odchylka DE\*, definovaná v koloristice jako vzdálenost dvou bodů v prostorových souřadnicích.

Z časového průběhu změny barevného odstínu na obr. 7 je zřejmé, že během expozice UV zářením došlo postupně k výrazné destrukci organického barviva u standardu bez UV stabilizátoru. S rostoucí koncentrací UV stabilizátoru pak dochází k postupnému poklesu změny barevného odstínu. Měření ukázala, že koncentrace 2 hm.% chemicky zabudovaného UV stabilizátoru v ochranném nátěru je při tloušťce ochranné vrstvy v rozmezí 80 až 120  $\mu\text{m}$  zcela postačující. Střední hodnota uvedeného rozmezí reprezentuje typický nános ochranného filmu cca 160  $\text{g m}^{-2}$ , čemuž odpovídá koncentrace UV stabilizátoru 3,2  $\text{g m}^{-2}$ . Vyšší koncentrace UV stabilizátoru se již dalším ochranným účinkem výrazně neprojevuje.

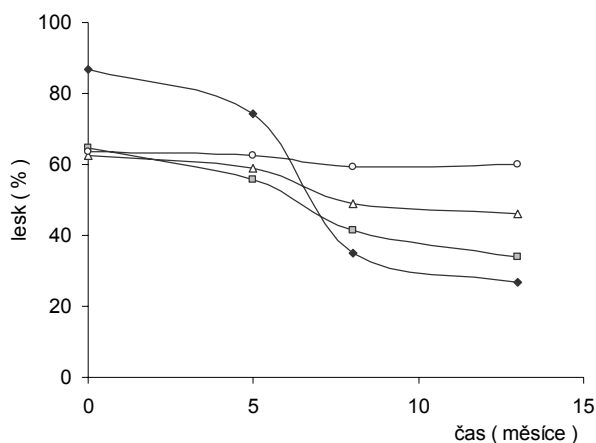
Měřítkem odolnosti ochranného nátěru proti UV záření je i ztráta lesku. K hodnocení tohoto parametru byly použity lakové filmy UV-stabilizované a nestabilizované lakařské akrylátové disperze. Hodnocení bylo provedeno na venkovní povětrnosti.

Časová závislost odolnosti ochranných nátěrů proti UV záření, vyjádřeno jako ztráta lesku lakového filmu, je uvedena na obr. 8.

Z hodnocení odolnosti laků na bázi UV-stabilizované akrylátové disperze na venkovní povětrnosti vyplývá, že chemicky zabudovaný UV stabilizátor snižuje počáteční lesk laku o cca 20 až 30 % (parametr lesk při hodnotě 0). U vzorku laku bez UV stabilizátoru dochází k výraznější ztrátě lesku ve srovnání se vzorky laků s UV stabilizátorem a to počínaje 8. měsícem expozice. Po 13 měsících



Obr. 7. Časový průběh změny barevného odstínu; DE\* – odchylka od barevného odstínu bez UV expozice;  $\diamond$  0% UV,  $\square$  0,5% UV,  $\Delta$  1% UV,  $\circ$  2% UV,  $\bullet$  4% UV



Obr. 8. Ztráta lesku UV-stabilizovaného laku působením venkovní povětrnosti;  $\diamond$  0% UV,  $\square$  0,5% UV,  $\Delta$  1% UV,  $\circ$  2% UV

pak činí hodnota rozdílu téměř 30 %. Další expozicí zůstává hodnota lesku laku s obsahem UV stabilizátoru 2 hm.% téměř beze změny.

## Závěr

Byl navržen a experimentálně ověřen nový způsob ochrany filmotvorných látek proti negativním vlivům UV záření.

UV stabilizátor je ve struktuře polymerního řetězce chemicky vázán kovalentní vazbou buď v procesu syntézy nebo při vytvrzování pryskyřice radikálovým mechanismem, kdy se do polymerní sítě zabudovává ve formě reaktivního aditiva. Z polymerní matrice je neextrahovatelný.

U termoplastických polymerů nečiní chemické zabudování stabilizátoru do struktury polymerního řetězce v průběhu syntézy vážnější problémy. Reaktivitu systému lze regulovat a optimalizovat pomocí teploty, koncentrace iniciátoru, použitím katalyzátoru apod. U termosetických systémů je třeba mít na zřeteli ovlivnění reakčního mechanismu fenolickou skupinou, která je obsažena ve struktuře molekuly UV stabilizátoru.

Laky na bázi UV-stabilizovaných polymerů sice vykazují nižší počáteční hodnoty optických lakových vlastností, zejména lesku, avšak vystaveny UV záření podléhají samy výrazně méně degradačním procesům. UV stabilizátor zabudovaný do struktury polymerního řetězce rovněž chrání použitý substrát před působením UV záření a zpomaluje, popř. zabraňuje jeho degradaci. Koncentrace UV stabilizátoru v ochranné vrstvě kolem 3  $\text{g m}^{-2}$  je zcela postačující. Životnost ochranných povlaků a jimi ošetřených substrátů jak přírodního, tak i syntetického původu je tak výrazně prodloužena.

Řešení uvedeného projektu je podporováno grantem Ministerstva průmyslu a obchodu číslo FT-TA/035.

## LITERATURA

- Koller L. R.: *Ultraviolet Radiation*. 2. vyd. J. Wiley & Sons, New York 1965.
- Usilton J. J., Patel A. R., v knize: *Stabilization and Degradation of Polymers* (Allara D., Hawkins W., ed.), str. 116–132. American Chemical Society, Washington 1978.
- Scott G. (ed.): *Degradable Polymers: Principles and Applications*. 2. vyd. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2003.
- Hamid S. H., Amin M. B., Maadhah A. G. (ed.): *Handbook of Polymer Degradation*. Marcel Dekker Inc., New York 1992.
- Gerlock J. L., Tang W., Dearth M. A., Korniski T. J.: *Polym. Degrad. Stabil.* 48, 111 (1995).
- Pickett J. E., v knize: *Handbook of Polymer Degradation* (Hamid S. H., Amin M. B., Maadhah A. G., ed.), str. 163–190. Marcel Dekker, New York 1992.
- Dexter M., v knize: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 3. vyd. (Kirk, R. E., Othmer, D. F., ed.), sv. 23, str. 615–627. J. Wiley & Sons, New York 1983.
- Wypych G. (ed.): *Handbook of Material Weathering*. 2. vyd. Chem. Trade Publishing, Toronto 1995.
- Gächter R., Müller H., v knize: *Plastics Additives Handbook: Stabilizers, Processing Aids, Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants for Thermoplastics*. 3. vyd. (Klemchuk P. P., Gächter R., Andreas H., Müller H., ed.), str. 176–192. J. Wiley & Sons, New York 1990.
- Calbo L. J. (ed.): *Handbook of Coatings Additives*. Marcel Dekker, New York 1987.
- Gugumus F., v knize: *Plastics Additive Handbook*. 5. vyd., (Zweifel H., ed.). Hanser Publisher, München 2001.
- Sassi T. P. (Cytec Technology Corp.): US Pat. 6 537 670 (B32B 027/36).
- Pastor S. D., Naughton A. B., Detlefsen R., Wood M. G., Suhadolnik J., DeBellis A., DeHessa D. (Ciba Specialty Chemicals Corporation): US Pat. 6 774 238 (C07D 249/20).
- Rody J., Slongo M. (Ciba-Geigy Corporation): US Pat. 4 853 471 (C07D 249/20).
- Winter R. A. E., Stegmann W., Luisoli R., Leppard D., Detlefsen R. E. (Ciba-Geigy Corporation): US Pat. 4 973 701 (C07D 249/16).
- Gupta R. B., Singh H., Cappadona R. C. (Cytec Technology Corp.): US Pat. 6 855 269 (C09K 003//00).
- Migdal C. A., Hines J. B., Kluger E. W. (Milliken Research Corporation): US Pat. 4 962 142 (C08K 005/349.2; C08F 008/00; C08G 018/32).
- Wood M. G., Smith A. R., Galbo J. P. (Ciba Specialty Chemicals Corporation): US Pat. 6 875 870 (C07D 211//06; C10L 005//00; C10L 007//00; C11C 005//00).
- Zedda A., Ferri G., Sala M. (Ciba Specialty Chemicals Corporation): US Pat. 6 677 451 (C08K 005/35; C08L 005/51; C07D 251/00; C07D 403/00; C07D 211/36).
- Gupta R. B., Jakiela D. J. (Cytec Technology Corp.): US Pat. 6 509 399 (C08K 005/345.5; C08K 005/34; C09K 015/32).
- Wood M. G., Lau J., Ravichandran R., Smith A. R., Suhadolnik J., Solera P., Puglisi J. S., Hendricks-Guy C., Pastor S. D., Hall L. A. R. (Ciba Specialty Chemicals Corporation): US Pat. 6 846 929 (C07D 401/12).
- Stegmann W., Luisoli R. (Ciba-Geigy Corporation): US Pat. 4 921 966 (C07D 249/20).
- Johnson M. R. (The Dow Chemical Company): US Pat. 4 504 628 (C07C 125/04; C07D 253/08; C08F 279/02; C08F 246/00; C08F 236/06; C08F 226/06; C08F 222/22; C08K 005/16; C08K 005/21; C08K 005/34).
- Razavi H. A. (Monsanto Company): US Pat. 5 629 365 (C08L 001/10).
- Vogt K. W., Li S. (Milliken & Company): US Pat. 6 194 330 (C08L 001/10).
- Tirrell D. A.: *Polymer News* 7, 104 (1981).
- Bailey D., Vogl O.: *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* C14(2), 267 (1976).
- Siol W., Felger E., Arnold W. (Rohm GmbH): US Pat. 4 814 207 (B05D 003/02).
- Birbaum J.-L., Rody J., Slongo M., Valet A. (Ciba-Geigy Corporation): US Pat. 5 189 084 (C08K 005/34; C08C 019/22; C08G 012/30).
- Head F. S. H.: *J. Chem. Soc. C* 5, 871 (1971).
- Gomez P. M., Neidlinger H. H. (The United States of America as represented by the United States): US Pat. 5 032 657 (C08F 026/06; C07D 249/20; C08J 003/28).
- Aultz D. E.: *Spec. Chem.* 16(2), 73 (1996).
- Brandrup J., Immergut E. H. (ed.): *Polymer Handbook*. 3. vyd. J. Wiley & Sons, New York 1989.
- Brandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A., Abe A., Bloch D. R. (ed.): *Polymer Handbook*. 4. vyd. J. Wiley & Sons, New York 1999.
- Socrates G.: *Infrared Characteristic Group Frequencies*. 2. vyd. J. Wiley & Sons, New York 1994.
- Fawcett A. H. (ed.): *Polymer Spectroscopy*. J. Wiley & Sons, New York 1996.

**J. Horálek<sup>a</sup>, M. Schovanec<sup>b</sup>, L. Kubáč<sup>c</sup>, and J. Akerman<sup>c</sup>** (<sup>a</sup>SYNPO, Pardubice; <sup>b</sup>Institute of Polymer Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice; <sup>c</sup>VÚOS, Pardubice): **New Directives in UV Stabilization of Protective Paints and Substrates**

The paper is focused on the improvement of the paint and substrate protection against UV radiation using new types of UV stabilizers. The UV absorbers are chemically built in the polymer chain by covalent bonds either in the polymer synthesis (thermoplastics) or in polymer

crosslinking (thermosets). In comparison with conventional low-molecular-weight UV stabilizers used as additives, the built-in stabilizers cannot be extracted from the polymer matrix. A concentration of ca.  $3.2 \text{ g m}^{-2}$  of stabilizer is sufficient to protect both paints and substrates. The

paints and coatings based on synthetic polymers with a built-in UV stabilizer have lower gloss loss and color changes in comparison with the unstabilized ones. The lifetime of both paints and substrates thus markedly increased.

## STUDIE KINETIKY VYLUHOVATELNOSTI POLUTANTŮ Z METALURGICKÝCH ODPADŮ

JANA SEIDLEROVÁ, HANA OTOUPALÍKOVÁ  
a MARTINA NOVÁČKOVÁ

*Vysokoškolský ústav chemie materiálů, Vysoká škola báňská -  
Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu 15,  
708 33 Ostrava - Poruba  
jana.seidlerova@vsb.cz, hana.otoupalikova@vsb.cz,  
martina.novackova@vsb.cz*

Došlo 28.2.05, přepracováno 11.8.05, přijato 31.1.06.

Klíčová slova: vyluhovací test, metalurgické odpady, nebezpečnost odpadu

### Úvod

Postupy likvidace průmyslových odpadů jsou v současné době legislativně řízeny. Odpady jsou klasifikovány, povolený postup jejich likvidace a postup jejich ukládání na skládky je pak určen typem odpadu. Jedním z testů, který rozhoduje o tom, do které kategorie je daný odpad zařazen, je test vyluhovatelnosti nebezpečných látek z odpadu vodou. Předkládaná práce se zabývá sledováním časové závislosti uvolňování vybraných polutantů ze tří vzorků metalurgických odpadů obsahujících sloučeniny těžkých kovů do vodného výluhu při použití uzančného postupu určeného ve Vyhl. 383/2001 Sb. (cit.<sup>1</sup>).

Na základě získaných výsledků je diskutována objektivnost tohoto testu pro hodnocení nebezpečnosti studovaných odpadů z hlediska uvolňování jejich součástí působením vody.

### Experimentální část

#### Původ vzorků odpadů

K experimentálnímu studiu byly vybrány 3 jemnozrné metalurgické odpady s obsahem železa blízcímu se 50 hm.%. Odpady tohoto typu není zatím možné recyklovat a využít k výrobě železa, protože obsahují příliš velký podíl sloučenin Zn a Pb. Proto se ukládají na skládkách. Vzorek A pochází z oceláren hutního komplexu a byl odebrán z filtrů čistírny plynů elektrických obloukových pecí. Vzorky B a C pocházejí z elektrofiltrů výroby litiny a byly odebrány v různém časovém období.

#### Analýza vzorků

Chemické složení bylo stanoveno metodou atomové fluorescenční spektroskopie (XRFS), s výjimkou obsahu Fe, Mn, Zn, Cd, a Pb, které přesahovaly rozsah kalibrace přístroje. Tyto složky byly stanoveny metodou atomové emisní spektroskopie s indukčně vázaným plasmatem (AES-ICP) po totálním rozkladu vzorků. Obsah kovového železa byl stanoven volumetricky<sup>2</sup>. Stanovení koncentrace železa v oxidačním stupni II bylo provedeno podle<sup>3</sup>. Koncentrace železa v oxidačním stupni III byla vypočtena z bilance forem železa a jeho celkového obsahu. Koncentrace chloridů a celková koncentrace síry byla stanovena metodou XRFS a ověřena volumetrickou ( $Cl^-$ ) (cit.<sup>4</sup>) a gravimetrickou analýzou ( $S_{celk.}$ ) podle Eschka<sup>5</sup> a metodou<sup>6</sup>. Ke stanovení koncentrace síry ve formě síranů byl použit postup podle<sup>7</sup>. Stanovení koncentrace fluoridů je založeno na reakci fluoridů s lantanalizarinovým komplexem v kyselém prostředí. Koncentrace vzniklého komplexu se stanoví spektrometricky na spektrální čáře 620 nm (cit.<sup>8</sup>). Ke stanovení uhličitánů bylo využito metody popsané v literatuře<sup>9</sup>.

#### Testy vyluhování vzorků vodou

K studiu vyluhování byl použit postup doporučovaný Vyhl. 383/2001 Sb. (cit.<sup>1</sup>). Test je založen na vsádkovém pokusu. Vodné výluhy byly připraveny dvojím způsobem:

1. Test v nepromíchávaném systému: po smíchání vzorku s vodou v daném poměru byla směs protřepána a dále ponechána v klidu po stanovenou dobu (1; 8; 16; 20; 24 a 48 hodin).
2. Test v promíchávaném systému: po smíchání vzorku s vodou v daném poměru byla směs v kontaktu s vodnou fází za stálého míchání po stanovenou dobu (0,5; 1; 2; 4; 8; 10; 14; 16; 20; 24 a 48 hodin). Směs byla promíchávána otáčením nádoby rychlostí 10 otáček za minutu (odpovídá požadavkům Vyhl. 383/2001 Sb.) na zařízení firmy Heidolph – REAX 20.

Všechny vodné výluhy byly připraveny v poměru tuhé a kapalné fáze 1 : 10, přičemž navážka pevné fáze byla přepočtena na sušinu stanovenou při 105 °C. Aby se zabránilo vlivu případné nehomogenity vzorku, byl připraven 1 litr výluhu (tzn. požadovaná hmotnost navážky pevné fáze byla 100 g sušiny). Všechny výluhy byly připraveny paralelně v láhvi z inertního materiálu, k přípravě byla použita demineralizovaná voda. Po uplynutí stanovené doby byla tuhá fáze od kapaliny oddělena filtrací membránovým filtrem se střední velikostí pórů 0,45  $\mu m$ . Část získaného filtrátu byla analyzována ihned po jeho získání, část byla stabilizována přidávkem koncentrované kyseliny dusičné, čistoty pp.

### Modelové testy vlivu obsahu oxidu železitého na průběh loužení

Znamé množství oxidu železitého bylo smícháno s čistou vodou v poměru 1 : 10. Ke směsi bylo přidáno známé množství kademnatých, olovnatých a zinečnatých iontů (jednotlivě i všechny dohromady). Po 24 hodinách styku oxidu železitého s roztokem o známé výchozí koncentraci uvedených iontů byl získán filtrát, ve kterém byly stanoveny koncentrace Cd, Pb a Zn.

### Metody analýzy vodných výluhů

V připravených vodných výluzích i použité demineralizované vodě byly sledovány následující parametry:

- pH, postupem uvedeným v předpisu<sup>10</sup>; pro stanovení pH připravených výluhů byl použit číslicový pH-metr RADELKIS OP-208/1,
- elektrická vodivost, měřena pomocí výchylkového konduktometru RADELKIS OK-102/1 postupem<sup>11</sup>,
- koncentrace dusičnanů, dusitanů, síranů, chloridů, fluoridů, fosforečnanů; stanovení bylo provedeno kapalinovou chromatografií na přístroji „WATERS“ vodivostním detektorem „WATERS 431“ a kolonou IC-Pak Anion HR,
- koncentrace Cd, Mn, Pb a Zn byly stanoveny metodou atomové emisní spektroskopie s indukčně vázanou plasmou na sekvenčním přístroji JY-24 s argonovou plasmou.

### Výsledky a diskuse

Koncentrace vybraných analytů ve vzorcích jsou uvedeny v tabulce I. Vedle železa obsahují všechny vzorky významný podíl zinku a olova. Obsah kadmia je několikanásobně nižší a je u všech vzorků téměř shodný. Ve všech

vzorcích je přítomná síra vázaná ve formě síranů. Podrobný chemický, granulometrický a fázový rozbor je publikován v pracích<sup>12,13</sup>. Výsledky analýzy vodných výluhů připravených dle Vyhl. 383/2001 Sb. (cit.<sup>1</sup>) shrnuje tabulka II.

Výše citovaná vyhláška podle obsahu nejvýše přípustných hodnot ukazatelů – koncentrací škodlivin ve vodném výluhu odpadu připraveným definovaným postupem – rozděluje odpady do tzv. tříd vyluhovatelnosti. Z tabulky II vyplývá, že škodliviny obsažené v uvedených odpadech přecházejí do vodného prostředí v koncentracích převyšujících limitní hodnoty třídy vyluhovatelnosti I (přípustné koncentrace pro třídu vyluhovatelnosti I: 0,005 mg l<sup>-1</sup> Cd, 0,1 mg l<sup>-1</sup> Pb, 5 mg l<sup>-1</sup> Zn, 500 mg l<sup>-1</sup> síranů a 3,0 mg l<sup>-1</sup> fluoridů), v koncentraci kadmia převyšují hodnotu také limity pro třídu vyluhovatelnosti III (přípustná koncentrace pro uvedenou třídu: 0,5 mg l<sup>-1</sup> Cd) a řadí se tedy mezi nebezpečné odpady. Ačkoli ve třídě vyluhovatelnosti III se sledují z parametrů uvedených v tabulce II pouze pH, konduktivita a koncentrace kadmia, všechny ostatní uvedené parametry překračují limitní hodnoty pro třídu vyluhovatelnosti II. Výjimkou jsou pouze konduktivita a koncentrace manganu u vodného výluhu vzorku C.

### Kinetický průběh vyluhování vybraných polutantů

Ve vodných výluzích připravených loužením po různou dobu byly sledovány koncentrace kadmia, olova, zinku, chloridů a síranů. Z koncentrací sledovaných prvků v extraktu byl vypočten vyloužený podíl polutantu X:

$$\eta(X) = \frac{w_0 - w}{w_0} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (1)$$

$\eta(X)$  vyloužený podíl polutantu X,  $w_0$  počáteční obsah polutantu X ve vzorku před loužením, přepočítaný na suši-

Tabulka I

Obsahy vybraných složek ve sledovaných odpadech (střední hodnota čtyř nezávislých stanovení)

Analyt	Koncentrace prvku ve vzorku		
	A	B	C
Cd, mg kg <sup>-1</sup>	290 ± 20	390 ± 20	390 ± 20
Fe(celk.), %	45,1 ± 1,80	41,2 ± 1,7	47,6 ± 1,9
Fe(II), %	5,52 ± 0,56	4,65 ± 0,47	3,72 ± 0,38
Fe(III), %	38,1 ± 2,3	36,4 ± 2,2	43,7 ± 2,7
Mn, %	4,83 ± 0,20	0,202 ± 0,008	0,12 ± 0,01
Pb, %	2,04 ± 0,13	3,54 ± 0,22	3,24 ± 0,20
Zn, %	7,50 ± 0,30	10,8 ± 0,5	10,0 ± 0,4
Chloridy, %	2,03 ± 0,11	1,92 ± 0,10	1,71 ± 0,10
Fluoridy, %	1,90 ± 0,11	0,17 ± 0,02	0,072 ± 0,008
Sírany, %	1,25 ± 0,05	1,25 ± 0,06	0,60 ± 0,03
Uhličitany, %	0,36 ± 0,02	0,32 ± 0,02	0,46 ± 0,03

Tabulka II

Koncentrace vybraných látek ve vodných výluzích, připravených ze studovaných vzorků podle Vyhl. 383/2001 Sb. (cit.<sup>1</sup>) (střední hodnota dvou měření)

Parametr	Výsledek analýzy vodného výluhu ze vzorku		
	A	B	C
pH	6,81 ± 0,14	6,30 ± 0,13	6,48 ± 0,13
Konduktivita, mS m <sup>-1</sup>	710 ± 15	608 ± 13	420 ± 9
Chloridy, mg l <sup>-1</sup>	1410 ± 141	1580 ± 158	1080 ± 108
Fluoridy, mg l <sup>-1</sup>	226 ± 23	122 ± 13	32 ± 4
Sírany, mg l <sup>-1</sup>	865 ± 87	993 ± 100	427 ± 43
Cd, mg l <sup>-1</sup>	17,6 ± 0,8	19,4 ± 1,2	25,3 ± 1,6
Mn, mg l <sup>-1</sup>	38 ± 2	14,7 ± 0,6	3,63 ± 0,15
Pb, mg l <sup>-1</sup>	3,03 ± 0,2	5,80 ± 0,35	3,84 ± 0,23
Zn, mg l <sup>-1</sup>	190 ± 8	1990 ± 80	1060 ± 43

nu [hm. %],  $w$  okamžitý obsah polutantu X během loužení v čase  $t$ , přepočítaný na sušinu [hm. %].

Závislosti vylouženého podílu sledovaných polutantů na čase pro studované vzorky jsou znázorněny na obr. 1–6. Koncentrace fluoridů byly stanoveny pouze u výluhů připravených ze vzorků A a B; u výluhů připravených ze vzorku C se při stanovení použitou technikou negativně projeví vysoké koncentrace síranů a chloridů a stanovení bylo pod mezí detekce.

#### Vliv hydrodynamických podmínek loužení

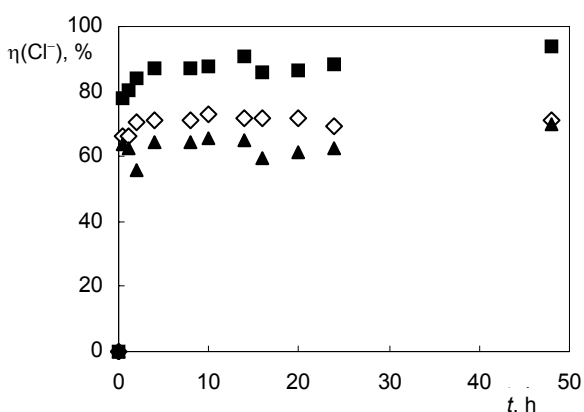
Odlišný hydrodynamický režim loužení (vzorek po promíšení nebyl dále promícháván nebo byl promícháván otáčením nádoby) se nejvýrazněji projevil u loužení slou-

čenin zinku (obr. 5), chloridů, síranů a fluoridů (obr. 3) ve vzorku B.

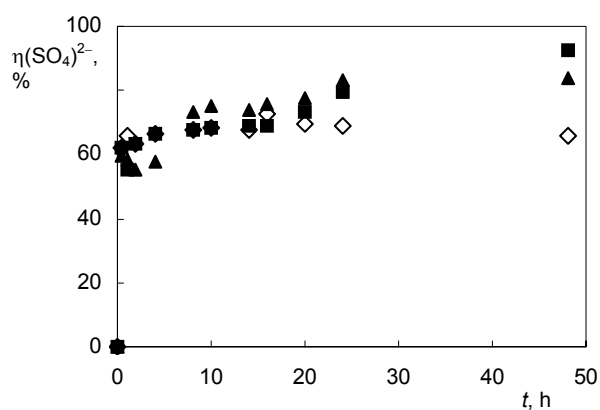
#### Typy kinetických závislostí loužení

Při vyluhování polutantů byly pozorovány tři rozdílné průběhy:

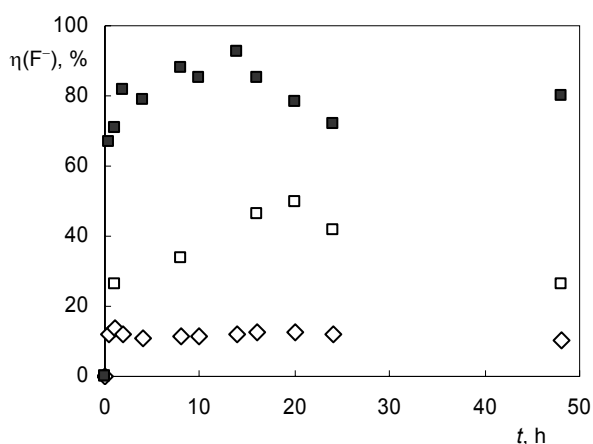
- vyloužený podíl polutantu rovnoměrně roste a ve sledované době dosáhne rovnovážného stavu (chloridy, fluoridy a sírany vzorku A, Zn vzorku C),
- vyloužený podíl polutantu roste, ale rovnovážného stavu po sledovanou dobu nedosáhne (sírany, chloridy, Cd vzorků B a C, Zn vzorku B),
- vyloužený podíl sledovaného parametru prochází maximem (Pb u všech vzorků, Cd a Zn vzorku A, fluoridy vzorku B).



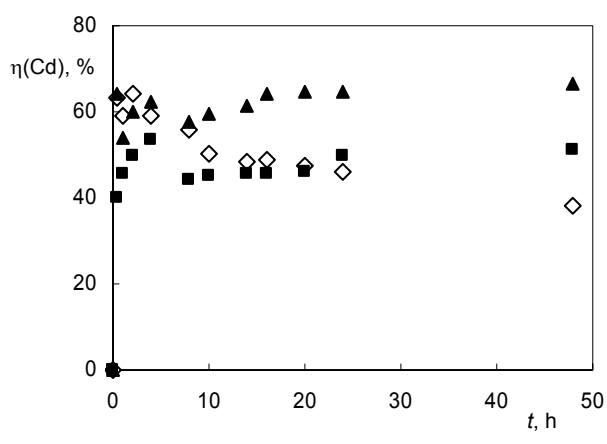
Obr. 1. Vyloužený podíl chloridů ve vodném výluhu vzorků loužených postupem II; výluh získaný ze vzorku A -  $\diamond$ , B -  $\blacksquare$ , C -  $\blacktriangle$



Obr. 2. Vyloužený podíl síranů ve vodném výluhu vzorků loužených postupem II; výluh získaný ze vzorku A -  $\diamond$ , B -  $\blacksquare$ , C -  $\blacktriangle$



Obr. 3. Vyloužený podíl fluoridů ve vodném výluhu vzorků loužených postupem II (výluh získaný ze vzorku A -◇, B -■); a postupem I (výluh získaný ze vzorku B -□)



Obr. 4. Vyloužený podíl kadmia ve vodném výluhu vzorků loužených postupem II; výluh získaný ze vzorku A -◇, B -■, C -▲

První a druhý typ závislosti vylouženého podílu polutantu na čase je možné vysvětlit postupným rozpouštěním rozpustných forem polutantů, třetí typ závislosti svědčí o současném průběhu dvou či více dějů. Po počátečním rozpouštění ve vodě rozpustných složek sloučenin olova u všech vzorků (obr. 6), sloučenin kadmia a zinku vzorku A (obr. 4 a 5), fluoridů vzorku B (obr. 3) začne převládat opačný proces, tj. vylučování rozpuštěného podílu polutantu z roztoku. Tento jev je možné vysvětlit následujícími způsoby:

1. Vznikem nerozpustných solí vzájemnou reakcí rozpuštěných složek ve vodném roztoku. Teoreticky může vznikat nerozpustný chlorid, fluorid a síran olovnatý, fluorid kademnatý a zinečnatý. Případný pokles obsahu fluoridů může být způsoben také vznikem nerozpustného fluoridu vápenatého. Účast fluoridových iontů v uvedených chemických reakcích byla prokázána u vzorku B, protože ve sledovaném časovém úseku došlo k poklesu vylouženého podílu fluoridových iontů (obr. 3).
2. Sorpcí kationtů na oxidu železitém, který je obsažen ve všech vzorcích. Nejvíce oxidu železitého (tab. I)

obsahuje vzorek A a tedy je schopen absorbovat nejen olovnaté, ale také zinečnaté a kademnaté ionty. Možnost sorpce uvedených kationtů na určitých minerálech nebo přímo na metalurgických odpadech popisují některé literární prameny<sup>14–16</sup>. Uvedenou hypotézu potvrdily modelové testy, popsané v odstavci „Modelové testy vlivu obsahu oxidu železitého na průběh loužení“. Sorbovaný podíl  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  a  $Zn^{2+}$  iontů, získaný z porovnání koncentrace iontu v roztoku před a po experimentu, uvádí tabulka III. Sorpce je intenzivnější při loužení za promíchávání než při sorpci v systému bez promíchávání v důsledku intenzivnějšího styku povrchu oxidu železitého s roztokem.

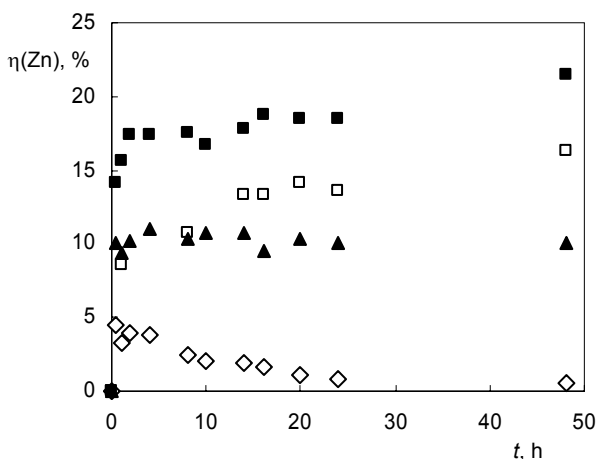
Výsledek svědčí o složitosti interakcí procesů v průběhu vyluhování. Po fyzikálním rozpouštění složek ve vodě rozpustných následují vzájemné chemické reakce mezi složkami vzniklého roztoku za vzniku nerozpustných solí. Složky extraktu se mohou také adsorbovat na povrchu louženého odpadu, popř. vzniklé sraženiny. Provedené experimenty dále potvrzují, že odpad ze stejné výroby (vzorky B a C) se i při velmi podobném chemickém slože-

Tabulka III

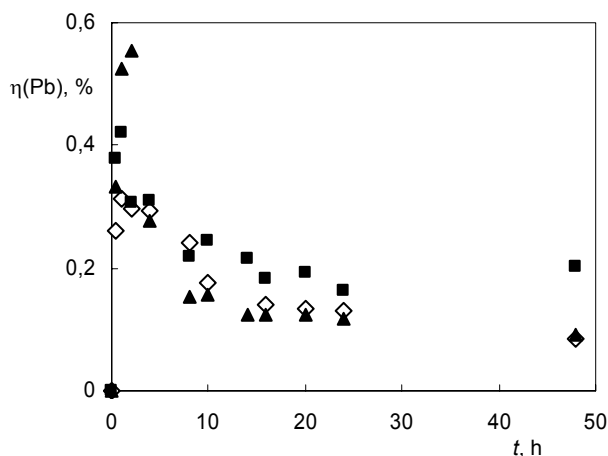
Podíl iontu sorbovaný na oxidu železitém za podmínek loužení podle postupu I a II (střední hodnota dvou měření)

Sorbovaný kationt	Podíl iontu sorbovaného na oxidu železitém [%]					
	$Cd^{2+}$		$Pb^{2+}$		$Zn^{2+}$	
	I. postup	II. postup	I. postup	II. postup	I. postup	II. postup
$Cd^{2+}$	53	58	–	–	–	–
$Pb^{2+}$	–	–	100	100	–	–
$Zn^{2+}$	–	–	–	–	68	82
$Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}$	24	19	100	100	60	75





Obr. 5. Vyloužený podíl zinku ve vodném výluhu vzorků loužených postupem II (výluh získaný ze vzorku A - ◇, B - ■, C - ▲) a postupem I (výluh získaný ze vzorku B - □)



Obr. 6. Vyloužený podíl olova ve vodném výluhu vzorků loužených postupem II; výluh získaný ze vzorku A - ◇, B - ■, C - ▲

ni tuhé fáze nechová při styku s extrakčním činidlem (vodou) stejně. Příčinou jsou rozdíly v historii vlivem technologického procesu.

## Závěr

Výsledky výzkumu vedou k závěru, že posuzování vlivu uvedených odpadů na životní prostředí založené na diskontinuálním loužení trvajícím 24 hodin je značně rozporuplné. V převážně většině sledovaných polutantů se již po 16 hodinách loužení vyloužený podíl polutantu výrazně nemění. Navíc bylo prokázáno, že prodlužování doby styku tuhé fáze odpadu s vodným extraktem způsobuje jejich zpětné vylučování z roztoku. Je pravděpodobné, že při kontinuálním loužení, které se více blíží podmínkám skládkování, by byl tento nedostatek testu odstraněn. Pro zjištění potenciální nebezpečnosti odpadu pro životní prostředí během skládkování by bylo vhodnější zjistit množství polutantů, které se nacházejí v lehce extrahovatelných formách, tj. ve formách vázaných v rozpustných minerálech, slabými elektrostatickými silami na povrchu materiálu nebo slabě adsorbovaných na povrchu minerálních a organických částic<sup>17</sup>.

*Autorky děkují poskytovatelům výzkumného záměru CEZ 279 000017 a FRVŠ 2904/G1, v jejichž rámci předložený příspěvek vznikl.*

## LITERATURA

1. Vyhláška 383/2001 Sb. Ministerstva životního prostředí o podrobnostech nakládání s odpady. Praha: MŽP, 2001.
2. ČSN 72 2041: 1992. Chemický rozbor ocelářské strusky, část 9 – stanovení kovového železa. Praha: Český normalizační institut, 1992.
3. ČSN 72 2041: 1992. Chemický rozbor ocelářské strusky, část 12, stanovení oxidu železnatého. Praha: Český normalizační institut, 1992.
4. ČSN EN 196-2: 1993. Metody zkoušení cementu, Chemický rozbor cementu. Praha: Český normalizační institut, 1993.
5. ČSN 72 0118: 1974. Základní postup rozboru silikátů, stanovení celkové síry vázkovou metodou. Praha: Český normalizační institut, 1974.
6. ČSN 72 1178: 1967 Chemický rozbor kameniva. Praha: Český normalizační institut, 1967.
7. ČSN 72 0117: 1973. Základní postup rozboru silikátů, stanovení síranové síry vázkovou metodou. Praha: Český normalizační institut, 1973.
8. OFSA-04-02: 2000. Interní předpis Centrální analytické laboratoře VŠB-TUO. Stanovení fluoridů v pevných vzorcích, CAL VŠB-TUO, červen 2000.
9. OFSA-07-01: 2000. Interní předpis Centrální analytické laboratoře VŠB-TUO. Stanovení uhličitánů v pevných vzorcích. CAL VŠB-TUO, červen 2000.
10. Interní předpis č: OAA-04-01 VÚCHEM – Centrální analytické laboratoře VŠB-TU. Stanovení pH. Ostrava: VŠB-TUO, 1998.
11. Interní předpis č: OAA-04-02 VÚCHEM Centrální analytické laboratoře VŠB-TUO. Stanovení měrné vodivosti. Ostrava: VŠB-TUO, 1998.
12. Seidlerová J., Nováčková M.: Hutnické listy, roč. LVIII, č. 1–2, s. 13–18 (2003).
13. Seidlerová J., Valášková M., Šustaj O., Weiss Z.: Acta Metalurgica Slovaca, v tisku.
14. Lopez F. A., Perez C., Sainz E., Alonso M.: J. Chem.

- Technol. Biotechnol. 62, 200 (1995).
15. Coughlin B. R., Stone A. T.: Am. Chem. Soc. 29, 2445 (1995).
  16. CHen X., Wright J. V., Conca J. L., Peurrung L. M.: Environ. Sci. Technol. 31, 624 (1997).
  17. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M.: Anal. Chem. 51, 844 (1979).

**J. Seidlerová, H. Otoupalíková, and M. Nováčková**  
(*Department of Materials Chemistry, Mining Technical University, Ostrava*): **Kinetics of Leaching of Pollutants from Metallurgical Wastes**

Kinetics of leaching of Cd, Pb, Zn, chlorides, fluorides and sulfates from arch furnace dust and from production of cast iron were examined without and with moderate stirring according to a prescribed method. The test method is not correct as the amount of leached Cd, Pb and Zn may decrease with increasing leaching time. Based on the test, the evaluated waste may be classified into a less dangerous class of leachability and deposited in a less protected waste dump. For assessment of potential environmental danger of waste during dumping, it would be more appropriate to determine the amount of pollutants in easily extractable forms.

## APROCHEM 2007

### 16. Konference • Chemické technologie • Ropa • Petrochemie • Polymery

Udržitelný rozvoj průmyslu • Výzkum • Školství • Prostředí • Bezpečnost • Legislativa  
16. – 18. duben 2007 • Milovy – Sněžné na Moravě • Hotel Devět Skal

## ODPADOVÉ FÓRUM 2007

### 2. Symposium • Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství

Nebezpečné, chemické, biodegradabilní a inertní odpady • Termické využití • Recyklace  
Sanace zátěží • Systémové otázky • Odpadní vody • Odpadní plyny • Čištění exhalací  
18. – 20. duben 2007 • Milovy – Sněžné na Moravě • Hotel Devět Skal

### Doprovodná technická výstavka • Firemní prezentace • Možnosti inzercí

Plná znění příspěvků na CD i v tištěné formě • Pro obě dílčí akce jediná registrace

Nabídky odborných příspěvků prosíme do 15.1.2007, výjimečně 31. 1. 2007 nebo jako dodatečné pro Konečný program. Plná znění příspěvků pro tištěný sborník a CD budou třeba do 15.3.2007.

2. Cirkulář – Pozvánka, Přihláška účasti a Program: na webových stránkách a poštou v únoru 2007

Připravuje: PCHE s ČSPCH, ČSCHI, ČSCH, VŠCHT Praha, SCHP ČR, ÚCHP AV ČR a CEMC

Kontakty: PCHE – PetroCHemEng, Ing. Jaromír Škarka, CSc., Na Dračkách 13, 162 00 Praha 6  
T/F: 220 518 698 • M: 607 671 866 • T/F: 233 336 138 (jen do 31. 5. 2007)

**www.aprochem.cz • pche@csvts.cz**

## STANOVENIE NÁHRADNÝCH SLADIDIEL A DOZNIEVANIE SLADKEJ CHUTI NEALKOHOLICKÝCH NÁPOJOV

JOLANA KAROVIČOVÁ<sup>a</sup>, JARMILA  
LEHKOŽIVOVÁ<sup>a</sup>, ZLATICA KOHAJDOVÁ<sup>a</sup>  
a MILAN SUHAJ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav biotechnológie a potravinárstva, Fakulta chemickej  
a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9,  
812 37 Bratislava, <sup>b</sup> Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 824 75 Bratislava  
jolana.karovicova@stuba.sk

Došlo 2.1.06, prepracované 9.3.06, prijaté 27.3.06.

Kľúčové slová: náhradné sladidlá, kapilárna izotachoforéza, doznievanie sladkej chuti

### Úvod

Dôležitou surovinou používanou pri výrobe nealkoholických nápojov je sacharóza. V menšej miere sa používa glukóza, škrobový sirup, invertný sirup a fruktóza. Okrem týchto sacharidov majú pre výrobu diétnych nápojov význam aj náhradné sladidlá<sup>1</sup>. Náhradné sladidlá sú prídavné látky, ktoré sa používajú na dodanie sladkej chuti potravinám alebo ako stolové sladidlá<sup>2,3</sup>. Do skupiny náhradných sladidiel patria najmä polyalkoholické sacharidy, acesulfám K, aspartám, kyselina cyklámová a jej sodná a vápenatá soľ, neohesperidín DC, sacharín a jeho draselná, sodná a vápenatá soľ a thaumatín. Náhradné sladidlá možno používať jednotlivo alebo v kombinácii s inými len v takom množstve, ktorým sa dosiahne obvyklá sladká chuť. Najvyššie prípustné množstvá jednotlivých sladidiel v ich kombinácii treba úmerne redukovať<sup>4</sup>.

Sacharóza – cukor neplní iba funkciu sladidla, ale ovplyvňuje pocit plnosti chuti, harmonizuje ostatné chuťové zložky nápojov, zvyrazňuje aromatické, predovšetkým ovocné podiely<sup>1</sup>.

Sacharín je soľ anhydridu sulfaminobenzoovej kyseliny. Sladivosť sacharínu je 400 až 550krát vyššia ako sacharózy, avšak má dlhotrvajúcu horkú príchuť. Používa sa vo forme sodnej alebo vápenatej soli<sup>1,5</sup>.

Cyklamáty sa používajú vo forme sodnej alebo vápenatej soli kyseliny cyklohexylsulfámovej. Sladivosť cyklamátov je 30 až 60krát vyššia ako u sacharózy. Ich sladká chuť je čistá bez vedľajších príchuťí<sup>1,6</sup>.

Acesulfám K je draselnou soľou 6-metyl-1,2,3-oxatiazinón-2,2-dioxidu. V porovnaní s 3 až 5 % roztokom sacharózy je 150 až 200krát sladší<sup>7,8</sup>.

Aspartám je L-aspartyl-L-fenylalanylmetylester. Jeho

sladivosť je 180krát vyššia ako sacharózy. Chuť aspartámu je podobná sacharóze so schopnosťou zosilňovať niektoré aromatické látky<sup>1,6,9</sup>.

Doznievanie chuti je dynamická senzorická metóda, pri ktorej sa sleduje zmena senzorických znakov v závislosti od času. Ide o stanovenie časovej závislosti jednotlivých zložiek chuti v závislosti na dobe vloženia do úst a hlavne po prehltnutí. Doba potrebná na sledovanie doznievania chuti je rôzna a závisí na podnete, jeho druhu (kvalite) a kvantite<sup>10–16</sup>.

Z krivky doznievania je možné zistiť štyri základné parametre, a to maximálnu dosiahnutú intenzitu chuti, čas potrebný k dosiahnutiu maximálnej intenzity, čas doznievania a plochu pod krivkou<sup>12,17–21</sup>.

Na prítomnosť náhradných sladidiel vo vybraných nealkoholických nápojoch sme využili kapilárnu izotachoforézu (ITP). ITP má vysokú citlivosť a presnosť a v analýze potravín bola použitá na stanovenie potravinárskych aditív, farbív, konzervačných látok, organických kyselín, biogénnych amínov, dusičnanov atd<sup>22–25</sup>. Metóda ITP nevyžaduje derivatizáciu a deproteinizáciu vzorky a v porovnaní s HPLC k jej výhodám patrí jednoduchá príprava vzorky a krátky čas analýzy<sup>26</sup>.

Cieľom tejto práce bolo využitie kapilárnej izotachoforézy a preskúšanie navrhovaného elektrolytického systému na stanovenie náhradných sladidiel (acesulfámu K, sacharínu a cyklamátov) vo vybraných nealkoholických nápojoch. V týchto nápojoch hodnotiť kinetiku doznievania sladkej chuti a získať časovo-intenzitné krivky.

### Experimentálna časť

#### Použitie vzorky

V maloobchodnej sieti sa zakúpilo 20 vzoriek nealkoholických nápojov, z ktorých 14 vzoriek obsahovalo náhradné sladidlá. Vzorky pochádzali od rôznych výrobcov. Údaje o nealkoholických nápojoch sú uvedené v tab. I. Objem všetkých nápojov bol 2 l.

#### Stanovenie náhradných sladidiel

Na stanovenie náhradných sladidiel bol použitý elektroforetický analyzátor EA 202 M (Villa Labeco, Spišská N. Ves, Slovenská republika) ovládaný programom ITP Pro 32, verzia 1.0.5. Hodnota hnacieho prúdu v predseparačnej kolóne bola 200  $\mu$ A a v analytickej kolóne 20  $\mu$ A. Bol preskúšaný elektrolytický systém nasledujúceho zloženia<sup>27</sup>: vodiaci elektrolyt 5 mM kyselina chlorovodíková + 0,1 % metyl-hydroxyetyl celulóza, pH upravené na 3,5 pomocou  $\beta$ -alanínu. Zakoňujúci elektrolyt 10 mM kyselina citrónová. Identifikácia sladidiel bola uskutočnená pomocou konduktometrickej detekcie.

Štandardy sladidiel boli: cyklamát sodný (99 %, Merck, Nemecko), acesulfám K (99 %, Fluka, Švajčiarsko) a sodná soľ sacharínu (99 %, Aldrich, Nemecko).

Tabuľka I  
Popis vzoriek nealkoholických nápojov

Vzorka	Názov nápoja	Druh nápoja	Deklarované náhradné sladidlá	Výrobca
A	Coca-Cola	limonáda s kolovou príchuťou	–	SR
B	Coca-Cola light	limonáda s kolovou príchuťou. Nízkoenergetický nápoj s náhradnými sladidlami	E 950, E 951, E 952	SR
C	Kofola Original	limonáda Kofola	–	SR
D	Mirinda Pomarančová Explózia	limonáda s pomarančovou príchuťou s obsahom pomarančovej šťavy	–	ČR
E	Relax Green Apple	sýtená limonáda s príchuťou zeleného jablka, s cukrom a náhradnými sladidlami	E 951, E 952, E 954	SR
F	Relax Pink Grepp	sýtená limonáda s príchuťou ružového grapefruitu, s cukrom a náhradnými sladidlami	E 951, E 952, E 954	SR
G	Toma Slice Pomaranč	limonáda s príchuťou pomaranča, bez cukru a náhradnými sladidlami	E 950, E 951	SR
H	Jupí Frupper jahoda, pomaranč, jablko	pasterizovaný ovocný nápoj s prídavkom vitamínov ACE	–	SR
I	Figó Lína Multivitamín	nesýtený ovocný nápoj vyrobený z koncentrátov niekoľkých druhov ovocia, obohatený vitamínmi	–	SR
J	Relax Víny	sýtená limonáda s príchuťou bieleho hroznového vína, s cukrom a náhradnými sladidlami	E 950, E 951, E 952	SR
K	Márka Červená	sýtená limonáda s prídavkom hroznovej šťavy a príchuťou červeného hrozna	–	SR
L	Senza Lína Multivitamín	nesýtená multivitamínová limonáda s ovocnou príchuťou, obohatená s vitamínmi a náhradnými sladidlami	E 950, E 951, E 954	SR
M	Senza – Ľadový čaj citrón	ľadový čaj s príchuťou citróna, so sladidlami	E 950, E 951, E 952, E 954	SR
N	Olé – Ľadový čaj citrón	nealkoholický nápoj s príchuťou čierneho čaju a citróna, s náhradnými sladidlami	E 950, E 952, E 954	ČR
O	Wild Raspberry	sýtená limonáda s príchuťou maliny a moruše, s náhradnými sladidlami	E 950, E 952, E 954	SR
P	Prameň Citrón	limonáda s príchuťou citrónu, s náhradnými sladidlami	E 950, E 952, E 954	SR
R	Kolča	sýtená limonáda s príchuťou cola a bylinkami, s cukrom a náhradnými sladidlami	E 952, E 954	SR
S	Ice Tea – Ľadový čaj citrón	ľadový čaj s príchuťou citrónu, pasterizovaný nealkoholický nápoj, ochutený cukrom a náhradnými sladidlami, pripravený z extraktu čierneho čaju	E 950, E 951, E 952, E 954	ČR
T	Lift Jablko	sýtený nealkoholický nápoj s príchuťou jablka, s fruktózo-glukózovým sirupom a náhradnými sladidlami	E 950, E 952, E 954	SR
U	Multivitamín	nesýtená limonáda s príchuťou multivitamínu, s náhradnými sladidlami	E 950, E 952, E 954	SR

E 950 – acesulfám K, E 951 – aspartám, E 952 – kyselina cyklámová a jej Na a Ca soli, E 954 – sacharín a jeho Na, K a Ca soli, SR – Slovenská republika, ČR – Česká republika

## Príprava vzorky na stanovenie náhradných sladidiel

Vzorky, ktoré obsahovali nerozpustné látky, boli prefiltrované cez filter a vzorky obsahujúce CO<sub>2</sub> boli odplynené v ultrazvukovom kúpeli UC 005 AJ 1 (Tesla, ČSFR).

## Sledovanie doznievania sladkej chuti

Na hodnotenie doznievania sladkej chuti boli pripravené modelové roztoky sladidiel sacharózy, aspartámu a sacharínu. Koncentrácie jednotlivých roztokov sladidiel boli nasledovné: 9% roztok sacharózy, 0,05% roztok aspartámu a 0,9% roztok sacharínu.

Na hodnotenie doznievania intenzity chuti je vhodné použiť grafické stupnice – neštruktúrované úsečky. Výsledkom je krivka doznievania, ktorá ukazuje, ako intenzita pocitu rastie alebo klesá počas časovej periódy od ochutnania vzorky<sup>13,17,18</sup>.

Pri sledovaní doznievania sladkej chuti hodnotitelia, ktorí boli preskúšaní na základné senzorické testy, ochutnali predloženú vzorku tak, že ju nechali pôsobiť v ústach 3 sekundy. Zaznamenávala sa veľkosť intenzity pocitu sladkej chuti na neštruktúrovanú stupnicu v čase 3 s (vnem pred prehltnutím vzorky), 6 s (okamžite po prehltnutí) a potom v 3-sekundových intervaloch až do úplného vymiznutia chuti.

Aritmetické priemery intenzít sladkej chuti zistené jednotlivými hodnotiteľmi boli vynesené do grafu v závislosti od času a preložené regresnou krivkou.

## Tabuľka II

Výsledky stanovenia obsahu náhradných sladidiel acesulfámu K, sacharínu a cyklamátov vo vzorkách nealkoholických nápojov metódou CITP

Vzorka	E 950 [mg l <sup>-1</sup> ]		E 954 [mg l <sup>-1</sup> ]		E 952 [mg l <sup>-1</sup> ]				
	s	s <sub>r</sub> [%]	s	s <sub>r</sub> [%]	s	s <sub>r</sub> [%]			
B	189	2,84	1,50	ND	–	–	287	1,45	0,50
E	ND	–	–	17	0,53	3,11	116	1,82	1,56
F	ND	–	–	13	0,64	4,75	114	2,23	1,96
G	86	0,29	0,34	ND	–	–	ND	–	–
J	85	0,34	0,40	ND	–	–	264	3,63	1,37
L	117	1,35	1,15	31	0,72	2,32	ND	–	–
M	29	0,14	0,49	73	0,13	0,18	365	0,82	0,22
N	22	0,15	0,68	53	1,48	2,78	267	2,74	1,02
O	35	0,39	1,12	71	0,29	0,41	161	1,40	0,87
P	14	0,29	2,03	61	0,41	0,67	190	0,93	0,49
R	2	0,05	3,03	5	0,16	3,29	253	1,96	0,77
S	21	0,16	0,76	25	0,16	0,63	140	1,85	1,32
T	119	0,65	0,55	49	1,82	3,71	247	0,40	0,16
U	36	1,18	3,31	72	2,41	3,35	203	3,54	1,74

E 950 – acesulfám K, E 952 – cyklamáty, E 954 – sacharín, s – smerodajná odchýlka, s<sub>r</sub> – relatívna smerodajná odchýlka, ND – pod limitom stanovenia

## Výsledky a diskusia

### Stanovenie náhradných sladidiel

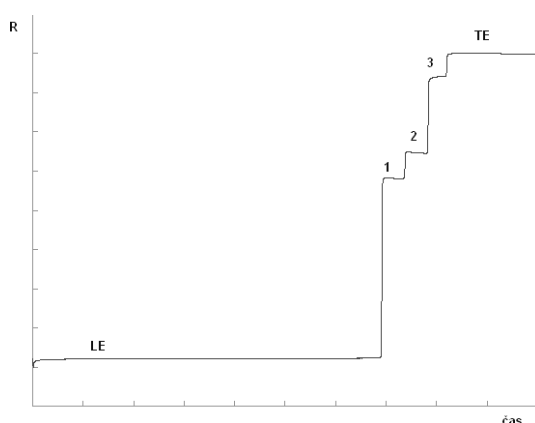
ITP a navrhovaný elektrolytický systém bol použitý na stanovenie náhradných sladidiel vo vzorkách 14 nealkoholických nápojov, v ktorých bola deklarovaná prítomnosť náhradných sladidiel: acesulfámu K, sacharínu a cyklamátov. Výsledky stanovenia náhradných sladidiel sú uvedené v tab. II.

Kalibračné krivky boli pre štandardný roztok acesulfámu K, sacharínu a cyklamátu sodného zmerané v intervale koncentrácií 1–25 mg l<sup>-1</sup>. Izotachoforeogram zmesi štandardných roztokov s koncentráciou 10 mg l<sup>-1</sup> je znázornený na obr. 1 a záznam analýzy sladidiel vzorky M (Senza – Ľadový čaj citrón) na obr. 2. Charakteristiky ITP metódy stanovenia náhradných sladidiel sú uvedené v tab. III.

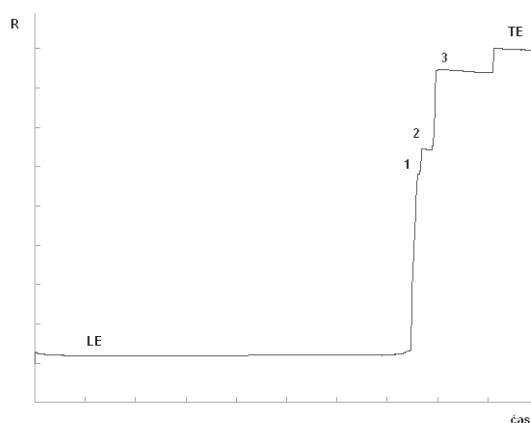
Získané výsledky boli porovnané s požiadavkami Potravinového kódexu SR (cit.<sup>4</sup>) (ďalej len PK SR), ktorý uvádza najvyššie prípustné množstvo pre acesulfám K 350 mg l<sup>-1</sup>, pre sacharín a jeho Na, K a Ca soli 80 mg l<sup>-1</sup> a pre kyselinu cyklámovú a jej Na a Ca soli 250 mg l<sup>-1</sup>.

Všetky vzorky vyhovovali požiadavke na obsah acesulfámu K a sacharínu. Obsah acesulfámu K sa v jednotlivých vzorkách pohyboval v rozmedzí od 2 mg l<sup>-1</sup> (Kolča) do 190 mg l<sup>-1</sup> (Coca-Cola light) a sacharínu od 5 mg l<sup>-1</sup> (Kolča) do 73 mg l<sup>-1</sup> (Senza – Ľadový čaj citrón).

Množstvo cyklamátov stanovených vo vzorkách neal-



Obr. 1. Izotachoforeogram štandardnej zmesi náhradných sladidiel acesulfámu K, sacharínu a cyklamátu sodného s koncentráciou  $10 \text{ mg l}^{-1}$ ; 1 – acesulfám K, 2 – sacharín, 3 – cyklamát sodný



Obr. 2. Izotachoforeogram vzorky nealkoholického nápoja M (Senza – Ľadový čaj citrón); 1 – acesulfám K, 2 – sacharín, 3 – cyklamát sodný

Tabuľka III

Charakteristiky ITP metódy stanovenia náhradných sladidiel

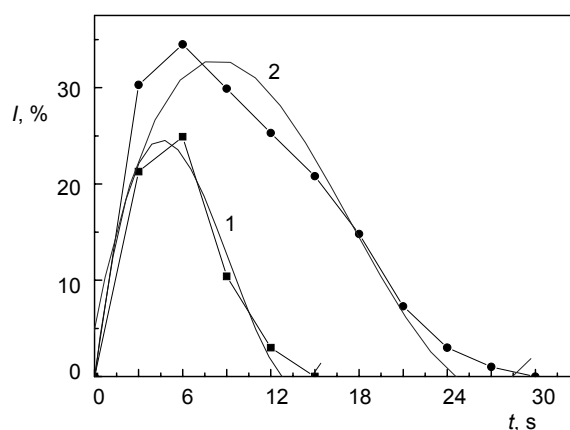
Parameter	Hodnota		
	acesulfám K	sacharín	cyklamáty
Limit detekcie, $\text{mg kg}^{-1}$	0,8	2,0	1,8
Limit stanovenia, $\text{mg kg}^{-1}$	1,2	3,0	2,7
Linearita <sup>a</sup> , $\text{mg kg}^{-1}$	1,2–11,9	3–11,1	2,7–12,1

koholických nápojov sa pohybovalo v intervale  $114 \text{ mg l}^{-1}$  (Relax Pink Grepp) až  $365 \text{ mg l}^{-1}$  (Senza – Ľadový čaj citrón). Vo vzorkách nealkoholických nápojov označených B, J, M, N a R boli stanovené vyššie hodnoty cyklamátov (od 1,2 % až do 46 %), ako je maximálny limit daný v PK SR.

#### Sledovanie doznievania sladkej chuti

V modelových roztokoch sladidiel a vo vzorkách nealkoholických nápojov bolo sledované doznievanie sladkej chuti. Závislosti doznievania modelových roztokov sladidiel sacharózy, aspartámu a sacharínu majú najprv stúpajúci trend, pričom maximálna hodnota sa dosiahla po prehltnutí vzorky (asi po 6 s). Následne intenzita sladkej chuti postupne klesala. Klesajúci priebeh krivky má tvar nelineárnej závislosti typu  $y = ax^b$ , ktorý limituje k nule. Z výsledkov hodnotenia doznievania sladkej chuti modelových roztokov sladidiel neboli pozorované výrazné rozdiely v hodnotách maximálnej intenzity, pretože tieto roztoky boli ekvivalentné sladkosti vyvolanej 9% roztokom sacharózy. Maximálna intenzita sladkej chuti bola v roztoku sacharózy 27,6 %, v roztoku aspartámu 27,1 % a v roztoku sacharínu 29,9 %. Celková dĺžka trvania sladkej chuti bola vo všetkých modelových roztokoch rovnaká (15 s).

Porovnaním výsledkov doznievania sladkej chuti



Obr. 3. Porovnanie doznievania sladkej chuti vzoriek nealkoholických nápojov A (bez obsahu náhradných sladidiel) a B (s obsahom náhradných sladidiel);  $t$  – čas doznievania,  $I$  – intenzita sladkej chuti, —■— priemerná krivka vzorky A, —●— priemerná krivka vzorky B, 1 – regresná krivka vzorky A, 2 – regresná krivka vzorky B

v nealkoholických nápojoch sa zistilo, že vzorky obsahujúce náhradné sladidlá mali vyššiu maximálnu intenzitu sladkej chuti a tiež dlhší priebeh doznievania. Graficky je to znázornené na obr. 3, kde je porovnaná vzorka A (bez obsahu náhradných sladidiel) so vzorkou B (s obsahom náhradných sladidiel).

Maximálna intenzita sladkej chuti vo vzorkách neobsahujúcich náhradné sladidlá označených A, C, D, H, I a K bola od 20,0 % (Kofola Original) do 36,6 % (Mirinda Pomarančová Explózia) a čas doznievania sa pohyboval od 15 s (Kofola Original) do 24 s (Figo Línia Multivitamin, Márka Červená). Vzorky s náhradnými sladidlami mali maximálnu intenzitu sladkej chuti od 28,3 % (Toma Slice Pomaranč) do 40,5 % (Lift Jablko) a čas doznievania pre tieto vzorky bol v intervale od 18 s (Olé – Ladový čaj citrón, Prameň Citrón) do 36 s (Lift Jablko).

## Záver

Metóda kapilárnej izotachofórey a navrhovaný elektrolytický systém je vhodný na použitie sledovania obsahu náhradných sladidiel. Výhodou aplikovanej metódy je aj jednoduchá predúprava vzoriek. Stanovené množstvá boli porovnané s maximálnymi povolenými limitmi danými v PK SR. Vzorky nealkoholických nápojov (B, J, M, N a R) prekročili najvyššie prípustné množstvo pre cyklamáty. Vzorky presiahli daný limit o 3 mg l<sup>-1</sup> až 115 mg l<sup>-1</sup>. Na obsah acesulfámu K a sacharínu všetky vzorky spĺňali požiadavky PK SR.

V ďalšej časti práce bolo sledované doznievanie sladkej chuti vo vzorkách nealkoholických nápojov, ktoré obsahovali prírodné alebo náhradné sladidlá. Krivky doznievania mali podobný tvar s rýchlym nárastom intenzity sladkej chuti a strmším poklesom, pričom celkovo najkratší priebeh doznievania 15 s až 21 s mali vzorky nealkoholických nápojov obsahujúce prírodné sladidlá. Čas doznievania sladkej chuti bol u vzoriek obsahujúcich náhradné sladidlá dlhší (18 s až 36 s). Z uvedeného vyplýva, že prírodné sladidlá sa vyplavajú z chuťových pohárikov rýchlejšie a teda doznievanie pocitu sladkej chuti je kratšie. Vo vzorkách obsahujúcich náhradné sladidlá bola vyššia maximálna intenzita sladkej chuti (28,3 % až 40,5 %), zatiaľ čo vzorky bez náhradných sladidiel mali maximálnu intenzitu od 20,0 % do 36,6 %.

*Tato práca bola podporená grantom APVT Grant č. 20-002904.*

## LITERATÚRA

- Hrudková A., Markvart J.: *Nealkoholické nápoje*. SNTL Praha, Praha 1989.
- O. Lapčík, J. Čopíková, M. Uher, J. Moravcová, P. Drašar: Chem. Listy 101, 44 (2007).
- J. Čopíková, O. Lapčík, M. Uher, J. Moravcová, P. Drašar: Chem. Listy 100, 778 (2006).
- [http://www.svps.sk/sk/legislativa/kodex/2\\_12\\_01.pdf](http://www.svps.sk/sk/legislativa/kodex/2_12_01.pdf), stiahnuté 20. decembra 2005.
- Suhaj M.: *Potravinárske vedy 11*, 363 (1993).
- Krutošíková A., Uher M., Kováč M.: Bull PV 31, 319 (1992).
- Suhaj M., Farkaš P., Kováč M.: Bull PV 29, 265 (1990).
- Prodollet J., Bruehlhalt M.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 76, 268 (1993).
- Verstappen T. A., Miltenburg S. M. S.: Bull PV 29, 251 (1990).
- Ingr I., Pokorný J., Valentová H.: *Senzorická analýza potravín*. MZLU, Brno 1997.
- Pokorný J.: *Metody senzorické analýzy potravín a stanovení senzorické jakosti*. ÚZPI, Praha 1997.
- Breslin P. A. S.: Flav. Frag. J. 16, 439 (2001).
- Piggott J. R.: Food Res. Int. 33, 191 (2000).
- Piggott J. R., Simpson S., Williams S. A. R.: Int. J. Food Sci. Tech. 33, 7 (1998).
- Eilers P. H. C., Dijksterhuis G. B.: Food Qual. Pref. 15, 239 (2004).
- Wendin K., Janestad H., Hall G.: Food Qual. Pref. 14, 663 (2003).
- Chaya C., Perez-Hugalde C., Judez L., Wee C. S., Guinard J. -X.: Food Qual. Pref. 15, 3 (2004).
- Dijksterhuis G. B., Piggott J. R.: Trends Food Sci. Tech. 11, 284 (2001).
- Peyvieux C., Dijksterhuis G.: Food Qual. Pref. 12, 19 (2001).
- Piggott J. R., Hunter E. A., Margomenou L.: Food Chem. 71, 319 (2000).
- Garrido D., Calviño A., Hough G.: Food Qual. Pref. 12, 1 (2001).
- Boček P., Deml M., Gebauer P., Dolník U.: *Analytical Capillary Isotachophoresis*. ČSAV, Brno 1986.
- Karovičová J., Polonský J.: Nahrung 35, 403 (1991).
- Voldřich M., Hrdlička J., Opatová M.: Food Res. 6, 99 (1988).
- Karovičová J., Greif G., Kohajdová Z., Hybenová E.: Bull. PV 40, 119 (2001).
- Karovičová J., Kohajdová Z., Šimko P., Lukáčová D.: Nahrung/Food 47, 188 (2003).
- VÚP: Skúšobný postup 05, Bratislava 2005.

**J. Karovičová<sup>a</sup>, J. Lehkoživová<sup>a</sup>, Z. Kohajdová<sup>a</sup>, and M. Suhaj<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>Department of Food Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, <sup>b</sup>Food Research Institute, Bratislava): **Determination of Artificial Sweeteners and Fading of Sweet Taste in Nonalcoholic Drinks**

Artificial sweeteners in nonalcoholic drinks were determined by capillary isotachophoresis. The admissible cyclamate content was exceeded by 3–115 mg l<sup>-1</sup>. Drinks containing artificial sweeteners showed a higher intensity and longer fading of sweet taste.

# ODSTRAŇOVÁNÍ CHLORDERIVÁTŮ ETHENU Z PODZEMNÍ VODY VYUŽITÍM PODPOVRCHOVÝCH REAKČNÍCH BARIÉR TVOŘENÝCH GRANULOVANÝM ŽELEZEM ( $\text{Fe}^0$ )

MAREK JIŘÍČEK<sup>a,b</sup>, ONDRA ŠRÁČEK<sup>a,c</sup>  
a VÁCLAV JANDA<sup>b</sup>

<sup>a</sup> OPV s.r.o., Bělohorská 31, 169 00 Praha 6; <sup>b</sup> Ústav technologie vody a prostředí a Ústav energetiky, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, <sup>c</sup> Ústav geologických věd, Přírodovědná fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno  
marek.jiricek@labpharma.cz

Došlo 16.9.05, přepracováno 27.10.05, přijato 22.12.05.

Klíčová slova: dekontaminace vody, železo, podpovrchové reakční bariéry

## Úvod

Chlorované uhlovodíky (CIU) jako jsou tetrachlorethen (PCE) a trichlorethen (TCE) byly a jsou ve velké míře používány jako průmyslová rozpouštědla. Společně s ropnými látkami představují nejčastější organické kontaminanty v podzemních vodách. Klasická metoda dekontaminace těchto vod je založena převážně na sanačním čerpání znečištěné vody a jejím provzdušňování, za nímž je zařazena sorpce kontaminantu na aktivní uhlí. V posledních letech se vedle klasických technologií začíná uplatňovat nový přístup k sanaci podzemních vod znečištěných chlorovanými uhlovodíky, který spočívá v budování podpovrchových propustných reaktivních bariér s elementárním železem ( $\text{Fe}^0$ ) jako aktivní složkou.

## Princip funkce podpovrchové propustné reaktivní bariéry

Propustná podpovrchová reaktivní bariéra může být definována jako<sup>1</sup> uměle vybudovaná zóna tvořená reaktivním materiálem umístěná od ohniska znečištění ve směru proudění podzemní vody tak, aby jí podzemní voda bez omezení protékala a aby současně probíhala transformace sledovaných kontaminantů na složky neškodné a nebo méně škodlivé pro životní prostředí. Tuto definici v případě kontaminace podzemních vod chlorovanými etheny splňuje propustná podpovrchová reaktivní bariéra tvořená železem ( $\text{Fe}^0$ ). Chlorované etheny reagují na povrchu železa za vzniku ethenu, ethanu a chloridů. Elementární železo ( $\text{Fe}^0$ ) je v této reakci donorem elektronů nut-

ných k redukci kontaminantů a samo se oxiduje na ionty  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ .

Problémem pro dlouhodobou funkci reaktivních bariér je srážení sekundárních minerálů na povrchu zrn železa. Vysrážené minerály snižují propustnost bariéry a snižují celkový povrch částic železa přístupný reakci. Výsledkem je snížení účinnosti. Pro předpověď dlouhodobé funkce reakční bariéry je proto důležitá znalost kinetiky jak organických, tak ale i anorganických reakcí probíhajících v reakčním prostoru bariéry<sup>2-4</sup>.

## Cíl práce

Po laboratorních kolonových zkouškách, na základě kterých byl vybrán nejvhodnější typ železa, byly provedeny poloprovozní zkoušky s těmito cíli: napodobit podmínky proudění podzemní vody v místě uvažovaném pro reaktivní bariéru, vyhodnotit kinetiku degradace chlorovaných uhlovodíků, sledovat změny chemických a fyzikálně-chemických vlastností podzemní vody při průchodu reaktivní bariérou.

## Experimentální část

Poloprovozní zkouška s cílem simulovat reakce v reaktivních bariérách byla provedena v bývalém vojenském prostoru Milovice, v lokalitě „jih“. Tato oblast je kontaminována chlorovanými etheny, převážně tetrachlorethenem a trichlorethenem, které byly používány jako rozpouštědla v chemické čistírně oděvů tehdejší posádky Rudé armády. Začátkem devadesátých let byla na lokalitě vyhloubena řada hydrogeologických vrtů a bylo započato se sanačním čerpáním podzemních vod. V současnosti se celkové koncentrace chlorovaných ethenů v podzemních vodách pohybují řádově v prvních jednotkách  $\text{mg l}^{-1}$ . Průměrná rychlost proudění podzemní vody je cca  $20 \text{ cm den}^{-1}$ , hladina podzemní vody je 2–5 m pod povrchem a mocnost zvodnělé vrstvy je 5–11 m.

Poloprovozní testovací zařízení (reakční box) bylo konstruováno tak, aby pokud možno co nejméně simulovalo proudění podzemní vody v reálné podpovrchové reakční bariéře. Uspořádání reakčního boxu je patrné z obr. 1. Box byl uložen do výkopu ve vodorovné poloze a byl napojen na stávající čerpaný vrt. Náplň (kačírek, Fe granulát) byla překryta geotextilií a slabou vrstvou písku a bentonitu. Nakonec byl box utěsněn vikem. Odběrová místa byla tvořena PVC trubkou o vnitřním průměru 2,4 cm, která byla ve spodní části perforována v délce 20 cm. Všechny odběrové body byly utěsněny tak, aby nedocházelo k úniku těkavých organických látek a plynů. Průtok vody reakční bariérou byl regulován vstupním ventilem a monitorován jednak citlivým průtokoměrem na vstupu, tak také pravidelným měřením odtoku z boxu.

Jako reakční materiál byl použit železný tryskačský písek s následujícími vlastnostmi: specifický povrch  $0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , porozita 0,4 a objemová hmotnost  $4,5 \text{ g ml}^{-1}$ . Chemické





Obr. 1. Konstrukce poloprovodního zařízení (boxu); vlevo nátok vstupní vody přes prepádovou lištu; uprostřed 60 cm široká zóna s Fe-granulátem a systémem 2 × 3 odběrových a měřících míst; vpravo odtok přečištěné vody do drenážní rýhy

složení uváděné výrobcem bylo následující: C (0,75–1,20 %), Mn (0,60–1,10 %), Si (0,60–1,10 %), S (max 0,04 %) a Fe (zbytek).

Do reakčního boxu byla čerpána voda z hydrogeologického vrtu z oblasti centra kontaminačního mraku. Celkové koncentrace chlorovaných ethenů ve vrtu dosahovaly hodnot kolem 2 mg l<sup>-1</sup>.

Vzorky byly odebrány po dosažení ustálených podmínek alespoň po dobu 3 dnů. Vzorky byly odebrány pomocí kovové mechanické minipumpy (fy Eijkelkamp). Z každého odběrového místa bylo odebráno 3 × 24 ml vody pro analýzy chlorovaných ethenů, aniontů a kationtů, 1 × 40 ml vzorku pro analýzu methanu, ethanu a ethenu a 1 × 50 ml vzorku pro analýzu rozpuštěného anorganického uhlíku (DIC). Vzorky pro stanovení kationtů byly filtrovány přes membránový filtr (0,45 μm Sartorius) a byly okyseleny HCl na pH 1–2. Všechny vzorky byly během transportu uchovány při teplotě 4 °C a nejpozději do 48 h podrobeny analýze (vzorky pro stanovení DIC a Fe<sup>2+</sup> byly analyzovány do 4 h od odběru).

Vzorky aniontů byly analyzovány iontovou chromatografií (DIONEX ICS 1000), přefiltrované a okyselené vzorky kationtů byly analyzovány atomovou absorpční spektroskopií (SpectrAA 220FS Varian). Koncentrace Fe<sup>2+</sup> byly stanoveny pomocí spektrofotometru (Merck) při reakci s 1,10 fenantrolinem. Koncentrace chlorovaných ethenů a lehkých uhlovodíkových plynů (methanu, ethanu a ethenu) byly stanoveny metodou statického „headspace“ pomocí plynového chromatografu s detekcí FID (ThermoFinnigan). Koncentrace rozpuštěného vodíku<sup>5</sup> byly stanoveny metodou statického „headspace“ na plynovém chromatogramu s tepelně vodivostním detektorem (Finnigan). Před každým odběrem vzorků byly pomocí kalibrovaných elektrod stanoveny: pH, oxidačně-redukční potenciál (Eh) a konduktivita (EC).

## Výsledky a diskuse

### Reakce chlorderivátů ethenu s železem

Pokles koncentrací chlorovaných uhlovodíků (CIU) při průchodu boxem je znázorněn na obr. 2. Z obrázku je patrné, že koncentrace tetrachlorethenu (PCE) a trichlorethenu (TCE) po vstupu do silně redukčního prostředí klesají. Koncentrace *cis*-1,2-dichlorethenu (DCE) na počátku mírně poklesne a na výstupu jeho koncentrace stoupá, což koresponduje s předpokladem, že dichlorethen je meziproductem postupné dehalogenace trichlorethenu a tetrachlorethenu. Koncentrace dalšího možného produktu postupné dehalogenace chlorovaných uhlovodíků (CIU), vinylchloridu, jsou pod mezí stanovitelnosti použité analytické metody.

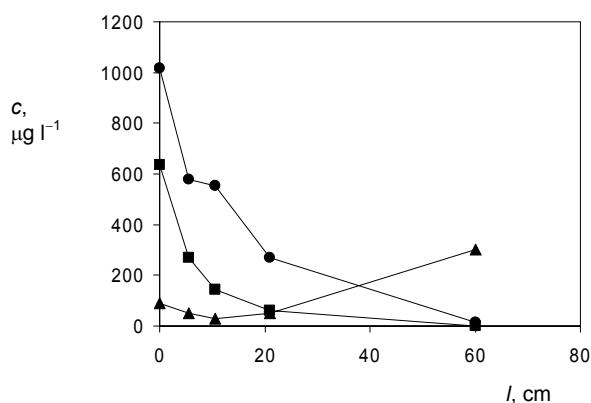
### Kinetika degradace chlorovaných uhlovodíků (CIU)

Kinetika dehalogenace CIU za použití Fe(0) je většínou popisována reakční rovnicí 1. řádu<sup>6,7</sup>.

$$C = C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

Pouze v případě, že koncentrace chlorovaných ethenů je vysoká (desítky mg l<sup>-1</sup>), je vhodnější pro popis kinetiky použít jiné modely<sup>8</sup>. Kinetické konstanty  $k_1$  odvozené z regresní analýzy naměřených dat jsou 0,2 ± 0,04 h<sup>-1</sup> pro trichlorethen, resp. 0,1 ± 0,05 h<sup>-1</sup> pro tetrachlorethen.

Rychlost reakce chlorovaného ethenu a surového železa v heterogenním systému je přímo úměrná specifickému reakčnímu povrchu. Protože byly v různých studiích používány materiály o různém specifickém povrchu, je vhodnější uvádět kinetické konstanty přepočítané právě



Obr. 2. Závislost koncentrace chlorovaných uhlovodíků na vzdálenosti od počátku Fe zóny pro efektivní postupovou rychlost 37 cm den<sup>-1</sup>; ● tetrachlorethen (PCE), ■ trichlorethen (TCE), ▲ dichlorethen (DCE)

s ohledem na specifický povrch testovaného železného materiálu. Přepočít se provádí pomocí rovnice:

$$k_{SA} = \frac{k_1}{a_s \rho_i}$$

kde  $k_{SA}$  je kinetická konstanta normalizovaná na specifický povrch ( $\text{ml h}^{-1} \text{m}^{-2}$ );  $k_1$  kinetická konstanta 1. řádu;  $a_s$  je specifický povrch  $\text{Fe}^0$  ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) a  $\rho_i$  je objemová hustota  $\text{Fe}^0$  ( $\text{g ml}^{-1}$ ). Normalizované kinetické konstanty  $k_{SA}$  jsou pro trichlorethen a  $0,44 \pm 0,09 \text{ ml m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , pro tetrachlorethen  $0,22 \pm 0,11 \text{ ml m}^{-2} \text{h}^{-1}$ .

### Konečné degradační produkty dehalogenace ClU

Konečnými degradačními produkty dehalogenace chlorovaných ethenů jsou ethen nebo ethan. Rovnovážné koncentrace těchto plynů rozpuštěných v testované vodě při modelové efektivní průtokové rychlosti  $37 \text{ cm den}^{-1}$  jsou uvedeny v tab. I. Jak je z tabulky patrné, koncentrace ethanu narůstá po celé délce reaktivní zóny, zatímco koncentrace ethenu mírně vzroste na vstupu a pak zůstává téměř konstantní. V reaktivní zóně dochází i k nárůstu koncentrací methanu. Jeho geneze není úplně zřejmá, ale předpokládá se, že vzniká buď hydrogenací uhlikatých příměsí v železném materiálu nebo je výsledkem redukce  $\text{CO}_2$  v prostředí vysokých koncentrací vodíku vznikajícího anaerobní korozí železného materiálu dle rovnice<sup>9</sup>:



Koncentrace vodíku naměřené v reaktivním boxu jsou o tři řády vyšší než koncentrace obvyklé při přirozených anaerobních degradačních procesech v podzemních vodách kontaminovaných chlorovanými rozpouštědly<sup>5</sup>. To může být důvodem, proč jsou koncentrace ethanu v reaktivní bariéře výrazně vyšší než koncentrace ethenu, zatímco v prostředí, kde dochází k přirozené degradaci chlorovaných uhlovodíků (atenuaci), je tomu často naopak<sup>10–12</sup>.

### Reakce anorganických látek v reaktivní bariéře

Vybrané fyzikálně-chemické parametry vody měřené v boxu jsou v tab. II. Reprezentativní koncentrace anorga-

Tabulka II  
Vybrané terénní parametry při postupové rychlosti proudění cca  $37 \text{ cm den}^{-1}$

Vzorek	pH	Eh [mV]	EC [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]
U1P - vstup	7,33	320	951
U2P - 5 cm	7,52	-165	929
U3P - 10,5 cm	7,53	-140	855
U4P - 21 cm	7,56	-165	815
U5P - výstup	7,80	-45	584

nických rozpuštěných látek v boxu jsou uvedeny v tab. III.

Z měření hodnot pH vyplývá, že na vstupu se pH nachází v mírně alkalické oblasti a dosahuje hodnoty okolo 7,3. V reaktivní bariéře hodnota pH stoupá a přesáhne 7,5 stupně pH a poté se drží téměř konstantní. Na výstupu bariéry pak pH ještě mírně vzroste na 7,8. To je méně než je obvykle v reaktivní bariéře pozorováno. Je to způsobeno velkou pufrací kapacitou podzemní vody, spojenou s vysokou koncentrací bikarbonátu.

Hodnoty Eh opravené vůči vodíkové elektrodě indikují mírně redukční prostředí na vstupu s hodnotou Eh okolo 320 mV. Hodnoty v boxu značně poklesnou, s minimy okolo -165 mV.

Hodnoty konduktivity jsou nejvyšší na vstupu, kde dosahují více než  $850 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Pak hodnota elektrické vodivosti klesá a na výstupu z boxu je už nižší než  $600 \mu\text{S cm}^{-1}$ . To je v souladu s předpokládaným vysrážením minerálů v bariéře.

Co se týče změn koncentrací anorganických látek, z tabulky III vyplývá, že k významným změnám koncentrací došlo u Ca,  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{NO}_3^-$  (pokles) a u  $\text{Fe}_{\text{celk}}$  (nárůst na vstupu do boxu a pak pokles). Pokles koncentrace vápníku indikuje vysrážení karbonátů jako jsou kalcit nebo aragonit. S tím je v souladu i pokles koncentrace  $\text{HCO}_3^-$ . Za pozornost také stojí to, že k poklesu koncentrací Ca a  $\text{HCO}_3^-$  docházelo v celém průřezu boxu a nejen na jejím vstupu, přesto, že na začátku bariéry s obsahem železa je srážení výraznější. Koncentrace dusičnanů klesá v důsledku jejich redukce reakcí se železem.

Železo, které je přítomno jako  $\text{Fe}^{2+}$ , se tvoří anaerobní korozí elementárního železa ( $\text{Fe}^0$ ) (reakce 1). Při této reakci také vzniká vodík a ionty  $\text{OH}^-$ , což způsobuje vzestup

Tabulka I  
Koncentrace plynů v poloprovodním boxu

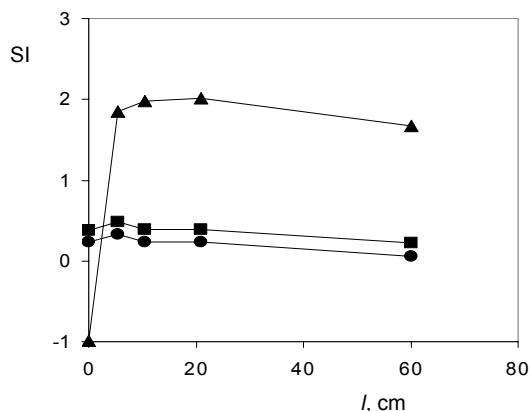
Vzorek	Doba zdržení [h]	Koncentrace			
		methan [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]	ethan [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]	ethen [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]	vodík [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]
U1P - vstup	0,0	<2	<2	<2	0,0
U2P - 5 cm	3,6	62	109	33	12,9
U3P - 10,5 cm	6,8	73	148	22	19,0
U4P - 21 cm	13,6	101	247	10	23,8
U5P - výstup	38,9	120	296	37	0,5

Tabulka III

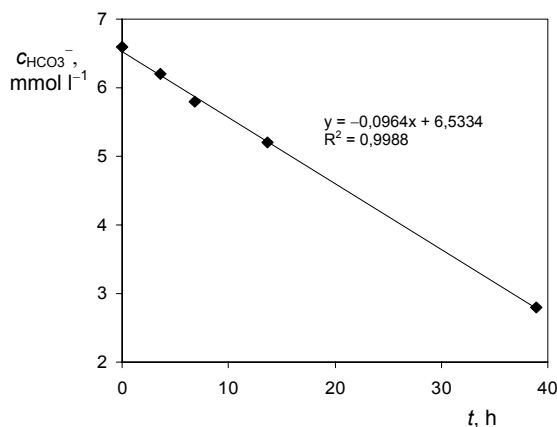
Koncentrace anorganických látek v různých místech boxu v  $\text{mg l}^{-1}$ 

Vzorek	Koncentrace [ $\text{mg l}^{-1}$ ]								
	Ca	Mg	Na	$\text{HCO}_3$	$\text{SO}_4$	Cl	$\text{Fe}_{\text{total}}$	Mn	$\text{NO}_3$
U1P - vstup	169	9,8	18,4	403	131	55	1,2	0,03	12
U2P - 5 cm	149	9,6	18,9	378	122	52	27	0,35	<0,1
U3P - 10,5 cm	124	9,4	18,8	354	122	52	37	0,43	<0,1
U4P - 21 cm	131	9,8	18,2	317	126	53	42	0,47	<0,1
U5P - výstup	86,5	9,8	18,4	171	126	55	17	0,86	<0,1

pH. Koncentrace sloučenin železa je určena poměrem mezi rychlostí anaerobní koroze a procesy vysrážení železa, jako vysrážení uhličitánů železa a event. i hydroxidů železa. Mírný vzestup koncentrace manganu v boxu je pravdě-



Obr. 3. Saturační indexy pro vybrané minerály; ● SI aragonit, ■ SI kalcit, ▲ SI siderit



Obr. 4. Pokles koncentrace hydrogenuhličitánů v reakční zóně granulovaného železa

podobně způsoben jeho uvolňováním při rozpouštění železa, v němž je Mn přítomen jako příměs.

Pomocí hodnot uvedených v tabulkách II a III byly s využitím programu PHREEQC (cit.<sup>13</sup>) vypočteny saturační indexy pro kalcit, aragonit a siderit (obr. 3). Voda je na vstupu do bariéry přesycena vůči kalcitu a aragonitu. Oba tyto minerály mají shodný chemický vzorec  $\text{CaCO}_3$  a liší se jen strukturou. Obvykle se i při nižších hodnotách saturačního indexu sráží aragonit, protože vysrážení kalcitu je limitováno pomalejší kinetikou<sup>14</sup>. Voda je na vstupu do bariéry nenasyčená vůči karbonátu  $\text{Fe}^{\text{II}}$  sideritu, ale je vůči němu přesycená uvnitř. Hodnoty saturačního indexu pro siderit mají vzestupný trend až do vzdálenosti 21 cm od počátku reakční zóny a teprve na jejím výstupu o něco poklesnou.

Na obr. 4 je znázorněn pokles koncentrace hydrogenuhličitánů v závislosti na době zdržení testované vody v reaktivním materiálu bariéry. Koncentrace hydrogenuhličitánů byly vypočteny na základě hodnot kyselinové neutralizační kapacity  $\text{KNK}_{4,5}$  a pH programem PHREEQC.

Je patrné, že pokles koncentrací hydrogenuhličitánů je řízen kinetikou nultého řádu s kinetickou konstantou  $k = 0,096 \text{ mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$  a je způsoben srážením uhličitánových minerálů, převážně sideritu a aragonitu.

## Závěr

Poloprovozní zkouškou byla prokázána schopnost vybraného materiálu obsahujícího elementární železo redukovat chlorderiváty ethenu. Byly získány kinetické konstanty dehalogenace tetrachlorethenu (PCE) a trichlorethenu (TCE), z jejichž hodnot je možné určit parametry reaktivní bariéry obsahující železo jako aktivní složku potřebné pro úplnou degradaci tetrachlorethenu a trichlorethenu.

Při modelové postupové rychlosti  $37 \text{ cm den}^{-1}$  se původní sumární koncentrace sledovaných halogenderivátů ethenu (CIU) (tetrachlorethenu, trichlorethenu a *cis*-1,2-dichlorethenu) snížily o více než 80 %. Koncentrace dichlorethenu vzrostla z původních cca  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$  na  $0,3 \text{ mg l}^{-1}$ , což potvrzuje předpoklad, že dichlorethen je produktem postupné dehalogenace trichlorethenu a perchlorethylenu. Pro úplnou přeměnu *cis*-1,2-dichlor-

ethenu na ethen nebo ethan, by byla zapotřebí delší doba zdržení vody v reakční zóně. Je však nutné podotknout, že použitá postupová rychlost je téměř dvojnásobná oproti rychlosti odvozené z hydrogeologického modelu lokality (rychlost proudění podzemní vody cca 20 cm den<sup>-1</sup>), tzn. že i doba zdržení podzemní vody bude v reálné podpovrchové reaktivní bariéře dvojnásobná.

V reakční zóně dochází ke změně fyzikálně-chemických vlastností podzemní vody a jejího složení a to jmenovitě v těchto parametrech: pH, Eh, koncentrace HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sloučenin Ca a Fe. Ostatní parametry, jako jsou např. koncentrace Mg a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, se nezměnily. Z vypočtených saturačních indexů můžeme předpokládat, že v bariéře bude docházet ke srážení minerálů kalcitu/aragonitu a sideritu. Rentgenovou-difrakcí byla potvrzena přítomnost aragonitu a sideritu vysrážených na znech železa na vstupní straně reakční zóny a také v suspenzi vznikající v reakční zóně. Toto vysrážení může snížit propustnost reakčního média a především může omezit kontakt kontaminované vody s železem, což by se projeвило zpomalením kinetiky rozkladu chlorovaných ethenů.

*Výzkum byl finančně podporován GA ČR (projekt č. 203/03/0925) a MŠMT (MSM 6046137304).*

#### LITERATURA

- Gavaskar A. R., Gupta N., Sass B. M., Janosy R. J., O'Sullivan D.: *Permeable Barriers for Groundwater Remediation*. Battelle Press, 1998.
- O'Hannesin S. F., Gillham R. W.: *Groundwater* 36, 164 (1998).
- Wilkin R. T., Puls R. W., Sewell G. W.: *Groundwater* 41, 493 (2003).
- Yabusaki S., Cantrell K., Sass B., Steefel C.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 1493 (2001).
- Chapelle H. C., Vroblesky D. A., Woodward J. C., Lovley D. R.: *Environ. Sci. Technol.* 31, 2873 (1997).
- Deng B., Burris D. R., Campbell T. J.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 2651 (1999).
- Johnson T. L., Scherer M. M., Tratnyek P. G.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 2634 (1996).
- Janda V., Vasek P., Bizova J., Belohlav Z.: *Chemosphere* 54, 917 (2004).
- Hardy L. I., Gillham R. W.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 57 (1996).
- Witt M. E., Klecka G. M., Lutz E. J., Ei T. A., Grosso N. R., Chapelle F. H.: *J. Contam. Hydrol.* 57, 61 (2002).
- Nobre R. C. M., Nobre M. M. M.: *J. Hazard. Mater.* 110, 129 (2004).
- An Y. J., Kampbell D. H., Weaver J. W., Wilson J. T., Jeong S. W.: *Environ. Pollut.* 130, 325 (2004).
- Parkhurst D., Appelo C. A. J.: *PHREEQC-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations*, U.S. Geological Survey, 1999.
- Appelo C. A. J., Postma D.: *Groundwater, geochemistry and pollution*. 2. vyd. Taylor and Francis, London 2005.

**M. Jiříček<sup>a,b</sup>, O. Šráček<sup>a,c</sup> and V. Janda<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> OPV Ltd., Prague, <sup>b</sup> Department of Water Technology and Environmental Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague, <sup>c</sup> Institute of Geological Sciences, Faculty of Science, Masaryk University, Brno): **Removal of Chloro Derivatives of Ethene from Ground Water with Granulated-Iron Reaction Barriers**

Reduction of chlorinated ethenes with iron metal was studied in pilot-plant tests. The test showed a sufficient ability of the iron material to reduce a mixture of tetrachloroethene and trichloroethene. The reactions were well approximated by the first-order kinetics. The rate constants per surface area were  $0.22 \pm 0.11$  and  $0.44 \pm 0.09$  mL m<sup>-2</sup> L<sup>-1</sup>, respectively. Significant changes of Ca, total Fe, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations were found in the reaction zone. Speciation calculations indicated aragonite and siderite as possible precipitating minerals. The change in HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration in the reaction zone was gradual and could be approximated by zeroth-order reaction kinetics with the rate constant value 0.096 mol L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. The surface precipitate may influence the operating life of a permeable reactive barrier as a consequence of permeability decrease and coating of iron.

## 58. SJEZD CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ – DODATKY

### METAL COMPLEXES WITH MIXED S-DONOR LIGANDS – A ROUTE VIA SILANETHIOLATES

**ANNA KROPIDŁOWSKA** and **BARBARA BECKER**

*Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty, Gdańsk University of Technology, G. Narutowicza Str. 11/12, 80-952 Gdańsk, Poland  
annakrop@chem.pg.gda.pl*

Sulfur containing compounds *e.g.* thiolates, dithiocarbamates or thioureas are often used as ligands in coordination chemistry<sup>1</sup>. They have gained wide interest because of their versatile applications varying from molecular biology to material engineering. The use of metal silanethiolates is, however, much less recognized. Numerous complexes containing sulfur ligands were described, nevertheless these with mixed S-donor ligands are still scarce. This prompted us to undertake a systematic studies on preparation of metal complexes with sulfur-rich centers. Tri-*tert*-butoxysilanethiolates of Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>3+</sup>, Cu<sup>4+</sup>, Pb<sup>5+</sup>, Hg<sup>6+</sup>, Ag<sup>7+</sup> and Co<sup>8+</sup> were chosen as a source of metal atom and salts of dithiocarbamic acid, *e.g.*, Et<sub>2</sub>NC(S)SNa, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NC(S)SNH<sub>4</sub> served as sources of additional S-donor ligands.

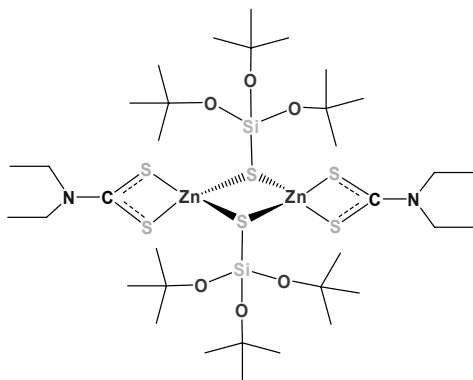


Fig. 1. Suggested structure of mixed S-donor ligand complex

Different methods and reaction conditions were tried. In the case of Ag complex only unchanged substrate was recovered. Silanethiolate complexes of Hg, Co, Pb and Cu gave respective dithiocarbamates, as it was confirmed using X-ray diffraction measurements. Direct reaction between metal silanethiolate complex and dithiocarbamate salt proved to be the most promising route in the case of Zn(II) and Cd(II) compounds. Elemental analysis and spectral data suggest that in these cases complexes with mixed S-donor ligands have been obtained (Fig. 1).

### REFERENCES

1. *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, (Wilkinson G., ed.). Pergamon Press, Oxford 1987.
2. Wojnowski W., Becker B., Walz L., Peters K., Peters E.-M., von Schnering H.G.: *Polyhedron* 11, 607 (1992).
3. Becker B., Radacki K., Wojnowski W.: *J. Organomet. Chem.* 521, 39 (1996).
4. Becker B., Wojnowski W., Peters K., Peters E.-M., von Schnering H. G.: *Polyhedron* 9, 1659 (1990).
5. Wojnowski W., Wojnowski M., Peters K., Peters E.-M., von Schnering H.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 535, 56 (1986).
6. Wojnowski W., Wojnowski M., von Schnering H. G., Noltemeyer M.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 531, 153 (1985).
7. Wojnowski W., Wojnowski M., Peters K., Peters E.-M., von Schnering H. G.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 530, 79 (1985).
8. Becker B., Radacki K., Konitz A., Wojnowski W.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 621, 904 (1995).

### INFLUENCE OF MANGANESE(II) SILANETHIOLATE WITH 1,10-PHENANTHROLINE ON PROPERTIES OF NATURAL RUBBER VULCANIZATES

**ANNA KROPIDŁOWSKA**<sup>a</sup>, **ALEKSANDRA MAKOCKA**<sup>b</sup>, and **MICHAŁ STRANKOWSKI**<sup>b</sup>

*<sup>a</sup>Department of Inorganic Chemistry, <sup>b</sup>Department of Polymer Technology, Chemical Faculty, Gdańsk University of Technology, Narutowicza Str. 11/12, 80-952 Gdańsk, Poland  
annakrop@chem.pg.gda.pl*

From the ancient Greeks to modern day scientists, chemists have investigated natural materials and devised ways to synthesize new compositions and their blends. Since 1830 vulcanization was used to greatly improve the durability and utility of natural rubber. It is closely associated with development of new, efficient additives. In this group S-donor metal complexes, *e.g.* dithiocarbamates and xanthates play very important role, since they can improve vulcanization rate. It was the reason why we decide to examine the effect of heteroleptic silanethiolate complexes of manganese(II) with chelating N-donor ligands on properties of natural rubber vulcanizates.

Rubber blends were obtained using natural caoutchouc, chalk, sulfur, thiuram accelerator, ZnO activator and machine oil as softener. All components were mixed using rolling mill. We found that addition of bis(tri-*tert*-butoxysilanethiolato)(1,10-phenanthroline)manganese(II) complex noticeably influenced vulcanization time. When 0.5±2 g of metal complex (per each 100 g of caoutchouc) was introduced into rubber mixture vulcanization time decreased about 2–3 orders of magnitude without deterioration of sample properties, as it was revealed using mechanical measurements. In fact mechanical properties were even improved (higher elongation and stress at break, see Fig. 1). Also resilience and hardness

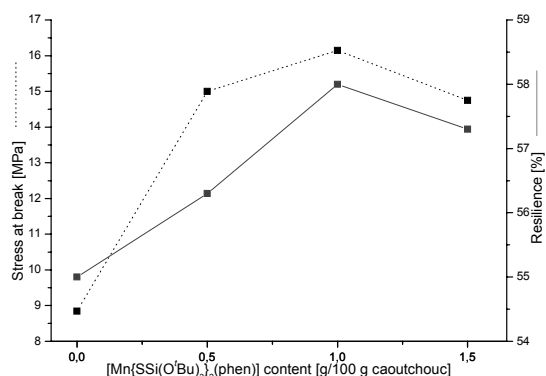


Fig. 1. Samples vulcanized 10 minutes – mechanical properties

of material were increased. However, addition of more than 3 phr of  $[\text{Mn}\{\text{SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}_2(\text{phen})]$  made the vulcanizate soften.

Our studies revealed that silanethiolate complexes of manganese(II) do not act as direct accelerators, nevertheless they can be used as vulcanization activating agents.

## REFERENCE

1. Kropidłowska A., Chojnacki J., Becker B.: *Polyhedron* 25, 2141 (2006).

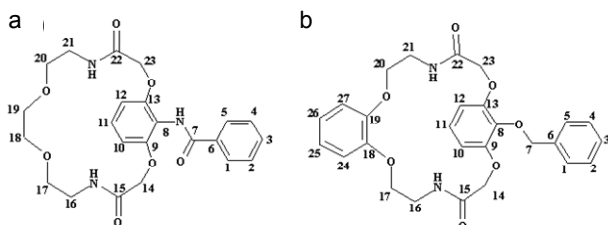
### SEARCH OF NATURE OF PLANAR CHIRALITY FOR PENDANT BENZODIAZACORONANDS IN THE SOLID STATE.

JUSTYNA PACHOLCZYK<sup>a</sup>, JAROSŁAW KALISIAK<sup>b</sup>,  
JANUSZ JURCZAK<sup>b</sup>, and MAREK  
J. POTRZEBOWSKI<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Polish Academy of Sciences, Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź, Poland,

<sup>b</sup> Polish Academy of Sciences, Institute of Organic Chemistry, Kasprzaka 44/52, 01-244, Warsaw, Poland

Chiral crystals formed from achiral molecules have recently received a great deal of attention due to their attractive structural properties and prospective applications in chemistry. For instance, such compounds can be used as



Scheme 1. Structure of compounds 1 (a) and 2 (b) with numbering system

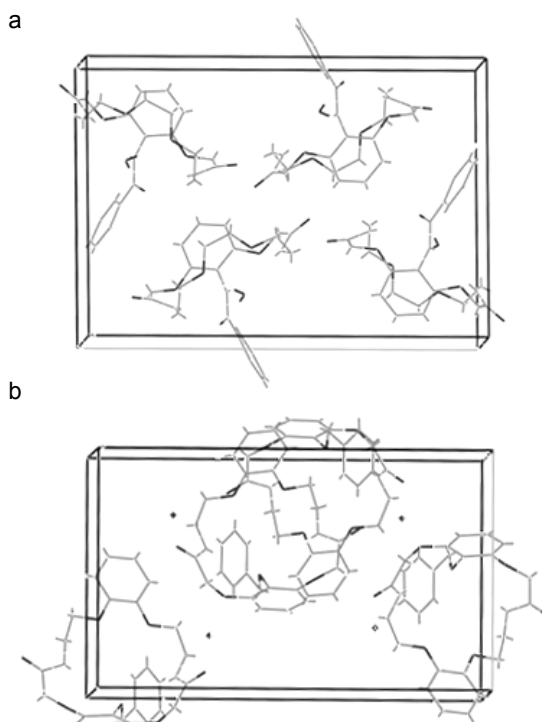


Fig. 3. Crystal lattice packing of compound 1 (a) and 2 (b)

ligands in enantioselective reactions or models to investigate molecular recognition. Understanding of details which govern the process of formation of chiral crystals, chiral induction and mechanism of spontaneous resolution of racemic compounds is one of the most general questions touching the problem of origin of life. Several research groups have intensively investigated this area trying to rationalize experimental observations and establish the rules, which allow to predict tendency to form of chiral crystals. The important contribution comes from Koshima laboratory, who recently summarized the state of art on the field of chiral crystallization of achiral organic compounds. It has been concluded that there are three important requirements for the formation of chiral crystals from achiral species; first, the generation of chirality by the rotation of bonds, second the generation of chirality by helical arrangement and third the formation of a head-to-head stacking columnar arrangement. If one or more conditions is fulfilled the formation of chiral crystals is expected.

As a part of our continuing interests in problem of formation of chiral crystals with planar chirality in this presentation we will present structural studies for two diazacoronnands shown in Scheme 1. Molecule 1 with *N*-benzoyl pendant group crystallizes in nonchiral  $P2_1/n$  space group while compound 2 with *O*-benzoyl pendant

group crystallizes in chiral  $P2_12_12_1$  space group. It is apparent from Scheme 1 that for both compounds macrocycles are also different. The major aim of our project is understanding of origin of distinction between these compounds and answer the question what is a crucial factor which force sample 2 to form chiral crystals. For such purpose NMR spectroscopy is found to be technique of choice. Some properties of crystals in the solid state and new applications of NMR spectroscopy will be presented. The correlation between X-ray crystallography, solid state NMR and theoretical calculations of NMR parameters will be referred.

#### OPTIMIZATION OF MALDI-TOF MS CONDITIONS FOR THE ANALYSIS OF STAR-SHAPED POLYLACTIDES

**ANNA SROKA, M. SOCHACKI, S. OLEJNICZAK, M. J. POTRZEBOWSKI, and T. BIELA**

*Polish Academy of Sciences, Center of Molecular and Macromolecular Studies, Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź, Poland  
asroka@cbmm.lodz.pl*

Aliphatic star-shaped polylactides are biocompatible and biodegradable as their linear counterparts. These polymers are supposed to be a quite interesting because of the high number of end groups that increase with increasing of the number of arms and they can be employed in the drug delivery systems. Additionally, the hydrodynamic volume and viscosity of star-shaped polymers are lower than the hydrodynamic volume and viscosity of linear polymers with the same molar mass, thus, the melting point of these polymers are also lower.

Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization - Time of Flight Mass Spectroscopy (MALDI TOF MS) is very useful technique for star-shaped polymers analysis, however it is required to find appropriate conditions for the efficient desorption/ionization process. For the condition optimization, two model compounds were chosen: “one arm” PLA (linear polymer with the star-shaped core) with  $M_n=3100$ , and “five arms” PLA with  $M_n=10\ 000$ . The influence of the crystal structure of four matrixes (1,8,9-trihydroxyanthracen (DT), 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB), 2-(4-hydroxyphenylazo)-benzoic acid (HABA), trans-3-indoleacrylic acid (IAA) and added the salt (sodium iodide, sodium chloride, lithium chloride, and potassium chloride) mixed with different amount of the star-shaped polymers was investigated. The co-crystallization of the matrix with the analyzed polymer in the presence of varying inorganic salts was monitored by means of the solid-state  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectroscopy and DSC (Differential Scanning Calorimetry).

The results describing of the influence of kind of using matrix and salt on the quality of MALDI spectra allowed us to verify our predictions and to suggest some rules for determination of the best matrix/salts conditions for star-shaped polylactides analysis.

#### FLAME RETARDANTS

**MALGORZATA M. ZAITZ<sup>a,b</sup>, CARL-ERIC WILÉN<sup>b</sup>, and MELANIE AUBERT<sup>b</sup>**

*<sup>a</sup> Jagiellonian University, Department of Chemical Technology, R. Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland, <sup>b</sup> Åbo Akademi, Department of Polymer Chemistry Biskopsgatan 8, 205 00 Åbo, Finland*

Modern society is built with a wide range of combustible materials. Dangerous, big fires can easily start from one spark or just a small flame. Many types of both natural and synthetic materials used in transportation, and other industrial and domestic applications should therefore be incombustible or made with such materials that are more difficult to ignite and burn. Agents that reduce combustibility and rate of flame propagation in polymer materials are known as fire (or flame) retardants. Classical flame retardants are based on halogenated, phosphorous, nitrogen, silicon-containing additives. The function of flame retardants can be distinguished as two main mechanism types: first for non-organic additives and second one for organic. Both of them are frequently used together in order to achieve synergism.

The most common use in industry have flame retardants consisting bromine-antimony and phosphorous-bromine combinations. Recent research has showed that aforementioned flame retardants have been identified as environmental contaminants that can be found in alarmingly high and increasing concentrations in tissue and blood of humans as well as in wildlife from Europe, Japan, North America and even Arctic regions.

This means that bromine-antimony and phosphorous-bromine combinations should be replaced with safer non-halogenated alternatives. A research group from Department of Polymer Chemistry at Åbo Akademi is working with an aim to produce novel non-halogenated flame retardants. First results of this research work show that azoalkanes could be an efficient non-halogenated family of flame retardants.

*This research project is financially supported by Ciba Specialty Chemicals, Switzerland.*

#### REFERENCES

1. Nicolas R., Wilén C-E.: Patent Appl. WO 2005/030852 A2;
2. Nicolas R. C., Wilén C-E., Roth M., Pfaendern R.: „Azoalkens: A Novel Class of Flame Retardants” Macromolecular Rapid Communication, in press.
3. Murphy J.: *Additives for plastics*. Elsevier, 2001.
4. McPherson A., Thorpe B., Blake A.: Brominated Flame Retardants in Dust on Computers, report 2004.
5. WWF DetoX Campaign „Bad Blood? A Survey of Chemicals in the Blood of European Ministers” review 2002.
6. Cefic „Flame Retardants and their contribution to fire safety and the quality of life”, review 2006.

---

**ZPRÁVY**

---

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

**Možnosti inovací v elektroanalytické chemii**

Rostoucí nároky kladené moderní společností na analytickou chemii nemůže v celé jejich šíři splnit žádná jednotlivá analytická metoda. Vždy je nutné hledat metodu, která je nejvhodnější pro daný účel, tj. pro stanovení konkrétního analytu v konkrétní matici v přítomnosti daných interferentů a v požadovaném koncentračním rozmezí při co nejnižší ekonomické a časové náročnosti a minimální pracnosti. Potřeba stanovovat stále menší množství nejrůznějších látek ve stále složitějších maticích vyvolává rostoucí poptávku po nových analytických metodách pokud možno co nejcitlivějších, nejselektivnějších, nejlevnějších a nejjednodušších. Vývoj a inovace těchto metod není jednoduchou záležitostí a musí se spojit invence analytických chemiků s konstruktérskými schopnostmi vývojových pracovníků firem vyrábějících požadovanou instrumentaci. K tomu je nutno přidat i obchodní a manažerské „know-how“ zajišťující komerční úspěch vyráběných přístrojů a zařízení, jejichž snadná dostupnost je nezbytnou podmínkou pro praktické uplatnění jakékoliv analytické metody. Činnost Pražského analytického centra inovací (PACI), o níž nedávno v tomto časopise informoval prof. Štulík (viz Chem. Listy 101, 103 (2007)), je proto zaměřena právě na zlepšení procesu inovace analytických metod na základě užší spolupráce mezi vývojovou a podnikatelskou sférou. Kurs „Možnosti inovací v elektroanalytické chemii“, který proběhl začátkem tohoto školního roku na Katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univer-

zity Karlovy v Praze, byl orientován právě tímto směrem. Řada odborníků z vysokých škol i ústavů akademie věd seznámila asi 30 účastníků tohoto kursu s možnostmi a omezeními elektroanalytických metod a dalšími perspektivami jejich vývoje. Pozornost byla věnována mj. netradičním elektrodovým materiálům (tuhé amalgamové elektrody, uhlíkové pastové elektrody, borem dopované diamantové elektrody, kompozitní elektrody, inkoustové filmové elektrody, bizmutové elektrody), elektrochemickým sensorům a biosensorům, měřením v průtokových systémech a možnostem automatizace elektroanalytických metod. K lepšímu pochopení přednášené látky byly účastníkům kursu předány jednak powerpointové verze všech přednášek na CD nosiči a jednak vytištěná skripta. Stejně hodláme postupovat i při organizaci dalších dvou kursů PACI v roce 2007, které rovněž budou svým způsobem zasahovat do oblasti elektroanalytických metod a to týdenního kursu Analytické senzory, plánovaného na červen 2007, a dvoudenního kursu Laboratoř na čipu, plánovaného na září 2007. Detailní informace lze nalézt na <http://www.gacr.cz/PACI>.

*Jiří Barek*

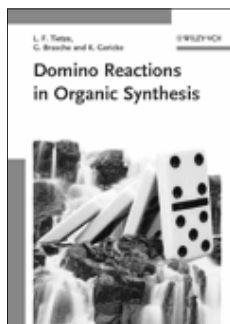
Katedra analytické chemie PŘF UK, Albertov  
2030, 128 40 Praha 2  
tel: 221 951 224, E-mail: [Barek@natur.cuni.cz](mailto:Barek@natur.cuni.cz)



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



## RECENZE



Lutz F. Tietze, Gordon  
Brasche, Kersten M.  
Gericke

### Domino Reactions in Organic Synthesis

Vydal Wiley-VCH,  
Weinheim 2006. 617 stran.  
ISBN: 3-527-29060-5

Kdo by neznal populární společenskou hru domino, jejíž původ snad spadá až do 2. století n.l. v Číně. Velmi efektní způsob jiného využití dominových kostek znají všichni z různých médií: dominové kostky se postaví do velmi dlouhých řad a převržení první kostky v řadě iniciuje postupné převržení všech kostek v řadě. A právě paralela této zábavy je přenesena do organické syntézy: dominové reakce jsou definovány jako transformace vedoucí k tvorbě dvou a více nových vazeb za identických reakčních podmínek, kde následné přeměny probíhají na reaktivních centrech vytvořených v předcházejícím stupni v časově rozlišených krocích. Dominové reakce umožňují jednoduše, účinně a elegantně a v „jednom hrnci“ získávat složitější molekuly: steroidy, alkaloidy, terpeny a další přírodní látky, karbocyklické a heterocyklické polycyklické systémy, atd. V mnoha ohledech je v dominových reakcích velký důraz kladen na stereoselektivitu či diastereo-selektivitu dané transformace a tomu odpovídá i design takových transformací reflektující kreativitu organických chemiků.

Odborník na dominové reakce L. F. Tietze se svými spolupracovníky shrnuje v knize výsledky velmi explozivního rozvoje studia dominových reakcí za uplynulých cca 15 let. V úvodu autoři definují základní pojmy dominových reakcí a jejich klasifikaci. Ta vychází z mechanistických principů organických reakcí a dělí je na kationtové, aniontové, radikálové, pericyklické, fotochemické, katalyzované přechodnými kovy, oxidační či redukční, event. enzymatické. Jednotlivé kapitoly jsou dále rozděleny na podskupiny podle počtu jednotlivých dominových kroků. Následujících 8 kapitol je pak v uvedeném pořadí věnováno těmto transformacím. Kapitola 9 pak diskutuje multikomponentové reakce a závěrečná kapitola 10 se zabývá speciálními technikami (aplikace vysokého tlaku, mikrovlnného záření, bezropouštědlové techniky, reakce na pevné fázi, aj.) využívanými v dominových reakcích. Každá kapitola je v závěru bohatě doplněna odkazy na originální literaturu. Pro orientaci je na konci knihy uveden jmenný a předmětný rejstřík.

Výše uvedené mechanistické zařazení dominových reakcí do jednotlivých skupin a podskupin má za následek,

že se v jedné podskupině sejdou syntézy mnoha zcela rozdílných typů sloučenin, což je pro čtenáře z hlediska orientace v textu velmi náročné. V tomto kontextu není příliš nápomocný ani jmenný rejstřík, neboť je poměrně stručný a zahrnuje především názvy sloučenin, méně pak činidla a typy reakcí. Značně odborný text vyžaduje, aby byl čtenář vzdělán v organické chemii a organické syntéze a navíc měl dostatečnou prostorovou představivost. Nicméně informační objem poznatků je úctyhodný a navíc je text zpracován velmi pečlivě s minimem tiskových a věcných chyb. Knihu lze doporučit všem zájemcům o hlubší rozšíření znalostí v oblasti organické syntézy a syntézy přírodních látek.

Jiří Svoboda

Klaus-Michael Debatin, Simone Fulda  
(ed.)

### Apoptosis and Cancer Therapy: From Cutting- edge Science to Novel Therapeutic Concepts, 2 Volumes

Vydal Wiley-VCH, 1160 stran.  
ISBN: 3-527-31237-4

Druhý díl této monografie obsahuje celkem 4 části a volně navazuje na první díl. Zatímco první díl je zaměřen hlavně na podrobný popis jednotlivých fází apoptózy, druhý díl monografie pojednává hlavně o vybraných protinádorových terapiích v klinické nebo předklinické fázi. Knihla začíná jedenáctou částí pojednávající o nejpoužívanějších modelových organismech. Podrobně je popsáno použití myšího modelového systému, zejména imunodeficientních nahých myší (*angl.* nude mice). Ty jsou nejčastěji používány pro studium progresu cíleně vnesených lidských nádorů v průběhu aplikace terapeutických látek. V krátkosti jsou také popsány jednotlivé metody přípravy transgenních myší, cílené karcinogeneze a neinvazivních vyšetřovacích metod. Dvanáctá kapitola se zabývá novými přístupy „molekulárních diagnostických metod“, které za použití neinvazivních přístupů umožňují charakterizaci a kvantifikaci biologických procesů na buněčné nebo molekulární úrovni v celém organismu. Podrobně je popsán princip fyzikálních metod (CT, SPECT a MRI) používaných pro detekci některých významných nádorových markerů (p53, NF-κB) v nádorových buňkách přímo v organismu pomocí molekulárních sond. Dále jsou objasněny metody zjišťování exprese jednotlivých genů v nádorech pomocí DNA-microarray. Autoři diskutují různé přístupy, charakteristiky a principy této metody (vliv difuze na měření, míchání, příprava jednotlivých typů spotů a vzorků nukleových kyselin atd.) a postup analýzy dat.

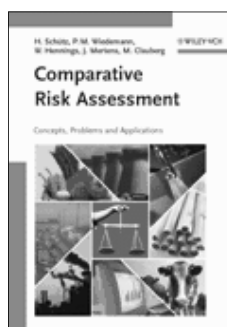
Přínosem této části je popis celé řady praktických příkladů a současně jsou diskutovány nedostatky jednotlivých experimentálních přístupů.

Třináctá kapitola se zabývá jednotlivými aspekty buněčného stresu, poškozením DNA a opravnými mechanismy a jejich vztahem k apoptóze a „biologii“ nádorů. V úvodních kapitolách čtenář nalezne popis základních apoptotických dějů, což je opakování toho, co bylo již mnohokrát diskutováno v prvním dílu monografie. Zvláštní pozornost je věnována roli hypoxie ve vývoji agresivity solidních nádorů. Ta v nádoru způsobuje i jeho horší prognózu a autoři vysvětlují k jakým změnám na molekulární úrovni v buňkách dochází. Čtenář v této souvislosti nalezne podrobné informace o jednotlivých isoformách proteinu HIF (z angl. hypoxia inducible factor), který je zodpovědný za regulaci genové exprese v průběhu hypoxie. Část o poškození DNA je zaměřena zejména na jejich povahu a objasnění jednotlivých opravných mechanismů (zejm. NER, MMR a BER). Autoři diskutují vztah mezi apoptózou a specifickým poškozením DNA a odpovídají na otázky, jak účinnou „ochranou“ před apoptózou je oprava DNA a jaká je role replikace DNA v apoptóze. Zvláštní pozornost je věnována genům *BRCA1* a *BRCA2*, které jsou často mutovány v nádorech prsu a vaječníku. Multifunkční produkty těchto genů se podílí na opravě DNA a jsou nutné pro udržení chromosomální stability v buňce. Dále je diskutována role proteinů ATM, ATR, BLM, WRN a Topo I v opravě DNA.

Poslední a nejobsáhlejší čtrnáctá kapitola (260 stran) pojednává o současných přístupech v protinádorových terapiích. Autoři poskytují informace o tom, v jakém vztahu je porucha regulace apoptózy k prognóze nádoru. Čtenář nalezne velmi cenné informace také o epigenetických faktorech (methylace DNA, modulace struktury chromatinu), které mohou vést k poruchám regulace apoptózy. Nápadně je také popsán katalytický mechanismus kaspas (proteasy) a jsou uvedeny příklady některých látek, které jsou již v jednotlivých fázích klinického testování. V této části je také věnován rozsáhlý prostor strukturnímu popisu a mechanismu účinku specifických inhibitorů histonových deacetylaz (HDAC). Popsány jsou látky se skupiny hydroxamátů, cyklických peptidů, alifatických kyselin a benzamidů. Současně je popsán efekt těchto látek na genovou expresi mnoha buněčných proteinů. Podobným přístupem jsou také rozebírány charakteristiky a mechanismy účinku inhibitorů nebo aktivátorů NF- $\kappa$ B, cyklooxygenasy-2, AIF, p53, kinas Akt, PI3K a PDK-1.

Druhý díl monografie představuje hodnotný zdroj informací o možnostech aplikace poznatků apoptózy v praxi. Tak jako v případě prvního dílu, bych knihu doporučil úplným začátečníkům v biologických vědách. Kniha bude zcela určitě přínosem a cenným pomocníkem pro onkology, biochemiky, vysokoškolské pedagogy a dále pro všechny, kteří chtějí podrobněji nahlédnout pod pokličku nejnovějších trendů protinádorových terapií založených na poznatcích z oblasti apoptózy.

Zdeněk Knejzlík



Schütz H., Wiedemann P.M., Hennings W., Mertens J. Clauberg M.

### Comparative Risk Assessment (Concepts, Problems and Application)

Vydal WILEY-VCH, Weinheim  
2006-11-22. Stran 217.  
ISBN-13 978-3-527-31667-0,  
ISBN 10 3-527-31667-1

Název „Comparative Risk Assessment“ označuje postup, při němž je nutné porovnávat komplexně rizika různých řešení, jejichž cílem je zajistit danou potřebu současné společnosti. Jsou diskutovány nejistoty řešení plynoucí z toho, že důsledky řešení mají někdy stochastický charakter, a že jindy je zdroj informací značně omezen nebo informace chybí. Jsou popsány metody používané pro porovnávání rizika různých řešení. Z publikace plyne, že zatím je možné porovnávat rizika stejného typu. Porovnávání rizik různého typu (např. porovnání rizika vzniku rakoviny a rizika globálního oteplování) je zatím neschůdné. Kniha také naznačuje, že účinek výrobku nebo procesu je nutné hodnotit komplexně „od kolébky do hrobu“, včetně těžby surovin a zpracování odpadů.

Kniha je překladem do angličtiny výzkumných materiálů zpracovaných v Německu pro „German Federal Office for Radiation Protection“. Cílem výzkumu bylo poskytnout politikům a státní administrativě informaci nutnou pro rozhodování v ochraně životního prostředí, např. v souvislosti s používáním chemických látek, současně je řešen problém, jaké informace by měly být pro rozhodování k dispozici, a jaké metody hodnocení jsou využívány pro zpracování údajů o procesu a jeho vlivu na životní prostředí. Text publikace, samozřejmě, neposkytuje definitivní koncová řešení, ale spíše analyzuje aspekty hodnocení a nejistoty hodnocení, např. hodnocení vlivu používání chemických látek na životní prostředí a zdraví obyvatel. Je diskutováno i intuitivní chápání pojmu „čisté životní prostředí“ většinou obyvatel.

Publikace je zaměřena na následující otázky:

- Mělo by být používání dané chemické látky omezeno, např. stanovením limitních hodnot?
- Může být daná sloučenina se škodlivými účinky nahrazena jinou?
- Na kterou oblast se má ochrana zdraví soustředit (např. na snížení rizika rakoviny)?
- Jaké energetické systémy mají být podporovány (např. fosilní paliva, obnovitelné zdroje energie)?
- Které metody mají být podporovány v zemědělství (např. tradiční konvenční zemědělství nebo geneticky modifikované odrůdy)?

Z publikace plyne, že hodnocení vlivu používání chemických látek a jiných produktů na životní prostředí není zdaleka ucelenou metodikou. Publikace nemá formu učeb-

nice, není také jednoduchou příručkou pro hodnocení vlivů činností lidské společnosti na životní prostředí. Je to však publikace inspirující k přemýšlení o nových řešeních. Je zajímavá především pro vývojová a výzkumná pracoviště zaměřena na ochranu životního prostředí. V souladu s výzkumným zaměřením publikace je uvedeno 18 stran odkazů na literaturu. Je uveden i přehled mezinárodně používaných zkratk organizací, jsou vysvětleny i mezinárodně používané zkratky (NOAL, NOAEL, LOEL, LOAEL).

*Josef Horák*

D. R. Woods

### **Successful Trouble Shooting for Process Engineers (A Complete Course in Case Studies)**

Vydal Wiley-VCH, Weinheim 2006-11-22.  
409 stran, přiložena CD  
ISBN-13: 978-3-527-31163-7, ISBN-10 3-527-31163-7

Pod termínem „trouble shooting“, který nám zní poněkud nespisovně, a který by bylo možné přeložit jako „odstřelování potíží“, se rozumí odstraňování provozních potíží, kde potíží může být událost od běžné výrobní závady až po vážnou havárii. Cílem činnosti označované jako odstřelování provozních obtíží je identifikovat příčinu poruchy, rozhodnout, jaká opatření přijmout a zajistit, aby se nehoda nemohla opakovat.

Z textu knihy je zřejmé, že autor knihy má mnohaleté zkušenosti s řešením provozních potíží. Tyto zkušenosti jsou v publikaci ztvárněny do cvičných příkladů. Myslím, že knihu ocení právě odborníci, kteří již mají zkušenosti z chemické výroby a zkušenosti s řešením provozních

obtíží a specialisté věnující se analýze rizika. Pro studenty vysokých škol může být obtížné podstatu některých příkladů pochopit právě pro nedostatek zkušeností. Kniha je zajímavá a poučná, ale nemá formu učebnice studentů, může však být velmi užitečná učitelům vysokých škol, kteří vyučují průmyslové procesy a předměty související s bezpečností chemických výrob, protože v publikaci je mnoho praktických příkladů provozních selhání a havárií. Čtení textu vyžaduje od čtenáře znalost chemických zařízení a chemických výrobních postupů.

Velmi zajímavou kapitolou je kapitola věnovaná zdrojům potíží ve výrobě a selhání procesních aparátů. V této kapitole jsou probírány postupně všechny hlavní typy zařízení a aparátů používaných v chemickém průmyslu, s uvedením hlavních zdrojů jejich poruch. Tyto informace, i když jsou uvedeny na obecné hladině, mohou být užitečné při analýze rizika chemických výroben. Předpokládá se ovšem, že čtenář typy aparátů zná, popis a funkce aparátů nejsou uváděny. Vedle technických aspektů ochrany před haváriemi jsou diskutovány i aspekty psychologické, a to v souvislosti se získáváním informací souvisejících se vznikem nehod a zjišťováním informací o průběhu nehod, a v souvislosti s výměnou informací mezi specialisty na řešení poruch a zaměstnanci provozu.

Podstatná část knihy je věnována cvičným úlohám, které umožňují studentovi si ověřit vlastní úsudek. Základem řešení je vysvětlení obecného postupu hodnocení. Je uveden návod, jak se mohou studenti vzájemně cvičit v analýze rizika a příčin nehod. Informace nezbytné pro řešení jsou uvedeny na přiloženém CD.

Publikací usnadňujících vstup do oboru „analýza rizika v chemickém průmyslu“ je zatím málo. Uvedená publikace je jednou z nich.

*Josef Horák*

OBSAH		CONTENTS	
ÚVODNÍK	121	EDITORIAL	121
REFERÁTY		REVIEW ARTICLES	
Minulost a současnost NMR spektrometrie – pohled do nitra molekul a člověka	122	Past and Present of NMR Spectrometry: View into the Interior of Molecules and Man	122
J. Brus a J. Kříž		J. Brus and J. Kříž	
Apoptóza – programovaná bunková smrt' a rostlinné metabolity	131	Apoptosis – Programmed Cell Death and Plant Metabolites	131
M. Ficková a M. Nagy		M. Ficková and M. Nagy	
Fyzikální a chemické vlastnosti prachů z elektrických odlučovačů	138	Physical and Chemical Properties of Particles Removed by Electrostatic Precipitator	138
M. Maryška a J. Hofmann		M. Maryška and J. Hofmann	
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY		LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Voltametrické stanovení genotoxických dinitronaftalenů pomocí rtuťovým meniskem modifikované stříbrné pevné amalgámové elektrody	144	Voltammetric Determination of Genotoxic Dinitronaphthalenes with Meniscus-Modified Silver Solid Amalgam Electrode	144
A. Daňhel, K. Pecková, K. Čížek, J. Barek, J. Zima, B. Yosypchuk a T. Navrátil		A. Daňhel, K. Pecková, K. Čížek, J. Barek, J. Zima, B. Yosypchuk, and T. Navrátil	
Aplikace vícerozměrných statistických metod v problematice znečištění ovzduší	150	Application of Multivariate Statistical Analysis in Air Pollution Problems	150
L. Malec, F. Skácel, K. Šec a V. Tekáč		L. Malec, F. Skácel, K. Šec, and V. Tekáč	
Nové směry v UV stabilizaci ochranných povlaků a substrátů	157	New Directions in UV Stabilization of Protective Paints and Substrates	157
J. Horálek, M. Schovanec, L. Kubáč a J. Akerman		J. Horálek, M. Schovanec, L. Kubáč, and J. Akerman	
Studie kinetiky vyluhovatelnosti polutantů z metalurgických odpadů	165	Kinetics of Leaching of Pollutants from Metallurgical Wastes	165
J. Seidlerová, H. Otoupalíková a M. Nováčková		J. Seidlerová, H. Otoupalíková, and M. Nováčková	
Stanovenie náhradných sladidiel a doznievanie sladkej chuti nealkoholických nápojov	171	Determination of Artificial Sweeteners and Fading of Sweet Taste in Nonalcoholic Drinks	171
J. Karovičová, J. Lehkoživová, Z. Kohajdová a M. Suhaj		J. Karovičová, J. Lehkoživová, Z. Kohajdová, and M. Suhaj	
Odstaňování chlorderivátů ethenu z podzemní vody využitím podpovrchových reakčních bariér tvořených granulovaným železem (Fe <sup>0</sup> )	176	Removal of Chloro Derivatives of Ethene from Ground Water with Granulated-Iron Reaction Barriers	176
M. Jiříček, O. Šráček a V. Janda		M. Jiříček, O. Šráček, and V. Janda	
58. Sjezd chemických společností – dodatky	181	58. Sjezd chemických společností – Supplement	181
ZPRÁVY	184	NEWS	184
RECENZE	185	BOOK REVIEWS	185

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 101 (2007), čís./no. 2 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 131, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 117 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT v Praze, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUCÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTORI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hettflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), V. Větvička (USA), L. Opletal (Hradec Králové), P. Tarkowski (Olomouc) • 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://chemicke-listy.vscht.cz> • TISK: České Tiskárny, s.r.o., Ráby 14, 533 52 Staré Hradiště; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2007 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 147 Kč, roční plné předplatné 2006 (12 čísel) 1512 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 756 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 80 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 60 EUR (doručování via SCHS), 225 EUR (individuální doručování) • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2006 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Dáno do tisku 29.1.2007.