

DNA, viry, opice a lidi

Dnes si každý může najít ve veřejně přístupných databázích úplnou dědičnou informaci několika konkrétních lidí. A když to umí, může v ní hledat, co ho napadne. A také může na počítači pracovat s dědičnou informací dalších organismů, mezi nimi i s DNA našeho nejbližšího příbuzného - šimpanze. Dnes se už ví, že lidská a šimpanzí DNA jsou si velmi podobné, v mnoha úsecích totožné. Mnoho genů máme stejných. A přece se lišíme. Tato odlišnost musí být v DNA zapsána, protože jinak by se lidem nerodily děti a šimpanzům šimpanzátka.

Srovnávání DNA člověka a šimpanze je důležité z několika důvodů. Tak především se ukazuje, že mnohé choroby, které mají stejnou příčinu u člověka i šimpanze, mají u obou organismů zásadně jiný průběh. Například infekce virem imunodeficiency málokdy vede u šimpanze k AIDS, zatímco u člověka velmi často. Proč? A takových rozdílů je víc.

Zásadní důležitost, alespoň pro mne, má hledání takových rozdílů v dědičné informaci člověka a lidoopů, které by vysvětlily podstatu našeho "lidství". Říká se, že odlišnost člověka od ostatních živočichů je podmíněna naší schopností abstrakce. Ale co to přesně schopnost abstrakce je a jak je zapsána v naší DNA - to nikdo neví.

Některé rozdíly v lidských a lidoopích genech, i když podle mého názoru nejsou přímo podstatou "lidství", jsou při nejmenším pro nás lidi důležité. Jeden takový rozdíl je v genu FOXP2, který je zapojen do schopnosti artikulovat, chápat řeč, její strukturu a gramatiku. Existují pacienti, u kterých je tento gen změněn, a kteří v důsledku toho velmi špatně mluví. A šimpanzí gen se od normálního lidského genu FOXP2 také liší. Jsou genetici, kteří soudí, že je to právě naše schopnost řeči, schopnost sdělovat si myšlenky, která nás polidštila.

Jiným genem, který se liší u člověka a šimpanze, je gen zodpovědný za sval omezující u šimpanze růst lebečnice. U člověka tento gen mutoval, lebečnice se zvětšila a tím vznikl prostor pro zvětšení mozku. Zajímavé je, že k této změně v genu došlo právě v době, do které archeologické nálezy umístily vznik druhu Homo sapiens, tedy asi před 2,5 milióny lety.

Tyto nálezy však podle mého názoru nevysvětlují vznik myslících bytostí - lidí. Proces humanizace bude asi složitější a při jeho hledání se spíše než na změnu několika genů budeme pravděpodobně muset soustředit na různost interakcí mezi četnými geny a jejich produkty. Ale i ty interakce musí být v dědičné informaci nějak zapsány.

Naši bioinformatici vytvořili databázi genů v lidské DNA, které jsou virového původu. Zajímavé je, že těchto genů, které nám vlastně nepatří, je čtyřikrát víc než našich vlastních genů, které potřebujeme k vývoji od embrya do dospělé bytosti a k našemu životu. Geny virového původu lze nalézt i v DNA šimpanze. Některé máme společné, k infekci a zabudování virového genu došlo u našeho společného předka. Tyto geny se ale obtížně rozpoznávají, protože se za dlouhou dobu existence v naší i šimpanzí DNA hodně změnily. Jiné geny virového původu máme unikátní - k infekci a zabudování genů došlo až po oddělení člověka a šimpanze ze společného předka. Řeklo by se, že tyto geny virového původu jsou jakýmsi molekulárními parazity. Většinou to tak je, ale ne vždycky. Známe příklady genů virového původu, které se náhodně změnilly a začaly nám být užitečné. Kódují funkce nám prospěšné. Nepodílely se některé virové geny na vzniku a vývoji myšlení? Ale to už by byla jiná historka.

Václav Pačes

BEZPEČNÁ NANOVLÁKNA

DAVID PETRÁŠ^a, DUŠAN KIMMER^a,
KAREL SOUKUP^b a PETR KLUSOŇ^b

^a SPUR a.s., Třída Tomáše Bati 299, 764 22 Zlín, ^b Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky, v.v.i., Rozvojová 2, 165 02 Praha 6
kluson@icpf.cas.cz

Došlo 15.1.09, přijato 26.3.09.

Klíčová slova: nanovlákná, biokompatibilita, biodegradabilita, nanočástice, kolagen, želatina, bioestery

Obsah

1. Úvod
2. Nanovlákná a jeho formy
 - 2.1. Nanovlákná v lineárních strukturách – nitě, příze
 - 2.2. Nanovlákná v plošných strukturách – vrstvy
 - 2.3. Nanovlákná v objemových strukturách – objemné útvary, vaty
 - 2.4. Nanovlákná v dalších formách
3. Příprava nanovláken
 - 3.1. Elektrostatické zvlákňování
 - 3.2. Foukání taveniny
 - 3.3. Dloužení
 - 3.4. Použití šablon
 - 3.5. Fázová separace
4. Biokompatibilní a biodegradabilní nanovlákná
 - 4.1. Nanovlákná z přírodních biopolymerů a jejich derivátů
 - 4.2. Nanovlákná ze syntetických biopolymerů
5. Závěr

1. Úvod

O zdravotních a environmentálních rizicích spojených s používáním nanočástic v různých podobách se v posledních letech hovoří a píše stále častěji. V současné době je na světovém trhu dostupných již více než 400 výrobků, které obsahují cíleně připravené nanostruktury. Zatímco někteří výrobci se snaží obavy z bezpečnosti svých produktů zlehčovat, případně je vůbec neřeší a spíše poukazují na přínosy, jiní usilují o prokázání nezávadnosti. Tato druhá cesta je však časově i finančně náročná. Pokud se navíc prosadí legislativně v současné době převažující stanovisko Evropské komise, že na nanočástice, bez ohledu na chemické složení, je třeba vždy pohlížet jako na

nové látky, bude muset být každá připravená forma posuzována samostatně. Je známou skutečností, že hmota, která je ve formě větších útvarů neškodná, může v důsledku omezeného počtu participujících atomů vykazovat nečekanou biologickou aktivitu. Navíc nanočástice jsou schopny překonávat běžné bariéry v organismu, včetně například bariéry hematoencefalické, a deponovat se dlouhodobě v tkáních^{1–10}. Velmi malé částice polyaromatických uhlovodíků uvolňované při spalování pohonných hmot jsou prokazatelně karcinogenní, submikronové částice jinak chemicky netoxického azbestu rovněž. Proč by se tedy cíleně připravované útvary podobných a menších rozměrů měly chovat jinak. Tyto skutečnosti jsou diskutovány stále častěji odbornou i laickou veřejností. V zemích EU, v Japonsku a USA se toto téma stává součástí vládních i jiných strategických debat a projektových programů.

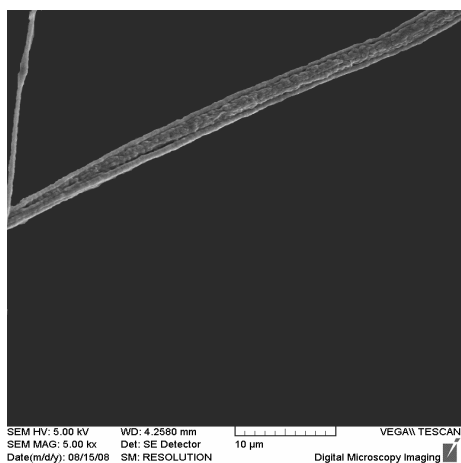
Cílem našeho příspěvku však není primárně tato diskuse. Chtěli bychom spíše upozornit na formy nanočástic, které, přestože vykazují vlastnosti i funkce u větších útvarů shodného nebo obdobného složení nevidané, jsou z hlediska zdravotního i environmentálního prosty významnějšího rizika. Jedná se o formy, které se vyznačují nejen biokompatibilitou, ale také biodegradabilitou po splnění své funkce. Je zřejmé, že použití těchto struktur je omezené, přesto slibné, a zejména biomedicínských aplikačních možností existuje řada. My se v tomto textu zaměříme na jednu z forem nanočástic, na tzv. nanovlákná.

2. Nanovlákná a jeho formy

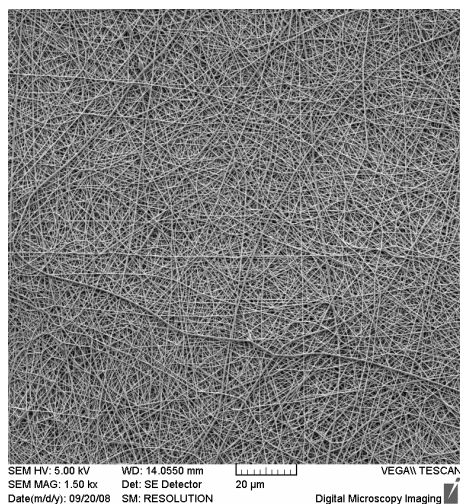
Nanovlákná se vyznačují tloušťkou menší než 1 mikrometr, jeho délka je zpravidla o dva a více řádů vyšší^{11–14}. Nanovlákná je tedy specifickou strukturou, která představuje spojení mezi světem částic s rozměry v nanometrech s oblastmi běžných mikronových a větších celků. Podobně jako jiná vlákna (např. mikrovlákna) se nanovlákná v praxi téměř nikdy nevyskytují samostatně, ale jsou uspořádána do vyšších strukturálních a prostorových celků, se kterými lze reálně manipulovat.

2.1. Lineární nanovlákná – nitě, příze

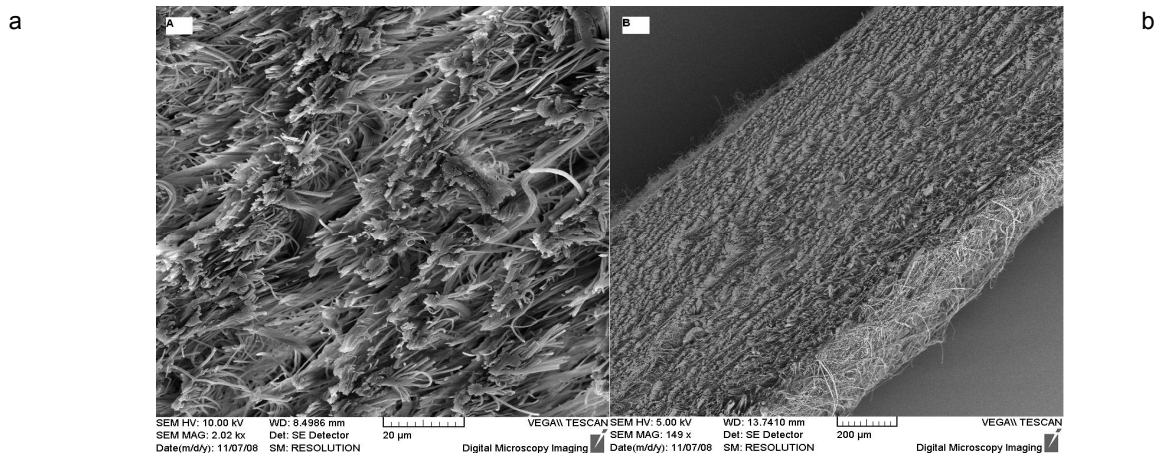
Nitě a příze tvořené v celém objemu z nanovláken jsou doposud málo běžnými útvary z důvodu technologických obtíží spojených s jejich přípravou^{15–17} (obr. 1). Předpokládá se, že takové útvary by mohly mít velmi dobré mechanické vlastnosti (např. lehké neprůstřelné vesty, vysokopevnostní nosná lana). Nutno zdůraznit, že za nanovlákné nitě nelze považovat útvary, které jsou vyrobeny na bázi běžných nití s povrchovým nánosem nanovláken. Takové útvary patří mezi plošné nanovláknité struktury.



Obr. 1. Nanovláknenná nit' z polyakrylonitrilo-akrylátového kopolymery vyrobená metodou elektrostatického zvláknění s modifikovaným elektrickým polem (SPUR)



Obr. 2. Nanovláknenná vrstva z polyurethanu vyrobená metodou elektrostatického zvláknění (SPUR)



Obr. 3. Nanovláknenný objemný útvar z polystyrenu: A) detail struktury B) celkový pohled (SPUR)

2.2. Nanovláknno v plošných strukturách – vrstvy

Nanovláknno ve vrstvě představuje standardní textilní útvar (obr. 2). V principu se mohou vyskytovat dva základní typy nanovláknenných vrstev a to tzv. netkané textilní útvary („nonwoven fabric“) a tkané textilní útvary („woven fabric“). Společným znakem obou je, že nanovláknna jsou položena přes sebe a prakticky nevystupují z roviny, kterou vytvářejí. Z pohledu strukturního se však významně liší. Ve variantě netkaného útvaru jsou vlákna nahodile „rozházena“ přes sebe a statisticky žádný ze směrů nepřevládá^{11–14}. Ve variantě tkané jsou vlákna organizována do vyššího uspořádání tak, jak tomu je v běžných tkaných textiliích. Příprava nanovláknenných tkaných textilií z jednotlivých nanovláken nebo nanovláknenných nití je v současné době technologicky nereálná. Naopak netkané nanovláknenné textilie patří pro svou snadnou připravitelnost mezi nejrozšířenější makroskopické struktury s nanovláknny. Jejich praktické využití lze nalézt zejména ve filtracích, krytí ran, v regenerativní medicíně nebo v elektrotechnice.

2.3. Nanovláknno v objemových strukturách – objemné útvary, vaty

Jedná se o strukturu se značnou podobností s předcházející formou, avšak v tomto případě nanovláknna již plnohodnotně vystupují do třetího rozměru^{11–18} (obr. 3). I zde lze očekávat celky s uspořádanými a neuspořádanými vlákny. Útvary se strukturně uspořádanými vlákny nejsou doposud běžné a častější jsou celky s nahodile rozmístěnými vlákny, přičemž žádný ze směrů nepřevládá. Takový útvar celkově připomíná objemnou vatu větší či menší hustoty. Tyto materiály mohou nalézt dobré uplatnění např. při separacích, v chemické katalýze a v tkáňovém inženýrství.

2.4. Nanovláknno v dalších formách

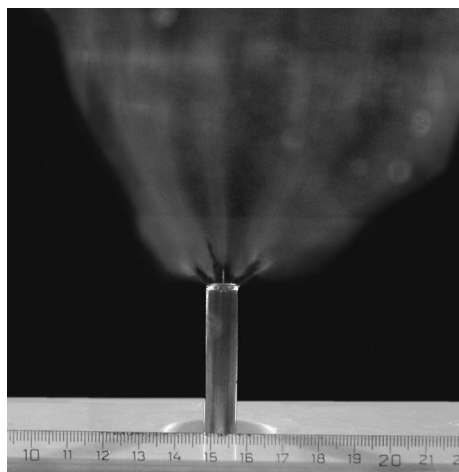
Nanovláknna se mohou vyskytovat i v jiných formách, např. ve formě jakéhosi povrchového nánosu, kdy jednotlivá vlákna jsou těsně namačkána na sebe a jsou kolmá k podkladu. Dalším příkladem může být nanovláknno roztroušené v matrici (plast, keramika). Takovéto materiály se opět v současné době vyskytují výhradně v laboratořích, v budoucnu však mohou přinést slibné aplikace v oblasti kompozitních materiálů, elektrotechniky, chemické katalýzy, apod.^{11–18}

3. Příprava nanovláken a nanovláknenných forem

Při přípravě nanovláken jsou sledovány běžné parametry, které se zpravidla neodlišují definičně od obdobných parametrů používaných pro popis makroskopických vláken. Mezi tyto veličiny patří tloušťka a průměrná délka vlákn (případně distribuce délek), plošná nebo objemová hmotnost, porozita, distribuce pórů a měrný povrch^{11,18}. V současnosti existuje řada postupů pro přípravu nanovláken.

3.1. Elektrostatické zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování (Electrospinning) představuje nejběžnější metodu pro přípravu všech typů submikronových vláken^{11–14}. Podstatou postupu je využití účinku elektrostatického pole na elektricky nabitě viskoelastické kapaliny (obvykle roztok polymeru), kdy za příznivých podmínek dojde k vytvoření velmi tenkých vláken (obr. 4). K tvorbě vláken dochází mezi dvěma opačně nabitými elektrodami, z nichž jedna je v kontaktu s kapalinou, které tak předává část svého náboje. Nabitá kapalina je vystave-



Obr. 4. Ukázka jednoho z běžných způsobů elektrostatického zvlákňování v laboratorním měřítku - z roztoku polyurethanu (SPUR)

na přitažlivým elektrostatickým silám opačné elektrody, je k ní tažena a dojde ke vzniku velmi tenkých vláken. Mechanismus vzniku nanovláknna je poměrně složitý a nejedná se o prosté dloužení viskoelastického útvaru v silovém poli. Této problematice se podrobně věnuje řada prací^{19–21}.

Je důležité zdůraznit, že obě elektrody mohou nabývat celé řady podob a současně s parametry zvlákňované kapaliny (viskozita, povrchové napětí, elektrická vodivost, tenze par rozpouštědla, atd.) představuje tvar elektrod základní parametr ovlivňující tvorbu nanovláken. Průměry vláken při elektrostatickém zvlákňování mohou nabývat hodnot od desítek nanometrů až po jednotky mikrometrů, avšak nejčastěji se pohybují v intervalu 100 až 750 nm. V závislosti na konstrukci zařízení se vlákna mohou vytvářet kontinuálně (nekonečné vlákno) a jejich délka je zpravidla v řádu desítek centimetrů. Z hlediska vnějšího uspořádání se jedná o plošné nebo objemové útvary. V současné době se tento proces s výhodou využívá při zpracování polymerů, které nelze zpracovávat z taveniny, ale pouze za použití rozpouštědel (např. polysacharidy, polypeptidy).

3.2. Foukání taveniny

Další velmi rozšířenou metodou s velmi nadějnou možností nejen přípravy, ale i výroby nanovláken je postup foukání taveniny (Meltblowing), který dnes téměř výhradně slouží k výrobě standardních polymerních mikrovláken s obvyklým průměrem 2–7 μm . Při tomto postupu je tavenina polymeru přiváděna do trysky s mnoha otvory, ke kterým je současně veden ohřátý a stlačený vzduch²². Po vytlačení z otvorů je tavenina vzduchem zachycena, dále unášena a dloužena. Vlastnosti vzniklých vláken nezávisí jen na konstrukčních parametrech zařízení (např. tvar a rozmístění trysek), ale také na vlastnostech polymerní taveniny (teplota tání, index toku zpravidla 10–100 g min^{-1}) a parametrech proudícího vzduchu (charakter proudění, teplotní gradient). Nespornou výhodou této metody je možnost efektivně zpracovávat polymery z taveniny (např. polyethylen, polypropylen, polyethylen-tereftalát). Metoda poskytuje plošné i objemové vláknenné útvary.

3.3. Dloužení

Při postupu dloužení (Drawing)²³ je k povrchu kapky prekursoru (roztok nebo tavenina polymeru) na pevné podložce přiložena kapilára. Ta se následně odtahuje definovaným způsobem a konstantní rychlostí (obvykle $\sim 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$). Mezi kapkou a ústím kapiláry vzniká vlákno, které při vhodných parametrech kapaliny může dosáhnout submikronových tlouštěk. Tato metoda neumožňuje reprodukovatelně kontrolovat tloušťku připravovaných vláken a je velmi nepravděpodobné, že by někdy mohla být základem pro výrobu nanovláken ve větším měřítku. Metoda však poskytuje především jednotlivá nanovláknna.

3.4. Použití šablon

Další metodou^{24–26} je využití přesně definovaných vzorovacích membrán (Template Synthesis). Tento postup využívá membrány s velmi malými otvory, kterými je protlačován kapalný prekurzor (zpravidla roztok polymeru) do srážecí lázně. Metoda se vyznačuje výbornou reprodukovatelností vlastností připravovaných produktů. Lze takto získat vlákna o průměrech i několika nanometrů. V současné době reprezentuje tento postup stále jen laboratorní metodu.

3.5. Fázová separace

Tato metoda využívá oddělení dvou fyzikálně odlišných fází^{27–33} (Phase Separation). Nejprve se připraví homogenní fáze, která se ochladí na teplotu, kdy dojde k vytvoření gelu. Pak následuje postupné odstranění a nahrazení původního rozpouštědla ze struktury gelu rozpouštědlem novým zcela odlišných vlastností (např. voda a tetrahydrofuran). Během tohoto stupně dojde k vytvoření vláknité nanoporézní struktury v původním gelu. Materiál je poté ochlazen na teplotu tuhnutí druhého rozpouštědla, které je za sníženého tlaku odstraněno sublimací. Výsledkem je objemný útvar obsahující nanovláknennou vnitřní strukturu, tzv. nanovláknenná pěna. Průměry vláken bývají 50–500 nm a délka v řádu mikrometrů. Opět se jedná o laboratorní metodu.

4. Biokompatibilní a biodegradabilní nanovláknna

Jak již bylo uvedeno, v současnosti převažuje názor, že nanostruktury mohou představovat zvýšené riziko ohrožení zdraví a životního prostředí. Pokud nebude jednoznačně prokázán opak, je třeba k těmto útvarům, a produktům tyto útvary obsahující, přistupovat s principem předběžné opatrnosti. Zajímavým řešením je používat pro jejich přípravu materiály, které se v organismu dostatečně rychle a bez vedlejších negativních efektů odbourávají. Mezi tyto materiály patří řada přírodních a syntetických polymerů^{34–46}. Příkladem použitelných čistých nebo jen částečně upravených přírodních materiálů mohou být kolagen a želatina, celuloza a její deriváty, chitin a jeho deriváty¹¹. Ze syntetických polymerů v současné době dominují kyselina polymléčná a její kopolyestery, kyselina polyglykolová, případně polykaprolakton a v neposlední řadě polyurethany^{44–46}.

Mnohá nanovláknna tohoto typu mohou být dobrými nosiči aktivních léčivých substancí^{47,48}. Perspektivní je jejich využití při topických kožních aplikacích, pro hojení ran bez následného jizvení, omezení infekcí, léčení chronických ran typu bérceových vředů a diabetických kožních defektů^{44–46}. Výhodou je, že v průběhu léčebného účinku mohou být některé typy těchto vláken rozloženy a nepředstavují tak dlouhodobě zátěž pro organismus. Ve vývoji

jsou i materiály, u kterých bude možné kinetiku rozkladu řídit a uvést ji do shody s řízeným uvolňováním léčivé substance nebo s předpokládanou rychlostí hojení rány a fázemi tohoto procesu.

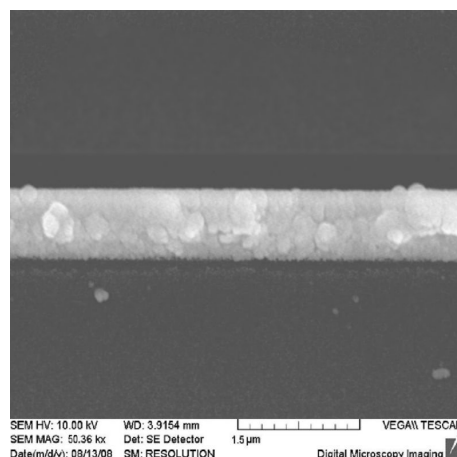
4.1. Nanovláknna z přírodních biopolymerů a jejich derivátů

Nanovláknna z kolagenu a želatiny

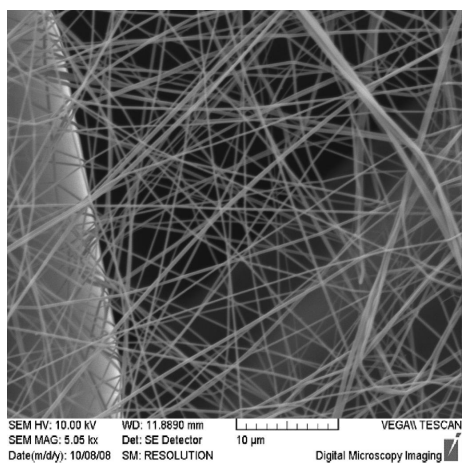
Mezi polypeptidy, ze kterých se nejčastěji nanovláknna připravují, patří kolagen a želatina (obr. 5). Připomeňme, že kolageny jsou fibrilární bílkoviny tvořící pojivovou tkáň např. v chrupavkách, šlachách, kostech a kůži^{49,50}. Současně kolageny patří mezi tzv. nerozpustné bílkoviny neboli skleroproteiny. Kolageny mají některé strukturální zvláštnosti, které jim propůjčují již zmíněnou nerozpustnost a vynikající mechanické vlastnosti. V současnosti je popsáno asi 27 různých typů kolagenů a každý z nich plní v rámci organismu specifickou roli.

Pro přípravu kolagenních nanovláken se používá elektrostatické zvláknování roztoku lyofilizovaného kolagenu v 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-olu, 2,2,2-trifluoroethanolu nebo 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-onu. Tato rozpouštědla jsou drahá a ekologicky nepřilíš šetrná. Při volbě jiných rozpouštědel dochází ovšem k destrukci kolagenní struktury a ztrátě jeho unikátních vlastností (např. nerozpustnost ve vodném prostředí a mechanická pevnost).

Tyto skutečnosti nejenže komplikují přípravu nanovláken v laboratoři, ale také zatemňují vyhlídky na jejich případnou průmyslovou výrobu. Kompromisním řešením pro některé aplikace může být příprava směsných vláken, kdy kolagen představuje minoritní složku a majoritní složkou je jiný snadněji zvláknitelný polymer^{51–56}. Současně zdroje kolagenu musí být certifikované např. na „BSE Free“ a byla již vyslovena podezření, že implantovaný kolagen může vyvolávat autoimunitní odezvu organismu zaměřenou na vlastní bílkovinu.



Obr. 5. Nanovláknno z kolagenu vyrobené metodou elektrostatického zvláknování (SPUR)

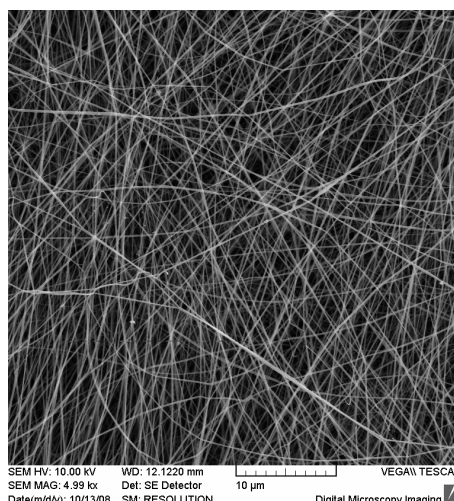


Obr. 6. Nanovláknenná síť z želatiny vyrobená metodou elektrostatického zvlákňování (SPUR)

Želatina má podobné biologické vlastnosti jako kolagen, z kterého se připravuje denaturací teplem nebo bazičkou či kyselou hydrolyzou⁵⁷. Ta způsobí zhroucení sekundárních a dalších vyšších struktur kolagenu, někdy dojde i k částečné hydrolyze samotných peptidických řetězců. Výsledný produkt – želatina, má zásadně jiné vlastnosti než kolagen^{57–59}. Stává se nejenom rozpustnou v řadě běžných rozpouštědel (voda, zředěné organické a minerální kyseliny), ale také ztrácí mechanické vlastnosti kolagenu. Přílišnou rozpustnost želatiny lze omezit dodatečným chemickým síťováním např. aldehydy nebo dnes stále častěji karbodiimid^{58,59}. K přípravě želatinových nanovláken se opět používá elektrostatické zvlákňování, a to zpravidla z vodného roztoku okyseleného kyselinou octovou^{60,61} (obr. 6). I želatinu lze zpracovávat na nanovláknena ze směsi s dalšími polymery⁶². Vzhledem k biokompatibilitě a biodegradabilitě mají tato vlákna velmi dobré předpoklady pro použití v regenerativní medicíně^{34–43}.

Nanovláknena z celulosy a jejich derivátů

Chemicky je celulosa polydisperzním lineárním biopolymerem tvořeným z poly- β (1,4)-D-glukosových jednotek s asyndiotaktickou konfigurací. Celulosa disponuje velmi silnými intramolekulárními vodíkovými vazbami. Z toho důvodu je nerozpustná v běžných rozpouštědlech a rozpouští se pouze např. ve směsi dimethylsulfoxidu s paraformaldehydem nebo v *N*-methylmorfolinu. V současné době jsou celulosová nanovláknena připravována výhradně postupem elektrostatického zvlákňování^{63–65} (obr. 7). Často se používají deriváty celulosy, které jsou lépe rozpustné. Příkladem je oxidovaná celulosa, která je biologicky odbouratelná ve fyziologickém prostředí a má hemostatické účinky^{66,67}. Nanovláknena z ní připravená mohou být v budoucnu zajímavým materiálem v oblasti krytů ran, a to jak pro vnější poranění, tak pro ošetření vnitřních ran při chirurgických zákrocích⁶⁶. Zvláštní postavení z historického pohledu mezi těmito deriváty zaujímají



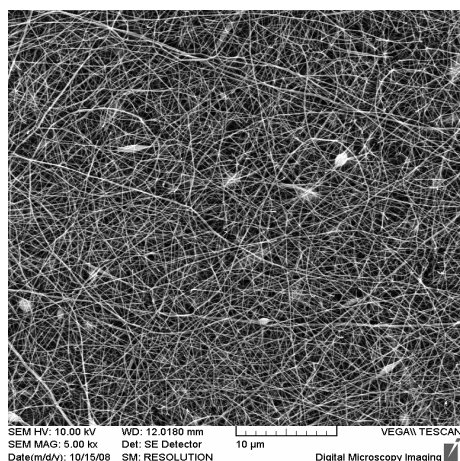
Obr. 7. Nanovláknenná vrstva z acetylcelulosy vyrobená metodou elektrostatického zvlákňování (SPUR)

acetylcelulosa a propionylcelulosa poprvé zvlákněné již ve 30. letech 20. století⁶⁸. Acetylcelulosa v nanovláknenné formě patří také mezi materiály se slibnou perspektivou pro semi-permeabilní membrány při dialýze, ultrafiltracích a reverzní osmóze. Acetylcelulosová nanovláknena lze bez větších potíží připravovat např. z roztoků aceton / dimethylacetamid nebo aceton / dimethylformamid^{69–71}.

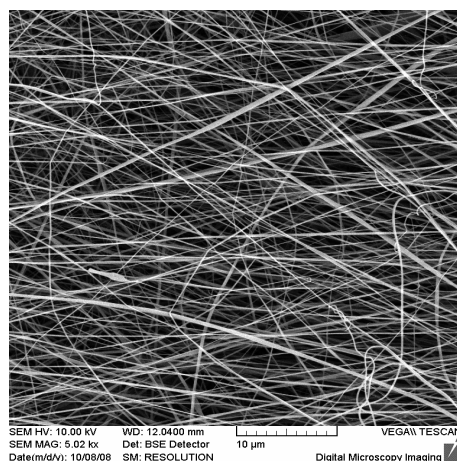
Nanovláknena z chitinů a chitosanů

Chitin je stejně jako celulosa polysacharid. Vytváří základní stavební jednotku u bezobratlých živočichů (např. krunýř koryšů, krovky hmyzu) a lze ho nalézt i jako součást buněčných stěn některých mikroorganismů. Jeho monomerní jednotky, *N*-acetylglukosamin, jsou propojeny 1,4- β -glykosidickou vazbou. Chitin je opět málo rozpustný a rozpouští se např. ve fluorovaných alkoholech a acetonu nebo 5 hm.% roztoku chloridu lithného v dimethylacetamidu. Z těchto roztoků je možné připravit chitinová nanovláknena elektrostatickým zvlákňováním^{72,73}. Chitinová nanovláknena, ať už samotná nebo ve směsích s polyglykolovou kyselinou, mají vynikající adhezi k lidskému epidermálnímu fibroblastu a jsou dobrým kandidátem na nosiče v tkáňovém inženýrství⁷².

Snáze se opět díky lepší rozpustnosti do nanovláken zpracovává chitosan, což je deacetylovaný chitin^{73,74}. Chitosan je rozpustný ve vodných roztocích kyselin, např. kyseliny octové nebo mravenčí. Podobně jako želatina, chitosanová vlákna musí být pro možnost dalšího použití chemicky stabilizována dodatečným síťováním aldehydy⁷⁶. Chitosan může být také zvlákněn ve směsi s celou řadou biokompatibilních syntetických polymerů^{76,77} (obr. 8). Za zmínku stojí, že směsná chitosano-polyethylentereftalátová vlákna vykazují antibakteriální vlastnosti.



Obr. 8. Nanovláknenná vrstva ze směsi chitosanu a polyethyleoxidu vyrobená metodou elektrostatického zvlákňování (SPUR)



Obr. 9. Nanovláknenná vrstva z kyseliny polymléčné vyrobená metodou elektrostatického zvlákňování (SPUR)

4.2. Nanovláknna ze syntetických biopolymerů

Nanovláknna z kyseliny polymléčné, polyglykolové a jejich kopolymerů

Kyselina polymléčná (PLA), polyglykolová (PGA) a jejich kopolymery jsou považovány^{78,79} za biokompatibilní a biodegradabilní materiály. Tato vlákna vykazují dobré mechanické vlastnosti i zvýšenou odolnost k vnějšímu prostředí. Základní metodou pro přípravu jejich nanovláken je elektrostatické zvlákňování, a to buď z roztoků nebo z taveniny^{80,81} (obr. 9). PLA se obvykle zpracovává z čistého dichlormethanu nebo tetrachlormetanu. Použitelné jsou také již uvedené fluorované alkoholy. PGA se zvlákňuje zpravidla z dimethylformamidu, tetrahydrofuranu nebo jejich směsí. Ze stejných nebo analogických rozpouštědel se zpracovávají i kopolymery obou těchto polymerů. Vhodnou volbou rozpouštědel lze dospět k porézním PLA nanovláknům, což vede ke zvýšení měrného povrchu⁸². Nanovláknenné materiály z těchto polymerů jsou vhodné pro nosiče tělních implantátů, jako kryty ran a pro řízené uvolňování léčiv. Pro tuto aplikaci jsou studovány kopolymery obou těchto polyesterů, nanovláknna z kopolymerů PLA nebo PGA s poly(3-hydroxybutyrátem) mají slibné použití jako materiály pro léčení chrupavkových tkání⁸³.

Nanovláknna z poly-(ε-kaprolaktonu)

Poly(ε-kaprolakton) (PCL) je chemicky i vlastnostmi podobný PLA a PGA^{81,82,84,85}. Nanovláknna se připravují opět elektrostatickým zvlákňováním. Vzhledem k nízkému bodu tání (60 °C) převládá zpracování z taveniny. Nanovláknenné útvary z PCL jsou zamýšleny především pro tkáňové inženýrství. Zajímavá je kombinace více vrstev z různých bipolyesterů např. PCL a PLA, kdy se využije různé rychlosti biodegradability, např. při řízeném uvolňování léčiva.

5. Závěr

V našem příspěvku jsme se pokusili představit základní typy a formy nanovláken, a dále způsoby jejich přípravy. Pozornost však byla především věnována strukturám připravovaným z materiálů, které se vyznačují dobrou biokompatibilitou a některé z nich snadnou a rychlou biologickou odbouratelností. Tato vlastnost je zvláště důležitá vzhledem k možným závažným zdravotním rizikům, která souvisejí s velikostí těchto nanoútvárů. Odpovídající toxikologické studie jsou doposud spíše nedostupné, navzdory tomu, že biologická aktivita řady anorganických a organických nanovláken může být značná. Právě vzhledem k těmto skutečnostem by používání snadno biodegradabilních nanomateriálů mělo být považováno za prioritní.

Tento text vznikl v rámci projektů podporovaných oddělením VaV Akademie věd ČR, grant č. KA-N400720701, Grantovou agenturou ČR, grant č. 104/09/0694 a MŠMT ČR, grant č. NanoPin 1M0577.

LITERATURA

- Owen R., Handy R. D.: *Env. Sci. Technol.* 41, 5582 (2007).
- Handy R. D., Shaw B. J.: *Health Risk Soc.* 9, 125 (2007).
- Lam Ch. W., James J. T., McCluskey R., Arepalli S., Hunter R. L.: *Critical Rev. Tox.* 36, 189 (2006).
- Grabinski Ch., Hussain S., Lafdi K., Braydich-Stolle L., Schlager J.: *Carbon* 45, 2828 (2007).
- Grabinski Ch., Hussain S., Lafdi K., Braydich-Stolle L., Schlager J.: *Jpn. J. Protozool.* 40, 2. (2007).
- Powell M. C., Kanarek M.: *Wisconsin Medical J.* 105, 16 (2006).

7. Hoet P., Brüske-Hohlfeld I., Salata O. V.: *J. Nanobiotechnol.* 12, 1 (2004).
8. Drobne D.: *Arh. Hig Rada Toksikol.* 58, 471 (2007).
9. Oberdörster G., Oberdörster E., Oberdörster J.: *Env. Health Persp.* 113, 823 (2005).
10. Ayres J. G., Borm P., Cassee F. R., Castranova V., Donaldson K., Ghio A., Harrison R. M., Hider R., Kelly F., Kooter I. M., Marano F., Maynard R. L., Mudway I., Nel A., Sioutas C., Smith S., Baeza-Squiban A., Cho A., Duggan S., Froines J.: *Inhalation Tox.* 20, 75 (2008).
11. Ramakrishna S., Fujihara K.: *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific Publishing Ltd, Singapore 2005.
12. Greiner A., Wendorff J. H.: *Chem. Int. Ed.* 46, 5670 (2007).
13. Subbiah T., Bhat G. S., Tock R. W., Parameswaran S., Ramkumar S. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 96, 557 (2005).
14. Park S., Park K., Yoon H., Son J., Min T., Kim G.: *Polym. Int.* 56, 1361 (2007).
15. Theron A., Zussman E., Yarin A. L.: *Nanotechnology* 12, 384 (2001).
16. Xu C. Y., Inai R., Kotaki M., Ramakrishna S.: *Biomaterials* 25, 877 (2004).
17. Theron A., Zussman E., Yarin A. L.: *Nanotechnology* 12, 384 (2001).
18. Abhay Moha: *Formation and Characterization Electrospun Nonwovens Webs, Textile Management and Technology*. Raleigh University Press, North Carolina 2002.
19. He J.-H., Wu Y., Zuo W.-W.: *Polymer* 46, 12637 (2005).
20. Yarin A. L.: *Electrospinning of Nanofibers Polymer Solution and Melts*. Institute of Fundamental Technological Research Poland, Warsaw 2003.
21. He J. H., Xu L., Wu Y., Liu Y.: *Polym. Int.* 56, 1323 (2007).
22. Lee Y. E., Wadsworth L. C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 105, 3723 (2007).
23. Ondarcuhu T., Drawing C.: *Europhys. Lett.* 42, 215 (1998).
24. Scholtenberger C., van der Zande B. M. I., Fokkink L. G. J., Henny M., Schmid C., Krulger M., Bachtold A., Huber R., Birk H., Staufner U.: *J. Phys. Chem., B* 101, 5497 (1997).
25. Yu J. S., Kim J. Y., Lee S., Mbindyo J. K. N., Martin B. R., Mallouk T. E.: *Chem. Commun.* 2000, 2445.
26. Wu Z., Livneh T., Zhang Y. X., Cheng G., Wang J., Tang J., Moskovits M., Stucky G. D.: *Nano Lett.* 4, 2337 (2004).
27. Ma P. X., Zhang R.: *J. Biomed. Mat. Res., A* 46, 60 (1999).
28. Ma P. X., Zhang R.: *J. Biomed. Mat. Res., A* 45, 285 (1999).
29. Zhao F., Yin Y., Lu W. W., Leong J. Ch., Zhang W., Zhang J., Zhang M., Yao K.: *Biomaterials* 23, 3227 (2002).
30. Ma P. X.: *Mater. Today* 7, 30 (2004).
31. Zhang K., Wang Y., Hillmyer M. A., Francis L. F.: *Biomaterials* 25, 2489 (2004).
32. Zhang K., Ma P. X.: *Macromol. Biosci.* 4, 100 (2004).
33. Chen V. J., Ma P. X.: *Biomaterials* 25, 2065 (2004).
34. Murugan R., Ramakrishna S.: *Tissue Eng. A* 13, 1845 (2007).
35. Chen V. J., Ma P. X.: *Biomaterials* 26, 2398 (2004).
36. Yang F., Murugan R., Ramakrishna S., Wang X., Ma, Y.-X., Wang S.: *Biomaterials* 25, 1891 (2004).
37. Kwon O. H., Lee I. S., Ko Y. G., Meng W., Jung K. H., Kang I. K., Ito Y.: *Biomed. Mater.* 2, S52 (2007).
38. Venugopal J., Low S., Choon A. T., Ramakrishna S.: *J. Biomed. Mater. Res., B* 84, 34 (2008).
39. Li W. J., Jiang Y. J., Tuan R. S.: *Tissue Eng., A* 14, 639 (2008).
40. Lannutti J., Reneker D., Ma T., Tomasko D., Farson D.: *Mater. Sci. Eng., C* 27, 504 (2007).
41. Ghasemi-Mobarakeh L., Prabhakaran M. P., Morshed M., Nasr-Esfahani M. H., Ramakrishna S.: *Biomaterials* 29, 4532 (2008).
42. Nesti L. J., Li W. J., Shanti R. M., Jiang Y. J., Jackson W., Freedman B. A., Kuklo T. R., Giuliani J. R., Tuan R. S.: *Tissue Eng., A* 14, 1527 (2008).
43. Park H., Lee K. Y., Lee S. J., Park K. E., Park W. H.: *Macromol. Res.* 15, 238 (2007).
44. Choi J. S., Leong K. W., Yoo H. S.: *Biomaterials* 29, 587 (2008).
45. Thakur R. A., Florek C. A., Kohn J., Michniak B. B.: *Int. J. Pharm.* 364, 87 (2008).
46. Katti D. S., Robinson K. W., Ko F. K., Laurencin C. T.: *J. Biomed. Mater. Res., B* 70, 286 (2004).
47. Goldberg M., Langer R., Jia X.: *J. Biomat. Sci. Polym. Ed.* 18, 241 (2007).
48. Hadjiargyrou M., Chiu J.: *Expert Opin. Drug Delivery* 5, 1093 (2008).
49. Blazej A., Galatik J., Galatik M., Mladek: *Technologie kůže a kožešin*. SNTL, Praha 1984.
50. Bruckner P., Birk D. E.: *Collagen* 12, 335 (2005).
51. Matthews J. A., Wnek G. E., Simpson D. G., Bowlin G. L.: *Biomacromolecules* 3, 232 (2002).
52. Venugopal J., Low S., Choon A. T., Kumar T. S. S., Ramakrishna S.: *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 19, 2039 (2008).
53. Choi J. S., Lee S. J., Christ G. J., Atala A., Yoo J. J.: *Biomaterials* 29, 2899 (2008).
54. Meng W., Kim S. Y., Yuan J., Kim J. C., Kwon O. H., Kawazoe N., Chen G., Ito Y., Kang I. K.: *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 18, 81 (2007).
55. Schnell E., Klinkhammer K., Balzer S., Brook G., Klee D., Dalton P., Mey J.: *Biomaterials* 28, 3012 (2007).
56. Matthews J. A., Wnek G. E., Simpson D. G., Bowlin G. L.: *Biomacromolecules* 3, 232 (2002).
57. Ward A. G., Courts A.: *The Science and Technology of Gelatin*. Academic Press, London 1977.
58. Zhang Y. Z., Venugopal J., Huang Z. M., Lim C. T., Ramakrishna S.: *Polymer* 47, 2911 (2006).

59. Kuijpers A. J., Engbers G. H. M., Krijgsveld J., Zaat S. A. J., Dankert J., Feijen J.: *J. Biomater. Sci. Polym. Edn. 11*, 225 (2000).
60. Kia Ch. S., Baeka D. H., Ganga K. D., Leea K. H., Umb I. Ch., Park Y. H.: *Polymer 46*, 5094 (2005).
61. Huang Z.-M., Zhang Y. Z., Ramakrishna S., Lim C. T.: *Polymer 45*, 5361 (2004).
62. Yang D., Li Y., Nie J.: *Carbohydrate Polym. 69*, 538 (2007).
63. Frey M. W.: *Polym. Rev. 48*, 378 (2008).
64. Kim Ch. W., Kim D. S., Kang S. Y., Marquez M., Joo Y. L.: *Polymer 47*, 5097 (2006).
65. Kulpinski P.: *J. Appl. Polym. Sci. 98*, 1855 (2005).
66. Khil M. S., Kim H. Y., Kang Y. S., Bang H. J., Lee D. R., Doo J. K.: *Macromol. Res. 13*, 62 (2005).
67. Galgut P. N.: *Biomaterials 11*, 561 (1990).
68. Formhals A., Gastell R. S.: US Patent 1,975,504, 1934.
69. Ma Z., Kotaki M., Ramakrishna S.: *J. Membrane Sci. 265*, 115 (2005).
70. Tungrapa S., Jangchud I., Supaphol P.: *Polymer 48*, 5030 (2007).
71. Edgar K. J., Buchanan C. M., Debenhan J. S., Rundquist P. A., Seiler B. D., Shelton M. C., Tindall D.: *Prog. Polym. Sci. 26*, 1605 (2001).
72. Noh H. K., Lee S. W., Kim J. M., Oh J. E., Kim K. H., Chung Ch. P., Choi S. Ch., Park W. H., Min B. M.: *Biomaterials 27*, 3934 (2006).
73. Min B. M., Lee S. W., Lim J. N., You Y., Lee T. S., Kang P. H., Park W. H.: *Polymer 45*, 7137 (2004).
74. Ohkawa K., Cha D., Kim H., Nishida A., Yamamoto H.: *Macromol. Rapid Commun. 25*, 1600 (2004).
75. Schiffman J. D., Schauer C. L.: *Biomacromolecules 8*, 2665 (2007).
76. Duan B., Dong C., Yuan X., Yao K.: *J. Biomater. Sci., Polym. Ed. 15*, 797 (2004).
77. Jung K. H., Huh M. W., Meng W., Yuan J., Hyun S. H., Bae J. S., Hudson S. M., Kang I. K.: *J. Appl. Polym. Sci. 105*, 2816 (2007).
78. Doi Y.: *Microbial Polyesters*. VCH Publishers, New York 1990.
79. Steinbuchel A.: *Polym. Degrad. Stab. 59*, 177 (1998).
80. Xu X., Yang Q., Wang Y., Yu H., Chen X., Jing X.: *Eur. Polym. J. 42*, 2081 (2006).
81. Kim K., Yu M., Zong X., Chiu J., Fang D., Seo Y. S., Hsiao B. S., Chu B., Hadjiargyrou M.: *Biomaterials 24*, 4977 (2003).
82. Bognitzki M., Czado W., Frese T., Schaper A., Hellwig M., Steinhardt M., Greiner A., Wendorff J. H.: *Adv. Mater. 13*, 70 (2001).
83. Shin H. J., Lee Ch. H., Cho I. H., Kim Y.-J., Lee Y.-J., Kim I. A., Park K.-D., Yui N., Shin J.-W.: *J. Biomater. Sci., Polym. Ed. 17*, 103 (2006).
84. Cha Y., Pitt C. G.: *Biomaterials 11*, 108 (1990).
85. Yoshimoto H., Shin Y. M., Terai H., Vacanti J. P.: *Biomaterials 24*, 2077 (2003).

D. Petráš^a, D. Kimmer^a, K. Soukup^b, and P. Klusoň^b (^a SPUR Co., Zlín, ^b Institute of Chemical Processes, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **Safe Nanofibers**

The purpose of this review was to present basic forms of fibrous nanoparticles and the methods of their preparation. Particularly nanofibers in the form of threads, such as flat-surface structures or 3D wadding, were discussed. The most common methods for their preparation are electrospinning, melt-blowing, drawing, template synthesis and phase separation. Out of them, only the first two mentioned might be referred to as applicable in technology. Special attention was paid to the introduction of biocompatible and biodegradable nanofibers. These properties are understood as essential regarding the frequently discussed toxicological aspects of wide use of various nanostructures. There are few materials which are assumed to fulfil requirements for biocompatibility and biodegradability. The nanofibers produced from natural biopolymers, such as collagen, gelatin and cellulose, are compared with nanofibers of synthetic origin such as poly(glycolic acid) and poly(ϵ -caprolactone).

FLUOROVANÉ SLOUČENINY ZNAČENÉ ^{18}F JAKO ÚČINNÉ LÁTKY V RADIOFARMAKÁCH

LIBOR PROCHÁZKA^a, MARTIN KROPÁČEK^a,
MARCELA MIRZAJEVOVÁ^a, JANA ZIMOVÁ^a,
MICHAELA FÖRSTEROVÁ^a, HELENA
ŠVEC OVÁ^a, FRANTIŠEK MELICHAR^a
a OTAKAR BĚLOHLÁVEK^b

^a Oddělení radiofarmak, Ústav jaderné fyziky AV ČR, v.v.i., 250 68 Řež, ^b Oddělení nukleární medicíny a PET centrum, Nemocnice Na Homolce, Roentgenova 2, 150 30 Praha 5
melichar@ujf.cas.cz

Došlo 6.3.08, přepracováno 5.1.09, přijato 20.2.09.

Klíčová slova: pozitronová emisní tomografie, radiofarmaka, syntéza značených sloučenin

Obsah

1. Úvod
2. Parametry hodnocení PET radiofarmak
3. Fluorované sloučeniny jako radiofarmaka pro pozitronovou emisní tomografii
 - 3.1. Malé peptidy
 - 3.2. Sloučeniny s vazbou na σ receptory
 - 3.3. Sloučeniny značené ^{18}F pro odhad hypoxie
 - 3.4. Sloučeniny značené ^{18}F pro sledování genového transferu
 - 3.5. Fluorované sloučeniny pro charakterizaci proliferace
 - 3.6. Fluorované sloučeniny pro určení melanomů
 - 3.7. Fluorované sloučeniny pro zobrazení mozkových nádorů
 - 3.8. Fluorované sloučeniny pro diagnostiku rakoviny prsu
 - 3.9. Fluorované sloučeniny pro diagnostiku karcinomu prostaty
 - 3.10. Sloučeniny značené ^{18}F pro diagnostiku kolorektálního karcinomu
4. Závěr

1. Úvod

Radiofarmaka značená ^{18}F dnes představují klinicky nejstudovanější část všech radiofarmak pro pozitronovou emisní tomografii (PET). Radionuklid ^{18}F je považován za téměř ideální pro PET a to ze dvou důvodů. Prvním je nízká energie emitovaných pozitronů (0,633 MeV) limitu-

jící dávkový příkon u pacientů. Důsledkem nízké energie pozitronů je také jejich relativně krátký dosah ve tkáni, který vede k vysokému rozlišení při PET zobrazování. Druhým důvodem velkého zájmu o ^{18}F je jeho poměrně dlouhý poločas rozpadu (110 min), který dovoluje použití i složitějších radiosyntéz a přitom dosažení vysokého výtěžku reakce. Dále umožňuje aplikaci radiofarmaka mimo místo přípravy, tj. transport radiofarmaka z produkčního centra do místa aplikace, a navíc i provedení časově náročných vyšetření, jako je například studium pomalých metabolických procesů.

V živé přírodě se fluor vyskytuje jen zřídka a při vytváření analogu již existující bioorganické sloučeniny je tedy nutné radioisotop fluoru do sloučeniny uměle zavést. Zavedení fluoru do organické sloučeniny většinou nezpůsobí změnu uhlíkového řetězce. Avšak v důsledku vysoké elektronegativity fluoru dochází k poklesu elektronové hustoty na atomu uhlíku, což může významně změnit fyziologické vlastnosti fluorovaných látek oproti jejich nefluorovaným analogům. Je však známa i řada fluorovaných sloučenin, jejichž metabolismus je totožný s jejich nefluorovanými analogy, event. se vlivem substituce vodíkového atomu nebo hydroxyskupiny atomem fluoru metabolický cyklus fluorované sloučeniny zastaví v jiné fázi než nefluorované sloučeniny.

Moderní radiosyntézy PET radiofarmak jsou založeny na náhradě funkční skupiny ve výchozí látce pro syntézu (prekurzoru) nukleofilní substitucí fluoridového iontu. To umožňuje syntetizovat širokou řadu biomolekul značených ^{18}F .

2. Parametry hodnocení kvality PET radiofarmak

Obecně hodnocení kvality radiofarmak, která jsou značena radionuklidy emitující pozitrony, vychází v současnosti z uplatňovaného systému zajištění jakosti přípravy PET radiofarmak (téměř vždy aseptická příprava) a analýzy rizik v jednotlivých stádiích přípravy radiofarmaka. Celý systém jistění jakosti a kontroly kvality vychází z respektování krátkého poločasu rozpadu radionuklidu ^{18}F (110 min) a nízké koncentrace radiofarmaka (jde o beznosičovou formu, kde koncentrace účinné látky v radiofarmaku je nižší než 10^{-7} mol l^{-1}).

Systém jistění jakosti je založen na splnění následujících požadavků, které vycházejí z požadavků správné výrobní praxe pro PET radiofarmaka:

- radiofarmakum je připravováno na základě validované metody přípravy,
- postup přípravy je monitorován a podrobně dokumentován v souladu se standardními operačními postupy přípravy a kontroly kvality,

- je provedena požadovaná kontrola kvality všech vstupních surovin,
- je provedena požadovaná kontrola kvality konečného produktu,
- jsou známy výsledky stabilitních studií jednotlivých vstupních surovin ale i reagentů použitých při kontrole kvality.

Kontrola kvality radiofarmaka spočívá ve stanovení radionuklidové, radiochemické a chemické čistoty, stanovení objemové aktivity, pH, stanovení osmolarity, sterility a apyrogenity.

Radionuklidovou čistotu definujeme jako podíl radioaktivity ^{18}F k celkové aktivitě analyzovaného vzorku radiofarmaka. Stanovuje se γ -spektrometrií a identita ^{18}F se potvrzuje změřením poločasu rozpadu z rozpadové křivky. Obvykle je požadována radionuklidová čistota vyšší než 99,9 %.

Radiochemická čistota se definuje jako podíl radioaktivity ^{18}F v požadované chemické formě účinné látky k celkové aktivitě analyzovaného radiofarmaka. Radiochemická čistota dle lékopisného článku je obvykle vyšší než 97 %. Radiochemická čistota se stanovuje HPLC nebo TLC.

Chemická čistota je vyjádřena jako podíl účinné látky v radiofarmaku v požadované chemické formě. K jejímu stanovení se nejčastěji používá GC nebo HPLC. Sterilita se stanovuje až dodatečně, ale je možné ji deklarovat nepřímo provedením filtrace konečného produktu filtrem o velikosti pórů 0,22 μm (kontroluje se též integrita filtru po skončení filtrace).

Stanovení apyrogenity je vlastně změření koncentrace bakteriálních endotoxinů, která nesmí překročit limit 17,5 EU ml^{-1} . Stanovení endotoxinů gramnegativních bakterií se provádí kinetickou zákalovou metodou (turbidimetricky).

Celková doba kontroly kvality by neměla přesáhnout 40–60 min nebo dobu potřebnou k transportu radiofarmaka od místa výroby k místu klinické aplikace.

3. Fluorované sloučeniny jako radiofarmaka pro pozitronovou emisní tomografii

Sloučeniny značené ^{18}F lze rozdělit jako radiofarmaka do dvou základních skupin, a to na nespecifické (všeobecné) a specifické přípravky. Všeobecnými fluorovanými sloučeninami se sleduje např. nespecifický metabolismus nádorových buněk, jako je syntéza proteinů, transport aminokyselin, syntéza nukleových kyselin a syntéza nukleosidů. Hlavním představitelem této skupiny je 2-deoxy-2- ^{18}F fluor-D-glukosa (^{18}F FDG). Do druhé skupiny specifických přípravků patří sloučeniny zabývající se určitým typem receptoru (estrogen, somatostatin), zkoumáním mozkové hypoxie nebo studiem kostního metabolismu¹.

Následující fluorované sloučeniny patří mezi nejčastěji používané či citované:

2-deoxy-2- ^{18}F fluor-D-glukosa (^{18}F FDG)

fluorované analogy aminokyselin

L-2- ^{18}F fluortyrosin

L-3- ^{18}F fluor- α -methyltyrosin

O-(2- ^{18}F fluorethyl)-L-tyrosin (^{18}F FET)

L-2- ^{18}F fluorfenylalanin

fluorované analogy somatostatinových receptorů

^{18}F fluoroktreotid

fluorované nukleosidy a nukleové báze

2'-deoxy-5- ^{18}F fluoruridin

5- ^{18}F fluoruracil (^{18}F FU)

3'-deoxy-3'- ^{18}F fluorthymidin (3'- ^{18}F FLT)

fluorované analogy buněčných fosfolipidů (cholinové analogy)

fluorované analogy steroidních hormonů

16 α - ^{18}F fluorestradiol-17 β (^{18}F FES)

fluorované sloučeniny pro odhad hypoxie

^{18}F fluormisonidazol

Na ^{18}F

1-(2-deoxy-2- ^{18}F fluor- β -D-arabinofuranosyl)-5-bromuracil (^{18}F FBAU)

1-(2-deoxy-2- ^{18}F fluor- β -D-arabinofuranosyl)-5-methyluracil (^{18}F FMAU)

1-(2-deoxy-2- ^{18}F fluor- β -D-arabinofuranosyl)uracil (^{18}F FAU)

Použití jednotlivých typů radiofarmaceutických přípravků s ^{18}F pro diagnostiku je uvedeno v následující části.

3.1. Malé peptidy

Značené malé peptidy mají vysokou specifickou (vysoký poměr aktivity cílová tkáň/pozadí), tak jako velké peptidy např. typu monoklonálních protilátek, ale na rozdíl od nich vykazují rychlejší krevní „clearance“. Jejich dalšími výhodami oproti velkým peptidům je menší imunogenita a především snazší práce při jejich syntéze a následném radioaktivním značení.

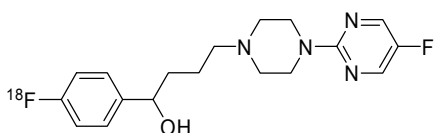
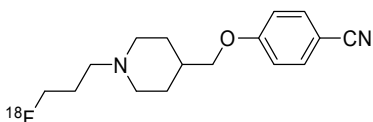
V literatuře jsou uváděny z hlediska klinické aplikovatelnosti následující peptidy značené ^{18}F (cit.^{2–4}):

- ^{18}F značený melanocyt stimulující hormon α -MSH nebo protilátkové fragmenty pro maligní melanomy,
- ^{18}F značené analogy oktrotidu pro studium somatostatinových receptorů^{3,4}. Jako jeden z těchto analogů je uváděn N^{α} -(1-deoxy-D-fruktosyl)- N^{ϵ} -(2- ^{18}F fluorpropanoyl)-Lys⁰-Tyr³-oktrotát (^{18}F FP-Gluc-TOCA),
- ^{18}F značené chemotaktické peptidy pro studium bakteriální infekce.

3.2. Sloučeniny s vazbou na σ receptory

Některé značené sloučeniny, které vykazují specifickou vazbu na σ receptory, mohou být užitečné v PET pro tomografickou detekci nádorů tlustého střeva, plic, prsu, jater a kožních melanomů.

Receptory σ modulují některé neuroreceptory, většinou dopaminergních a katecholaminergních systémů. Tyto

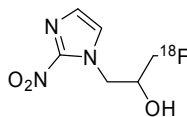
1-(4-[¹⁸F]fluorfenyl)-4-[4-(5-fluorpyrimidin-2-yl)piperazin-1-yl]butan-1-ol (*I*)4-[[1-(3-[¹⁸F]fluorpropyl)piperidin-4-yl]methoxy]benzonitril (*II*)

receptory jsou přítomné v nádorové tkáni a mohou být zobrazeny pomocí odpovídajících účinných látek. V této souvislosti jsou uváděny jako potenciální σ receptorové ligandy pro PET 1-(4-[¹⁸F]fluorfenyl)-4-[4-(5-fluorpyrimidin-2-yl)piperazin-1-yl]butan-1-ol a 4-[[1-(3-[¹⁸F]fluorpropyl)piperidin-4-yl]methoxy]benzonitril^{5,6}.

3.3. Sloučeniny značené ¹⁸F pro odhad hypoxie

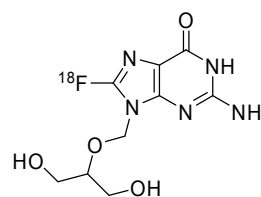
Hypoxické buňky uvnitř nádorové tkáně mohou hrát důležitou roli v její rezistenci k radioterapii a chemoterapii. Nádorové buňky jsou v přítomnosti kyslíku mnohem citlivější k radiaci než bez přítomnosti kyslíku. Množství hypoxických nádorových buněk proto často limituje účinek radiační terapie.

Mezi látky, které se selektivně váží na hypoxické buňky, patří např. [¹⁸F]fluormisonidazol ([¹⁸F]FMISO) (cit.⁷). Stanovení hypoxie metodou PET proto otvírá další možnosti odhadu správné léčby nádorové tkáně. V této souvislosti je také uváděn [¹⁸F]fluorethanidazol ([¹⁸F]FETA) (cit.⁸).

2-nitro-3-(1-[¹⁸F]fluor-2-hydroxypropan-3-yl)imidazol neboli [¹⁸F]FMISO (*III*)

3.4. Sloučeniny značené ¹⁸F pro sledování genového transferu

Slibná genová terapie potřebuje k přenesení genetického materiálu k nádorovým nebo jiným buňkám tzv. vektory, kterými mohou být např. adenoviry, retroviry, adenoasociované viry, DNA-proteinové komplexy, či liposomy. Ty musí splňovat nemálo požadavků týkajících se zejména účinnosti a bezpečnosti. Vektory, které by splňovaly

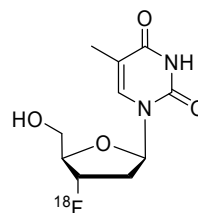
1H-2-amino-8-[¹⁸F]fluor-9-[(1,3-dihydroxypropan-2-yl)oxymethyl]purin-6-on neboli [¹⁸F]FGCV (*IV*)

všechna kritéria, nejsou zatím k dispozici. Jedním z řešení je sledovat neinvazivně genový transfer metodou PET s použitím fluorovaných sloučenin, kde jako účinnou látkou je např. 8-[¹⁸F]fluorganciklovir ([¹⁸F]FGCV) (cit.⁹).

3.5. Fluorované sloučeniny pro charakterizaci proliferace

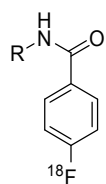
Podstatou proliferace je rychlé mitotické dělení buněk v tkáni. Typická proliferace je zánětlivá, nádorová, atd. Bohužel nepoužívanější sloučenina pro PET [¹⁸F]FDG je jen málo selektivní pro stanovení typu proliferace. Z tohoto důvodu se pro měření proliferace buněk hledají selektivnější radiofarmaka. Jedním z nich je např. 3'-deoxy-3'-[¹⁸F]fluorthymidin (3'-[¹⁸F]FLT), který se zabudovává do nově replikované DNA v nádorech¹⁰. Intracelulární retence 3'-[¹⁸F]FLT je dostatečná pro stanovení typu a rychlosti buněčné proliferace.

V této souvislosti se uvádějí i další fluorem značené pyrimidinové analogy pro studium nádorové tkáně a to např. 2'-deoxy-5-[¹⁸F]fluoruridin, který ale podléhá rychlé tkáňové degradaci a díky tomu se zabudovává do DNA i RNA. Podobně se projevuje i 1-(2-deoxy-2-[¹⁸F]fluor-β-D-arabinofuranosyl)-5-methyluracil ([¹⁸F]FMAU) (cit.²).

3'-deoxy-3'-[¹⁸F]fluorthymidin (*V*)

3.6. Fluorované sloučeniny pro určení melanomů

Rychle rostoucí výskyt maligních melanomů stimuloval vývoj vhodných fluorovaných sloučenin pro jejich vyšetření. Zpočátku se používaly monoklonální protilátky vážající se na antigeny asociované s melanomy. Avšak v poslední době se intenzivně zkoumá menší peptid nazývaný tridekapeptid α -MSH a jeho stabilnější analog [Nle⁴,D-Phe⁷]- α -MSH, který fluorovaný může být vhod-



R = *N*-acetyl-Ser-Tyr-Ser-Nle-Glu-His-D-Phe-Arg-Trp-Gly-Lys-Pro-Val-NH₂

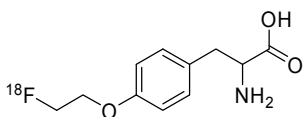
[Nle⁴,D-Phe⁷]- α -MSH (IV)

ným nástrojem pro zobrazení melanomů a určení jejich stádia metodou PET (cit.¹¹).

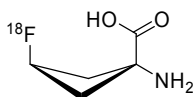
3.7. Fluorované sloučeniny pro zobrazení mozkových nádorů

Ačkoliv nejpoužívanější sloučeninou pro vizualizaci nádorů včetně nádorů mozkových je stále [¹⁸F]FDG, vzhledem k její vysoké absorpci v mozkové tkáni se hledají specifitější sloučeniny. Vhodnými kandidáty jsou fluorované aminokyseliny. Aminokyseliny snadno procházejí hematoencefalickou bariérou a málo se zachytávají v normální mozkové tkáni. Zato v nádorové tkáni se hromadí díky rychlému růstu maligní tkáně a zvýšené spotřebě aminokyselin pro syntézu bílkovin.

Zde jsou jednoznačnými favority L-2-[¹⁸F]fluorfenylalanin a L-2-[¹⁸F]fluortyrosin. Poslední vývoj však směřuje ke klinickému využití *O*-(2-[¹⁸F]fluorethyl)-L-tyrosinu ([¹⁸F]FET), který se jeví jako dostupný relativně jednoduchou syntézou s dobrým radiochemickým výtěžkem značení. Z klinického hlediska [¹⁸F]FET vykazuje vysokou stabilitu *in vivo* se stereoselektivitou a rychlou kumulací v nádorové tkáni. Pozornost je dále soustředěna na další aminokyselinu, a to l-amino-3-[¹⁸F]fluorcyklobutan-1-karboxylovou kyselinu ([¹⁸F]FACBC), u níž první preklinické výsledky vypadají slibně¹².



O-(2-[¹⁸F]fluorethyl)-L-tyrosin (VII)

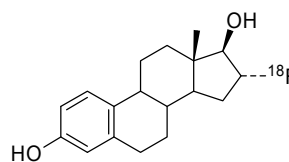


l-amino-3-[¹⁸F]fluorocyklobutan-1-karboxylová kyselina (VIII)

3.8. Fluorované sloučeniny pro diagnostiku rakoviny prsu

Podstatnou informací při diagnostice a terapii karcinomu prsu je výskyt a množství estrogenových a progesti-

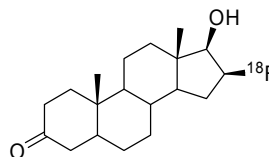
nových receptorů. Z tohoto důvodu se pro vyšetření karcinomu prsu vyvinula řada značených sloučenin steroidového typu. Jde např. o [¹⁸F]fluorethyl-norprogesteron (FENP), který ovšem vykázal určitou nespecifičnost vazby v preklinických a klinických studiích. Nyní je pozornost věnována především estrogenním steroidům značeným ¹⁸F. Např. 16 α -[¹⁸F]fluorestradiol ([¹⁸F]FES) má vysokou afinitu k estrogenovým receptorům (ER). Prokázalo se, že míra absorpce [¹⁸F]FES v nádorové tkáni odpovídá koncentraci ER v této tkáni. Klinické studie ukázaly, že s [¹⁸F]FES je možné prokázat inhibiční efekt anti-estrogenových přípravků používaných při terapii rakoviny prsu.



16 α -[¹⁸F]fluorestradiol (IX)

3.9. Fluorované sloučeniny pro diagnostiku karcinomu prostaty

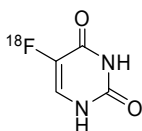
Efektivní léčba karcinomu prostaty předpokládá její včasnou diagnózu. Diagnóza je založena na absorpci androgenních hormonů typu testosteronu, dihydrotestosteronu, 19-nortestosteronu, miboleronu a metribolonu v tkáni prostaty. Proto také jsou jejich fluorované deriváty často uváděny jako potenciální radiofarmaceutické přípravky pro PET. Nejzajímavější se jeví v poslední době 16 β -[¹⁸F]fluor-4,5-dihydrotestosteron ([¹⁸F]-DHT), který je nejen citlivým diagnostikem nádorů prostaty, ale míra jeho absorpce také ukazuje na typ a stádium nádoru. To umožňuje lepší volbu léčebného postupu¹³.



16 β -[¹⁸F]fluor-4,5-dihydrotestosteron (X)

3.10. Sloučeniny značené ¹⁸F pro diagnostiku kolorektálního karcinomu

5-[¹⁸F]fluoruracil ([¹⁸F]FU), který je v neaktivní formě používán k léčbě jaterních metastáz, se často uvádí jako radiofarmakum pro diagnostiku kolorektálního karcinomu. Kolorektální karcinom je diagnostikován v souvislosti s výskytem jaterních metastáz. [¹⁸F]FU může sloužit k odhadu intracelulární koncentrace 5-FU v jaterní ležích a k optimalizaci léčby na základě farmakokinetické studie

5-[¹⁸F]fluoruracil (X1)

provedené pomocí PET².

4. Závěr

Studiu syntéz fluorovaných sloučenin značených ¹⁸F je věnována v radiofarmacii značná pozornost. Studovány jsou současně i jejich farmaceutické a farmakologické vlastnosti. Převážná většina těchto sloučenin se připravuje nukleofilní substitucí funkční skupiny ¹⁸F⁻ v příslušném prekurzoru. Dosud nejrozšířenějším radiofarmakem je 2-deoxy-2-[¹⁸F]fluor-D-glukosa, která sleduje glukosový metabolismus tkáně. Jeho specifčnost je však pro diagnostiku mnohých onemocnění omezená. Další studium je soustředěno na sloučeniny, potenciální radiofarmaceutické přípravky, které vykazují významné farmakologické účinky, mají vhodný biologický poločas a na rozdíl od [¹⁸F]FDG vykazují vyšší specifčnost. Moderní radiofarmaceutické přípravky pro pozitronovou emisní tomografii slouží především k určení buněčného metabolismu tj. k sledování syntézy proteinů, transportu aminokyselin, syntézy nukleových kyselin a syntézy nukleosidů.

Autoři děkují grantové agentuře Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky za podporu projektu číslo 2A-1TP1/055 a Radě programu podpory cíleného výzkumu a vývoje Akademie věd České republiky za podporu projektu číslo IBS1048352.

LITERATURA

- Couturier O., Luxen A., Chatal J. F., Vuillez J. P., Rigo P., Histinx R.: *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging* 31, 1182 (2004).
- Varagnolo L., Stokkel M. P. M., Mazzi U., Pauwels E. K. J.: *Nucl. Med. Biol.* 27, 103 (2000).
- Guhlke S., Wester H. J., Bruns C. H., Stöcklin G.: *Nucl. Med. Biol.* 21, 819 (1994).
- Wester H. J., Schottelius M., Scheidhauer K., Meisetschläger G., Herz H., Rau F. C., Reubi J. C.: *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging* 30, 117 (2003).
- Shiue C. Y., Bai L. Q., Shiue G. G., Rysavy J. A., Pleus R. C., Hui H., Frick M. P., Catt J. D.: *Nucl. Med. Biol.* 20, 625 (1993).
- Collier T. L., O'Brien J. C., Waterhouse R. N.: *J. Labelled Compd. Radiopharm.* 38, 785 (1996).
- Rasey J. S., Koh W. J., Grierson J. R., Grunbaum Z., Krohn K. A.: *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* 17, 985 (1989).
- Rasey J. S., Hofstrand P. D., Chin L. K., Tewson T. J.: *J. Nucl. Med.* 40, 1072 (1999).
- Gambhir S. S., Barrio J. R., Phelps M. E., Iyer M., Namavari M., Satyamurthy N., Wu L., Green L. A., Bauer E., MacLaren D. C., Nguyen K., Berk A. J., Cherry S. R., Herschman H. R.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 96, 2333 (1999).
- Grierson J. R., Shields A. F.: *Nucl. Med. Biol.* 27, 143 (2000).
- Vaidyanathan G., Zalutsky M. R.: *Nucl. Med. Biol.* 24, 171 (1997).
- Laverman P., Boerman O. C., Corstens F. H. M., Oyen W. J. G.: *Eur. J. Nucl. Med.* 29, 681 (2002).
- Liu A., Dence C. S., Welch M. J., Katzenellenbogen J. A.: *J. Nucl. Med.* 33, 724 (1992).

L. Procházka^a, M. Kropáček^a, M. Mirzajevová^a, J. Zimová^a, M. Försterová^a, H. Švecová^a, F. Melichar^a, and O. Bělohávek^b (^a Department of Radiopharmaceuticals, Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež near Prague, ^b Department of Nuclear Medicine and Positron Emission Tomography Centre, Hospital Homolka, Prague): **Fluorinated Compounds Labelled with ¹⁸F as Radiopharmaceuticals**

Radiopharmaceuticals labelled with ¹⁸F are the most studied compounds in nuclear medicine, especially for positron emission tomography (PET). Recent studies are engaged in developing new compounds for PET, which should be more specific in certain processes than the widespread 2-deoxy-2-[¹⁸F]fluoro-D-glucose ([¹⁸F]FDG). Novel radiopharmaceutical compounds trace cell metabolism, such as protein synthesis, amino acid transport, or nucleoside synthesis. Several promising fluorinated compounds are introduced.

SYNTÉZA INTERMEDIÁLNÍCH FÁZÍ SYSTÉMU Ti-Al-Si METODOU REAKTIVNÍ SINTRACE

PAVEL NOVÁK, DALIBOR VOJTĚCH,
JAN ŠERÁK, JIŘÍ KUBÁSEK, FILIP PRŮŠA,
VÍTĚZSLAV KNOTEK, ALENA MICHALCOVÁ
a MICHAL NOVÁK

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
panovak@vscht.cz

Došlo 4.11.08, přijato 5.12.08.

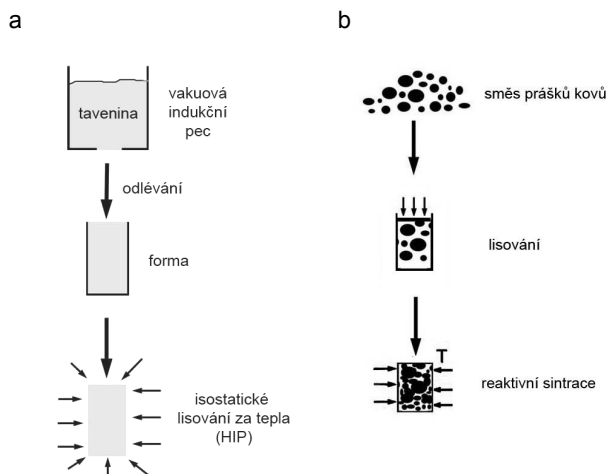
Klíčová slova: prášková metalurgie, reaktivní sinterace, intermediální fáze, silicid titanu

Obsah

1. Úvod
2. Reaktivní sinterace
3. Mechanismus a kinetika reaktivní sinterace slitin Ti-Al a Ti-Al-Si
4. Mikrostruktura a fázové složení připravených materiálů
5. Optimalizace podmínek reaktivní sinterace
6. Vlastnosti materiálů Ti-Al-Si
7. Závěr

1. Úvod

Slitiny tvořené intermediálními fázemi titanu s dalšími lehkými prvky (hliník, křemík) jsou velmi perspektivními materiály pro vysokoteplotní aplikace. Díky jejich výborné oxidační odolnosti při teplotách do 800 °C, velmi dobré odolnosti vůči tečení a výhodnému poměru mechanických vlastností a hustoty by v mnoha aplikacích v leteckém, případně automobilovém průmyslu mohly nahradit v současnosti používané slitiny niklu nebo železa. Hlavním důvodem, proč se tak děje pouze ve velmi malé míře, je problematická výroba těchto materiálů. V současnosti nejrozšířenější výrobní technologií je tavná metalurgie. Při tomto procesu se slitina utaví ve vakuové indukční nebo obloukové peci a následně odlíje do formy (obr. 1a). A zde nastává několik možných problémů. Prvním z nich jsou vysoké teploty tání většiny intermediálních fází titanu, například silicid titanu Ti_5Si_3 taje při teplotě převyšující 2000 °C (cit.¹). Další značnou komplikací je extrémně vysoká reaktivita taveniny, v důsledku čehož dochází k poškozování tavicích kelímků a ke kontaminaci taveniny. Řešením je použití kelímků vyrobených ze ZrO_2



Obr. 1. Technologie výroby intermediálních fází: a) tavná metalurgie, b) prášková metalurgie s využitím reaktivní sinterace

nebo Y_2O_3 (cit.²), což představuje výrazně nákladnější variantu ve srovnání s běžnými korundovými nebo grafitovými kelímkami. V neposlední řadě pak narážíme na velmi špatné slévarenské vlastnosti intermetalik. Ty způsobují vznik značného množství vad odlitků, mimo jiné pórů a mikrotrhlin. K „zacementí“ těchto defektů se mnohdy využívá následného zpracování odlitků izostatickým lisováním za tepla³, což má sice výrazný pozitivní účinek na strukturální homogenitu a celistvost odlitků, zároveň však prodlužuje jejich výrobu. Zpracování těchto materiálů tvářením je prakticky vyloučené díky velmi nízké plasticitě, která přetrvává i do vysokých teplot. Alternativní technologií výroby, která kromě překonání těchto problémů nabízí i hospodárnější využití surovin, je prášková metalurgie.

2. Reaktivní sinterace

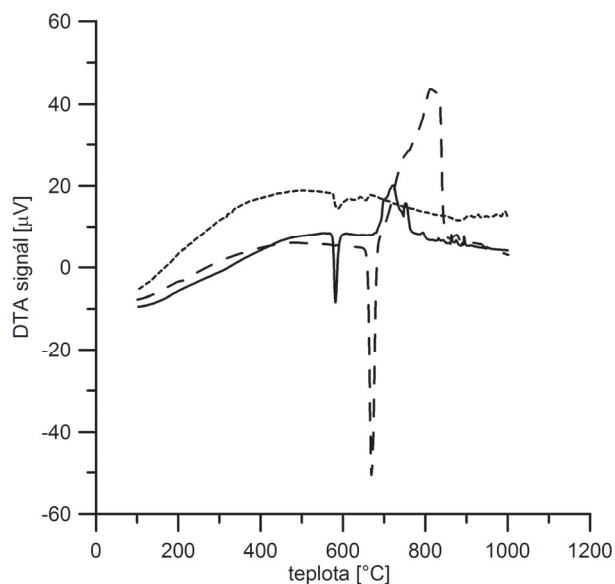
V současné době se využívá mnoho výrobních postupů využívajících práškových meziproductů. Všechny tyto technologie mají společné dva kroky. Prvním je výroba prášku kovu nebo slitiny, druhým pak jeho kompaktizace (zhuťňování), nejčastěji lisováním a slinováním (sinterací). Prášky jsou obvykle získávány mechanickým mletím nebo rychlým chlazením taveniny – atomizací. Sinterací dochází k difuznímu spojení částic prášku. Při výrobě intermetalických sloučenin je možné aplikovat postup, při kterém se smísí prášky čistých kovů nebo jiných vhodných prekurzorů. Vzniklá směs se pak po slisování zahřívá při teplotách nižších než teplota tání, přičemž dojde ke vzniku požadovaných intermetalických sloučenin tepelně aktivovanou

reakcí. Tento proces, schematicky znázorněný na obr. 1b se nazývá reaktivní sintrace. Protože jsou tyto reakce obvykle silně exotermické, není po aktivaci již nutné dále dodávat teplo a reakce se dále šíří pomocí vlastní uvolněné energie. Proto se tato technologie často v anglicky psané literatuře označuje jako SHS – Self-sustainable High-temperature Synthesis („samoudržovací“ vysokoteplotní syntéza). Zvláště výhodné jsou systémy, kde dochází k natavení jedné složky, která následně vyplní póry prostřednictvím kapilárních sil a sníží tak pórovitost produktu, jako právě ve slitinách Ti-Al-Si. V případě tohoto systému jsou probíhající reakce velmi rychlé, ke zreagování komponent dochází ve všech porovnávaných slitinách během několika málo minut. Po prohřátí slisované směsi prášků a určité inkubační době dojde k aktivaci chemických reakcí. Při tom dochází k extrémnímu vývoji tepla. Množství uvolněného tepla je větší při reaktivní sintraci slitin Ti-Al-Si než u Ti-Al. Rovněž doba, po kterou reakce probíhá, se s přidávkem křemíku zkracuje.

3. Mechanismus a kinetika reaktivní sintrace slitin Ti-Al a Ti-Al-Si

Při ohřevu slisované směsi prášků titanu a hliníku dochází nejprve k tání hliníku, což se při DTA projeví endotermickým efektem při teplotě 660 °C. Následně je možné pozorovat výrazný exotermický efekt, doprovázející vznik intermediálních fází Ti-Al (obr. 2).

V případě slisované směsi prášků titanu, hliníku a křemíku o složení TiAl15Si15 (v hmotnostních procentech) jsou při ohřevu rychlostmi běžnými pro DTA (10 až



Obr. 2. DTA křivky ohřevu slisovaných směsí prášků TiAl36 a TiAl15Si15; — TiAl15Si15 (Ti + AlSi50) 10 K min⁻¹, ---- TiAl15Si15 (Ti + Al + Si) 10 K min⁻¹, ---TiAl36 10 K min⁻¹

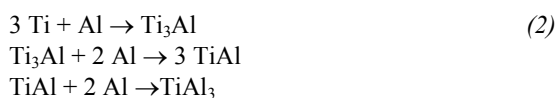
30 K min⁻¹) pozorovatelné pouze nepatrné tepelné efekty (obr. 2). Pokud je však materiál o stejném složení připraven z prášků titanu a slitiny Al-Si, je možné již při ohřevu rychlostí 10 K min⁻¹ pozorovat endotermický efekt při teplotě přibližně 580 °C, spojený s tvorbou taveniny eutektickou přeměnou v systému Al-Si (cit.¹). Následují dva výrazné exotermické efekty, doprovázející vznik silicidů a aluminidů titanu (obr. 2).

V tomto směru se v literatuře vyskytují rozdílné teorie o tom, zda vzniká přednostně silicid titanu (nejčastěji Ti₃Si₃) nebo aluminidy (Ti₃Al, TiAl případně TiAl₃). Za tímto účelem a rovněž pro experimentální popis kinetiky probíhajících reakcí byl vytvořen jednoduchý experimentální model procesu. Tím je kompaktní vzorek titanu, představující částici titanového prášku, ponořený do taveniny hliníku nebo slitiny Al-Si, která modeluje roztažené částice vyplňující póry při reaktivní sintraci prostřednictvím kapilárních sil. Teplota byla zvolena tak, aby převyšovala všechny přeměny stanovené pomocí DTA (900 °C). Následně byla stanovována tloušťka vznikajících vrstev intermediálních fází (obr. 4) a pozorována jejich mikrostruktura v závislosti na době procesu. Ukázalo se, že získané závislosti tloušťky vznikající vrstvy na době ponoření jsou lineární (obr. 3). Z toho je možné usuzovat, že řídicím dějem je chemická reakce, jejíž kinetiku je možné zjednodušeně popsat lineárním zákonem:

$$d = K(t - \tau) \quad (1)$$

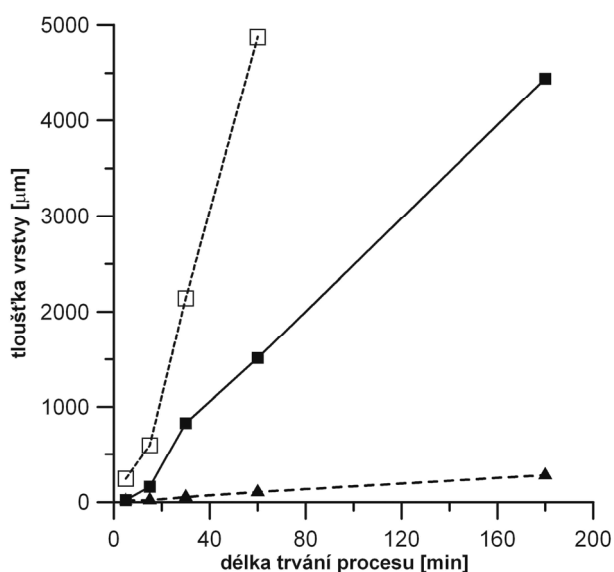
kde d je tloušťka vznikající vrstvy, K je lineární rychlostní konstanta, t je doba procesu a τ představuje inkubační dobu. Vypočtené kinetické parametry jsou pro jednotlivé experimentální modelové systémy (Ti-Al, Ti-AlSi30 a Ti-AlSi50) uvedeny v tab. I. Je patrné, že s rostoucím obsahem křemíku roste rychlost reakcí, což odpovídá závěrům, které je možné učinit na základě obr. 1.

Vrstvy vznikající v systému Ti-Al se skládají ze tří podvrstev, tvořících směrem od povrchu titanu sekvenci uspořádaných fází Ti₃Al, TiAl a TiAl₃. S postupným prodlužováním doby procesu se klesá tloušťka vrstev Ti₃Al a TiAl, které postupně s hliníkem z lázně tvoří TiAl₃. Mechanismus vzniku intermediálních fází v systému Ti-Al je tedy pravděpodobně následující:



Tabulka I
Kinetické parametry vzniku intermediálních fází v systémech Ti-Al a Ti-Al-Si

Modelový systém	Rychlostní konstanta, K [$\mu\text{m s}^{-1}$]	Doba procesu, t [s]
Ti - Al	0,032	7,8
Ti - AlSi30	0,48	182,5
Ti - AlSi50	1,58	813,0

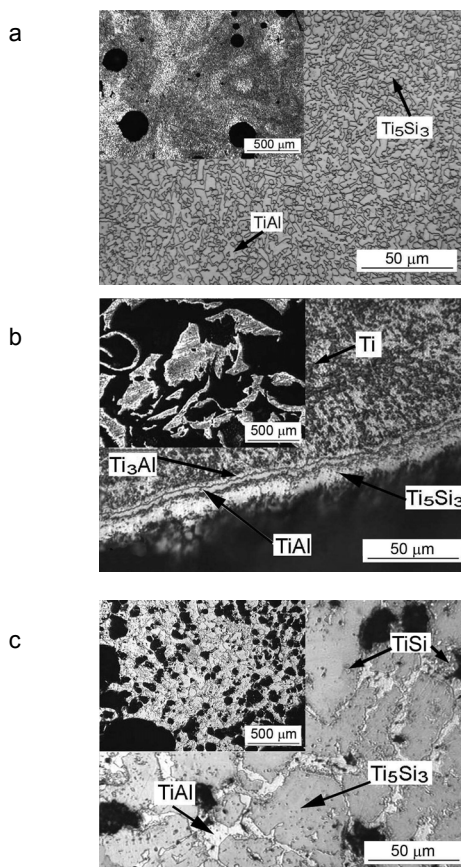


Obr. 3. Tloušťka vrstvy intermediálních fází v závislosti na délce trvání procesu v modelových systémech Ti - Al a Ti - slitina Al-Si; ▲ Al 900 °C, ■ AlSi30 900 °C, □ AlSi50 900 °C

V systémech Ti – slitina Al-Si byl pozorován pouze vznik intermediální fáze Ti_5Si_3 . Ke vzniku fází Ti-Al tedy dochází až poté, co křemík zreaguje za vzniku silicidu. Je tedy zřejmé, že silicid Ti_5Si_3 se tvoří přednostně před uspořádanými fázemi Ti-Al.

4. Mikrostruktura a fázové složení připravených materiálů

Z výše uvedených výsledků lze vyvodit, že pro přípravu těchto materiálů je vhodné použít hliník a křemík ve formě předslitiny Al-Si, namísto prášků hliníku a křemíku, a že struktura ternárních materiálů Ti-Al-Si bude potom tvořena částicemi silicidu Ti_5Si_3 , který vzniká přednostně, obklopenými některou z uspořádaných fází Ti-Al. Jak je patrné ze schematického znázornění na obr. 4a, jsou tyto předpoklady splněny pro slitiny obsahující 10–20 hm.% křemíku a 8–30 hm.% hliníku. Jejich struktura je tvořena silicidem Ti_5Si_3 a fázemi TiAl nebo $TiAl_3$ a pórovitost představuje méně než 10 obj.%. Slitiny s nižším obsahem křemíku (obr. 4b), stejně jako binární slitina TiAl36, jsou velmi porézní (pórovitost přibližně 50 obj.%) a jejich struktura je značně heterogenní. Nalezneme zde všechny varianty uspořádaných fází Ti-Al (Ti_3Al , TiAl a $TiAl_3$), nezreagovaný titan a v případě slitin s křemíkem i silicid Ti_5Si_3 . Je zřejmé, že pro praktické využití jsou tyto slitiny díky vysoké pórovitosti a přítomnosti nezreagovaných komponent nevhodné. Důvody klesající pórovitosti těchto materiálů s rostoucím obsahem křemíku lze spatřovat právě v chování při ohřevu. Jak je zřejmé z obr. 2, vede přida-



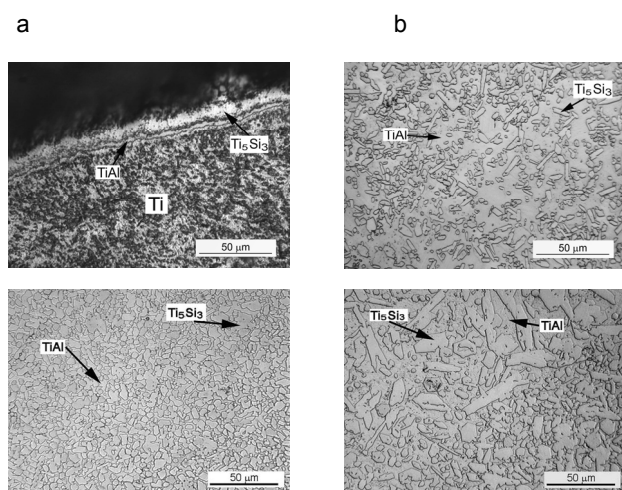
Obr. 4. Mikrostruktura materiálů Ti-Al-Si připravených reaktivní sinterací při teplotě 900 °C: a) TiAl15Si15, b) TiAl20Si5, c) TiAl10Si30

vek křemíku ke snížení teploty, při které vzniká tavenina. Díky tomu roste čas, při kterém tavenina vyplňuje póry kapilárními silami. Dále s rostoucím obsahem křemíku stoupá teplota, vyvinutá probíhající reakcí. To vede až k lokálnímu natavení malé části vzorku v oblasti postupující reakční fronty. Důsledkem toho je lepší sintrovatelnost materiálů s vyšším obsahem křemíku.

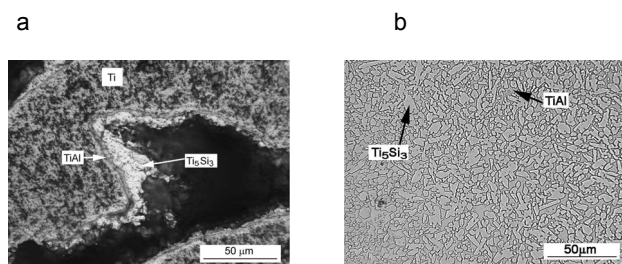
Materiály obsahující více než 20 hm.% Si mají rovněž vysokou pórovitost (až 35 obj.%) a jejich strukturu tvoří fáze Ti_5Si_3 , TiSi a TiAl (obr. 4c). V tomto případě je pravděpodobným důvodem pro značnou pórovitost vysoká viskozita suspenze v pórech tvořené taveninou Al-Si a pevným křemíkem v důsledku vyššího obsahu křemíku¹.

5. Optimalizace podmínek reaktivní sinterace

Parametry, které výrazně ovlivňují mikrostrukturu a pórovitost produktu reaktivní sinterace, jsou kromě složení slitiny i rychlost ohřevu, teplota a velikost částic použitých prášků. Vliv rychlosti ohřevu se projevuje především u materiálů s obsahem křemíku v intervalu 10–13 hm.%.



Obr. 5. Mikrostruktura slitiny: a) TiAl23Si10 při použití rychlosti ohřevu 10 K min^{-1} , b) TiAl23Si10, 250 K min^{-1} , c) TiAl15Si15, 10 K min^{-1} , d) TiAl15Si15, 250 K min^{-1}

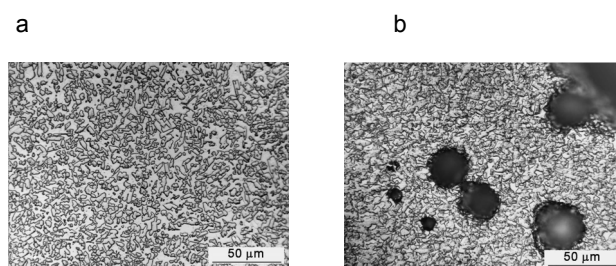


Obr. 6. Mikrostruktura slitiny TiAl15Si15 reaktivně sintrované při teplotě: a) 680 °C , b) 750 °C

V tomto případě je nutné použít rychlosti ohřevu minimálně 250 K min^{-1} , při pomalejším ohřevu je produkt silně porézni a obsahuje nezreagovaný titan (obr. 5a,b). To potvrzuje publikované informace⁴, které uvádějí, že ke vzniku silicidu Ti_5Si_3 je obecně zapotřebí rychlý ohřev. Naproti tomu u slitin s obsahem křemíku 15–20 hm.% vzniká dvoufázová struktura Ti_5Si_3 -TiAl již při ohřevu rychlostí 10 K min^{-1} (obr. 5c). Rostoucí rychlost ohřevu pak vede ke hrubnutí částic silicidů (obr. 5d).

Dostatečná teplota ohřevu pro vznik uvedené dvoufázové struktury byla u těchto materiálů stanovena na 750 °C (obr. 6), ačkoliv podle výsledků DTA jsou všechny reakce dokončeny až při teplotě cca 900 °C (obr. 2). Vzhledem k tomu, že reakce vedoucí ke vzniku intermediálních fází v systému Ti-Al-Si jsou silně exotermické, postačí externí ohřev na teplotu aktivace některé z reakcí, dále se již materiál ohřívá teplem vyvinutým při reakci.

Pro snížení pórovitosti a zjemnění vznikajících částic



Obr. 7. Mikrostruktura slitiny TiAl15Si15 připravené reaktivní sinterací: a) prášku titanu o zrnitosti $600\text{--}800 \mu\text{m}$ a prášku AlSi50 o zrnitosti $< 100 \mu\text{m}$, b) směsi prášků Ti a AlSi50 mleté na velikost částic $< 100 \mu\text{m}$

silicidů je výhodné využít hrubší prášek titanu (velikost částic $600\text{--}800 \mu\text{m}$) a jemný prášek slitiny AlSi30 o zrnitosti do $100 \mu\text{m}$ (obr. 7a). Menší částice složky, která při reaktivní sinteraci tvoří kapalnou fázi, lépe vyplní póry a dosáhne se tak kompaktnějšího materiálu o pórovitost cca 2 obj.%. Mletí celé směsi prášků Ti-Al-Si na velikost částic $< 100 \mu\text{m}$ sice rovněž vede k určitému snížení velikosti částic oproti použití hrubých prášků ($600\text{--}800 \mu\text{m}$) všech komponent, ale rovněž vede ke značnému zvýšení pórovitosti až na 20 obj.% (obr. 7b).

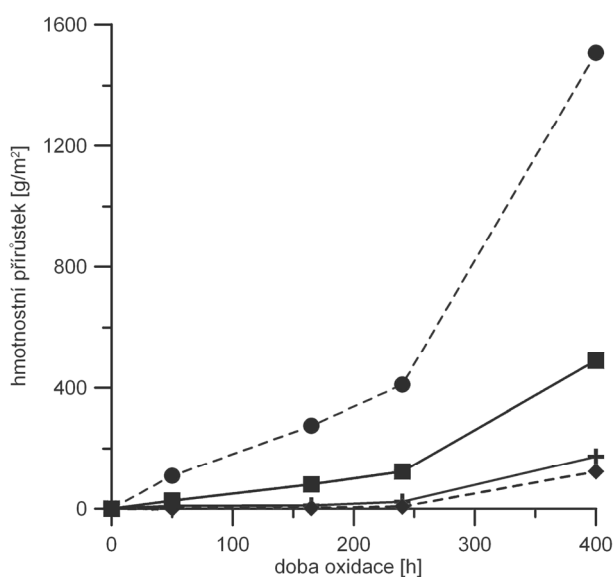
6. Vlastnosti materiálů Ti-Al-Si

Tvrdost připravených slitin stoupá s rostoucím obsahem křemíku ve slitině, tedy s objemovým podílem silicidu Ti_5Si_3 , až na hodnotu bezmála $800 \text{ HV } 10$ (tab. II).

Oxidační odolnost připravených slitin Ti-Al-Si při teplotách $800\text{--}900 \text{ °C}$ je vyšší než u binární slitiny Ti-Al vyrobené postupy tavné metalurgie (obr. 8). Projevuje se zde pozitivní vliv křemíku na kompaktnost a přilnavost oxidické vrstvy tvorbou oxidu křemičitého, který vyplňuje póry v oxidické vrstvě tvořené směsí TiO_2 (rutilu) a Al_2O_3 (korundu). Odolnost materiálů Ti-Al-Si proti vysokoteplotní oxidaci je přibližně srovnatelná s komerčními slitinami niklu určenými pro použití za vysokých teplot. Ve srovnání s titanem hutní čistoty mají tyto materiály až stokrát nižší rychlost oxidace při teplotách $800\text{--}900 \text{ °C}$.

Tabulka II
Závislost tvrdosti slitin Ti-Al-Si na jejich chemickém složení a objemovém podílu silicidu

Slitina	Podíl Ti_5Si_3 [obj.%]	Tvrdost [HV 10]
TiAl22Si10	38	545
TiAl19Si12	46	591
TiAl15Si15	58	680
TiAl8Si20	76	781



Obr. 8. Rychlost oxidace slitiny TiAl15Si15 v porovnání s TiAl45, titanem a komerční slitinou niklu Inconel 617; + TiAl15Si15, ■ TiAl45, ◆ Inconel 617, ● Ti

7. Závěr

Prezentované výsledky ukazují, že slitiny Ti-Al-Si o chemickém složení 10–30 hm.% Al a 10–20 hm.% Si je možné úspěšně vyrobit technologií reaktivní sintrace. Produkt je tvořen fázemi Ti_5Si_3 a TiAl, případně Ti_3Al . K výrobě je vhodné využít prášky titanu a vhodné slitiny Al-Si. Jemné struktury produktu a snížení pórovitosti lze dosáhnout použitím prášků slitiny Al-Si o velikosti částic menší než 100 μm . Minimální teplota procesu je 750 °C, což je výrazně méně, než je teplota tání vznikajících intermediálních fází. Oproti binárním slitinám Ti-Al se materiály Ti-Al-Si vyznačují zvýšenou oxidační odolností, srovnatelnou s komerčními niklovými slitinami pro použití za vysokých teplot.

Tato práce vznikla za finanční podpory projektu Grantové agentury Akademie věd ČR KJB201250801.

LITERATURA

1. Massalski T. B.: *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, Materials Park 1990.
2. Barták T., Dočekalová K., Zemčík L., Dlouhý A.: *Konference Metal 2008, Hradec nad Moravicí, 13.-15.5.2008, Sborník (CD, nestránkováno)*. Tanger, Ostrava 2008.
3. Lapin J., Hecht U.: *Konference Metal 2008, Hradec nad Moravicí, 13.-15.5.2008, Sborník (CD, nestránkováno)*. Tanger, Ostrava 2008. Riley D.P.: *Intermetallics* 14, 33 (2006).

P. Novák, D. Vojtěch, J. Šerák, J. Kubásek, F. Průša, V. Knotek, A. Michalcová, and M. Novák (Department of Metals and Corrosion Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague): **Synthesis of Intermediary Phases in Ti-Al-Si System by Reactive Sintering**

Reactive sintering as a simple and cost-effective method of preparation of bulk intermediary phases in the Ti-Al-Si system is presented. In this process, a pressed mixture of metal powders is transformed into the phases by thermally-activated chemical reactions. The alloys containing 10–20 wt.% of Si and 10–30 wt.% of Al were prepared by this technology. Pre-alloyed Al-Si powders are preferably used instead of Al and Si powders to improve the reactive sintering, reducing the product porosity. By optimization of the process parameters (temperature, heating rate, powder particle size), a porosity of less than 2 vol.% can be obtained. The material structure is formed by Ti_5Si_3 particles in the TiAl or Ti_3Al matrix. The kinetics of the process is controlled by the formation of an intermediary phase. The materials exhibit very high hardness (up to 800 HV 10) due to hard Ti_5Si_3 particles. The oxidation stability of the materials at high temperatures is comparable with that of commercial Ni-based alloys, but is much better than that of Ti-Al alloys.

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

OBSAH MINERÁLNÍCH LÁTEK VE VYBRANÝCH PRODUKTECH Z MOŘSKÝCH A SLADKOVODNÍCH ŘAS

LADISLAVA MIŠURCOVÁ^a, IVANA
STRATILOVÁ^c a STANISLAV KRÁČMAR^b

^a Ústav technologie a mikrobiologie potravin, ^b Ústav biochemie a analýzy potravin, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín, ^c Agrotest fyto, s.r.o., Havlíčkova 2787/121, 767 01 Kroměříž
misurcova@ft.utb.cz

Došlo 29.4.08, přepracováno 12.6.09, přijato 25.6.09.

Klíčová slova: minerální prvky, mořské a sladkovodní řasy

Úvod

Minerální látky se podílejí na výstavbě tkání a na životně důležitých biochemických reakcích v roli kofaktorů mnohých enzymů. Lidský organismus si je sám nedokáže vytvořit, proto jsou nezbytnou součástí potravy a jejich přísun lidské populaci je závislý na koncentraci minerálních látek v rostlinných a v živočišných surovinách.

Mořské a sladkovodní řasy jsou pro přímou spotřebu využívány v asijských zemích již od dávných dob. O jejich významu svědčí fakt, že byly vybrány již v šedesátých letech minulého století jako zdroj výživy kosmonautů, zejména z důvodu obsahu hodnotných bílkovin s hojným zastoupením esenciálních aminokyselin, minerálních látek, vitaminů i vlákniny¹. Po objevení jejich želírujících vlastností se extrakty z řas staly celosvětově významnou surovinou pro potravinářský, farmaceutický, ale i kosmetický průmysl, zejména pro výrobu hydrokoloidů, zahušťovačů a želírovacích látek². V evropských zemích byly odedávna využívány v přímořských státech jako krmivo pro hospodářská zvířata. V současné době mořské řasy získávají oblibu pro přípravu orientálních delikatesních pokrmů jako je sushi, či zeleninové saláty i v České republice. Sladkovodní řasy *Chlorella pyrenoidosa* a *Spirulina pacifica* jsou v podobě tablet a vloček používány jako výživové doplňky.

Chemické složení řas, včetně obsahů minerálních látek, je velmi proměnlivé. Závisí na přírodním prostředí (geografická lokalita, teplota, intenzita světla, koncentrace minerálních látek ve vodě) a také na druhu řas^{3,4}. Přítom-

nost některých sloučenin, jako je kyselina fytová a polysacharidy buněčných stěn (agary, karagenany, či algináty), může způsobit nižší využitelnost některých kovů pro organismus konzumenta^{5,6}. Dalším faktorem, který se podílí na resorpci jednotlivých kovů, je antagonistický vztah, kdy vyšší koncentrace některého kovu může omezit resorpci jiného⁷. Řasy mají vysokou kapacitu vázat těžké kovy. Je to dáno složením jejich buněčných stěn, které obsahují polysacharidy obsahující síru, v nichž hydroxylové, síranové i karboxylové skupiny mají schopnost výměny iontů a jsou důležitými vazebnými místy pro kationty těžkých kovů^{8–12}. Z tohoto důvodu jsou řasy využívány i jako bioindikátory znečištění. Biosorpce těžkých kovů může být ovlivněna jednak druhem řas, ale také některými přírodními faktory, jako je geografická poloha a roční období^{13–15}. Řasy, rostoucí ve studených vodách, jsou obvykle velmi citlivé na sezónní změny, zatímco červené a hnědé řasy, obývající tropické a subtropické oblasti, jsou vhodnými bioindikátory znečištění². Sezónní vlivy se projevují zejména u kadmia, zatímco u olova nejsou tak průkazné⁴. Dále bylo zjištěno, že biosorpce kadmia výrazně poklesla se zvyšující se koncentrací vápenatých iontů^{16,17}. Byly zjištěny i korelace mezi Cd a Cu, Cd a Zn, či Pb a Fe (cit.¹⁸).

Cílem této práce bylo stanovit obsahy Fe, Zn, Cu, Mn, B, P, Ca, Mg, K, Na, Cr v produktech z řas, které jsou na českém trhu běžně dostupné a zhodnotit jejich podíl na denní dávce ve vztahu k ostatním zdrojům minerálních látek. Vzhledem ke skutečnosti, že řasy poutají zájem odborníků nejen svou dietetickou hodnotou, ale také schopností absorbovat těžké kovy z prostředí, byly stanoveny i rizikové kovy Cd, Pb a Hg.

Experimentální část

Materiál a metody

Vzorky řas

Pro stanovení minerálních látek bylo vybráno 11 produktů, které byly koupeny jako výživové doplňky nebo sušené řasy ve specializované prodejně, s ohledem na obecné rozdělení řas do čtyř skupin, jež jsou charakterizovány jejich barvou: na zelené (Chlorophyta – *Chlorella pyrenoidosa*), hnědé (Fucophyceae, Phaeophyceae – *Eisenia bicyclis*, *Hizikia fusiformes*, *Laminaria japonica*, *Undaria pinnatifida*) a červené (Rhodophyta – *Palmaria palmata*, *Porphyra tenera*, *Digenes simplex*). *Spirulina*, jež patří mezi oxygenní fotosyntetické bakterie (Cyanobacteria)¹⁹, bývá často označována jako modrozeleňá řasa (Cyanophyceae)². Charakteristika jednotlivých vzorků je uvedena v tab. I.

Tabulka I
Vyšetřované produkty z řas

Produkt	Označení vzorku	Výrobce	Původ suroviny	Řasa
Chlorella Tabs	C	Chlorella centrum s.r.o.	Taiwan	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>
Spirulina Pacifica	S	Nutrex, Inc. USA	Hawai	<i>Spirulina pacifica</i>
Arame	A	Country life s.r.o.	Japonsko	<i>Eisenia bicyclis</i>
Hijiky	H	Country life s.r.o.	Japonsko	<i>Hizikia fusiformes</i>
Kombu	K	Country life s.r.o.	Japonsko	<i>Laminaria japonica</i>
Kombu-Kelp	KK	Marksman-import Zlín	Japonsko	<i>Laminaria japonica</i>
Wakame	W	Country life s.r.o.	Japonsko	<i>Undaria pinnatifida</i>
Wakame-instant	WI	Country life s.r.o.	Japonsko	<i>Undaria pinnatifida</i>
Dulse vložky BIO	D	Lifefood CR, s.r.o.	USA	<i>Palmaria palmata</i>
Korzický čaj-Makura	M	Sunfood	Japonsko	<i>Digenes simplex</i>
Nori vložky	NV	Sunfood	Japonsko	<i>Porphyra tenera</i>

Použité chemikálie

Pro chemický rozklad vzorků i další stanovení byly použity chemikálie čistoty p. a., výrobce Lab:Ner, v koncentracích: 98% H₂SO₄ (w/w), 30% H₂O₂ (w/w), 65% HNO₃ (w/w) a 35% HCl (w/w). Standardy pro Na, K, Mg, Ca, P, Fe, Zn a Mn byly koupeny u firmy Sigma-Aldrich, standardy pro Cu, B, Cr, Pb, Cd, Hg a modifikátory pro termickou stabilizaci vzorků NH₄H₂PO₄ a Pd (15% roztok Pd(NO₃)₂ v 65% HNO₃ (w/w), kata-

logové číslo B 833 189 611) u firmy Merck.

Metody stanovení

Vzorky byly zhomogenizovány v laboratorním mlýnku na velikost částic 1 mm. Způsoby mineralizace a metody stanovení jednotlivých prvků jsou uvedeny v tab. II. Pro stanovení rtuti v přístroji TMA-254 (Tesla, ČR) bylo 0,3 g vzorku navažováno s přesností na 0,0001 g do speciální spalovací lodičky.

Tabulka II
Metody stanovení jednotlivých prvků

Prvek	Rozklad vzorku	Metodika	Kalibrační rozsah
P	zařízení Digester	spektrofotometrie	
Ca	zařízení Digester	AES acetylen – N ₂ O	12,5–50 mg l ⁻¹
Mg	zařízení Digester	F-AAS acetylen – vzduch	3–15 mg l ⁻¹
K	zařízení Digester	F-AAS acetylen – vzduch	40–200 mg l ⁻¹
Na	zařízení Digester	F-AAS acetylen – vzduch	5–20 mg l ⁻¹
Fe	uzavřený mikrovlnný	F-AAS acetylen – vzduch	2,5–10 mg l ⁻¹
Zn	uzavřený mikrovlnný	F-AAS acetylen – vzduch	0,5–2 mg l ⁻¹
Cu	uzavřený mikrovlnný	F-AAS acetylen – vzduch	0,6–2,5 mg l ⁻¹
Mn	uzavřený mikrovlnný	F-AAS acetylen – vzduch	1,2–5 mg l ⁻¹
Cr ^a	uzavřený mikrovlnný	ET-AAS	2,5–10 µg l ⁻¹
Pb ^b	uzavřený mikrovlnný	ET-AAS	5–30 µg l ⁻¹
Cd ^b	uzavřený mikrovlnný	ET-AAS	0,5–2 µg l ⁻¹
B	uzavřený mikrovlnný	spektrofotometrie	
Hg	bez rozkladu	TMA-254	0,5 µg l ⁻¹

Modifikátory pro termickou stabilizaci vzorků: ^a Pd, ^b NH₄H₂PO₄

Analýze P, Ca, Mg, K a Na předcházela rozklad vzorků směsí $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (cit.²⁰) v zařízení Digester DG 120 (EL Spektrum, SR). K navážce 0,5 g vzorku s přesností na 0,0001 g bylo přidáno 5 ml 98% H_2SO_4 (s přídatkem H_2SeO_3 v koncentraci 4,08 mg ml⁻¹) a 10 ml 30% H_2O_2 . Mineralizace probíhala při teplotě 350 °C po dobu 40 min. Poté bylo přidáno cca 6 ml 30% H_2O_2 a rozklad vzorku probíhal dalších 15 min. Mineralizát byl převeden a doplněn do 100ml odměrné baňky.

Pro stanovení Fe, Zn, Cu, Mn, B, Cr, Pb a Cd byl rozklad vzorků proveden v mikrovlnném uzavřeném systému v mikrovlnné peci Mars 5-Xpress (Varian, Inc., Austrálie). Navážka 0,5 g vzorku s přesností na 0,0001 g byla podrobena rozkladu ve speciální nádobce z teflonu o objemu 75 ml působením 8 ml mineralizační směsi (65% HNO_3 (w/w) + 35% HCl (w/w) + H_2O v poměru 1 : 1 : 2) po dobu 20 min při teplotě 190 °C. Mineralizát byl převeden a doplněn do 50ml odměrné baňky.

Vzhledem k charakteru vzorků byly prvky stanoveny metodami platnými pro krmiva^{20,21}. Spektrofotometr VIS –

Specol 10 (Carl Zeiss Jena, NDR) byl použit pro stanovení P a B. Fosfor byl stanoven v mineralizátu při vlnové délce 430 nm po obarvení vybarvovacím činidlem na bázi molybdenanu amonného a vanadičnanu amonného²⁰. Bor byl stanoven v mineralizátu metodou podle Berger-Truoga azomethinem-H při vlnové délce 420 nm (cit.²¹).

Ostatní prvky byly stanoveny metodou AAS^{20,21} na přístroji Varian AA 240Z (Varian, Inc., Austrálie). Pro F-AAS byl použit dilutor SIPS pro automatické vstřikování vzorků. Mineralizáty byly aplikovány bez dalšího ředění a průtok vzorků byl stanoven na 5 ml min⁻¹.

Pro ET-AAS na přístroji GTA 120 – Varian AA 2402 (Varian, Inc., Austrálie) bylo pro nástřik vzorků využito automatického dávkovače PSD 120 a mineralizát byl aplikován bez dalšího ředění v objemu 20 µl. Pro termickou stabilizaci vzorků byly použity modifikátory: pro Cr – roztok Pd (10 µg Pd v nástřiku) a pro Pb a Cd – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (50 µg v nástřiku).

Vyhodnocení obsahů prvků bylo provedeno z pětibodových kalibračních křivek, stanovených použitím

Tabulka III

Obsah majoritních prvků v řasových produktech a ve vybraných potravinách

Produkt	Obsah prvků v mg kg ⁻¹ sušiny						
	Na	K	Mg	Ca	P	Na/K	Ca/P
^Z Chlorella	10,4	11,0	3,53	2,30	19,2	0,95	0,12
^M Spirulina	10,1	14,9	4,76	2,96	12,6	0,68	0,23
^H Arame	12,0	14,5	6,55	6,79	0,78	0,83	8,73
^H Hijiki	16,2	54,5	6,85	6,49	1,02	0,30	6,39
^H Kombu	27,1	90,9	6,72	5,74	4,76	0,30	1,21
^H Kombu-Kelp	21,2	48,7	5,61	4,52	2,35	0,43	1,92
^H Wakame	62,6	64,8	12,0	4,94	6,04	0,97	0,82
^H Wakame-instant	74,9	1,49	9,43	5,31	3,52	50,3	1,51
^H Průměr	35,7	45,8	7,87	5,63	3,08	8,85	3,43
^Č Dulce	22,8	105	3,46	2,08	4,97	0,22	0,42
^Č Korzický čaj	20,8	20,4	11,4	52,8	0,60	1,02	87,9
^Č Nori vločky	8,55	26,0	40,6	5,72	2,02	0,33	2,83
^Č Průměr	17,4	50,6	18,5	20,2	2,53	0,52	30,4
Mateřské mléko	160	530	20	280	145	0,3	1,93
Játra vepřová	770	3500	240	65	4200	0,22	0,02
Špenát	900	6300	595	975	400	0,14	2,44
Hrách	200	6400	1200	610	3650	0,03	0,17
Fazole	210	12000	1015	1050	4000	0,02	0,26
Sója	60	16000	2450	1550	5400	0,004	0,29
Čaj černý	450	21600	2500	4300	6300	0,02	0,68
RDI^a	500	2000	325	800	1200	0,25	0,67

Indexy ^{Z, M, H, Č} značí zelenou a modro-zelenou sladkovodní, hnědé a červené mořské řasy, ^a RDI (Reference Daily Intake) – pro dospělého člověka v mg na den

automatického SIPS dilutoru. Kalibrační rozsahy jednotlivých prvků jsou uvedeny v tab. II. Ve všech vzorcích byla stanovena sušina²⁰ a obsahy kovů jsou vyjádřeny v mg kg⁻¹ sušiny. Hodnoty byly vyhodnoceny analýzou rozptylu (ANOVA) za použití statistického balíku Unistat, v. 5.1 a Office Excel®Microsoft (cit.²²).

Výsledky a diskuse

V tab. III a IV jsou uvedeny hodnoty stanovených prvků v analyzovaných řasových produktech. Pro srovnání jsou uvedeny i jejich obsahy ve vybraných potravinách a také hodnoty doporučených denních příjmů (RDI)²³.

Obsahy prvků vykazovaly značné rozdíly mezi skupinami sladkovodních a mořských řas, ale i mezi jednotlivými produkty v rámci skupiny.

Majoritní prvky jsou důležitými extra- a intracelulárními kationty, které udržují osmotický tlak uvnitř a vně buněk a podílí se na udržení acidobazické rovnováhy a membránového potenciálu buněk.

Produkty z hnědých i z červených mořských řas obsahovaly vyšší hodnoty Na, K, Mg a Ca než produkty ze sladkovodních řas *Chlorella* a *Spirulina*, u nichž byl naopak zjištěn vysoký obsah P. V hnědých mořských řasách byl vyšší obsah Na a P, v červených naopak K, Mg a Ca, přičemž velké rozdíly byly zjištěny i mezi řasami jedné skupiny. Sodík se v potravinách vyskytuje ve velmi proměnlivém množství a často záleží na množství použitého NaCl při solení potravin; v případě mořských řas závisí na stupni vyprání suroviny. Naproti tomu K je v potravinách přítomen v mnohem vyšších koncentracích. Přirozeně jsou Na a K nejvíce obsaženy ve špenátu, v luštěninách a v černém čaji²³. Ve vyšetřovaných vzorcích řas byly nalezeny spíše nižší hodnoty Na; nejvyšší hodnoty byly zjištěny v produktu Wakame instant z hnědé mořské řasy *U. pinnatifida*. Nejvyšší hodnoty K byly obsaženy ve vzorku Dulce vložky BIO z červené mořské řasy *P. palmata* a také v Kombu z hnědé mořské řasy *L. japonica*, ale ve srovnání s vybranými potravinami je toto množství opět malé. Optimální poměr Na a K ve stravě 1 : 2,5 je důležitým faktorem v prevenci proti vysokému krevnímu tlaku a ateroskleróze²⁴. Velmi příznivý poměr Na/K byl zjištěn ve vzorcích Dulce vložky BIO a Nori vložky z červených řas a ve vzorcích Hijiki, Kombu a Kombu-Kelp z hnědých mořských řas. Vysoký byl pouze ve vzorku Wakame instant. Při zjišťování poměru Na/K je však důležitá jeho hodnota v celé dietní dávce. Mezi největší zdroje Mg patří černý čaj, pražená káva, ale také luštěniny, zejména sója²³. V analyzovaných řasách bylo nejvíce Mg zjištěno v Nori vložkách z červené mořské řasy *P. tenera*. Největším zdrojem Ca jsou sýry, černý čaj, vaječný žloutek, luštěniny i špenát²³. Ve vzorcích řas byly zjištěny nízké hodnoty Ca, nejvyšší obsah byl stanoven v Korzickém čaji – Makura, jež obsahuje červenou řasu *D. simplex*. Pro vstřebávání obou prvků je důležitý jejich vzájemný poměr, kdy přijímaný P by neměl převýšit dvojnásobné množství Ca

(cit.²). Příznivý poměr byl pouze u vzorku Wakame. Bohatým zdrojem P jsou ořechy, sýry, černý čaj a luštěniny²³. Nejvyšší obsah P byl zjištěn ve vzorcích *Chlorella Tabs* a *Spirulina Pacifica* ze sladkovodních řas. Ve srovnání s RDI byly zjištěné obsahy majoritních prvků v produktech z mořských a sladkovodních řas poměrně nízké.

Minoritní prvky jsou důležitými biogenními prvky, jejichž dietní potřeba je velmi nízká, avšak jejich nedostatek vede k vážným zdravotním problémům. V lidském organismu jsou součástí mnoha metaloenzymů, které se podílejí na všech významných metabolických dějích^{25–27}.

Nejvyšší hodnoty Zn a Mn byly stanoveny ve vzorcích ze sladkovodních řas; Fe, Cu, Cr a B ve vzorcích z červených mořských řas. Červené mořské řasy obsahovaly obecně mnohem vyšší hodnoty Fe, Cu, Mn, Cr i B než hnědé řasy; v případě Fe 9násobek, u Mn dokonce 22násobek. Pouze obsahy Zn byly nepatrně vyšší u hnědých řas.

Největším zdrojem Fe byl vzorek Nori vložky a oba produkty ze sladkovodních řas *Spirulina Pacifica* a *Chlorella Tabs*. Hnědé řasy obsahovaly hodnoty až o dva řády nižší, přesto jsou i tato množství srovnatelná s jinými zdroji Fe, jako jsou vepřová játra, černý čaj, či luštěniny²³. Nejvyšší obsahy Zn, srovnatelné s obsahem zinku v luštěninách²³, byly zjištěny ve vzorcích *Spirulina Pacifica* a Wakame-instant, jež dvojnásobně převyšovaly průměrné hodnoty ve vzorcích z červených a hnědých mořských řas. Nejvíce Cu a Mn bylo obsaženo ve vzorcích Nori vložky a *Spirulina pacifica*. Naopak nejnižší hodnoty Mn byly zjištěny ve vzorcích z hnědých řas. Zdrojem Mn jsou obiloviny a luštěniny, ale také maliny a borůvky²³. Velmi vysoký obsah Mn je v čajových lístcích a v některých druzích koření, jako je hřebíček, kardamom a zázvor²³. Nejvyšší hodnoty Cr byly stanoveny ve dvou vzorcích z červených řas – Korzickém čaji – Makura a Nori vložkách. Nejnižší hodnoty byly zjištěny opět u vzorků z hnědých řas. Za bohatý zdroj Cr jsou považovány pivovarské kvasnice²³.

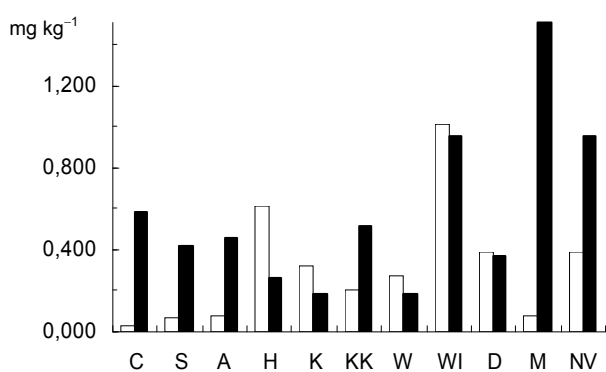
Bor je prvek, jehož esencialita pro člověka byla mnohokrát diskutována v devadesátých letech minulého století. Nejvyšší hodnoty B byly zjištěny ve vzorku Hijiki z hnědé řasy *H. fusiformes* a v Korzickém čaji – Makura; nejnižší ve vzorcích ze sladkovodních řas, ale i tyto hodnoty jsou srovnatelné s obsahem B v luštěninách. Všechny zjištěné obsahy minoritních prvků významně převyšují jejich RDI.

Obsah rizikových kovů v potravinách patří k hlavním ukazatelům zdravotní nezávadnosti potravin, proto byla stanovena jejich nejvyšší přípustná množství. V případě řas, či produktů z nich, nejsou v ČR limity stanoveny. V této práci byly naměřené hodnoty Cd, Pb a Hg porovnány s limity pro obsah toxických kovů v řasách a v řasových produktech, které stanovila Francie (jako jediná evropská země). Pro Cd i Pb platí stejný limit $\leq 5,0$ mg kg⁻¹ sušiny a pro rtuť $\leq 0,1$ mg kg⁻¹ sušiny²⁵. Nejnižší hodnoty Cd byly zjištěny ve vzorcích *Chlorella Tabs* a *Spirulina* ze sladkovodních řas a také ve vzorku

Tabulka IV
Obsah minoritních prvků v řasových produktech a ve vybraných potravinách

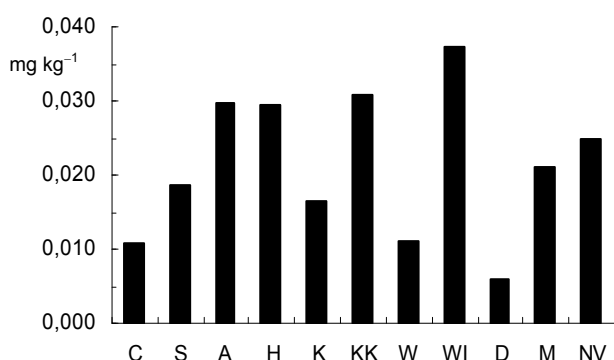
Produkt	Sušina v %	Obsah prvků v mg kg ⁻¹ sušiny					
		Fe	Zn	Cu	Mn	Cr	B
^Z Chlorella	92,9	1185	24,7	6,21	77,8	1,38	27,5
^M Spirulina	93,5	1480	59,2	7,26	240	1,08	33,0
^H Arame	87,4	63,4	27,2	4,30	3,94	0,77	37,0
^H Hijiki	88,4	56,4	16,2	2,02	6,20	0,55	117
^H Kombu	91,0	73,8	18,2	1,64	4,67	0,71	89,5
^H Kombu-Kelp	91,3	76,4	19,3	1,95	3,90	0,43	87,5
^H Wakame	89,7	70,9	22,5	3,41	6,94	0,40	69,0
^H Wakame-instant	88,5	304	50,7	3,07	11,4	0,93	33,0
^H Průměr		107	25,7	2,73	6,17	0,63	72,1
^Č Dulse	94,4	717	37,0	4,60	27,5	0,98	52,0
^Č Korzický čaj	94,9	283	16,4	4,70	20,0	8,01	107
^Č Nori vločky	84,0	1833	19,4	15,8	360	4,90	69,5
^Č Průměr		944	24,3	8,37	136	4,63	76,0
Mateřské mléko		0,5	1,2	0,33	0,02	0,0003	0,07
Játra vepřová		250	84	16,5	3,9	0,08	0,25
Špenát		25	8,65	1,15	18,8	0,07	1,95
Hrách		58	34,5	6,7	11,6	0,06	6,6
Fazole		70,5	29,5	9,5	16	0,08	20
Sója		80	48	14	52	0,07	28
Čaj černý		160	30,5	22	680	1,61	
RDI^a		10	10	2,25	3,5	0,05–0,20	– ^b

Indexy ^{Z, M, H, Č} značí zelenou a modro-zelenou sladkovodní, hnědé a červené mořské řasy, ^a RDI (Reference Daily Intake) – pro dospělého člověka v mg na den, ^b hodnota nebyla stanovena



Obr. 1. Obsah kadmia a olova v mg kg⁻¹ sušiny ve vzorcích: Chlorella Tabs (C), Spirulina (S), Arame (A), Hijiki (H), Kombu (K), Kombu-Kelp (KK), Wakame (W), Wakame instant (WI), Dulse (D), Korzický čaj – Makura (M), Nori vločky (NV); □Cd, ■Pb

Arame z hnědé mořské řasy a v Korzickém čaji – Makura z červené mořské řasy. Nejvyšší hodnota 1,01 mg kg⁻¹ sušiny byla nalezena ve vzorku Wakame instant z hnědé mořské řasy *U. pinnatifida*. Obecně lze konstatovat, že produkty z hnědých i z červených mořských řas obsahovaly vyšší hodnoty Cd oproti produktům ze zelených a modrozelených sladkovodních řas. V případě Pb se hodnoty pohybovaly od 0,18 mg kg⁻¹ sušiny v přípravcích Kombu a Wakame, do 1,51 mg kg⁻¹ sušiny v přípravku Korzický čaj – Makura. Ani v jednom vzorku však nebylo překročeno deklarované množství 5,0 mg kg⁻¹ sušiny (obr. 1). Bylo shledáno, že koncentrace Hg ve vzorcích ze sladkovodních i mořských řas byly velmi nízké (obr. 2) a jsou ve shodě s dalšími autory^{15,28,29}. Nejnižší hodnota Hg 0,006 mg kg⁻¹ sušiny byla stanovena ve vzorku Dulse z červené mořské řasy.



Obr. 2. Obsah rtuťi v mg kg⁻¹ sušiny ve vzorcích: Chlorella Tabs (C), Spirulina (S), Arame (A), Hijiki (H), Kombu (K), Kombu-Kelp (KK), Wakame (W), Wakame instant (WI), Dulce (D), Korzický čaj – Makura (M), Nori vločky (NV)

Závěr

Obsahy minerálních látek v produktech ze sladkovodních a mořských řas mohou být ovlivněny druhem řas, ale také různými podmínkami vnějšího prostředí. Ze zjištěných výsledků je patrné, že všechny vyšetřované produkty ze sladkovodních i mořských řas jsou významným zdrojem minerálních látek. Obsahy majoritních prvků jsou ve srovnání s ostatními potravinami nízké, ale minoritní prvky dosahují koncentrací, které jsou obsaženy ve významných zdrojích těchto prvků, případně je ještě převyšují. Stanovené hodnoty těžkých kovů byly velmi nízké a ani v jednom případě nebyly překročeny francouzské limity, určené pro potravinářské produkty řas a sinic.

Obecně byly v produktech z mořských a sladkovodních řas zjištěny obsahy jednotlivých prvků v následujícím pořadí: Fe > Mn > B > Zn > K > Na > Mg > Cu > Ca > P > Cr a v případě toxických prvků: Pb > Cd > Hg.

Vzhledem k významnému obsahu minoritních prvků by výrobky z řas mohly být součástí nebo doplňkem stravy. Tomu zatím brání nízká konzumace těchto produktů českým spotřebitelem, zčásti zaviněná i malou informovaností obyvatelstva.

LITERATURA

- Dawczynski C., Schubert R., Jahreis G.: *Food Chem.* 103, 891 (2007).
- McHugh D. J.: *FAO Fisheries technical paper 441*. Rome 2003.
- Lares M. L., Flores-Muñoz G., Lara-Lara R.: *Environ. Pollut.* 120, 595 (2002).
- Riget F., Johansen P., Asmud G.: *Mar. Pollut. Bull.* 30, 409 (1995).
- Koplík R., Čurdová E., Mestek O.: *Chem Listy.* 91, 38 (1997).
- Duškova D., Dvořák R., Rada V., Doubek J., Marounek M.: *Acta Vet. Brno.* 70, 381 (2001).
- Kafka Z., Punčochářová J.: *Chem. Listy.* 96, 611 (2002).
- Hu S., Tang C. H., Wu M.: *Sci. Total. Environ.* 187, 65 (1996).
- Yu Q., Matheickal J. T., Yin P., Kaewsarn P.: *Wat. Res.* 33, 1534 (1999).
- Basha S., Murthy Z. V. P., Jha B.: *Chem. Eng. J.* 137, 480 (2008).
- Ghimire K. N., Inque K., Ohto K., Hayashida T.: *Biores. Technol.* 99, 32 (2008).
- Yoshida N., Ykeda R., Okuno T.: *Bioresour. Technol.* 97, 1843 (2006).
- Villares R., Puente X., Carballeira A.: *Environ. Pollut.* 119, 79 (2002).
- Vasconcelos M. T. S. D., Leal M. F. C.: *Mar. Chem.* 74, 65 (2001).
- Muñoz-Barbosa A., Gutierrez-Galindo E. A., Flores-Muñoz G.: *Mar. Environ. Res.* 49, 123 (2000).
- Hashim M. A., Chu K. H.: *Chem. Eng. J.* 97, 249 (2004).
- Tsui M. T. K., Cheung K. C., Tam N. F. Y., Wong M. H.: *Chemosphere* 65, 51 (2006).
- Caliceti M., Argese E., Sfriso A., Pavoni B.: *Chemosphere* 47, 443 (2002).
- Kalina T., Váňa J.: *Sinice, řasy, houby, mechorostry a podobné organismy v současné biologii*. UK, Praha 2005.
- Javorský P.: *Chemické rozborý v zemědělských laboratořích, I. díl*. MZV ČSR, České Budějovice 1987.
- Zbiral J.: *Analýza rostlinného materiálu. Jednotné pracovní postupy*. ÚKZÚZ Brno 1994.
- Snedecor G. W., Cochran W. G.: *Statistical Methods*. 6. vyd. Iowa State University, Iowa 1967.
- Velíšek J.: *Chemie potravin 2*. OSSIS, Tábor 2002.
- Van Cauwenbergh R., Hendrix P., Robberecht H. J., Deelstra H. A.: *Eur. Food Res. Technol.* 209, 63 (1999).
- Leary S. C., Cobine P. A., Kaufman B. A., Guercin G. H., Mattman A., Palaty J., Lockitch G., Winge D. R., Rustin P., Horvath R., Shoubridge E. A.: *Cell Metab.* 5, 9 (2007).
- O'Dell B. L.: *J. Nutr.* 130, 1432S (2006).
- Möllsten A., Marklund S. L., Wessman M., Svensson M., Forsblom C., Parkkonen M., Brismar K., Groop P. H., Dahlquist G.: *Diabetes* 56, 265 (2007).
- Mabeau S., Fleurence J.: *Trends Food Sci. Technol.* 4, 103 (1993).
- Phaneuf D., Cote I., Dumas P., Ferron L.A., Leblanc A.: *Environ. Res., Section A* 80, 175 (1999).

L. Mišurcová^a, I. Stratilová^c, and S. Kráčmar^b
 (^aDepartment of Food Technology and Microbiology,
^bDepartment of Food Biochemistry and Analysis, Faculty
 of Technology, Tomas Bata University, Zlín, ^cAgrotest
 Fyto, Ltd, Kroměříž): **Mineral Contents in Food Products from Freshwater Algae and Seaweed**

Differences in the contents of macroelements (P, Ca, Mg, K, Na), trace elements (Fe, Zn, Cu, Mn, B, Cr) and toxic elements (Pb, Cd, Hg) in food products prepared from freshwater algae or seaweed are discussed. Generally, the contents of macroelements are low. On the other hand, high contents of trace elements were observed. The order of macro- and trace elements in the products is Fe >

Mn > B > Zn > K > Na > Mg > Cu > Ca > P > Cr and that of toxic elements Pb > Cd > Hg. The highest Fe contents were found in products from red seaweed *Porphyra tenera*, blue-green freshwater algae *Spirulina pacifica* and green freshwater algae *Chlorella pyrenoidosa*, 1833, 1480 and 1185 mg kg⁻¹, respectively. Higher amounts of toxic elements were found in seaweed products. The highest contents of Cd and Hg were in a product from brown seaweed Wakame instant, 1.010 and 0.037 mg kg⁻¹, respectively. The highest Pb values were in Corsican tea from red seaweed *Digenes simplex*, 1.509 mg kg⁻¹. The French limits for the toxic elements were not exceeded in the investigated products.

**Proděkan chemické sekce Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze
 upozorňuje, že pro přijímací řízení ve školním roce 2010/11**

v navazujícím magisterském studiu

je možno studovat v následujících studijních programech/oborech

Studijní program: Chemie

Studijní obory:

Analytická chemie

Anorganická chemie

Fyzikální chemie

Biofyzikální chemie

Jaderná chemie

Makromolekulární chemie

Organická chemie

Chemie životního prostředí

Modelování chemických vlastností nano- a biostruktur

Učitelství chemie a biologie pro SŠ

Učitelství chemie a matematiky (UK MFF) pro SŠ

Učitelství chemie jednooborové

Studijní program: Biochemie

Studijní obor:

Biochemie

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza

Studijní obor:

Klinická a toxikologická analýza

Přihlášky a podrobné informace lze získat na adrese: PŘF UK, studijní oddělení, Albertov 6, 128 43 Praha 2,
 tel: 221 951 155, 221 951 156. Přihlášky ke studiu se přijímají do 28. února 2010.

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

POROVNÁNÍ KYSELE A BAZICKY KATALYZOVANÉ TRANSESTERIFIKACE KAFILERNÍHO TUKU METHANOLEM

ALEXANDRA PROŠKOVÁ, JIŘÍ KUČERA
a ZDENKA KOPICOVÁ

Výzkumný ústav potravinářský Praha, Radiová 7, 102 31
Praha 10
a.proskova@vupp.cz

Došlo 8.12.08, přijato 29.1.09.

Klíčová slova: biopaliva, transesterifikace, živočišné tuky, kafilerní tuk, methanol

Úvod

Od r. 2006 roste spotřeba ropných produktů rychleji než těžba ropy, což má za následek nejen rostoucí cenu, ale také klesající dostupnost¹. Protože nelze očekávat, že se tento trend v budoucnu změní, trvá již několik let snaha nahradit ropu jiným zdrojem energetické suroviny. Motorovou naftu je možné, s jistými výhradami, nahradit transesterifikovanými rostlinnými nebo živočišnými tuky². Použitím rostlinných i živočišných tuků jsou odčerpávány potravinářské suroviny, ať už tím, že se využívají vyprodukované tuky pro nepotravinářskou výrobu, nebo tím, že se omezují osevní plochy potravinářských plodin³. Proto byla vyvinuta značná snaha využít k výrobě transesterifikovaných tuků odpadní oleje a tuky, např. použité fritovací oleje u velkozpracovatelů^{4–6}, oleje získané z defektních kávových zrn⁷, případně oleje produkované řasami⁸. Ani tyto suroviny nevyhovují po všech stránkách. Jejich hlavním nedostatkem je velké rozptýlení zdrojů (použité fritovací oleje), malé množství vzhledem k potřebě (defektní kávová zrna) nebo prozatím nepříměřené náklady na pěstování (řasy).

Na druhé straně je k dispozici velké množství odpadního živočišného tuku v kafilériích, který je relativně levný a soustředěný v několika velkokapacitních závodech. Tento tuk se od předcházejících liší tím, že vzniká jako odpad a jeho kvalita může kolísat podle ročního období, způsobu odběru i kvality zpracování. Obecně platí, že kafilerní tuk má v porovnání s rafinovanými tuky vyšší číslo kyselosti dané jak zdrojem, tak i způsobem zpracování. Této skutečnosti musí být přizpůsobena technologie.

Transesterifikace tuků může probíhat dvojím mechanismem, jako obecně kyselou katalyzovanou solvolýzou, která probíhá atakem protonu v místě karboxylového kyslíku, přesunem elektronů a uvolněním glycerolu z esteru. Reakce probíhá tím lépe, čím je větší reaktivita alkoholu tvořícího reakční prostředí a čím je větší přebytek tohoto alko-

holu. Tato reakce probíhá v podstatě stejným mechanismem jako kyselou katalyzovaná esterifikace a řídí se stejnými pravidly. Poněkud odlišně probíhá bazicky katalyzovaná transesterifikace. Báze přemění alkohol v alkoholát a ten atakuje ester s následným uvolněním glycerolu. Obě metody transesterifikace jsou přibližně stejně často využívány při transesterifikaci rostlinných olejů. V případě odpadních tuků, zejména kafilerních živočišných tuků, je komplikujícím faktorem hydrolyza tuku, ke které dochází v průběhu separace i skladování. Ta se projevuje poměrně vysokým číslem kyselosti, tj. vysokým obsahem volných mastných kyselin, které v kyselém prostředí tvoří estery běžným mechanismem esterifikace, zatímco v bazickém prostředí nereagují. Při transesterifikaci tuků je uvolňovaným alkoholem glycerol a nejčastěji používaným rozpouštědlem vysoce reaktivní methanol. Transesterifikace v alkalickém prostředí má některé výhody proti transesterifikaci v prostředí kyselém (např. nižší koroze), ale v případě transesterifikace odpadních živočišných tuků je nutné porovnat skutečné výtěžky reakce, což bylo předmětem této práce.

Experimentální část

Použitá surovina

Kafilerní tuk byl získán ze závodu firmy Agris s.r.o., Medlov, ČR. Tento tuk je získáván převážně z vepřového a hovězího odpadu s malým množstvím ostatních živočišných tuků. U každé šarže se stanovují základní vlastnosti, především číslo kyselosti, které v závislosti na mnoha faktorech, včetně ročního období, kolísá mezi 20 a 40 mg KOH/g. Zpracování zahrnuje expanzní sušení, separaci za vysokého tlaku a teploty a konečné ochlazení. Bod tuhnutí se zpravidla pohybuje v rozmezí 40–50 °C. Číslo kyselosti použitého vzorku bylo 23,63 mg KOH/g.

Analytické metody

Obsah mastných kyselin v kafilerním tuku jsme stanovili plynovou chromatografií, postupem podle Bannona⁹. Pro plynovou chromatografii jsme použili přístroj Hewlett-Packard, model 6890N.

Podle obsahu jednotlivých mastných kyselin jsme vypočetli teoretický výtěžek methylesterů, který byl 808 mg methylesterů z 1 g tuku. Konverzi jsme pak vyhodnotili v procentech tohoto teoretického výtěžku.

Číslo kyselosti jsme stanovili podle ČSN 58 0130.

Pracovní postup

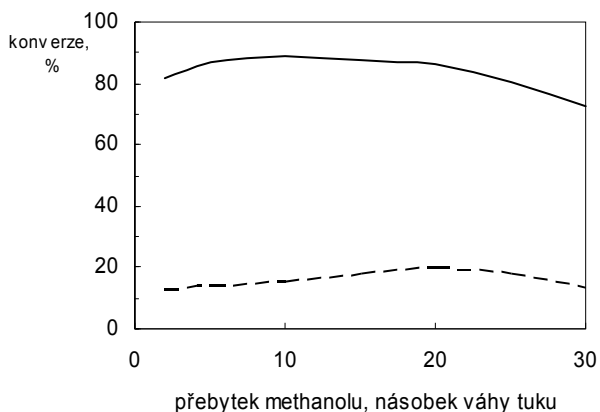
Transesterifikaci jsme prováděli v 500ml baňkách s kulatým dnem při různých teplotě, různé dávce katalyzátoru (kyselina sírová, NaOH), v různém přebytku methanolu a při různých reakčních dobách. Reakce jsme prováděli pod zpětným chladičem. Přebytek methanolu jsme volili v rozmezí dvojnásobku váhy tuku až jeho třicetnásobku, dobu reakce jsme volili v rozpětí 2–9 h, reakční teplotu

v rozmezí 70–95 °C a dávkou katalyzátoru (NaOH, kyselina sírová) v rozmezí 1–12 % pro NaOH a 1–5 % pro H₂SO₄. Optimalizace parametrů probíhala v pořadí: přebytek methanolu, reakční doba, dávka katalyzátoru a teplota. V každém následujícím optimalizačním stupni jsme použili optimální hodnotu parametru z předcházejícího stupně.

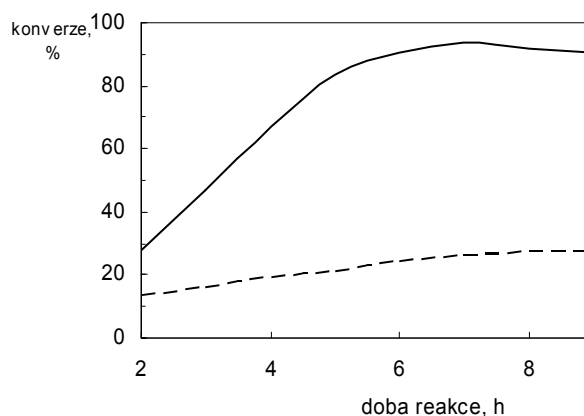
Výsledky a diskuse

Jako počáteční podmínky pro optimalizaci přebytku methanolu jsme volili koncentraci NaOH 6 % a koncentraci H₂SO₄ 1 %. Různé koncentrace obou katalyzátorů jsme volili proto, že jsme předpokládali nižší účinnost alkalického katalyzátoru vzhledem k přítomnosti volných mastných kyselin (jak odpovídá zjištěnému číslu kyselosti tuku). Teplotu jsme volili 80 °C a dobu reakce 4 h pro reakci v alkalickém prostředí. Pro kyselou reakci jsme od začátku volili drastičtější podmínky, a to 95 °C a 7 h, neboť pro modelové jednodruhové tuku byly tyto podmínky vhodné. Přebytek methanolu jsme volili v rozmezí dvou- až třicetinásobku shodně pro oba katalyzátory. Výsledek ukazuje obr. 1. Jak je z obrázku patrné, optimální přebytek methanolu je pro kyselou katalýzu podstatně nižší než pro katalýzu alkalickou. Obě optima jsou poměrně plochá a pokles konverze při vyšším přebytku methanolu lze vysvětlit zředěním směsi. Zatímco optimální přebytek methanolu při kyselou katalýze je cca desetinásobek, pro alkalickou katalýzu je optimální přebytek dvacetinásobný.

Tyto hodnoty jsme použili v dalším experimentu, kdy jsme optimalizovali dobu reakce v rozmezí dvou až devíti hodin. Toto rozmezí jsme volili proto, že doba dvou hodin je téměř jistě příliš nízká, zatímco doba přesahující devět hodin je z praktického hlediska nevhodná. Doba reakce má obecně pozitivní vliv na průběh reakcí a neočekávali jsme



Obr. 1. Závislost konverze při transesterifikaci kafilerního tuku na přebytku methanolu. — kyselou katalyzovaná reakce, - - - bazicky katalyzovaná reakce; reakční podmínky: alkalická transesterifikace: koncentrace NaOH 6 %, teplota 80 °C, reakční doba 4 h, kyselá transesterifikace: koncentrace H₂SO₄ 1 %, teplota 95 °C, reakční doba 7 h

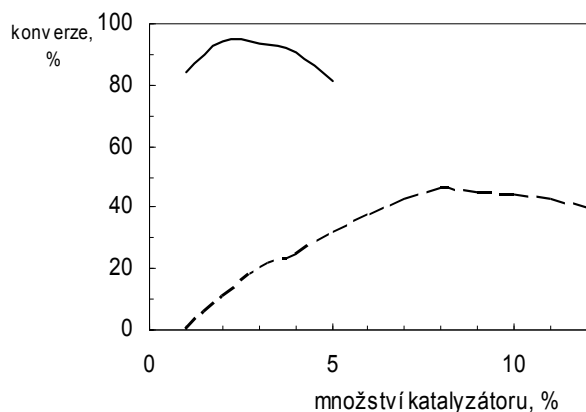


Obr. 2. Závislost konverze při transesterifikaci kafilerního tuku na době reakce. — kyselou katalyzovaná reakce, - - - bazicky katalyzovaná reakce; reakční podmínky: alkalická transesterifikace: koncentrace NaOH 6 %, teplota 80 °C, přebytek methanolu dvacetinásobný, kyselá transesterifikace: koncentrace H₂SO₄ 1 %, teplota 95 °C, přebytek methanolu dvacetinásobný

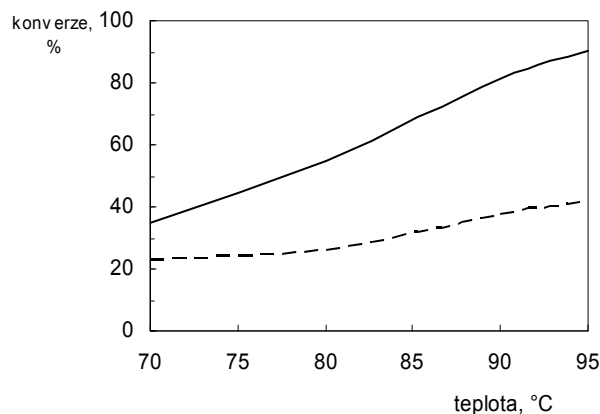
v tomto případě překvapení. Průběh ukázal, že se v tomto parametru kyselá i alkalická transesterifikace prakticky shodují. V obou případech koncentrace produktu (a tím i konverze) narůstá cca prvních sedm hodin a dále se již v podstatě nemění. Je však výrazný rozdíl mezi alkalickou a kyselou katalýzou, kde kyselá katalýza vede k vyšší konverzi v optimálním čase. Výsledky jsou patrné z obr. 2. V obou případech je za optimálního přebytku methanolu a v optimální době reakce konverze při bazicky katalyzované transesterifikaci jen cca 20 %, zatímco kyselou katalyzovanou transesterifikaci vede v obou případech ke konverzi vyšší než 90 %.

Výsledky optimalizace přebytku methanolu a doby reakce mohou být dále ovlivněny optimální koncentrací katalyzátoru. V obou předcházejících experimentech jsme použili různou dávku katalyzátoru pro kyselou a alkalickou reakci. V dalším jsme se pokusili stanovit pro oba typy reakce optimální dávku katalyzátoru, přičemž jsme respektovali obecně nižší nezbytnou dávku kyseliny při kyselou katalyzované reakci, než báze při bazicky katalyzované reakci. Proto jsme dávku kyseliny sledovali v rozmezí koncentrací 1–5 % a koncentraci NaOH v rozmezí 1–12 %. Koncentrace NaOH podobné koncentracím H₂SO₄ jsme použili pro případ, že by z nějakých důvodů i zde tato nízká koncentrace byla ne-li optimální, tedy alespoň dostačující. Ukázalo se však, že optimální koncentrace, která je v případě kyselou katalyzované transesterifikace 2–3 %, je v případě alkalicky katalyzované transesterifikace 8 %. Překvapivé však bylo, že se při optimální dávce NaOH zvýší konverze až na 45 %. Výsledky jsou shrnuty v obr. 3.

Konečně posledním optimalizovaným parametrem byla teplota. Zvýšení teploty obecně vede k urychlení reakce (pokud nedochází současně k tepelnému rozkladu



Obr. 3. Závislost konverze při transesterifikaci kafilerního tuku na množství katalyzátoru. — kyselá katalyzovaná reakce, - - - bazicky katalyzovaná reakce; reakční podmínky: alkalická transesterifikace: teplota 80 °C, přebytek methanolu dvacetinásobný, reakční doba 4 h, kyselá transesterifikace: teplota 95 °C, přebytek methanolu dvacetinásobný, reakční doba 7 h



Obr. 4. Závislost konverze při transesterifikaci kafilerního tuku na teplotě. — kyselá katalyzovaná reakce, - - - bazicky katalyzovaná reakce; reakční podmínky: alkalická transesterifikace: přebytek methanolu dvacetinásobný, reakční doba 7 h, koncentrace NaOH 8 %, kyselá transesterifikace: přebytek methanolu dvacetinásobný, reakční doba 7 h, koncentrace H₂SO₄ 2 %

produktu, což není tento případ). Proto ve shodě s očekáváním v celém rozsahu sledovaných teplot konverze vzrůstala. V případě kyselá katalyzované reakce bylo dosaženo při nejvyšší teplotě (95 °C) konverze opět více než 90 %. Také při bazicky katalyzované transesterifikaci jsme dosáhli za těchto optimalizovaných podmínek nejvyšší konverze, tj. 42 %. Průběh závislosti je uveden na obr. 4.

Závěr

Prokázali jsme, že kafilerní tuk, vyrobený převážně z vepřového odpadu a kadaverů s malým přídavkem hovězího a dalších druhů tuku, je vhodnou surovinou pro transesterifikaci s cílem výroby biopaliva. Možná je jak kyselá, tak i bazicky katalyzovaná transesterifikace, přičemž bazicky katalyzovaná esterifikace vede k nižší konverzi. Nižší konverze při bazicky katalyzované transesterifikaci je dána pravděpodobně relativně vysokým obsahem volných mastných kyselin, které jsou snadno esterifikovány v kyselém prostředí, ale nereagují v prostředí alkalickém. V alkalickém prostředí při teplotě 95 °C, v dvacetinásobném přebytku methanolu a s 8 % NaOH jsme po 8 h reakce dosáhli konverze 45 %. Při kyselá katalyzované transesterifikaci byl optimální přebytek methanolu desetinásobek, koncentrace kyseliny sírové 2,5 %, teplota a doba reakce stejná jako u bazicky katalyzované transesterifikace. Za těchto podmínek jsme dosáhli výtěžek přes 90 %.

Bazicky katalyzovanou transesterifikaci kafilerního tuku lze i přes nízkou konverzi použít, pokud by byly nereagované volné mastné kyseliny předeny na směs uhlovodíků např. krakováním¹⁰.

Autoři děkují Ministerstvu zemědělství ČR za finanční podporu (v rámci projektu NAZV ev.č. QG60079).

LITERATURA

1. <http://www.lifeaftertheoilcrash.net>, staženo 3.4.2008.
2. Myniyappa P. R., Brammer S. C., Noureddini H.: *Bioresour. Technol.* 56, 19 (1996).
3. Stein K.: *J. Am. Diet. Assoc.* 107, 1870 (2007).
4. Canacki M.: *Bioresour. Technol.* 98, 183 (2007).
5. Zhang Y., Dube M. A., McLean D. D., Kates M.: *Bioresour. Technol.* 89, 1 (2003).
6. Zhang, Y., Dube M. A., McLean D. D., Kates M.: *Bioresour. Technol.* 90, 229 (2003).
7. Oliveira L. S., Franca A. S., Camargos R. R. S., Ferraz V. P.: *Bioresour. Technol.* 99, 3244 (2008).
8. Xiaoling Miao, Qingyu Wu: *Bioresour. Technol.* 97, 841 (2006).
9. Bannon C. D., Craske J. D., Hilliker A. E.: *JAOAC* 62, 1501 (1985).
10. Pioch D., Lozano P., Rasoanantoandro M. C., Graille J., Geneste P., Guida A.: *Oleagineux* 48, 289 (1993).

A. Prošková, J. Kučera, and Z. Kopicová (*Food Research Institute, Prague*): Comparison of Acid- and Alkali-Catalyzed Transesterification of Rendering Plant Fat with Methanol

Acid- and alkali-catalyzed transesterifications of fat from rendering plant as a source for production of biodiesel fuels were compared. The alkali-catalyzed reaction gives lower conversions of triglycerides, probably due to high contents of free fatty acids. The acid-catalyzed transesterification is more appropriate as it gives high yields of triglycerides but requires higher temperatures and long reaction times.

NOVÉ EXPLICITNÍ VZTAHY PRO VYJÁDRĚNÍ TERMINÁLNÍCH PÁDOVÝCH RYCHLOSTÍ TUHÝCH ČÁSTIC

MILOSLAV HARTMAN, OTAKAR TRNKA
a MICHAEL POHOŘELÝ

Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky,
v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6-Suchbátka
hartman@icpf.cas.cz

Došlo 17.12.08, přijato 20.2.09.

Klíčová slova: fluidace, sedimentace, pádová rychlost,
součinitel odporu, tuhé částice

Úvod

V rámci studia chování fluidních reaktorů^{1–16} jsme se v uplynulém období podrobně zabývali také problematikou terminálních pádových (sedimentačních, úletových) rychlostí sférických i nesférických tuhých částic. Výsledky jednotlivých prací jsme prezentovali v desítkách sdělení a naše výzkumné aktivity v tomto směru před několika lety skončily. Souhrou okolností nedávno objevený a neprávem opomíjený přístup Abrahama¹⁷ nás svou jednoduchostí a užitečností zaujal natolik, že se jím v této práci zabýváme blíže.

Při řešení hydrodynamických úloh obtékání tuhých těles se vyskytuje součinitel odporu samostatně v závislosti na režimu toku. V technické praxi (např. při fluidaci či sedimentaci) obvykle hledáme terminální (ustálenou) pádovou či úletovou rychlost zájmové částice. Časté jsou také případy, kdy pro danou pádovou rychlost (rychlost proudění tekutiny) určujeme průměr / velikost částice. Čistě teoretické výpočty jsou možné jen pro koule v oblasti plíživého (velmi pomalého) proudění, kde platí Stokesův zákon, tj. pro $Re_t < 0,1$. Závislost součinitele odporu pro $Re_t > 0,1$ je dána z pokusných výsledků.

Je zřejmé, že k rozdílnostem v experimentálních datech přispívá i skutečnost, že se při obtékání těles uplatňuje jak odpor tvarový, tak i odpor vyvolaný třením. Hlavní příčina v nesnadné regresi pokusných výsledků plyne především z neobvyklé šíře potřebného rozsahu podmínek toku ($Re_t \in < 0,1; 10^5 >$). Ve svém souborném článku¹³ jsme prezentovali řadu regresních či korelačních vztahů typu $C_D = C_D(Re_t)$ svých i jiných autorů pro kulovité částice, pokrývajících různě široké oblasti hodnot Re_t . Např. Clift a spol.¹⁸ doporučují pro součinitel odporu šestisegmentovou korelaci obsahující celkem 18 empirických konstant. Jednosegmentové regresní rovnice s pěti nastavitelnými parametry odvodili Flemmer a Banks¹⁹ a Turton a Levenspiel²⁰. Vzhledem k jejich délce a komplikovanosti

tyto rovnice neuvádíme a odkazujeme čtenáře na literaturu^{13,18–20}. Přes jistý pokrok, problém vlivu tvaru částic na pádovou rychlost není dosud rigorózně vyřešen^{15,21–23}. Zvláště u částic větších průměrů se může uplatnit i případný vliv stěn.

Cílem této práce je navrhnout na základě Abrahamaova přístupu soubor neobyčejně jednoduchých explicitních vztahů, umožňujících velmi rychle, nicméně velice přesné výpočty součinitele odporu, terminální pádové rychlosti dané kulovité částice a/nebo průměru částice pro zvolenou (zájmovou) pádovou rychlost.

Experimentální část

Pádové rychlosti byly měřeny v centrální sekci termostatovaného skleněného válce⁸ o průměru 10 cm a výšce 150 cm se systémem skleněné kuličky – dimetyléster kyseliny ftalové, při teplotě $25 \pm 0,05$ °C. Reprodukovatelnost měření činila $\pm 0,03–0,05$ cm⁻¹s. Velikost částic se pohybovala od 0,463 do 4,911 mm, hustota jednotlivých částic byla stanovována pyknometricky a pohybovala se mezi 2454 a 2704 kg m⁻³. Naměřené hodnoty hustoty a viskozity dimetylésteru kyseliny ftalové činily při 25 °C 1189 kg m⁻³ a $1,323 \cdot 10^{-2}$ kg m⁻¹ s⁻¹.

Výsledky a diskuse

Naměřené hodnoty terminálních pádových rychlostí se pohybují v pásmu od 1,2 do 27,2 cm s⁻¹. Jsou uvedeny spolu s příslušnými hodnotami součinitele odporu, Archimédových a Reynoldsových kritérií v tab. I. Tyto výsledky spolu s nedávno zveřejněnými experimentálními výsledky jiných autorů^{21,24,25} jsme použili při hledání vhodné regresní funkce $C_D = C_D(Re_t)$.

Tabulka I

Naměřené terminální pádové rychlosti skleněných kuliček v dimetylésteru kyseliny ftalové při 25 °C

Průměr částic, d_p [mm]	Ar	Pádová rychlost, U_t [cm s ⁻¹]	C_D	Re_t
0,463	10,016	1,204	53,21	0,5010
0,600	20,011	1,765	29,44	0,9520
1,152	141,42	5,012	7,003	5,189
1,236	174,73	5,481	6,286	6,088
2,023	766,61	10,58	2,763	19,234
2,510	1464,6	13,54	2,094	30,538
3,182	2982,4	17,59	1,572	50,295
3,953	5721,9	22,03	1,246	78,249
4,421	8003,5	24,68	1,110	98,050
4,911	10969	27,21	1,014	120,100

Tabulka II

Soubory experimentálních dat použité k odvození regresních rovnic

Atoři	Ar	Re_t	C_D
Tato práce	10–11·10 ³	0,5–120	53,2–1,01
Pettyjohn a Christiansen ²¹	12–1,8·10 ⁸	0,62–22,6·10 ³	41,9–0,46
Di Felice ²⁴	0,3–3,3·10 ⁵	0,016–929	1542–0,51
Kelessidis ²⁵	1,5–5·10 ⁵	0,08–1166	306–0,49

Výše zmíněný přístup Abrahama¹⁷ vede k velmi jednoduchému vztahu (1).

$$C_D = 1/a [1 + (b/Re_t)^{0,5}]^2 \quad (1)$$

Protože experimentální data^{18–20} vykazují velmi mírné, nicméně zřetelné minimum v hodnotách součinitele odporu při hodnotách Reynoldsova kritéria kolem 5000, byl tento bod zvolen jako hraniční mezi dvěma regresními segmenty. Je evidentní, že funkce definovaná rovnicí (1) má průběh monotónní. Hodnoty regresních konstant a a b v rovnici (1) byly určeny z experimentálních dat popsaných v tab. II pomocí standardní a dříve osvědčené simplexové procedury²⁶. Výsledné regresní rovnice lze zapsat velmi jednoduše jako

$$C_D = 0,3100 (1 + 8,605/Re_t^{0,5})^2 \quad (2)$$

pro $Re_t \in < 0,1; 5000 >$
a

$$C_D = 0,5159 (1 - 9,229/Re_t^{0,5})^2 \quad (3)$$

pro $Re_t \in < 5000 ; 10^5 >$

Přiléhavost regresních vztahů (2) a (3) byla následně testována jak na experimentálních datech, tak na predikcích komplikovaných rovnic z literatury^{18–20}. Výsledky srovnávacích výpočtů jsou uvedeny v tab. III. Je vidět, že navržené rovnice (2) a (3) jsou ve velmi dobré shodě

s experimentálními daty i s hodnotami C_D vypočtenými z mnohem složitějších formulí. Je na místě připomenout, že chyba v součiniteli odporu rezultuje v chybě přibližně poloviční v pádové rychlosti podle

$$\Delta Re_t / Re_t = [1 - (1 + \Delta C_D / C_D)^{0,5}] / (1 + \Delta C_D / C_D)^{0,5} \quad (4)$$

Jedinečnost rovnic (2) a (3) netkví jen v jejich neobyčejné jednoduchosti a přesnosti, ale i v nanejvýše vhodném či praktickém tvaru. Díky němu lze snadno odvodit soubor explicitních vztahů, které nám umožňují okamžitě a spolehlivě vyřešit všechny praktické výpočtové úlohy s terminálními pádovými rychlostmi kulovitých částic. Pro popis podmínek usazování či úletu se ukazuje jako účelné používat také bezrozměrné kritérium terminální pádové rychlosti, y_t , definované jako

$$y_t = Re_t^3 / Ar \quad (5)$$

ve kterém, jak plyne z této definice, se nevyskytuje průměr částice. Rovnice (2) a (3) můžeme potom snadno přepsat na funkce y_t :

$$C_D^{0,5} = 0,2784 [1 + (1 + 71,39/y_t^{0,5})^{0,5}] \quad (6)$$

pro $y_t \in < 5,4 \cdot 10^{-4} ; 1,71 \cdot 10^4 >$

a

$$C_D^{0,5} = 0,3591 [1 + (1 - 59,35/y_t^{0,5})^{0,5}] \quad (7)$$

pro $y_t \in < 1,71 \cdot 10^4 ; 2,74 \cdot 10^5 >$

Podobně můžeme odvodit jednoduché explicitní vztahy umožňující přímé a přesné řešení při hledání terminální pádové rychlosti pro částici daného průměru:

$$Re_t = 18,51 [(1 + 0,1120 Ar^{0,5})^{0,5} - 1]^2 \quad (8)$$

pro $Ar \in < 1,85 ; 7,31 \cdot 10^6 >$

a

$$Re_t = 21,29 [(1 + 0,07550 Ar^{0,5})^{0,5} + 1]^2 \quad (9)$$

pro $Ar \in < 7,31 \cdot 10^6 ; 3,65 \cdot 10^9 >$

Podobně poměrně jednoduché vztahy pro výpočet součinitele odporu koule a pro explicitní výpočet pádové rychlosti koule navrhuje Khan a Richardson²⁷. Regresní formule těchto autorů však nepostihují výskyt minima

Tabulka III

Srovnání součinitele odporu, C_D , vypočteného z odvozených jednoduchých regresních rovnic (2) nebo (3) s experimentálními daty různých autorů a s predikcemi komplikovaných rovnic z literatury

Zdroj C_D	Počet dvojic dat	Relativní odchylky ($\Delta C_D / C_D$) x 100	Střední relativní odchylka, [%]
Tato práce	10	-1,1 – +3,4	±2,2
Pettyjohn a Christiansen ²¹	16	-6 – +9	±4,0
Di Felice ²⁴	11	-10 – +12	±6,5
Kelessidis ²⁵	8	-11 – +9	±6,7
Clift a spol. ¹⁸	13 ^a	-6 – +3	±3,2
Flemmer a Banks ¹⁹	13 ^a	-11 – +3	±5,5
Turton a Levenspiel ²⁰	13 ^a	-9 – +1	±2,5

^a Pro hodnoty Re_t rovnoměrně rozdělené na logaritmické stupnici v intervalu $< 0,1 ; 10^5 >$

závislosti $C_D = C_D(Re_t)$.

Druhou nejčastěji hledanou veličinou je průměr částice pro zájmovou terminální pádovou rychlost. Následující jednoduché explicitní rovnice vedou k přímému a přesnému řešení takovéto úlohy:

$$1 / Re_t^{0,5} = 0,05811 [(1 + 71,39 / y_t^{0,5})^{0,5} - 1] \quad (10)$$

pro $y_t \in < 5,4 \cdot 10^{-4} ; 1,71 \cdot 10^4 >$

a

$$1 / Re_t^{0,5} = 0,05418 [1 - (1 - 59,35 / y_t^{0,5})^{0,5}] \quad (11)$$

pro $y_t \in < 1,71 \cdot 10^4 ; 2,74 \cdot 10^5 >$

Postludium

Ve svém klasickém díle Bird a spol.²⁸ v jedné z kapitol řeší průměr skleněné koule ($\rho_p = 2620 \text{ kg m}^{-3}$) padající chloridem uhlíčitým při teplotě $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\rho_f = 1590 \text{ kg m}^{-3}$, $\mu_f = 9,58 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, rychlostí $0,65 \text{ m s}^{-1}$). Iterační řešení s použitím pětikonstantového regresního vztahu pro součinitele odporu, C_D , navrženého Turtonem a Levenspielem²⁰ vede k průměru padající kuličky $d_p = 2,277 \text{ cm}$. Výše zmíněné pádové podmínky odpovídají kritériu $y_t = 71745,6$. Prostým dosazením této hodnoty do rovnice (11) dostaneme $Re_t = 24584$ a tím $d_p = 2,279 \text{ cm}$. Rozdíl mezi výsledky činí přibližně $0,1 \%$ a je prakticky nevýznamný. Grafickým postupem došli autoři²⁸ k $d_p = 2,2 \text{ cm}$.

Vliv tvaru částic na pádovou rychlost je možno odhadnout z transformovaného vztahu (12) Haidera a Levenspiele²². Hodnoty sfericity různých těles a některých materiálů jsme prezentovali ve své dřívější práci²⁹.

$$Re_t = Ar / [18 + (2,335 - 1,744 \Psi) Ar^{0,5}] \quad (12)$$

Závěr

Navržené, velice jednoduché regresní vztahy (2) a (3) pro součinitele odporu kulovitých částic velmi dobře vystihují jak experimentální data, tak i predikce mnohem komplikovanějších empirických rovnic v celé zájmové oblasti hydrodynamických podmínek ($Re_t \in < 0,1 ; 10^5 >$). Jediný tvar regresních vztahů (2) a (3) umožňuje formulovat jednoduché explicitní rovnice pro přímé a spolehlivé výpočty terminální pádové rychlosti daných částic a/nebo velikosti částic odpovídající zájmové pádové rychlosti. Přesnost takovýchto přímých výpočtů není o nic menší než přesnost postupů iteračních, jež využívají komplikované regresní rovnice pro součinitele odporu.

Seznam symbolů

Ar	Archimedovo kritérium = $d_p^3 g \rho_f (\rho_p - \rho_f) / \mu_f^2 = (3/4) C_D Re_t^2 = Re_t^3 / y_t$
a	regresní konstanta v rov. (1)
b	regresní konstanta v rov. (1)
C_D	součinitel odporu kulovité částice = $(4/3) Ar / Re_t^2$

d_p	průměr kulovité částice, m, mm
g	tíhové zrychlení = $9,807, \text{ m s}^{-2}$
Re_t	Reynoldsovo kritérium při terminální (ustálené) rychlosti částice padající v nehybné tekutině = $U_t d_p \rho_f / \mu_f = (3/4) C_D y_t = [(4/3) Ar / C_D]^{0,5}$
y_t	kritérium pro terminální pádovou rychlost = $Re_t^3 / Ar = (4/3) Re_t / C_D = U_t^3 \rho_f^2 / [g (\rho_p - \rho_f) \mu_f]$
Δ	rozdíl v C_D nebo Re_t
μ_f	viskozita tekutiny, $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Pa s
ρ_f	hustota tekutiny, kg m^{-3}
ρ_p	zdánlivá (rtuťová) hustota částice, kg m^{-3}
Ψ	sfericita částice, tvarový faktor

Práce vznikla v rámci grantového projektu IAA 400720701 podporovaného Grantovou agenturou Akademie věd ČR. Autoři děkují recenzentovi za konstruktivní připomínky k práci.

LITERATURA

- Hartman M., Trnka O., Svoboda K., Veselý V.: Chem. Listy 95, 556 (2001).
- Hartman M., Trnka O., Svoboda K., Veselý V.: Chem. Listy 97, 942 (2003).
- Pohořelý M., Svoboda K., Hartman M.: Chem. Listy 98, 361 (2004).
- Trnka O., Hartman M., Veselý V.: Chem. Listy 99, 330 (2005).
- Hartman M., Pohořelý M., Trnka O.: Chem. Pap. 60, 74 (2006).
- Trnka O., Hartman M.: Chem. Listy 101, 515 (2007).
- Pata J., Hartman M.: Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. 19, 98 (1980).
- Hartman M., Havlín V., Trnka O., Čárský M.: Chem. Eng. Sci. 44, 1743 (1989).
- Hartman M., Havlín V., Svoboda K., Kožan A.P.: Chem. Eng. Sci. 44, 2770 (1989).
- Hartman M., Veselý V., Svoboda K., Havlín V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 55, 403 (1990).
- Hartman M.: Chem. Eng. Sci. 45, 1653 (1990).
- Hartman M., Trnka O., Veselý V.: Chem. Eng. Sci. 47, 3162 (1992).
- Hartman M., Yates J. G.: Collect. Czech. Chem. Commun. 58, 961 (1993).
- Hartman M., Beran Z., Svoboda K., Veselý V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60, 1 (1995).
- Hartman M., Trnka O., Svoboda K., Veselý V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 59, 2583 (1994).
- Hartman M., Trnka O., Svoboda K.: Ind. Eng. Chem. Res. 33, 1979 (1994).
- Abraham F. F.: Phys. Fluids 13, 2194 (1970).
- Clift R., Grace J. R., Weber M. E.: Bubbles, Drops, and Particles. Academia Press, New York 1978.

19. Flemmer R. L. C., Banks C. L.: Powder Technol. 48, 217 (1986).
20. Turton R., Levenspiel O.: Powder Technol. 47, 83 (1986).
21. Pettyjohn E. S., Christiansen E. B.: Chem. Eng. Prog. 44, 157 (1948).
22. Haider A., Levenspiel O.: Powder Technol. 58, 63 (1989).
23. Hartman M., Trnka O., Svoboda K.: Ind. Eng. Chem. Res. 33, 1979 (1994).
24. Di Felice R.: Int. J. Multiphase Flow 25, 559 (1999).
25. Kelessidis V. C.: Chem. Eng. Sci. 59, 4437 (2004).
26. Hartman M., Trnka O.: AIChE J. 39, 615 (1993).
27. Khan A. R., Richardson J. F.: Chem. Eng. Commun. 62, 135 (1987).
28. Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N.: *Transport Phenomena*, 2. vyd. Wiley, New York 2007.
29. Hartman M., Coughlin R. W.: Collect. Czech. Chem. Commun. 58, 1213 (1993).

M. Hartman, O. Trnka, and M. Pohořelý (*Institute of Chemical Processes, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Novel Explicit Formulae for Estimation of Free-Fall Conditions for Solid Particles**

A series of correlations have been proposed which make it possible to predict, accurately and rapidly, the drag coefficient, terminal velocity and diameters of spherical solid particles falling freely through quiescent Newtonian fluids for a wide range of Reynolds numbers of particles ($Re_t = 10^{-1} - 10^5$). The experiments were conducted with dimethyl phthalate and 0,463–4,911 mm glass beads in a glass column (ID 10 cm). The employment of the proposed formulae avoids the need for trial-and-error computations. The formulae favorably compare with own and literature experimental data as well as with much more involved regression equations for the drag coefficient in literature.

**Proděkan chemické sekce Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze
upozorňuje na přijímací řízení v**

**bakalářských oborech studijního programu
Chemie, Biochemie, Klinická a toxikologická analýza
ve školním roce 2010/2011.**

Ke studiu budou přijati uchazeči s ukončeným úplným středním nebo úplným středním odborným vzděláním, kteří splní požadavky testu všeobecných studijních předpokladů. Přihlášky a podrobné informace lze získat na adrese: PŘF UK, studijní oddělení, Albertov 6, 128 43 Praha 2, tel: 221 951 155, 221 951 156. Přihlášky ke studiu se přijímají do 28. února 2010.

**Další informace naleznete na webových stránkách PŘF UK
www.natur.cuni.cz.**

ZAJIŠTĚNÍ ZDRAVOTNĚ NEZÁVADNĚ A BEZPEČNĚ PITNÉ VODY V DISTRIBUČNÍ SÍTI

JANA ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ

Ústav technologie vody a prostředí, FTOP, VŠCHT Praha,
Technická 5, 166 28 Praha 6
jana.ambrozova@vscht.cz

Došlo 17.6.08, přepracováno 15.1.09, přijato 26.2.09.

Klíčová slova: protokol Water Safety Plans, jakost pitné vody, distribuce a akumulace pitné vody, vodojemy, biofilmy, stabilita pitné vody

Úvod

Snad pro každého z nás je samozřejmostí, že je pitná voda snadno dostupná, a to pouhým otočením kohoutku vodovodní baterie. Nutnost a potřebu pitné vody si uvědomíme až tehdy, kdy voda z kohoutku neteče a zrovna ji potřebujeme. Již méně si dokážeme představit stále se zvyšující legislativní nároky na jakost pitné vody, které vedou ke zvýšenému tlaku vlastníků na zkvalitnění služeb provozních společností. Jakost pitné vody se řídí směrnicí Rady 98/83/EHS o jakosti vody určené pro lidskou spotřebu. Pokyny, které se významně týkají ochrany lidského zdraví a prevence před mikrobiální a chemickou kontaminací dodávané pitné vody, byly úspěšně zaimplementovány do zákona č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví lidu (v platném znění) a jeho prováděcí vyhlášky č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody (v platném znění). Na pitnou vodu je potřeba nahlížet jako na potravinu, proto se zde nabízí používat systém známý v potravinářství, a to Rizikovou analýzu a kritické kontrolní body při výrobě (Hazard Analysis and Critical Control Points – HACCP). Další předpisy, vydané Světovou zdravotnickou organizací, jsou Plány bezpečného zásobování vodou; Řízení kvality pitné vody od povodí ke spotřebiteli (Water Safety Plans; Managing drinking-water quality from catchment to consumer), které vedou ke změně pohledu na zabezpečení nezávadnosti pitné vody kontrolované u spotřebitele na kohoutku¹. Zvýšením nároků a požadavků na jakost dodávané vody se pozornost vodárenských organizací zaměřila na zkvalitnění úpravy vody např. zavedením nových technologií. Zájem o kvalitní a nezávadnou pitnou vodu se dále posunul na distribuční síť a zejména pak na vodojemy (akumulační nádrže). Plány bezpečného zásobování vodou jsou v současné době velmi aktuální a pro české vodárenství z toho vyplývá nutnost přijmout mnoho opatření, jejichž výstupem bude

systematický návrh hodnocení a kontroly pitné vody v celém výrobním řetězci.

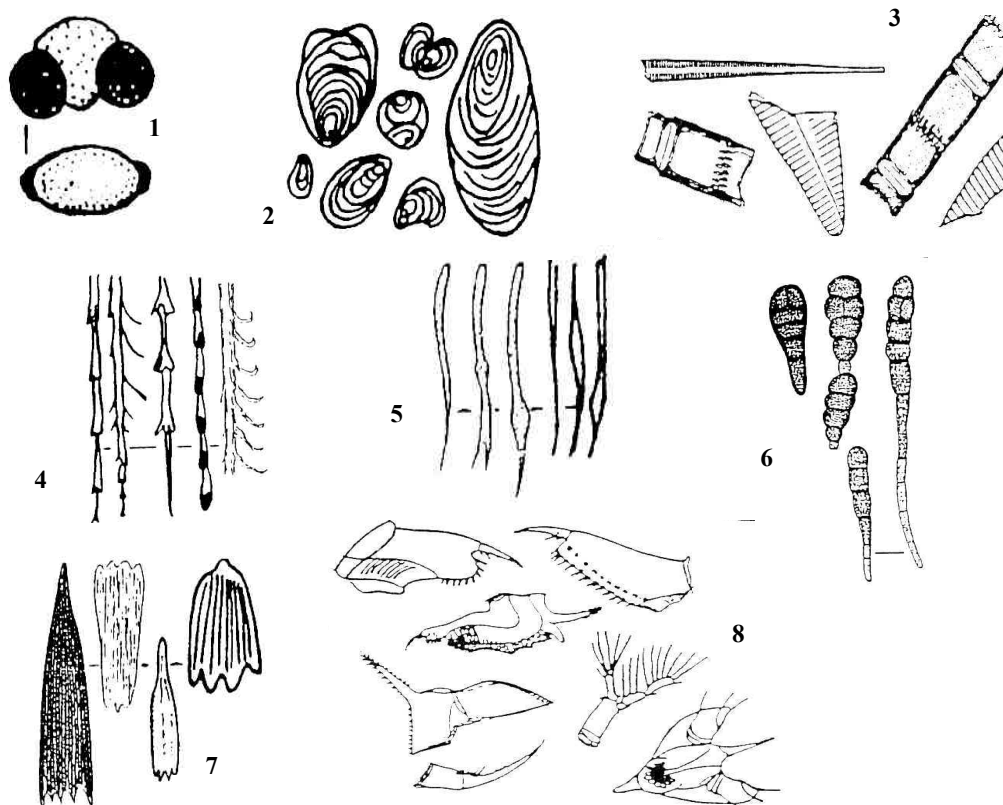
Biologická stabilita pitné vody a sekundární kontaminace vzduchem

Díky nižším odběrům vody se distribuční sítě staly předimenzovanými, pitná voda se v nich zdrží i několik dní. Opakovanými biologickými audity vodárenských soustav bylo zjištěno, že zdržení vody v potrubí negativně ovlivňuje mikrobiální kvalitu vody, projevuje se koroze smáčeného pláště potrubí a jsou nacházeny částice a mikroorganismy, které se do pitné vody dostaly zřejmě sekundárně^{2,3}. Jedním ze základních požadavků při dopravě a akumulaci pitné vody je její biologická stabilita. Biologická stabilita je míra odolnosti pitné vody proti rozvoji mikroorganismů a tvorbě biofilmů (nárostů) při její akumulaci a distribuci v podmínkách absence dezinfekčního prostředku⁴. Ke studiu biologické stability vody (a příp. tvorby biofilmů) se používají varianty mikrobiologických testů založených na stanovení rozložitelného organického uhlíku nebo jeho podílu (asimilovatelného využitelného pro tvorbu biomasy). Biologickou stabilitu je možné definovat pomocí biodegradabilního podílu rozpuštěného organického uhlíku (BDOC), což je část organického uhlíku ve vodě mineralizované organotrofními organismy⁵.

Pokud je voda biologicky stabilní, neprojevuje se v ní sekundární pomnožování organismů, nicméně v reálných podmínkách dopravy pitné vody, je biologická stabilita ovlivněna klíčovými faktory, které souvisejí s charakterem distribuční sítě a s charakterem distribuované pitné vody. V případě distribuční sítě se významně uplatňuje stáří a materiál potrubí, velikost zásobované oblasti, doba zdržení, hydraulické poměry, provoz a údržba. Charakter distribuované pitné vody významně souvisí s jakostí surové vody (dle vyhl. č. 428/2001 Sb.) a následně s technologickým uspořádáním vodárenské linky⁶.

Soustavným hydrobiologickým sledováním vodárenských soustav (v rámci biologických auditů) byl podložen předpoklad negativního působení vzdušné kontaminace v prostorách akumulačních komor, které jsou často nezajištěné před vletem hmyzu či spadem prachu a dalšího partikulovatelného materiálu. Cestou vzdušné kontaminace dochází k tvorbě biofilmů, které bývají často velmi podceňovaným zdrojem organického substrátu. Ve vzorcích vody a ve stěrech ze smáčených ploch akumulačních nádrží vodojemů jsou nacházeny indikátory vzdušné kontaminace (viz obr. 1), např. konidie a hyfy mikromycet, škrob, pylová zrna, motýlí šupiny, ptačí peří, rostlinné a živočišné zbytky, trichomy rostlin, zbytky chitiny hmyzu či detritus s rozvíjejícími se vlákny bakterií. Tyto indikátory se významně podílejí na degradaci jakosti akumulované pitné vody tím, že jsou substrátem pro další troficky závislé mikroorganismy a podílejí se na spotřebě hygienizačního činidla.

Aby byla dodržena podmínka zajištění nezávadné a bezpečné pitné vody v celé distribuční síti, je potřeba



Obr. 1. Nejčastěji se vyskytující částice abiosestonu a biosestonu ve vzorcích vody a ve stěrech ze smáčených ploch akumulací; (1) pylové zrno, (2) bramborový škrob, (3) zbytky schránek rozsivek, (4) ptačí peří, (5) štětiny máloštětinatců, (6) konidie *Alternaria* sp., (7) motýlí šupiny, (8) zbytky schránek koryšů⁷

omezit sekundární kontaminaci v místech kontaktu pitné vody se vzduchem, tj. zaměřit se na vodojemy. Opakované hydrobiologické audity vodárenských zařízení totiž stále častěji poukazují na nutnost řešení sekundární kontaminace vzduchem a přístupu vzduchu do prostor s akumulovanou pitnou vodou ve vodojemech⁷.

Díky zpřísněné legislativě, předpisům a požadavkům na systém zásobování obyvatel pitnou vodou budou muset provozovatelské vodárenské společnosti přistoupit k rekonstrukci vodojemů⁸. Je potřeba zdůraznit, že při rekonstrukci je nutné uvažovat i o zajištění objektu před sekundární kontaminací a pokud možno ji minimalizovat. Jako příklad lze uvést hydrobiologický audit, který byl uskutečněn ve vodárenské společnosti disponující s úpravou podzemních zdrojů vody. Ve vzorcích vody a stěrech, odebíraných přímo z akumulčních nádrží a na sklech exponovaných v korozních smyčkách, byly nalezeny organismy a částice, které se do akumulované a dále distribuované pitné vody dostaly sekundárně. Provozovatel si po úpravě znehodnocoval kvalitní zdroj podzemní vody díky nevhodně zajištěným vodojemům.

V předpisech pro jakost pitné vody, ve vyhl. č. 252/2004 Sb., jsou ošetřeny následující biologické ukazatele tzv. nezávadnosti pitné vody: kultivovatelné mikro-

organismy při 22 a 36 °C, intestinální enterokoky, koliformní bakterie, *Escherichia coli*, *Clostridium perfringens* a mikroskopický obraz (počet organismů, živé organismy, abioseston). Uvedené ukazatele se vztahují pouze na vodu, nikoliv na stěry, ty zatím nejsou předmětem legislativních požadavků. Nicméně, mikroskopické rozborů volné vody a stěrů ze smáčených stěn akumulčních nádrží, často prokazují výskyt konidií a hyf mikromycet, které je potřeba posuzovat zvláště obezřetně ve smyslu lidského zdraví. Do pitné vody se konidie a hyfy dostávají nezajištěnými místy ve vodojemech, kterými jsou nezajištěné větrací průduchy situované v akumulčních prostorách. Mikromycety jsou mikroorganismy všeobecně odolné vůči chloraci, používané k hygienickému zabezpečení pitné vody. Literatura uvádí⁹, že k jejich inaktivaci dochází až při koncentraci 3 mg l⁻¹ chloru. Z hlediska lidského zdraví, nezávadnosti pitné vody a možného negativního působení na lidský organismus není možné aplikovat tak vysoké koncentrace chloru, ve vyhl. č. 252/2004 Sb. je uvedena mezní hodnota koncentrace chloru 0,3 mg l⁻¹.

Negativní vliv mikromycet v dopravované pitné vodě byl zjištěn v jednom nejmenovaném potravinářském závodě vyrábějícím mléčné výrobky. Pitná voda splňovala hy-

gienické limity předepsaných biologických ukazatelů vyhl. č. 252/2004 Sb., nicméně obsahovala konidie mikromycet, které nebyly doporučenými rozboru prokázány. Díky mikrobiálně závadné vodě se kazily jogurty a další mléčné výrobky přímo ve výrobě. Další případ náhlého pomnožení mikromycet byl zaznamenán v nově rekonstruovaném vodojemu, kde se pro úpravu stěn akumulčních nádrží použily speciální skleněné desky, mezi které se aplikovala tmelící hmota. Vybraná tmelící hmota sice splňovala požadavky tzv. bezpečného styku s pitnou vodou (vyhl. č. 409/2005 Sb.), nicméně podporovala pomnožování mikromycet. Při čištění nádrží byly spáry mezi deskami kompletně prorostlé černými chomáči, které při podrobném prozkoumání byly identifikovány jako hyfy mikromycet. V dopravované pitné vodě se nevyskytovaly konidie ani hyfy dle rozborů provedených laboratoří. Jediným možným vysvětlením jejich výskytu byl přísun vzduchem, který byl v kontaktu s akumulovanou pitnou vodou.

Přesto, že jsou konidie mikromycet lidským organismem většinou inhalovány, neměl by se jejich výskyt v pitné vodě a v biofilmech brát na lehkou váhu. Některé mikromycety jsou potenciálními producenty mykotoxinů¹⁰, některé jako oportuniste napadají oslabené jedince (např. mykotoxikózy způsobené aspergily). I přes významnost ukazatele „mikromycety“ ve smyslu zdraví člověka nebyly dosud mikromycety zařazeny mezi samostatně sledované ukazatele jakosti pitné vody ve vyhl. č. 252/2004 Sb. (zaznamenávají se pouze jako součást mikroskopického obrazu, který neprokáže jejich vitalitu).

Studium degradace jakosti pitné vody při její akumulaci

Z uskutečněných biologických auditů zařízení vodárenských společností jasně vyplývají doporučení, která se týkají nutnosti zaměřit se na stavební úpravy a řešení prostor tak, aby byl výskyt a množství částic abiosestonu a mikroorganismů minimalizován či úplně vyloučen^{4,7}. Častými zjišťovanými závadami, přímo na místě probíhajícího biologického auditu, jsou zvýšená prašnost prostředí, nedořešená sanace povrchů, špatné odvětrání prostor, absence zábrany proti přísunu částic vzduchem skrze větrací průduchy, nezajištěná okna a přímý přístup slunečního záření do akumulčních prostor. Jelikož závady, zjištěné biologickými rozborů neodmyslitelně souvisejí s konstrukčním a stavebním uspořádáním objektu, bylo potřeba sledování problematiky sekundární kontaminace vzduchem a její případné řešení podstatně rozšířit. Výzkum řešení degradace jakosti pitné vody při její akumulaci byl zaměřen na sledování mikrobiologických, biologických a fyzikálně-chemických změn při akumulaci vody, na ovlivňování jakosti akumulované vody vzduchem, na vliv stavebního uspořádání a hydraulických poměrů na jakost akumulované vody. Při sledování charakteru a složení biofilmů (nárostů) ve vodojemech v době před jejich čištěním a za jejich provozu, byla zvýšená pozornost věnována nejen přítomnosti částic abiosestonu, ale zejména přítom-

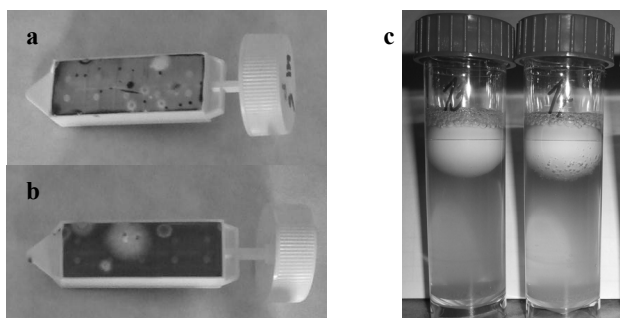
nosti konidií a hyf mikromycet.

Studium charakteru biofilmů

Aby byly postiženy všechny faktory, které se mohou podílet na degradaci jakosti akumulované pitné vody, byl vybrán soubor vodojemů tak, aby zohlednil charakter objektů, tj. jejich situování v krajině, zdroj vody (jeden či směs několika zdrojů), velikost, stáří, konstrukci, použitý materiál, typ zásobené oblasti, provoz a obsluhu. Do sledovaného souboru vodojemů byly zařazeny vodojemy věžové a zemní s kapacitou do 1000 m³ (vodojem malý), v rozmezí od 1000 do 5000 m³ (vodojem střední) a s kapacitou více než 5000 m³ (vodojem velký). Vodojemy byly navštěvovány v době před jejich čištěním, kdy byly sledované nádrže vypuštěny, čímž byla umožněna revize stavu objektu a dále odběr vzorků biofilmů (pomocí stěrů či tisků) dále podroben laboratornímu zpracování. Pro podchycení možného přísunu částic a mikroorganismů vzduchem byly vybrané vodojemy sledovány také za provozu v průběhu dvou let.

Vzorky stěrů monitorují jakékoliv změny dlouhodobějšího charakteru. Jejich význam nebyl českou legislativou dosud zohledněn a zahrnut mezi biologické ukazatele hodnocené v případě biologické stability vody. Odběry vzorků stěrů lze provádět stěrem pomocí proužku tenkého molitanu, který se následně vloží do 100ml polyethylenové vzorkovnice naplněné vodou z příslušné lokality. Tento způsob odběru je vhodný pro mikroskopické vyhodnocení vzorku, kde není nutné tak přísné dodržovat aseptické podmínky. Pokud je nutné sledovat i mikrobiologické ukazatele, jejichž stanovení vyžaduje při odběru přísné aseptické podmínky, není tato metoda odběru vhodná. V případě mikrobiologického hodnocení kontaminace stěn akumulací se osvědčil rychlý a efektivní způsob odběru pomocí pádlových testerů (Paddle Testers od firmy Hach Lange). Pádlový tester je destička s definovanými rozměry, na které je na jedné (rubové) straně nanesena specifická kultivační půda sloužící pro záchyt cílené skupiny mikroorganismů a na druhé (lící) straně je nanesena nespecifická půda pro zjištění celkového počtu aerobních bakterií. Použitá metoda odběru je velmi rychlá a poskytuje věrohodné výsledky stupně kontaminace, které se udávají v počtech 10^x (titru). Pro potřeby zjištění úrovně kontaminace smáčených ploch akumulčních komor se používají testery pro záchyt koliformních bakterií (kat.č. 26109-10 Total Aerobic Bacteria/total coliform), pro záchyt plísní a kvasinek (kat.č. 26108-10 Total Aerobic Bacteria/Yeast and Mould) a pro kontrolu dezinfekce (kat.č. 26108-10 Total Aerobic Bacteria/disinfection control), viz obr. 2a, b. Pro následné vyhodnocení výsledků a posouzení míry kontaminace stěn akumulčních nádrží, se osvědčil odběr minimálně pěti vzorků stěrů, např. ze dna objektu, na přítoku či odtoku, z pravé a levé stěny, ze sloupu (pokud byl přítomen).

Při stanovení mikroskopického obrazu (tzv. hydrobiologický rozbor) jsou na rastru počítací komůrky Cyrus I. zaznamenávány mikroorganismy, u kterých není možné dostupnými metodami potvrdit či vyvrátit jejich vitalitu.



Obr. 2. Příklad zjištění úrovně kontaminace pádlovými testery (a, b) a potvrzení biologické aktivity pomocí IRB BART™ (c); (a) celkové aerobní mikroorganismy se specifikací růstu při 22 °C, (b) záchyt plísní a kvasinek, (c) potvrzení aktivity železitých bakterií IRB BART™ tvorbou bublinek kolem plováku a změnou barvy média ze žlutozelené v hnědou

Jedná se o mikromycety a železité bakterie, které se vyskytují v akumulacích nádržích poměrně často. Železité bakterie jsou známy tím, že se svojí metabolickou aktivitou podílejí na spotřebě chloračnického (dezinfekčního) činidla a tím umožňují sníženou biologickou stabilitu pitné vody. Pro zjištění vitality železitých bakterií je nutné provést kultivační stanovení. Zde se nabízí, z důvodu dlouhé doby expozice vzorku (cca 16 dní), používat velmi jednoduchou screeningovou metodu, která je založená na testu biologické aktivity. V případě aktivity železitých bakterií byl vybrán IRB BART™ test (Iron Related Bacteria) firmy Hach Lange. Výhodou použité screeningové metody je také elegantní způsob odběru vzorku. Do výrobcem připravené sterilní zkumavky se odebere vzorek a 15 ml vzorku se přelije do další speciální zkumavky, ve které jsou v podobě prášku přítomny reagenty. Zkumavka se uzavře a dle návodu od výrobce se její obsah protřepe/neprotřepe a kultivuje se buď v horizontální/vertikální poloze ve tmě/na světle. Každý den se sleduje barva média a případné reakce, např. tvorba bublinek, sedimentu či barevných proužků. Výsledkem testu je přibližný počet bakterií KTJ ml⁻¹, který se podle průběhu a barevné reakce testu odečte z diagramu přiloženého výrobcem (viz obr. 2c).

Při studiu charakteru biofilmů, odebíraných stěrem molitanu po smáčené ploše akumulací nádrže, byly nalezeny částice abiosestonu (korozní produkty, sraženiny železa a manganu, písek, konkrece vápna, detritus, pylová zrna, škrob, motýlí šupiny, štětiny máloštětinatců, svlečky hmyzu, rostlinné zbytky, schránky rozsivek, živočišné zbytky) a zástupci biosestonu (nejčastěji zastoupeni zástupci centrických rozsivek – rody *Asterionella*, *Aulacoseira*, *Cyclotella*, *Melosira*, penátních rozsivek – rody *Fragilaria*, *Gomphonema*, *Nitzschia*, *Pinnularia*, *Synedra*, *Tabellaria*, zástupci obrněnek – rody *Peridinium*, *Amphidinium*, *Katodinium*, zástupci krásnooček – rod *Trachelomonas*, zástupci zelených řas – rody *Chlamydomonas*, *Senedesmus*, zástupci sinic – rod *Phormidium*, zástupci

železitých bakterií – rody *Gallionella* a *Leptothrix*, druh *Planctomyces bekefii*, neidentifikovatelné bakteriální shluky, hyfy a konidie mikromycet – nejčastěji rod *Alternaria*, zástupci koryšů, vířníků a háďátek, v některých případech i s vajíčky).

Ze zjištěných nálezů biologických parametrů u vzorků stěru, odebraných přímo ve sledovaných akumulacích komorách, byly navrženy doporučené limity pro typ vzorku stěr (popř. otisk), viz tab. I. U ukazatele mrtvé mikroorganismy a abioseston nemá smysl určovat doporučené limity, protože jejich úroveň je značně ovlivněna metodou odběru, místem odběru a lokalitou, na které je odběr prováděn (včetně provozu a manipulací v objektu). Nehledě na skutečnost, že hodnocení abiosestonu je subjektivní metodou, která může být examínátorem dosti často nadhodnocována. Doporučené limity pro vzorky stěrů by měly provozovatelským vodárenským organizacím sloužit pro kontrolu stavu a kontaminace stěn akumulacích nádrží a měly by umožnit i případnou optimalizaci provozu a obsluhy těchto objektů.

Tabulka I

Doporučené limity rozsahu pro stěry ze stěn akumulace za provozu

Ukazatel	Doporučený rozsah/limit
Celkové aerobní bakterie se specifikací růstu při 22 °C [titr]	0–10 ²
Celkové aerobní bakterie se specifikací růstu při 36 °C [titr]	0–10 ³
Koliformní bakterie [titr]	0
Kontrola dezinfekce [titr]	0–10 ²
Mikromycety, plísně a kvasinky [titr]	0–10 ¹
Živé mikroorganismy [org ml ⁻¹]	0
Mrtvé mikroorganismy [org ml ⁻¹]	nemá smysl specifikovat
Abioseston [% pokryvnosti]	nemá smysl specifikovat

Sledování stupně vzdušné kontaminace

Úroveň mikrobiální kontaminace vzduchu v akumulacích lze zjišťovat tak, že se přímo v objektu instalují nezakryté misky se selektivním agarem pro záchyt plísní a kvasinek. Pro účely sledování stupně vzdušné kontaminace byly vybrány „ready-to-use“ agarové misky pro záchyt plísní a kvasinek Sabouraud se 4% glukosou s inhibitory či bez inhibitorů a misky se selektivním agarem pro záchyt patogenních plísní. Doba expozice nezakrytých misek byla zvolena na dobu 5, 10, 15 a 20 min. Narostlé kolonie mikroorganismů na agarové ploše misky se vyjadřují následně jako KTJ (kolonie tvořící jednotku).

Za účelem potvrzení předpokladu negativního vlivu sekundární kontaminace vzduchem na jakost akumulované vody byl vybrán vodojem, který se soustavně sledoval za provozu v průběhu dvou let. Vybraný objekt vodojemu neměl vhodně zajištěné větrací průduchy a přístup do prostor akumulčních nádrží. Biologickými rozbory vzorků vody (odebírané z příhřadkové vrstvy) a rozbory vzorků stěrů ze smáčených stěn (odebíraných v místě kulminace hladiny), bylo zjištěno, že sekundární kontaminace vzduchem má nezanedbatelný vliv na jakost akumulované vody. Po třech měsících po pravidelném vyčištění akumulčních nádrží byla zaznamenána zvýšená aktivita mikroorganismů v příhřadkové vrstvě vody a na povrchu stěn nádrže v místě kulminace hladiny. Hodnocením vzorků stěrů bylo zjištěno, že existuje přímá úměra mezi stupněm kontaminace a charakterem zajištění popř. nezajištění a údržby vnitřního prostoru akumulčních komor. Pokud v objektu vede stropem roura přímo ven do vegetace a není žádným způsobem krytá či zajištěná, nebo stěnou přímo nad hladinou s akumulovanou pitnou vodou vede otvor naprosto nekrytý, pak je stupeň znečištění vody v příhřadkové vrstvě a mocnost biofilmu v místě kolísání hladiny podstatně větší a biologicky závažnější, než v případě chráněných vstupů a zajištěného objektu vodojemu. Jelikož pohyb hladiny vody souvisí s přívodem a odvodem vzduchu, který je umožněn konstrukcí systému odvětrání (přirozené či nucené), je potřeba zabezpečit jakost přiváděného (odváděného) vzduchu do (ze) zásobního vodojemu a zajistit jeho případnou kontrolu. Jednoduchým a ekonomicky nenáročným způsobem zajištění větracích průduchů a prostupů je jejich osazení filtračními materiály (tkaniny, textilie, geotextilie, rounové textilie).

Aby bylo možné lépe interpretovat zjištěné počty KJT mikroorganismů (mikromycet, plísní) procházejících skrze filtrační materiály, byla vypracována metodika odběru vzorků vzduchu pomocí speciálně sestrojeného mobilního zařízení¹¹. Zařízení pro odběr vzorků vzduchu se skládá z hlavice pro nasávání vzduchu, vývěvy a zdroje napětí (6 a 12 V) a cely, do které je možné umístit misky se selektivním agarem nebo z boku vložit pádlové testery.

Mobilním zařízením byly testovány různé filtrační materiály, které se vkládaly do větracích průduchů a kontaktních míst s vnějším prostředím vodojemu. Účelem testování mělo být nalezení nejen vhodných filtračních materiálů, ale také sestavení filtrační sestavy, která by odpovídala požadavkům EN 1508, tj. šestinásobné filtraci. K testování byly použity dostupné geotextilie (100/25), textilie sycené aktivním uhlím eliminující plísně či pachy a protipylové textilie.

Ve vzduchu nasávaném přímo z průduchu byly zjištěny druhy mikromycet, které se vyskytují běžně na rostlinných zbytcích a prachových částicích a některé z nich jsou oportunními patogeny a jsou známy produkcí mykotoxinů (zejm. *Aspergillus flavus*). Taxony, nacházené ve vzduchu, byly např. *Helminthosporium velutinum*, *Cylindrocarpon radicolica*, *Trichothecium roseum*, *Trichoderma viride*, *Chrysosporium* sp., *Acremonium* sp., *Aspergillus flavus*,

Cladosporium resinae, *Fusarium culmorum*, *Alternaria alternata* a *Penicillium brevicompactum*.

Před vlastním sestavením konečné podoby filtrační sestavy byly jednotlivé vrstvy testovány v objektu akumulčních nádrží zvlášť. Testováním byla zjištěna významná eliminace mikrobiální kontaminace vzduchu proudícího přímo do akumulčních komor větracími otvory. Doba, po kterou byl vzduch nasáván (filtrován) skrze testované filtrační materiály osazené ve větracím průduchu, byla ve všech případech 5 min. Nasávaný vzduch následně proudil přes plochy agarových misek pro záchyt plísní a kvasinek. Významná eliminace mikromycet nastávala po osazení textilie sycené aktivním uhlím, kdy se stupeň mikrobiální kontaminace, zjištěné odečtem agarových ploten s vyrostlými koloniemi, snížil z původních $5 \cdot 10^2$ na 10^2 KJT. Významná byla eliminace patogenních plísní. Po přidání druhé filtrační vrstvy byl počet mikroorganismů na agarových plotnách 10^1 KJT a po přidání dalších dvou vrstev byl záchyt mikroorganismů na agarových plotnách 0– 10^0 KJT. Tím vznikla čtyřnásobná filtrační jednotka, která se vložila do plastového tubusu, který se na obou koncích zajistil mřížkami, majícími funkci protipylové zábrany. Důvodem osazení ochranných mřížek je minimalizace vletu hmyzu a přísunu větších partikulí vzduchem. Tato šestinásobná filtrační sestava se soustavně testovala po dobu tří měsíců, v poloprovodních podmínkách než byla konečně osazena do větracího průduchu v akumulčním prostoru¹². Filtrační sestava dostala název ECO-Aer. K sestavení konečné podoby filtrační sestavy byly použity snadno dostupné a levné materiály, výhodou je také jednoduchá aplikace celé sestavy do libovolného průměru větracího otvoru ve vodojemu a lepší manipulace při výměně čtyřnásobné filtrační jednotky. Díky takovému uspořádání filtračních mezivrstev je minimalizována míra vzdušné kontaminace akumulční komory a tím pádem i sekundární kontaminace v podobě větších partikulí¹³.

Filtrační sestava byla osazena zatím do čtyř objektů vodojemů, u kterých se stupeň kontaminace vzduchem nadále sleduje. Podstatné je konstatování toho, že i v období, kdy je maximální výskyt prachových částic, pylů, plísní a mikromycet, je jejich záchyt na agarových plotnách minimální. Při přímé expozici otevřených agarových misek v objektu po dobu až 20 min se počty vyrostlých kolonií mikroorganismů pohybují v počtech maximálně do 12 až 15 KJT. Osazení filtračních sestav do větracích průduchů mělo pozitivní vliv i na výrazné snížení kondenzace kapek na stěnách akumulčního prostoru, vymizel i typický plísnivý zápach z prostoru.

Závěry

Biologickými audity, uskutečněnými v mnoha vodárenských organizacích a zaměřenými na hodnocení stavu akumulované vody a charakteru biofilmů na smáčených stěnách, byl potvrzen předpoklad negativního působení sekundární kontaminace vzduchem nezajištěnými větracími

mi průduchy. Ve vzorcích vody a ve stěrech odebíraných za provozu akumulčních nádrží byla potvrzena přítomnost částic abiosestonu, konidií a hyf mikromycet, popř. dalších organismů indikujících vzdušnou kontaminaci. Při řešení charakteru degradace jakosti pitné vody při její akumulaci, vyplynula ze sledování závažnost dílčích příčin změn jakosti akumulované pitné vody ve vodojemech, způsobené sekundární kontaminací vzduchem. Byly vytvořeny účinné nástroje hodnocení charakteru a struktury biofilmů. Při odběrech vzorků stěrů se osvědčily pádlové testery, se kterými je nejen snadná manipulace při odběrech, ale jsou také nenáročné na vlastní kultivaci na ploše zachycených mikroorganismů a konečné vyhodnocení biologického nálezu. Na základě sledování souboru věžových a zemních vodojemů různé velikosti byly předloženy doporučené limity vybraných biologických ukazatelů, které je vhodné sledovat v případě možného posouzení mikrobiální kontaminace stěn akumulčních nádrží.

I přes to, že výsledky biologických rozborů z vodojemů poukazují na špatně vyřešené odvětrání prostor a stavební stav objektů, je pro nápravu zjištěných závad ze stran provozovatele činěno velmi málo. To může být na jedné straně způsobeno ekonomickou situací provozů a na straně druhé neinformovaností. Proto bylo sledování degradace jakosti vody ve vodojemech zaměřeno nejen na zhodnocení stavu objektů, ale současně na navržení účinného způsobu minimalizace tvorby biofilmů, přítomného biologického oživení ve vodojemech, řešení větrání a zavzdušnění vodojemů a filtraci vzduchu. Testováním zachytu prachových částic, abiosestonu (pyl, škrob, rostlinné zbytky) a mikromycet na jednotlivých filtračních vrstvách byla sestrojena konečná podoba filtrační sestavy. Filtrační sestava ECO-Aer, osazená do větracích průduchů vodojemů, prokázala podstatnou eliminaci mikromycet a abiosestonu ve vzduchu přímo v objektu akumulční komory s akumulovanou pitnou vodou. Nahodilé odběry vzorků vody z přihladinové vrstvy a odběry stěrů ze smáčených stěn přítomnost pylu, škrobu, rostlinných zbytků a mikromycet neprokázaly.

Jelikož je řešená problematika dosti rozsáhlá, nebyla při studiu postižena distribuční síť jako kontinuum, ve smyslu požadavku Protokolu Water Safety Plans, od zdroje ke spotřebiteli. Právě tento fakt je nutné zohlednit a detailněji sledovat v budoucnu. Je nutné se zaměřit na sledování případného nárůstu mikroorganismů mezi jednotlivými vodárenskými objekty na páteřním řádu a případný negativní vliv na kvalitu a nezávadnost pitné vody a její bezpečnost, agresivní procesy pitné vody, nestabilitu (chemická a biologická) a stav materiálu distribuční sítě.

Vypracováno při řešení projektu IG58052 a dále MSM6046137308.

LITERATURA

1. Ručka J., Kožíšek F., Tuhovčák L., Mergl V.: SOVAK 15, 6 (2008).
2. Ambrožová J.: SOVAK 13, 14 (2004).
3. Ambrožová J.: *Aktuální otázky vodárenské biologie, Praha, 7. - 8. 2. 2001.* Sborník přednášek (Sládečková A., Kočí V., ed.), str. 29., Praha 2001.
4. Ambrožová J., Hubáčková J.: SOVAK 13, 10 (2004).
5. Strnadová N., Schejbal P., Němcová M., Grúnwald A.: *Vodní Hospodářství* 53, 177 (2003).
6. Ambrožová J., Říha J.: *Aktuální otázky vodárenské biologie, Praha, 5. - 6. 2. 2003.* Sborník přednášek (Ambrožová J., Halousková O., ed.), str. 96, Praha 2003.
7. Hubáčková J., Slavičková K., Říhová Ambrožová J.: *Změny jakosti při její dopravě.* Práce a sešit 53, VÚV T.G.M., Praha 2006.
8. Kožíšek F., Kos J., Pumann P.: SOVAK 10, 36 (2006).
9. Häusler J.: *Mikrobiologické kultivační metody kontroly jakosti vod*, díl 3: Stanovení mikrobiologických ukazatelů. MZ ČR, Praha 1994.
10. Bennett J. W., Klich M.: *Clin. Microbiol. Rev.* 16, 497 (2003).
11. Říhová Ambrožová J., Hubáčková J., Čiháková I., Říha J., Kollár M., Dobrovodský J.: *Plynár-Vodár-Kúrenár+Klimatizácia Jeseň/2007* (5), 22 (2007).
12. Říhová Ambrožová J., Říha J.: *Vodohospodársky spravodajca* 51 (5–6), 11 (2008).
13. Říhová Ambrožová J., Říha J.: SOVAK 17, 14 (2008).

J. Říhová-Ambrožová (*Department of Water Technology, Faculty of Environmental Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Providing Healthy and Safe Drinking Water in Distribution Systems**

Fast methods of water sampling and scraping from water tank surface were described. The analyses were performed using paddle testers or tests of biological activity. The tests were informative but fully sufficient for manipulation with water tanks. The investigated microbiological parameters include the growth limits for aerobic bacteria at 36 °C and 22 °C (titres 0–10² and 0–10³, respectively), limit for disinfection control (titre 0–10²), limit for micromycetes (titre 0–10) and coliform bacteria (0). Based on the obtained values for microbial contamination, water tanks are categorized and suitable measures are proposed such as optimization of operations and cleaning. Microbial control of air in water tanks was also carried out. Design of a suitable filter unit was also a part of complex monitoring. A filtration unit ECO-Aer with six gradual filters was mounted in the accumulation area.

SORPCE NASYCENÝCH PAR PERCHLORETHYLENU NA ZEMINY A POROVNÁNÍ VÝTĚŽKŮ EXTRAKČNÍCH TECHNIK

BORISLAV ZDRAVKOV, JIŘÍ JORDAN
ČERMÁK a JOSEF JANKŮ

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

Došlo 18.12.08, přepracováno 18.2.09, přijato 7.4.09.

Klíčová slova: zemina, perchlorethylen, headspace, purge
and trap, vzdušná extrakce

Úvod

Velmi významnou skupinou kontaminantů zemin jsou těkavé organické látky (TOL). Cca 150 z těchto sloučenin se vyskytuje v horninovém prostředí na mnoha místech a tyto polutanty mohou z dlouhodobého hlediska působit jako zdroje kontaminace jak plynné fáze (půdního vzduchu), tak podzemní vody. Pohyblivost a perzistence TOL v zeminách závisí na tlaku jejich nasycených par, rozpustnosti ve vodě a tedy i na rozdělovacím koeficientu vzduch/voda (Henryho konstanta), stupni nasycení zeminy vodou a jejich sorpčních schopnostech. Kontaminanty mohou být přítomny v plynné či kapalně fázi nebo sorbované v matrici anorganické či organické, nebo mohou být uzavřeny v kapilárních dutinách v kondenzované fázi^{1,2}.

Sorpce na půdní minerály a organické podíly hraje zvláště významnou roli v průběhu transportu TOL^{2,3}. Přesný popis a porozumění sorpčním mechanismům jsou tedy velmi důležité.

Tato studie je zaměřena na rovnovážnou sorpci perchlorethylenu (PCE) na čtyři suché typy zemin s různými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Experimentální data (rovnovážné izotermie) byly porovnávány se známými modely, včetně modelů Langmuira a BET⁴. Práce potvrdila přímou závislost mezi velikostí specifického povrchu zeminy, obsahem jílu a množstvím látky sorbované na jednotkovou hmotnost zeminy. Byla nalezena zřejmá nepřímá úměra mezi objemovou hmotností zemin a koncentrací PCE v uzavřeném prostoru nad vzorkem (headspace).

V této práci jsou porovnávány techniky tzv. statické headspace (analýza plynné fáze) s methanolovou extrakcí spojenou s tzv. „purge-and-trap“ analýzou⁵.

Atmogeochemický průzkum

Jedná se o metody založené na atmogeochemii (monitorování půdních plynů), které jsou úspěšně využívány pro určení kontaminovaných míst pod povrchem země a pro odhad množství TOL v prostředí^{6,7}. Nejjednodušší model pro základní výpočty celkového obsahu kontaminantu v zemině v závislosti na jeho koncentraci v půdním plynu je odvozen z rovnovážných modelů distribuce. Celková koncentrace C_T v zemině může být odhadnuta z koncentrace v půdním plynu pomocí následující rovnice (1).

$$C_T = C_G \left[\frac{\left(\Theta_G + \frac{\Theta_w}{H'} + \frac{K_{oc} f_{oc} \rho_s (1 - \Theta_T)}{H'} \right)}{\rho_s (1 - \Theta_T)} \right] \quad (1)$$

Porovnání metod ukazuje, že extrakce plynem poskytuje rychlé výsledky, které mohou konzistentně popisovat koncentraci PCE v zeminách a které nejsou významně odlišné od výsledků získaných pomaleji a za vyšších nákladů extrakcemi kapalinou.

Experimentální část

Chemikálie

Jako standardy čistoty p.a. byly použity methanol (Penta, ČR) a perchlorethylen (Sigma-Aldrich, ČR). Ke kontaminaci byl připraven standardní vodný roztok perchlorethylenu o koncentraci 140 mg l⁻¹.

Aparatura

Zásobník dusíku pro sorpci na trubičky – Quality Sample Bag 231 firmy SKC; čerpadlo AIRCHEK 52 firmy SKC; ultrazvuková lázeň UCC Teson 1; plynotěsné a kapalinové stříkačky Hamilton (Reno, USA); termální autosampler – ULTRA 100 a dvoustupňový termální desorbér UNITY – sestava od firmy Markes International. Teplotní nastavení desorpce bylo následující: proplach za studena 1 min, desorpce primární trubičky 300 °C/25 min, desorpce sekundárního trapu 300 °C/3 min. Desorbovaný analyt je převeden vyhřívanou kapilárou při 200 °C do plynového chromatografu GC-17 A firmy Shimadzu.

Analýza probíhala na koloně se střední polaritou SPB-624 (Sigma-Aldrich, 30 m × 0,53 mm i.d., tloušťka filmu 3 μm). Použity byly detektory FID a ECD. Teplotní program byl následující: 50 °C/5 min, 5 °C/min do 150 °C/0 min, 20 °C/min do 220 °C/10 min.

Použité zeminy

- zemina č. 1: hlinitopísčítá zemina – Hostivice u Prahy,
- zemina č. 2: štěrkopísky – Hradčany u Mimoně (okres Česká Lípa),

- zemina č. 3: písčitohlinitá zemina – Chlumín, obec Kněžmost,
- zemina č. 4: sprašové hlíny – Liberec.

Příprava vzorků

Obecně se kontaminace zemin látkami ze skupiny TOL provádí nástřikem kapalných standardů pod povrch zeminy nebo sycením parami těchto látek. Druhý způsob nabízí výhody, které řeší mnohé problémy přímé kontaminace kapalinou. V prvním případě závisí stupeň kontaminace na množství vneseného kontaminantu. Při použití kontaminace parami existuje závislost na vlastnostech matrice, kontaminantu, koncentraci par a době expozice^{8,9}.

Zeminy byly sušeny na vzduchu při teplotě 25 °C. Bylo přesně odváženo cca 20,0 g sušené zeminy a umístěno do 40 ml skleněných EPA vialek (28 × 95 mm). Naměřené fyzikální vlastnosti použitých zemin uvádí tab. I.

Tabulka I

Fyzikální charakteristiky vzorků zemin

Charakteristika	Typ zeminy			
	1	2	3	4
Písek, %	74,0	77,8	74,0	0,0
Jíl, %	6,0	2,2	6,0	78,0
Organický uhlík, %	3,2	0,2	1,5	0,4
Obsah vody, hm. %	4,2	0,1	0,3	1,0
Objemová hmotnost, g ml ⁻¹	0,93	1,29	1,33	0,88
Zdánlivá hmotnost, g ml ⁻¹	1,83	2,52	2,15	1,19
Měrná hmotnost částic, g ml ⁻¹	2,11	2,53	2,43	2,35
Průměrná velikost pórů (d), μm	0,06	2,96	0,36	0,23
Celkový objem póru, ml g ⁻¹	0,60	0,38	0,34	0,71
Měrný povrch, m ² g ⁻¹	17,77	0,68	1,01	21,52

Použité metody

- síťová analýza pro zatřídění dle velikosti částic;
- obsah organického uhlíku – určen z rozdílů mezi celkovým obsahem uhlíku změřeným na přístroji Liqui TOC II Elementar a obsahem anorganického uhlíku stanoveným gravimetricky;
- obsah vody určován gravimetricky sušením při 105 °C po dobu 4 h;
- objemová hmotnost – pomocí odměrného válce;
- měrná hmotnost částic – pyknometrickou metodou;
- zdánlivá hmotnost a průměrná velikost pórů – na přístroji PoreSizer 9320 firmy Micromeritics;
- měrný povrch – adsorpci dusíku na přístroji Coulter SA 3100.



Obr. 1. Modifikovaný exikátor pro kontaminaci zemin pomocí par

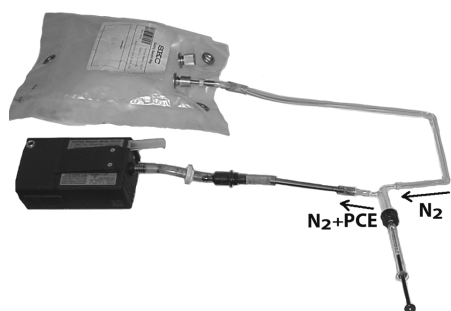
Šest vialek naplněných jedním ze čtyř typů zeminy bylo umístěno v modifikovaném exikátoru obsahujícím Petriho misku naplněnou cca 50 ml vodného roztoku PCE (140 mg l⁻¹). Vialky byly umístěny na dno aparatury pod Petriho misku (páry PCE jsou těžší než vzduch). Použité zařízení ukazuje obr. 1. Základní fyzikální vlastnosti^{10,11} studovaného kontaminantu jsou: molární hmotnost: 165,8 g mol⁻¹, teplota varu 121,1 °C, rozpustnost ve vodě při 20 °C 150 mg l⁻¹, tlak nasycených par při 20 °C 1,9 kPa, H¹0,665, distribuční koeficient K_{OC} 265 l kg⁻¹ (definice K_{OC} viz Karickhoff¹²). PCE byl vybrán jako zástupce chlorovaných uhlovodíků, který je široce používán jako rozpouštědlo a odmašťovací prostředek v mnoha odvětvích průmyslu a je tedy reálně se vyskytujícím kontaminantem.

Kontaminace byla prováděna v rozsahu 1, 2, 3, 4, 5 a 24 h. Po vyjmutí z exikátoru byly vialky ponechány 1 min stát pro odstranění nasycených par v prostoru headspace a poté urychleně uzavřeny 24 mm šroubovacími uzávěry s 22 mm silikonovými septy krytými teflonem.

Analytické postupy

Statická analýza prostoru nad vzorkem

Extrakce plynu byly prováděny 24 h po skončení kontaminace z důvodu ustálení termodynamické mezifázové rovnováhy. Páry PCE byly odebírány z prostoru nad vzorkem (headspace) plynotěsnými stříkačkami o objemu 1 a 5 ml a následně sorbovány na standardní ocelové trubičky pro termální desorpci, 90 mm × 6,3 mm, s vnitřním průměrem 5,0 mm. Trubičky byly plněny 200 mg sorbentu Tenax GR. Sorpce analytu probíhala v proudu dusíku pomocí jednoduchého zařízení, které výrazně zvyšuje opako-



Obr. 2. Zařízení pro zakonzentrování par na sorpčních trubičkách

vatelnost vzorkování oproti nástřikům s otevřeným vstupem z atmosféry (viz obr. 2).

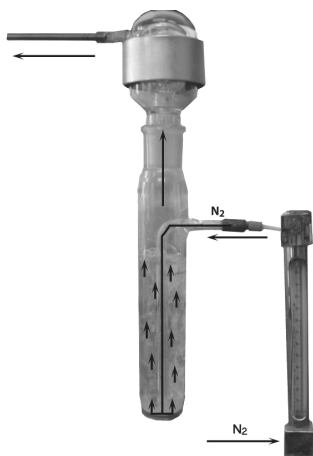
Vzorky byly nástřikovány přes teflonem krytá silikonová septa do skleněného nástřikového zařízení v provedení souosých válců. Průtok dusíku ze zásobníku byl pomocí čerpadla udržován na hodnotě 100 ml min^{-1} . Doba nástřiku (kompletní sorpce vzorku na trubičku včetně vymytí cest) byla 1 min.

Extrakce vzorku methanolem

Pro izolaci analytu z matrice a jeho zakonzentrování byla aplikována extrakce methanolem podle příslušné metody EPA¹³. Do prostoru nad vzorek bylo silikonovým septem krytým teflonem nástřiknuto 20 ml methanolu.

Extrakce byla prováděná 20 min na ultrazvukové lázni. Vzorky byly ponechány stát po dobu 24 h, poté byly odebrány alikvotní objemy extraktu a vneseny do zařízení „purge-and-trap“ vlastní konstrukce (viz obr. 3).

Hlavní části zařízení jsou 170 ml desorpční kolona obsahující 100 ml destilované vody, odlučovač kapek, průtokoměr – rotametr a záchytná trubička. Methanolký roztok s obsahem PCE extrahovaného ze vzorku byl nástřiknut pod hladinu destilované vody. Vzorek byl desor-



Obr. 3. Zařízení purge-and-trap

bován dusíkem (100 ml min^{-1}) přiváděným skleněnou sintrovanou destičkou umístěnou u dna kolony na ocelovou trubičku pro termální desorpci. Doba desorpce byla 20 min.

Plynová chromatografie s termální desorpce

Pro vlastní analýzu vzorků byla použita sestava zařízení firmy Markes International – Ultra 100 (autosampler/desorber), Unity (dvoustupňový termální desorber) a plynový chromatograf GC-17 A firmy Shimadzu.

Výsledky a diskuse

Vzhledem k nezbytnosti vývoje odpovídajících způsobů stanovení TOL a potřebě předpovědi jejich chování v nenasyčené zóně je třeba detailně prozkoumat sorpční a distribuční procesy probíhající v zeminách. Tato práce popisuje experimenty týkající se kinetiky sorpce pro různé typy zemín. Suché vzorky různých zemín byly kontaminovány parami PCE. Doby kontaminace byly 1, 2, 3, 4, 5 a 24 h.

Rovnovážné koncentrace PCE v prostoru nad vzorkem (headspace) získané během kontaminace ukazuje tab. II.

Detekční limit PCE byl v rozsahu $0,0035$ až $0,0700 \text{ mg l}^{-1}$, v závislosti na typu zeminy. Relativní standardní odchylka (RSD) v rámci jednotlivých zemín byla v rozsahu od 7,80 do 10,70 % s průměrnou hodnotou 9,10 %.

Data ukazují, že koncentrace PCE v headspace se dle očekávání zvyšují se stoupající dobou kontaminace, s maximem na konci nejdelší doby. Svoji roli hrají též objemová hmotnost a objem pórů. Je zřejmé, že větší objem pórů přispívá k vyšší rovnovážné koncentraci PCE v headspace.

Obr. 4 ukazuje kinetiku sorpce a sorbované množství PCE zjištěné analýzou methanolkých extraktů. Zjištěné koncentrace se lehce liší na každé úrovni doby kontaminace, v rozsahu od $0,99$ až do $5,26 \text{ mg kg}^{-1}$ suché zeminy. Detekční limity pro PCE v zeminách jsou v rozsahu $0,023$ až $0,070 \text{ mg kg}^{-1}$. RSD extrakce methanolem byla 7,65 %.

Pro korelaci experimentálních dat s Langmuirovou izotermou byla použita rovnice (2).

$$C_{\text{zemina}} = \frac{1}{a + b\tau^{(c-1)}} \quad (2)$$

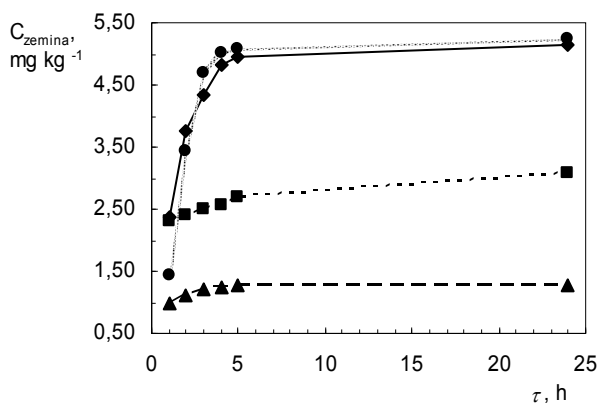
Tabulka III ukazuje parametry a, b, c, Langmuirovy izoterm, standardní chybu odhadu S a korelační koeficient R v systému páry PCE/zemina.

Na křivce lze odlišit čtyři fáze. První tzv. lag fáze je zřejmě určující fází difuze z Petriho misky na sorpční centra. Probíhá velmi rychle, a tedy není zaznamenatelná na grafu. Lag fáze je následována logaritmickou fází, kdy nastává sorpce par PCE do matrice. Nazývá se exponenciální či logaritmická, neboť rychlost nárůstu koncentrace

Tabulka II

Koncentrace polychlorethylenu v prostoru nad vzorkem (headspace) dle doby kontaminace

Doba kontaminace [hodiny]	Koncentrace PCE v headspace [mg l ⁻¹]			
	zemina 1	zemina 2	zemina 3	zemina 4
1	0,070	0,159	0,044	0,080
2	0,134	0,168	0,056	0,146
3	0,146	0,174	0,065	0,262
4	0,156	0,176	0,071	0,301
5	0,166	0,180	0,077	0,287
24	0,229	0,187	0,129	0,366

Obr. 4. Závislost sorbovaného množství PCE v zemině (C_{zemina} , mg kg^{-1}) na době expozice (τ , h), \blacklozenge zemina 1; \blacktriangle zemina 2; \blacksquare zemina 3; \bullet zemina 4

PCE v systému je popsána exponenciální funkcí. Další fáze je zpomalení způsobené kombinací vnějších a vnitřních vlivů, rychlost nárůstu koncentrace PCE klesá. Stacionární fáze je poslední částí izotermy, kdy je dosaženo prakticky ustáleného stavu mezi koncentracemi v zemině a headspace.

Z průběhu sorpčních křivek vyplývá minimální čas sorpce, který by měl být větší než 6, 5, 13 a 5 h pro zeminy 1, 2, 3 a 4. Tyto hodnoty odpovídají dosažení 95% koncentrace maximální sorpce za dobu 24 h.

Tabulka III

Parametry Langmuirova modelu pro různé zeminy

Typ zeminy	Teplota sorpce [°C]	Koeficienty modelu			Standardní chyba odhadu S	Korelační koeficient R
		a	b	c		
Zemina 1	25,7	0,19	0,24	-0,73	0,11	0,99
Zemina 2	25,5	0,76	0,26	-0,16	0,03	0,97
Zemina 3	23,5	0,05	0,39	0,89	0,04	0,99
Zemina 4	24,4	0,19	0,55	-1,58	0,14	0,99

Obr. 4 ukazuje obecný trend, kdy se stoupající koncentrací organické hmoty v matrici a se zvětšujícím se měrným povrchem u suchých vzorků stoupá koncentrace PCE.

Je známo, že pro suché zeminy během adsorpční fáze převažuje sorpce na povrchu oproti sorpci do organického uhlíku^{14,15}. Tato skutečnost byla našimi výsledky potvrzena. Kupříkladu, ačkoliv zemina 1 obsahuje 3,2 % organického uhlíku a zemina 4 obsahuje pouze 0,4 %, druhá z nich sorbuje více nežli ta první.

Vlhkost zeminy hraje důležitou roli v sorpčních procesech, jak potvrdili kupř. Chiu a Shoup¹⁶. U zeminy 1 působí PCE kompetičně s větším množstvím molekul vody (při adsorpci na povrch). Ve srovnání se zeminou 4 je tedy sorbováno méně PCE. Byla nalezena závislost mezi velikostí měrného povrchu zeminy a sorpční kapacitou zeminy (mg PCE kg^{-1} suché zeminy).

Z experimentálních dat lze vyjádřit rozdělovací koeficient vzduch/zemina K_d^i .

$$K_d^i = \frac{C_{zemina}}{C_{HS}}, \quad [1 \text{ kg}^{-1}] \quad (3)$$

Obr. 5 ukazuje hodnoty C_{zemina} vynesené oproti hodnotám C_{HS} a tyto křivky reprezentují rovnovážné izotermy. Směrnice přímků udává hodnoty K_d^i .

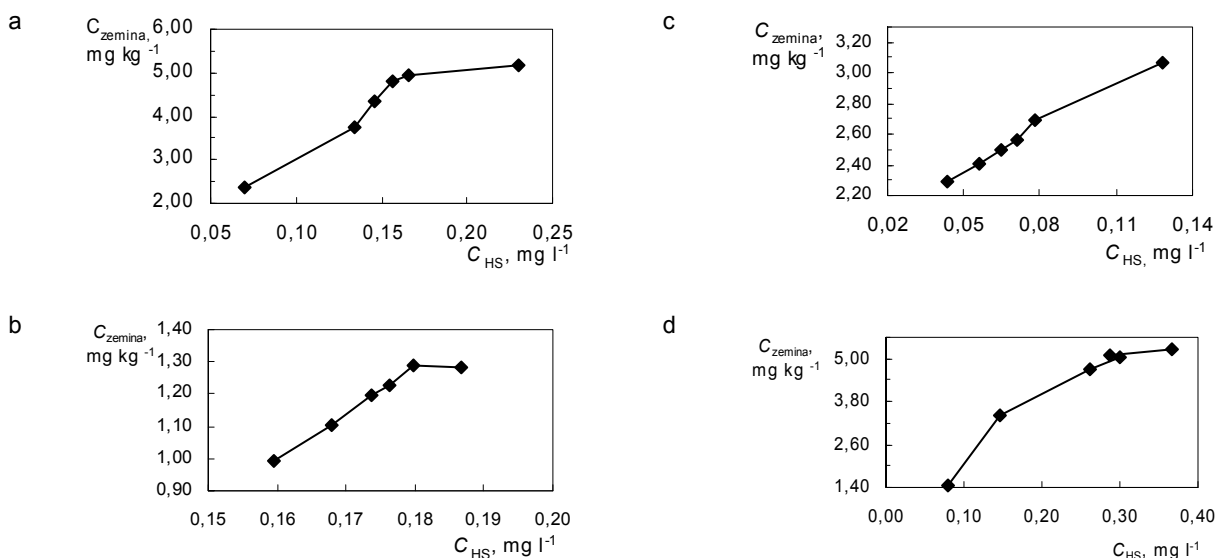
Data pro PCE odpovídají izotermě typu BET II v případech zeminy 1, 3 a 4. Tato izoterma je typická pro vícevrstvou adsorpci na makroporézní zeminy (velikost pórů > 50 nm). Zemina 2 vykazuje nedostatečnou interakci

mezi minerálním povrchem a molekulami adsorbátu (izoterma typu III). Podobnost adsorpčních izoterm (rovnice (4)) zemín 1, 3 a 4 naznačuje, že sorpce par PCE na suché zeminy je řízena velikostí dostupného povrchu.

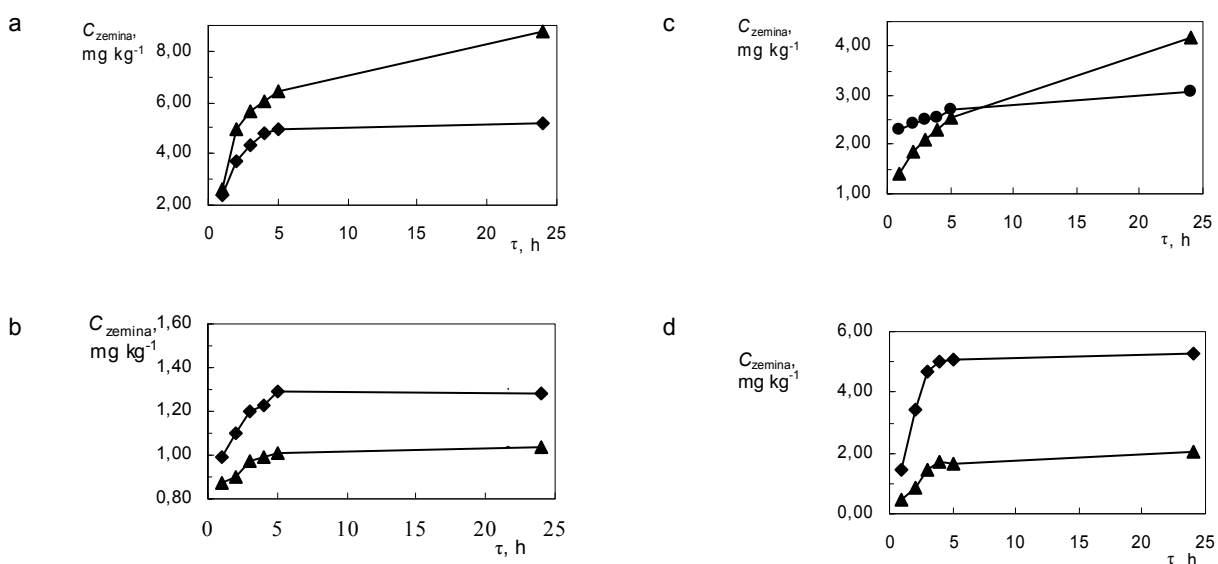
$$C_{zemina} = \frac{K_d^i C_{HS}}{(1 - C_{HS})[1 + (K_d^i + 1) C_{HS}]} \quad (4)$$

Obr. 6 ukazuje vztah mezi výsledky získanými methanolicou extrakcí a modelovými hodnotami celkové koncentrace získanými výpočtem z headspace analýz kontaminovaných vzorků.

Při srovnání analytických dat z methanolicke extrakce s výstupy z kvantifikačního modelu využívajícího headspace analýzy byly u zemín 1, 2 a 3 nalezeny jen nevýznamné rozdíly (průměrné rozdíly koncentrací PCE mezi výše uvedenými metodami analýzy činí 23, 22 a 17 %).



Obr. 5. Adsorpční izotermy, závislost sorbovaného množství PCE v zemině (C_{zemina} , mg kg^{-1}) na rovnovážné koncentraci PCE v prostoru nad vzorkem (C_{HS} , mg l^{-1}), a) zemina 1; b) zemina 2; c) zemina 3; d) zemina 4



Obr. 6. Porovnání vývoje koncentrace PCE v zemině (C_{zemina} , mg kg^{-1}) na době expozice (τ , h) získané extrakcí methanolem a analýzou headspace, \blacklozenge extrakce methanolem, \blacktriangle analýza headspace; a) zemina 1, b) zemina 2, c) zemina 3, d) zemina 4

Pro zeminu č. 4 byly vyšší, v průměru 200 %. To je dáno tím, že v rovnovážné rovnici (I) je brána do úvahy pouze sorpce na organickou hmotu. Regrese PCE dat mezi zeminami 1 a 3 ukazuje, že většina bodů z headspace kvantifikačního modelu leží nad hodnotami odpovídajících dat z methanolicke extrakce. Jednoduchý headspace model poskytuje vyšší hodnoty těkavého podílu v matici díky teoreticky vyšší sorpci na organický uhlík. V důsledku nízkého obsahu organického uhlíku a malé velikosti minerálního měrného povrchu poskytují vzorky zeminy 2 zpracovávané methanolicou extrakcí vyšší hodnoty. Jak se ukazuje, do uvedeného modelu je nutné zahrnout další kombinované jevy, které ovlivňují sorpce matrice.

Závěry

Na základě provedených výzkumů a získaných dat pro adsorpci PCE na čtyři typy suchých zemin lze učinit následující závěry:

V nenasycené zóně, zvláště u suchých zemin, je adsorpce par klíčovým faktorem řídícím mobilitu a distribuci TOL v systému. Tato práce potvrdila, že využití nasycených par pro modelovou sorpci na zeminy poskytuje dostatečně přesný a opakovatelný způsob kontaminace. Koncentrace analytů v modelovém systému daného typu zeminy je závislá na fyzikálně-chemických vlastnostech matrice.

Časy potřebné pro dosažení akceptovatelného rovnovážného stavu během kontaminačního procesu byly nižší, než bylo očekáváno: 6, 5, 13 a 5 hodin pro zeminy 1, 2, 3 a 4. Rozdíly v množství nasorbovaného PCE si můžeme vysvětlit rozdílným obsahem organického uhlíku, jílu a množství vody ve vzorku.

Experimentální data byla porovnána se známým modelem sorpčních izoterem BET. Výsledky sorpcí potvrdily aplikovatelnost izotermy typu II (zemina 1, 3, 4) a typu III (zemina 2). Byl nalezen přímý vztah mezi velikostí specifického povrchu zeminy, obsahem jílu a množstvím látky sorbované na jednotkovou hmotnost zeminy.

Při porovnání analytických výsledků mezi methanolicou extrakcí a headspace kvantifikačním modelem nebyly nalezeny významné rozdíly. Uvedený kvantifikační model může být s opatrností aplikován, i když není rozšířen o další jevy, které ovlivňují sorpční vlastnosti matrice.

Všeobecným závěrem této práce je potvrzení, že přímá headspace analýza může poskytovat snadněji dosažitelné a výrazně levnější akceptovatelné kvantitativní analytické výsledky pro analýzu PCE koncentrací v zeminách. Tyto výsledky se nijak významně neodlišují od výsledků poskytnutých přímou extrakcí methanolem.

Je nezbytné provést detailnější experimenty se širší škálou kontaminantů, jejich směsí a zemin s různými fyzikálními charakteristikami pro ověření či zpřesnění kvantifikačního modelu.

Tento výzkum byl realizován s podporou projektů: Vývoj kvantitativní atmogeochemické analýzy a její použití

při sanaci starých zátěží (GAČR 104/06/1079) a Studium chemických a biologických procesů pro ochranu životního prostředí (MSM 6046137308).

Seznam použitých zkratk

TOL	těkavé organické látky
PCE	perchloroethylen
BET	sorpční model Brunauera, Emmetta, a Tellera
C_T	koncentrace těkavé látky vztažená na hmotnost suché zeminy [mg kg^{-1}]
C_G	koncentrace těkavé látky v půdním plynu [mg m^{-3}]
Θ_G	specifický objem pórů zeminy vyplněných vzduchem [$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$]
Θ_W	specifický objem pórů zeminy vyplněných vodou [$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$]
Θ_T	celková porozita zeminy [$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$]
H^I	bezrozměrný rozdělovací koeficient vzduch/voda (Henryho konstanta)
K_{OC}	rozdělovací koeficient organický uhlík/voda [$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$]
f_{OC}	podíl organického uhlíku v matici [g g^{-1}]
ρ_s	měrná hmotnost částic zeminy [kg m^{-3}]
FID	plamenoionizační detektor
ECD	detektor elektronového záchytu
RSD	relativní standardní odchylka
C_{zemina}	koncentrace PCE určená metodou extrakce methanolem [mg kg^{-1} suché zeminy]
a, b, c	experimentálně určené konstanty Langmuirova modelu
τ	doba kontaminace [h]
K_d^i	rozdělovací koeficient vzduch/zemina
C_{HS}	koncentrace par PCE naměřená ve vialkách [mg l^{-1}]

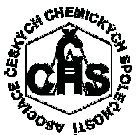
LITERATURA

- Morrill L. G., Mahilum B. C., Mohiuddin S. H.: *Organic compounds in Soils: Sorption, Degradation and Persistence*. Ann Arbor Science Pub, Collingwood 1982.
- Kim H., Annable M. D., Rao P. S. C.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 4457 (2001).
- Poe S. H., Valsaraj K. T., Thibodeaux L. J., Springer C.: *J. Hazard. Mater.* 19, 17 (1988).
- Breus P., Mischenko A.: *Eurasian Soil Sci.* 39, 1271 (2006).
- Minnich M. M., Zimmerman J. H., Schumacher B. A.: *J. AOAC Int.* 79, 1198 (1996).
- Čermáková H., Janků J., Kubal M., Čermák J.: *Chem. Listy* 95, 814 (2001).
- Čermák J. J.: *Disertační práce*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2002.
- Minnich M. M., Schumacher B. A., Zimmermann J. H.: *J. Soil Contam.* 6, 187 (1997).

9. Kimbrough D. E., Wakakuwa J.: Environ. Sci. Technol. 26, 173 (1992).
10. Prager J. C.: *Environmental Contaminant Reference Databook*, Vol. . Van Nostrand Reinhold, Amsterdam 1995.
11. Bloemen H. J Th., Burn J.(ed.): *Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment*. Chapman & Hall, London 1993.
12. Karickhoff S. W.: J. Hydraul. Eng. 110, 707 (1984).
13. U.S.Environmental Protection Agency: *Closed-System Purge-and-Trap and Extraction for Volatile Organics in Soil and Waste Samples*, EPA-5035 A- SW-846. U.S. EPA, Washington 1997.
14. Smith J. A., Chiou C. T., Kamer J. A., Kile D. E.: Environ. Sci. Technol 24, 676 (1990).
15. Ja-Kong K., Deog-Won A., Seok-Pyo Y., Dong-Ha K.: Water Air Soil Pollut. 53, 267 (1990).
16. Chiou C. T., Shoup T. D.: Environ. Sci. Technol. 19, 1196 (1985).

B. Zdravkov, J. J. Čermák and J. Janků
(*Department of Environmental Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic*): **Perchloroethylene Vapor Sorption in Soils and Its Recovery by Extraction**

Attempts at quantification of gas contents in the determination of volatile organic compounds in soils were made. The static headspace technique and methanol extraction followed by thermal desorption and gas chromatography were compared. Soils with different physicochemical properties were contaminated by treatment with vapour from an aqueous solution of perchloroethylene (PCE) of the concentration 140 mg l^{-1} . Soil spiking in a modified desiccator took place for up to 24 h. After exposure the samples were analyzed within two days. Gas extraction can rapidly provide quantitative data on PCE concentration in soils. The results were not significantly different from those obtained by more expensive and time-consuming liquid extraction.



62. sjezd asociací českých a slovenských chemických společností

28. – 30. června 2010, Pardubice

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

62. sjezd asociací českých a slovenských chemických společností se koná při příležitosti oslav šedesátého výročí vysokého školství v Pardubicích pod záštitou děkana Fakulty chemicko-technologické.

Sekce sjezdu

- Anorganická chemie (včetně bioanorganické); garant: **I. Lukeš**
- Organická chemie (včetně bioorganické a farmaceutické); garant: **M. Sedlák**
- Analytická chemie (včetně bioanalytické); garant: **M. Holčapek**
- Fyzikální, teoretická a počítačová chemie; garant: **P. Čársky, M. Urban**
- Anorganické, kompozitní a polymerní materiály (včetně organických polymerů); garant: **Mir. Vlček, A. Kalendová**
- Přírodní látky (fytoceutika, biologická aktivita, fytofarmaka); garant: **V. Šimánek**
- Chemické vzdělávání, historie a popularizace chemie, garant: **H. Čtrnáctová**
- Průmyslová chemie (ChemProgres); garant: **J. Hanika**
- Potravinářská chemie (včetně doplňků stravy, nutraceutik); garant: **J. Královský**
- Nanotechnologie (nanomateriály a nanotechnologie materiálově-chemického směru) garant: **G. S. Martynková** (ve spolupráci s projektem OP VpK – „TEAM – CMV“)
- Termická analýza a kalorimetrie; garant: **P. Šulcová**
- Environmentální inženýrství; garant: **J. Chýlková**

Organizační výbor: předseda – T. Wágner, H. Pokorná, A. Vlková, R. Řápková, K. Ventura, P. Mikulášek, L. Svoboda, P. Kalenda, Mir. Vlček, R. Svoboda, V. Zima, A. Růžička, A. Komárková, L. Vařeková, M. Rolečková, B. Frumarová

Vědecký výbor: předseda – M. Frumar, J. Ulrichová, M. Drábik a odborní garanti jednotlivých sekcí

Předběžný program

Pondělí 28. 6. 2010

Registrace, ubytování (sjezdová kancelář recepce nové budovy Fakulty chemicko-technologické, Pardubice – Polabiny)

Slavnostní zahájení (Aula Arnošta z Pardubic, Univerzita Pardubice)

Plenární přednášející: prof. Dr. Michael Graetzel, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne Laboratoire de Photonique et Interfaces, Lausanne, Švýcarsko

Koncert

Uvítací večer

Úterý 29. 6. 2010

Plenární přednášky

Přednášky v sekcích, minisymposia

Zahájení všech plakátových sdělení a výstavy (prostory nové budovy FCHT Pardubice – Polabiny), večer – raut s vyhlášením vítěze CENY SHIMADZU 2010

Středa 30. 6. 2010

Plenární přednášky

Přednášky v sekcích, minisymposia

Vyhlášení vítězů plakátových sdělení a „Wine, cheese and ginger bread party“

Čtvrtek 1. 7. 2010

Exkurze, výlety

Termíny:

řádná registrace do 21. března 2010
pozn.: abstrakt je nutno zaslat společně s registračním formulářem

Poplatky*:

účastník, člen**	4400,- Kč
účastník, nečlen**	5400,- Kč
student, člen**	3300,- Kč
student, nečlen**	4400,- Kč

* uvedené ceny jsou včetně DPH

** AČChS, ASChFS, SChS, ČSCh

pozn.: poplatek zahrnuje konferenční materiály, občerstvení a společenský program

Kontakty:

62.sjezd@upce.cz

tomas.wagner@upce.cz

miloslav.frumar@upce.cz

Veškeré aktuální informace najdete na internetové adrese: <http://sjezdCsSch2010.upce.cz>.

Where Chemistry Meets Life Science

14 national
chemical
societies of
EUChemSoc



are co-owners of
ChemBioChem



Austria



Belgium



Czech Republic



France



Germany



Greece



Hungary



Italy



Netherlands



Poland



Portugal



Spain



Sweden

Subscribe now!

For further information
and to subscribe please
send an E-mail to:

cs-journals@wiley.com
(North and South America)

service@wiley-vch.de
(Germany/Austria/Switzerland)

cs-journals@wiley.co.uk
(all other areas)

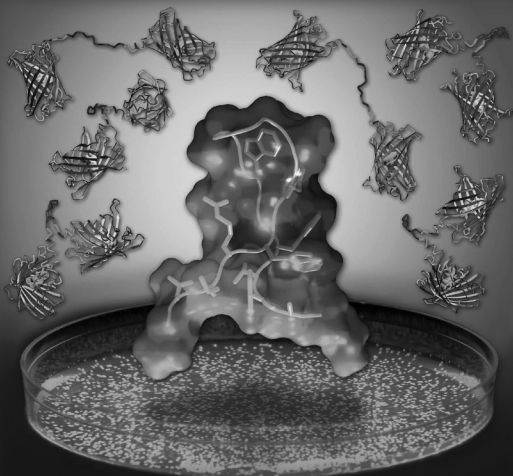
CBCHPX 8 (8) 833 - 960 (2007) - ISSN 1439-4227

D55712

A EUROPEAN JOURNAL

CHEM BIOCHEM

OF CHEMICAL BIOLOGY



**ISI Impact
Factor (2006):
4.100**



EUChemSoc



Minireview: Molecular Mechanisms of *agr* Quorum Sensing
in Virulent *Staphylococci*

Highlight: Light-Stimulated Patterning of Cells
Plus Original Contributions

Chemistry & Life Sciences

WILEY-VCH

an attractive mixture of:

- Short communications
- Full papers
- Reviews & Minireviews
- Highlights & Concepts
- News & Comments
- Book and Multimedia
Reviews

Chairmen of the Editorial Board:

Alan R. Fersht (UK)

Jean-Marie Lehn (France)

Editor:

Peter Göllitz

Managing Editor:

Lisa Abel

New in 2007: 18 issues per year



Visit **ChemBioChem** online
www.chembiochem.org

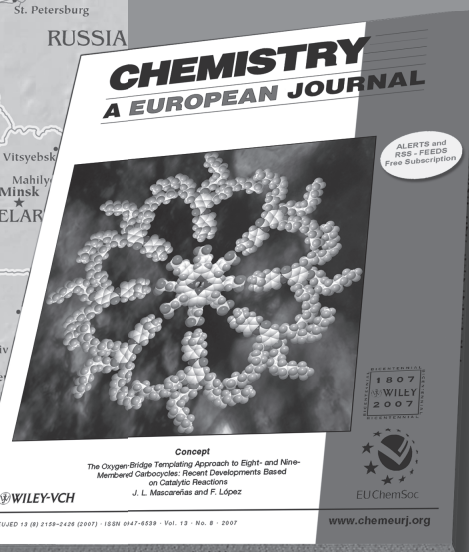
WILEY
InterScience®
DISCOVER SOMETHING GREAT

WILEY-VCH



EU ChemSoc

Editorial Union
of Chemical
Societies



2008, Volume 14

ISSN: 0947-6539 print
1521-3765 online

Made in Europe for the World

Chemistry - A European Journal has established itself as a truly international journal with top quality contributions. It is the international forum for the publication of outstanding Full Papers and Concept Articles from all areas of chemistry and related fields.

Most downloaded articles in 2006:

Organocatalysis Mediated (Thio)urea Derivatives
S. J. Connon (Chem. Eur. J. 2006, 12, 5418)

Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd-NHC (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki-Miyaura Reaction
C. J. O'Brien, E. Assen, B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ (Chem. Eur. J. 2006, 12, 4743)

Rapid Room-Temperature Buchwald-Hartwig and Suzuki-Miyaura Couplings of Heteroaromatic Compounds Employing Low Catalyst Loadings
O. Navarro, N. Marion, J. Mei, S. P. Nolan (Chem. Eur. J. 2006, 12, 5142)

Ligand-Template Directed Assembly: An Efficient Approach for the Supramolecular Encapsulation of Transition-Metal Catalysts
A. W. Kleij, Joost N. H. Reek (Chem. Eur. J. 2006, 12, 4218)

Self-Supported Chiral Catalysts for Heterogeneous Enantioselective Reactions
K. Ding, Z. Wang, X. Wang, Y. Liang (Chem. Eur. J. 2006, 12, 5188)

Increased
Impact Factor
(2006): 5.330

For further information
and to subscribe
please send an E-mail to:

cs-journals@wiley.com
(North and South America)

service@wiley-vch.de
(Germany/Austria/Switzerland)

cs-journals@wiley.co.uk
(all other regions)



WILEY-VCH

WILEY InterScience®
DISCOVER SOMETHING GREAT

Subscribe now: www.chemeurj.org

OBSAH		CONTENTS	
ÚVODNÍK	1008	EDITORIAL	1008
REFERÁTY		REVIEW ARTICLES	
Bezpečná nanovlákna	1009	Safe Nanofibers	1009
D. Petráš, D. Kimmer, K. Soukup a P. Klusoň		D. Petráš, D. Kimmer, K. Soukup, and P. Klusoň	
Fluorované sloučeniny značené ¹⁸F jako účinné látky v radiofarmakách	1017	Fluorinated Compounds Labelled with ¹⁸F as Radiopharmaceuticals	1017
L. Procházka, M. Kropáček, M. Mirzajevová, J. Zimová, M. Försterová, H. Švecová, F. Melichar a O. Bělohávek		L. Procházka, M. Kropáček, M. Mirzajevová, J. Zimová, M. Försterová, H. Švecová, F. Melichar, and O. Bělohávek	
Syntéza intermediálních fází systému Ti-Al-Si metodou reaktivní sinterace	1022	Synthesis of Intermediary Phases in Ti-Al-Si System by Reactive Sintering	1022
P. Novák, D. Vojtěch, J. Šerák, J. Kubásek, F. Průša, V. Knotek, A. Michalcová a M. Novák		P. Novák, D. Vojtěch, J. Šerák, J. Kubásek, F. Průša, V. Knotek, A. Michalcová, and M. Novák	
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY		LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Obsah minerálních látek ve vybraných produktech z mořských a sladkovodních řas	1027	Mineral Contents in Food Products from Freshwater Algae and Seaweed	1027
L. Mišurcová, I. Stratilová a S. Kráčmar		L. Mišurcová, I. Stratilová, and S. Kráčmar	
Porovnání kysele a bazicky katalyzované transesterifikace kafilerního tuku methanolem	1034	Comparison of Acid- and Alkali-Catalyzed Transesterification of Rendering Plant Fat with Methanol	1034
A. Prošková, J. Kučera a Z. Kopicová		A. Prošková, J. Kučera, and Z. Kopicová	
Nové explicitní vztahy pro vyjádření terminálních pádových rychlostí tuhých částic	1037	Novel Explicit Formulae for Estimation of Free-Fall Conditions for Solid Particles	1037
M. Hartman, O. Trnka a M. Pohořelý		M. Hartman, O. Trnka, and M. Pohořelý	
Zajištění zdravotně nezávadné a bezpečné pitné vody v distribuční síti	1041	Providing Healthy and Safe Drinking Water in Distribution Systems	1041
J. Říhová Ambrožová		J. Říhová Ambrožová	
Sorpce nasycených par perchloroethylenu na zeminy a porovnání výtěžků extrakčních technik	1047	Perchloroethylene Vapor Sorption in Soils and Its Recovery by Extraction	1047
B. Zdravkov, J. J. Čermák a J. Janků		B. Zdravkov, J. J. Čermák, and J. Janků	

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 103 (2009), čís./no. 12 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 133, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 119 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT Praha, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUCÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/ FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), L. Opletal (Hradec Králové), P. Tarkowski (Olomouc), Z. Kolská (Ústí nad Labem) • KONZULTANT/ CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanička, Z. Havlas, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Míšek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./fax +420 222 220 184, e-mail: chem.spol@csvts.cz, chem.ekonom@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://www.chemicke-listy.cz> • TISK: Rodomax s.r.o., Rezecká 1164, 549 01 Nové Město nad Metují; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2009 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 170 Kč, roční plné předplatné 2009 (12 čísel) 1730 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 865 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 92 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 70 EUR (doručování via SCHS), 258 EUR (individuální doručování), ceny jsou uvedeny včetně DPH • DISTRIBUTION ABROAD: KUBÓN & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2008 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Molekulární námět na obálce: D. Hnyk • Dáno do tisku 1.12.2009.

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÁ

vydává

CHEMICKÉ LISTY

CHLSAC 103, 1 – 522 (2009)

Vedoucí redaktor

Editor

B. KRATOCHVÍL

Redakční kruh

Editorial Board

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

Zahraniční a oblastní redaktori

Foreign and Regional Editors

F. ŠVEC (USA), L. OPLETAL (HRADEC KRÁLOVÉ), P. TARKOWSKI (OLOMOUC),
Z. KOLSKÁ (ÚSTÍ NAD LABEM)

Redakční rada

Advisory Board

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

Výkonná redaktorka

Editorial Assistant

R. ŘÁPKOVÁ

Ročník 103 (2009)

Volume 103 (2009)

Listy chemické, ročník 133 – Časopis pro průmysl chemický, ročník 119

Str. 1 – 522

ISSN 0009-2770

Úvodníky

Editorials

Medicínální chemie a chemická biologie (<i>M. Fusek, M. Hajdúch</i>)	1
System REACH a ochránci zvířat (<i>J. Horák</i>)	123
Nesvádějme nic na elektronický věk (<i>L. Červený</i>)	183
O inženýrském myšlení (<i>P. Chuchvalec</i>)	259
O atributech chemického vzdělávání (<i>P. Drašar</i>)	371
Amorfizace a fragmentace času – a naše práce (<i>J. Podešva</i>)	459
Vzpomínky pamětníka na vývoj čistoty vodních toků v souvislosti s výrobou a používáním chemických látek (<i>J. Horák</i>)	523
Jak si Evropa sama dělá problémy (<i>V. Pačes</i>)	635
Malé zamyšlení nad hodnocením a financováním vědecké práce (<i>K. Štulík</i>)	695
Vyhlídky chemických bakalářů na možnost zaměstnání (<i>P. Drašar</i>)	787
50. výročí udělení Nobelovy ceny za polarografii (<i>J. Barek</i>)	879
DNA, viry, opice a lidi (<i>V. Pačes</i>)	1008

Zahrada

Garden

<i>M. Pechar a K. Ulbrich</i> : Polymerní terapeutika u nás a ve světě	3
<i>K. Štulík</i> : Role analytické chemie v současné vědě a praxi	11
<i>L. Beranová, J. Humpolíčková a M. Hof</i> : Fluorescenční korelační spektroskopie	125
<i>K. Mícka</i> : Jaké jsou perspektivy elektrochemie?	184
<i>I. Štibor</i> : Sláva (a bída) supramolekulární chemie	260
<i>F. Švec</i> : Co dnes hýbe kapalinovou chromatografií?	266
<i>Z. Bastl</i> : Fotoelektronová spektroskopie ve třetím tisíciletí	373
<i>J. Roithová a D. Schröder</i> : Sledování reakcí pomocí synchrotronového záření jako jedinečný zdroj přesných energetických údajů o reakcích v plynné fázi	636

Referáty

Review Articles

<i>F. Hampl, J. Moravcová, J. Čopíková, L. Opletal, O. Lapčík a P. Drašar</i> : Krása a rozmanitost struktur přírodních antibiotik	15
<i>L. Stárka</i> : Sulfan – další plynný hormon ?	28
<i>H. Rauchová a M. Vokurková</i> : Současný pohled na koenzym Q	32
<i>H. Lubanda a M. Vecka</i> : Cholesterol – přítel či nepřítel?	40
<i>V. Spiwok a B. Králová</i> : Virtuální screening léčiv	52
<i>E. Vavříková a J. Vinšová</i> : Chitosan a jeho farmaceutické aplikace	56
<i>K. Dvořáčková</i> : Principy uvolňování léčiv z perorálních matricových tablet obsahujících hypromelosu	66
<i>T. Křížek, P. Coufal, Z. Bosáková, E. Tesařová a J. Sobotníková-Suchánková</i> : Fyzikální gely v kapilární gelové elektroforéze a jejich uplatnění v analýze bílkovin	130
<i>M. Vojtěšek, P. Mikuška a Z. Večeřa</i> : Výskyt, zdroje a stanovení kovů v ovzduší	136
<i>J. Demel, J. Čejka a P. Štěpnička</i> : Palladiové nanočástice v katalýze spojovacích reakcí	145
<i>K. Furdíková a F. Malík</i> : Kolobeh síry ve víne	154
<i>V. Škop, K. Kontrová, J. Zídková a V. Zídek</i> : Adipocytokiny – nedávno objevené hormony tukové tkáně	187
<i>M. Korenko a M. Kucharik</i> : Využití roztavených anorganických solí jako chladiacích médií v jadrovej	

energetike – Soľ zeme a svetlo sveta	193
Z. Křesinová, K. Svobodová a T. Cajthaml: Mikrobiální degradace endokrinně disruptivních látek	200
M. Valach a E. Šturdík: Aplikácia biosenzorov pri monitorovaní fermentačných procesov	208
J. Prousek: Chemie Criegeeého intermediátů	271
K. Křůmal, P. Mikuška a Z. Večeřa: Zdroje, výskyt a analýza karboxylových kyselin v ovzduší	277
B. Yosypchuk a J. Barek: Vlastnosti pevných a pastových amalgámových pracovních elektrod odlišné od elektrod z kovové rtuti	284
L. Zajoncová a K. Pospíšková: Membrány pro amperometrické biosenzory	291
K. Kontrová, V. Škop, J. Sajdok a J. Zídková: RNA interference a praktické aspekty jejího využití	302
J. Vacek, L. Onofrejová, B. Klejduš a V. Kubáň: Využití kapalinové chromatografie založené na hydrofilních interakcích pro separace polárních látek	381
R. Šaldová, P. M. Rudd a J. Káš: Změna glykosylace na sérových glykoproteinech u pacientek s rakovinou vaječníku pravděpodobně přispívá k patogenezi nemoci	386
M. Ondrejovič, T. Maliar, E. Polívka a S. Šilhár: Polyfenoly jablk	394
T. Neubauerová, M. Macková, T. Macek a B. Koutek: Kationické antimikrobiální peptidy	460
J. Musilová, J. Barek a K. Pecková: Použití diamantových filmových elektrod dopovaných borem pro stanovení organických látek	469
J. Lipovský, P. Patáková, M. Rychtera, H. Čížková a K. Melzoch: Perspektivy produkce butanolu ze škrobnatých a celulosových materiálů	479
D. Vojtěch: Perspektivy automobilů poháněných vodíkem	484
I. Holková, L. Bezáková, M. Vanko, F. Bilka a M. Obložinský: Lipoxygenázy a ich význam v biochemických procesoch v rastlinných organizmoch	487
T. Nováková, M. Šváb a M. Müllerová: Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav	524
L. Kotingová, L. Borská a Z. Fiala: Testování transdermální absorpce chemických látek <i>in vitro</i>	533
J. Kotyza, P. Soudek, Z. Kafka a T. Vaněk: Léčiva – „nový“ environmentální polutant	540
T. Lobpreis, B. Vrana a K. Dercová: Inovativne pristupy k monitorovaniu organických kontaminantov vo vodnom prostredí použitím pasívneho vzorkovania	548
S. Křížková, V. Adam a R. Kizek: Fytotoxicita stříbrných iontů	559
K. Demnerová a J. Pazlarová: <i>Enterobacter sakazakii</i> alias <i>Cronobacter sakazakii</i> – nová hrozba?	641
J. Jirásek, M. Vavro a J. Jiránek: Přírodní drahé kameny a jejich využití ve šperkařství, architektuře a umění	647
V. Červený, P. Rychlovský, J. Hraníček a J. Šíma: Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod	652
V. Karpenko: Minulost kyseliny dusičné: voda, nebo duch?	696
M. Šimočková a P. Griač: Degradácia fosfolipidov: tvorba nového zo starého	704
I. Hagarová: Spojenie extrakcie s využitím teploty zákalu micelárných roztokov s metódami atómovej spektrometrie na separáciu, prekoncentráciu a špeciáciu kovov	712
M. Karabín, T. Brányik, R. Kruliš, M. Dvořáková a P. Dostálek: Využití chemicky modifikovaných hořkých látek v pivovarství	721
T. Komprda: Srovnání jakosti a zdravotní nezávadnosti biopotravin a konvenčních potravin	729
I. Hnízdová, L. Luhová a M. Petřivalský: Nitrace proteinů reaktivními formami dusíku	788
G. Broncová, T. V. Shishkanova, M. Kronďák, R. Volf a V. Král: Potenciometrické senzory založené na vodivých polymerech: příprava, mechanismus odezvy a aplikace	795
R. Rychtářiková a G. Kuncová: Imobilizované fotosenzitizátory singletového kyslíku a jejich účinek na mikroorganismy	800
I. Hochel: Metody detekce a charakterizace <i>Campylobacter sp.</i>	814
P. Chuchvalec a O. Svoboda: Fyzikálně-chemické aspekty umělého vyvolání deště	823
R. Kalvoda: Hrst vzpomínek na pana profesora Heyrovského a jeho polarografii	880
J. Barek, K. Pecková a V. Vyskočil: Kam směřují moderní elektroanalytické metody 50 let po udělení Nobelovy ceny za polarografii	889
J. Jindra: Jaroslav Heyrovský a Jan (Johann) Böhm	894
K. Stejskalová: 50. výročí Nobelovy ceny za chemii – putovní výstava s názvem Příběh kapky	898
L. Pospíšil a M. Hromádová: Jaroslav Heyrovský – 50. výročí udělení Nobelovy ceny za chemii	900
M. Jágr, V. Pacáková a M. Petříček: Styren a styren-7,8-oxid: metabolismus a analytické metody stanovení aduktů s proteiny	902
David Petráš, Dušan Kimmer, Karel Soukup a Petr Klusoň: Bezpečná nanovlákná	1009
Libor Procházka, Martin Kropáček, Marcela Mirzajevová, Jana Zimová, Michaela Försterová, Helena Švecová, František Melichar a Otakar Bělohávek: Fluorované sloučeniny značené ¹⁸ F jako účinné látky v radiofarmakách	1017

Laboratorní přístroje a postupy

Laboratory Equipment and Methods

<i>D. Stejskal, V. Humenanská, R. Vrtal, P. Solichová, M. Karpíšek, M. Petzel a M. Švesták</i> : Stanovení koncentrace <i>N,N'</i> -diacetylsperminu v moči novou metodou ELISA	73
<i>F. Budský, V. Miler a Z. Málek</i> : Značení monoklonální protilátky Anti-CD20 radioisotopy yttria a lutecia	76
<i>K. Krejčová, E. Gryczová a M. Rabišková</i> : Polymerové mikročástice pro perorální přívod diklofenaku	81
<i>J. Pulkrabová, M. Suchanová, J. Hajšlová, V. Kocourek a M. Tomaniová</i> : Využití pasivního vzorkování vod a porézních médií při sledování organických polutantů	159
<i>L. Budáková, H. Brozmanová, F. Kvasnička a M. Grundmann</i> : Stanovení lamotriginu v séru pomocí on-line spojení kapilární izotachoforézy a kapilární zónové elektroforézy	166
<i>I. Švec, M. Hrušková a O. Jirsa</i> : Využití vícerozměrných statistických metod pro sledování jakostního profilu komerční pšenice	172
<i>O. Vopička, V. Hynek, K. Friess, M. Šípek a P. Sysel</i> : Aparatura pro stanovení sorpce par v polymerech	310
<i>H. Strnadová a L. Kvítek</i> : Vliv pufry na tvorbu micel vybraných povrchově aktivních látek	315
<i>J. Jaklová Dytřtová, M. Jakl, D. Kolihová, D. Mihalová a P. Thustoš</i> : Vliv přítomnosti nízko-molekulárních organických kyselin na stanovení kadmia technikou difuzního gradientu v tenkém filmu	401
<i>T. Nováková, M. Šváb a M. Müllerová</i> : Dekontaminace zemin extrakcí roztoky alkoholů	407
<i>J. Mihalčová a H. Al Hakim</i> : Tribotechnická diagnostika v prevádce použitých olejov II. Metódy hodnotenia fyzikálno-chemických vlastností olejov	416
<i>V. Hejtmánek, P. Čapek, L. Brabec, A. Zikánová a M. Kočířik</i> : Určování mikrostrukturálních deskriptorů z digitálních snímků pórovitých látek	496
<i>L. Tůmová a J. Tůma</i> : Ovlivnění produkce sekundárních metabolitů v buněčné kultuře <i>Silybum marianum</i> přidávkem elicitoru paraquat	503
<i>M. Richter</i> : Katalyzátor pro syntézu isopropoxidu hlinitého	511
<i>V. Rippelová, J. Janků a M. Kubal</i> : Modelování sorpce těžkých organických látek na jílové zeminy s přírodním obsahem organického uhlíku	569
<i>A. Pokorná, M. Tichý, J. Nerudová, J. Tůmová a I. Hanzlíková</i> : Stanovení toxicity binárních směsí pomocí hepatocytů z potkana	575
<i>J. Derco, A. Mencáková a B. Almásiová</i> : Využitie ozónu na čistenie priesakovej vody zo skládky komunálneho odpadu	581
<i>S. Jirsová, J. Mašata, L. Jech, P. Drbohlav, M. Jaržembovská, J. Pavelková, M. Moosová, K. Řežábek, V. Bencko a J. Zvárová</i> : Hladiny chlorovaných organických pesticidů ve folikulární tekutině neplodných žen	589
<i>E. Maršálková a J. Malá</i> : Vliv solidifikace na vyluhovatelnost těžkých kovů z popílků a ekotoxicitu výluhů	595
<i>J. Petr, V. Maier, J. Znaleziņa, K. Vítková, V. Ranc a J. Ševčík</i> : On-line prekoncentrace na rozhraní elektrolytů o různém pH aneb krása kapilární elektroforézy	661
<i>M. Zeman, P. Stopka, M. Vecka, A. Žák, A. Písaříková, R. Jiráček, B. Staňková, L. Vávrová, J. Kodydková, J. Křížová a J. Macáček</i> : Stanovení hydroxylových a nitroxidových radikálů u deprese a hyperlipidémie elektronovou paramagnetickou rezonancí	667
<i>P. Adamovský a Z. Stránský</i> : Separace některých lokálních anestetik kapilární zónovou elektroforézou za přítomnosti polyethylenglykolu	672
<i>A. Ježková, J. Karasová, V. Dohnal a I. Polišenská</i> : Vývoj metodiky extrakce na tuhé fázi a HPLC-MS pro stanovení deoxynivalenolu v ječmeni a sladu	679
<i>D. Švejcarová a M. Fišera</i> : Nástroje pro diagnostiku spektrometru s indukčně vázaným plazmatem	733
<i>Š. Vinklerová</i> : Porovnání způsobů přípravy oxidických vzorků tavením pro analýzu metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie	740
<i>K. Hroboňová, J. Lehotay, M. Jablonský a S. Katuščák</i> : HPLC stanovenie sacharidov v procese modelovaného zrýchleného starnutia papiera	744
<i>L. Štočková, E. Matějová, D. Janovská a S. Sýkorová</i> : Porovnání výsledků tří analytických metod pro stanovení obsahu rutinu v pohance tatarské	827
<i>J. Reiter, J. Michálek, M. Prádny, D. Chmelíková a J. Širc</i> : Li^+ a H^+ vodivé polymerní elektrolyty s kovalentně vázanými anionty	832
<i>F. Opekar</i> : Využití integrovaného obvodu pro středovlnné radiové přijímače v bezkontaktním vodivostním	

detektoru pro detekci látek v roztoku	839
<i>J. Humpolíčková, A. Benda, L. Beranová a M. Hof</i> : Compaction mechanism of intermediate-sized DNA elucidated by fluorescence lifetime correlation spectroscopy	911
<i>D. Stejskal, M. Švesták, H. Kotolová, M. Karpíšek, K. Adamcová, L. Sporová a P. Hejduk</i> : Stanovení koncentrace osteokrinu v séru novou metodou ELISA	915
<i>P. Tůma a E. Samcová</i> : Rychlé elektroforetické stanovení močové kyseliny v alantoické tekutině s dávkováním z krátkého konce kapiláry	919
<i>M. Olšovský, P. Gášek, S. Lalíková, T. Bazyláková a V. Macho</i> : Kopolymérna síra ako vulkanizačné činidlo pre nenасыtené kaučuky	924
<i>A. Hanč, P. Tlustoš, J. Száková a J. Habart</i> : Použití jednoduché a postupné extrakce ke zhodnocení chování zinku v kompostech a v půdě	931
<i>L. Mišurcová, I. Stratilová a S. Kráčmar</i> : Obsah minerálních látek ve vybraných produktech z mořských a sladkovodních řas	1027
<i>A. Prošková, J. Kučera a Z. Kopicová</i> : Porovnání kyselce a bazičky katalyzované transesterifikace kafilerního tuku methanolem	1034
<i>M. Hartman, O. Trnka a M. Pohořelý</i> : Nové explicitní vztahy pro vyjádření terminálních pádových rychlostí tuhých částic	1037
<i>J. Řihová Ambrožová</i> : Zajištění zdravotně nezávadné a bezpečné pitné vody v distribuční síti	1041
<i>B. Zdravkov, J. J. Čermák a J. Janků</i> : Sorpce nasycených par perchloroethylenu na zeminy a porovnání výtěžků extrakčních technik	1047

Cena Merck

Merck Prize

<i>V. Novotný a J. Barek</i> : Voltametrické stanovení acifluorfenu, nitrofenu a oxyfluorfenu na stříbrné tuhé amalgámové elektrodě a uhlíkové pastové elektrodě	217
<i>K. Syslová, J. Přeč, J. Lebedová, D. Pelclová a P. Kačer</i> : Vývoj neinvazivní diagnostiky <i>Asthma bronchiale</i>	224
<i>M. Fidler a L. Kolářová</i> : Analýza antioxidantů v chmelu a pivu	232
<i>D. Cabalková, J. Barek, J. Fischer, T. Navrátil, K. Pecková a B. Yosypchuk</i> : Voltametrické stanovení herbicidu Bifenoxu na stříbrné pevné amalgámové elektrodě modifikované rtuťovým meniskem	236
<i>P. Hřibová, M. Žemlička, T. Bartl a E. Švajdlenka</i> : Nově identifikované fenolické látky v parazitických rostlinách <i>Cuscuta europaea</i> a <i>Cuscuta campestris</i>	243
<i>A. Kokaislová, S. Brázdová, V. Prokopec, M. Člupek, J. Čejková a P. Matějka</i> : Příprava SERS-aktivních měděných substrátů katodickou redukcí a vyhodnocení jejich struktury pomocí mikroskopie atomárních sil ...	246
<i>P. Žáková, H. Sklenářová, L. Havlíková, L. Matysová a D. Šatínský</i> : Optimalizace HPLC stanovení klotrimazolu	251

Recenze

Book Reviews

Revie R. Winston, Hubert H. Uhlig: Corrosion and Corrosion Control (<i>P. Novák</i>)	179
Piet W. N. M. van Leeuwen (ed.): Supramolecular Catalysis (<i>P. Holý</i>)	180
Ivan Lukeš: Systematická anorganická chemie (<i>J. Holeček</i>)	424
Pavel Pitter: Hydrochemie (<i>A. Grünwald</i>)	424
Perry G. Wang (ed.): High-Throughput Analysis in the Pharmaceutical Industry (<i>K. Nesměrák</i>)	520
Jaroslav Fiala, Ivo Kraus: Povrchy a rozhraní (<i>B. Kratochvíl</i>)	691

Chemický průmysl

Chemical Industry

<i>Q. Smejkal, M. Zgabaj a J. Obermajer</i> : Zvyšování účinnosti odfenolování naftalenového oleje	684
--	-----

Diskuse**Discussion**

Necháme si vytunelovat i českou vědu? (<i>J. Šesták</i>)	689
Pseudoslovo „skriptum“ je analogické tvaru „kalahota“ (<i>O. Paleta</i>)	935

Výuka chemie**Education in Chemistry**

<i>J. Jaklová Dyrtrtová, R. Dyrtrtová, M. Jakl a P. Tlustoš</i> : Efektivita výuky chemie na univerzitách s využitím kombinace výuky prezenční a elektronické (tzv. blended learning)	320
<i>Z. Melichová, I. Nagyová a J. Reguli</i> : Elektrolýza v jednoduchom zariadení v školskom laboratóriu	419
<i>P. Tomčík, V. Klbiková a D. Bustín</i> : Kritéria použitia aproximatívnych vzťahov pri výpočte jednoduchých protolytických rovnováh. Slabé zásady a hydrolyzované soli	514
<i>K. Wichterle a J. Wichterlová</i> : Jakými veličinami popsat reakční rychlost?	687
<i>H. Cídllová, Z. Mokrá a B. Valová</i> : ŽIRAFKA, aneb soutěž Život, RAdost, FANTazie	843

Konference Sigma-Aldrich, IX. Mezioborové setkání mladých biologů, biochemiků a chemiků pořádané firmou Sigma-Aldrich (Devět skal – Žďárské vrchy, 26. – 29. 5. 2009)	427
---	-----

POLYSACHARIDY 2009 – 5 th International Conference on Polysaccharides – Glycoscience 2009 (Praha, 11.-13.11.2009)	753
--	-----

LIBLICE 2008 – Dodatky	783
------------------------------	-----

LIBLICE 2009 (Nymburk, 2009)	937
------------------------------------	-----

PMA 2009 & 20th SRC 2009, (Bratislava 21 - 23 April 2009)	s1
---	----

12. ročník celostátní soutěže o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie (3. 2. 2009, Pardubice)	s149
---	------

Modern Electroanalytical Methods 2009 (Prague, 9–13 December 2009)	s229
--	------

LMV 2008, LVM 2009	s287
--------------------------	------

Bulletin Asociace českých chemických společností

Jak je to s přístupností elektronických verzí článků z vědeckých časopisů (<i>J. Šilhánek a L. Zetková</i>)	93
Lyžování na dusíku a veřejná chemie aneb kde ty loňské sněhy jsou... (<i>B. Kratochvíl, P. Chuchvalec</i>)	329
New Molecular Systems for Advanced Environment-Friendly Applications Beneficial for Human Health (<i>J. Barek, A. Daňhel, A. Kadlčíková, Z. Kotková, T. Obšil, J. Šilhán</i>)	331
Elektřina z panelů nebo teplá voda ze střešních kolektorů? (<i>I. Jiríček, M. Kolovratník, J. Macák, M. Pohořelý, L. Diblíková, V. Janda</i>)	601
Chemisches Zentralblatt se po 40 letech vrací jako užitečný informační zdroj (<i>J. Šilhánek</i>)	849
50 let radioimunoanalýzy (<i>O. Lapčík</i>)	853

Volby do orgánů ČSCH	605
Ze života chemických společností	98, 337, 611, 855
Evropský koutek	100, 616
Anglické okénko, horké novinky z chemie	101, 346, 615
Odborná setkání	102, 341, 612, 857
Akce v ČR a v zahraničí	105, 347, 614, 861
Chemik na studiích, cestách	106
Výuka chemie	104
Zprávy	108, 349, 621, 862
Střípky a klípky o světových chemících	107, 348, 620, 862
Diskuse	347, 617
Aprílový klub	104
Bulletin představuje	623
Noví členové ČSCH	105
Členská oznámení a služby	345, 614
Osobní zprávy	111, 354, 623, 864
Výročí a jubilea	114, 362, 627, 869

Autorský rejstřík 103 (2009)

Author Index 103 (2009)

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

- Adam V.: (ref) 559
 Adamcová K.: (l) 915
 Adamovský P.: (l) 672
 Al Hakim H.: (l) 416
 Almásiová B.: (l) 581
- Barek J.: (b) 331, (cm) 217, 236, (os.zp.) 113, 354, (ref) 284, 469, 889, (s) 103, 344, (úv) 879, (v.ch.) 88, (z) 109
- Bartl T.: (cm) 243
 Bastl Z.: (zah) 373
 Bazyláková T.: (l) 924
 Bělohav Z.: (os.zp.) 354
 Bělohávek O.: (ref) 1017
 Bencko V.: (l) 589
 Benda A.: (l) 911
 Bendová M.: (z) 862
 Beranová L.: (l) 911, (zah) 125
 Bezáčková L.: (ref) 487
 Bilka F.: (ref) 487
 Borská L.: (ref) 533
 Bosáková Z.: (ref) 130
 Bouzková D.: (z) 350
 Brabec L.: (l) 496
 Brányik T.: (ref) 721
 Brázdová S.: (cm) 246
 Broncová G.: (ref) 795
 Brozmanová H.: (l) 166
 Budáková L.: (l) 166
 Budský F.: (l) 76
 Bustín D.: (v.ch.) 514
- Cabalková D.: (cm) 236
 Cajthaml T.: (ref) 200
 Cídllová H.: (v.ch.) 843
 Coufal P.: (ref) 130
- Čábelková Z.: (os.zp.) 361
 Čapek P.: (l) 496
 Čejka J.: (ref) 145
 Čejková J.: (cm) 246
 Čermák J. J.: (l) 1047
 Červený L.: (úv) 183
 Červený V.: (ref) 652
 Čížková H.: (ref) 479
 Člupek M.: (cm) 246
 Čopíková J.: (ref) 15
 Čubová K.: (b) 855
- Daňhel A.: (b) 331
 Demel J.: (ref) 145
 Demnerová K.: (ref) 641
 Derco J.: (l) 581
- Dercová K.: (ref) 548
 Diblíková L.: (b) 601
 Dobiáš J.: (os.zp.) 113
 Dohnal V.: (l) 679
 Dostálek P.: (ref) 721
 Drahoš J.: (s) 102
 Drašar P.: (b) 341, 623, (os.zp.) 354, 356, 627, 864, (ref) 15, (s) 344, (úv) 371, 787, (z) 110
- Drbohlav P.: (l) 589
 Dvořáčková K.: (ref) 66
 Dvořáková M.: (ref) 721
 Dyrťová R.: (v.ch.) 320
- Ferles M.: (b) 107, 348, 620, 862
 Fiala Z.: (ref) 533
 Fidler M.: (cm) 232
 Fischer J.: (cm) 236
 Fišera M.: (l) 733
 Foret F.: (s) 341
 Försterová M.: (ref) 1017
 Friess K.: (l) 310
 Furdíková K.: (ref) 154
 Fusek M.: (úv) 1, (z) 863
- Gášek P.: (l) 924
 Griač P.: (ref) 704
 Grundmann M.: (l) 166
 Grünwald A.: (rec) 424
 Gryczová E.: (l) 81
- Habart J.: (l) 931
 Hagarová I.: (ref) 712
 Hajdúch M.: (úv) 1, (z) 863
 Hajšlová J.: (l) 159
 Hampl F.: (ref) 15
 Hanč A.: (l) 931
 Hanzlíková I.: (l) 575
 Hartman M.: (l) 1037
 Havlíková L.: (cm) 251
 Hejduk P.: (l) 915
 Hejtmánek V.: (l) 496
 Herman Z.: (os.zp.) 867
 Hlaváč J.: (d) 347
 Hnyk D.: (d) 619
 Hof M.: (l) 911, (zah) 125
 Hoche I.: (ref) 814
 Holčapek M.: (s) 613
 Holeček J.: (rec) 424
 Holková I.: (ref) 487
 Holý P.: (os.zp.) 354, (rec) 180
 Holzhauser P.: (b) 858, (s) 343
 Horák J.: (úv) 123, 523
- Hraniček J.: (ref) 652
 Hroboňová K.: (l) 744
 Hromadová M.: (ref) 900
 Hrušková M.: (l) 172
 Hříbová P.: (cm) 243
 Humenanská V.: (l) 73
 Humpolíčková J.: (l) 911, (zah) 125
 Hynek V.: (l) 310
- Chmelíková D.: (l) 832
 Chuchvalec P.: (b) 329, (os.zp.) 113, (ref) 823, (úv) 259
- Jablonský M.: (l) 744
 Jágr M.: (ref) 902
 Jahn U.: (b) 101, 346, 615
 Jakl M.: (l) 401, (v.ch.) 320
 Jaklová Dyrťová J.: (l) 401, (v.ch.) 320
 Janda V.: (b) 601
 Janků J.: (l) 1047, 569
 Janků M.: (d) 617
 Janovská D.: (l) 827
 Janovský I.: (z) 349
 Jaržembovská M.: (l) 589
 Jech L.: (l) 589
 Ježková A.: (l) 679
 Jindra J.: (ref) 894
 Jiráček I.: (l) 667
 Jiránek J.: (ref) 647
 Jirásek J.: (ref) 647
 Jirsa O.: (l) 172
 Jirsová S.: (l) 589
 Jiříček I.: (b) 601
 Jiříčný V.: (z) 352
 John J.: (b) 855
- Kačer P.: (cm) 224
 Kadlíčková A.: (b) 331
 Kafka Z.: (ref) 540
 Kalvoda R.: (ref) 880
 Kanický V.: (os.zp.) 111
 Karabín M.: (ref) 721
 Karasová J.: (l) 679
 Karpenko V.: (ref) 696
 Karpíšek M.: (l) 73, (l) 915
 Káš J.: 386: (ref) 386
 Katusčák S.: (l) 744
 Kefurt K.: (os.zp.) 866
 Kimmer D.: (ref) 1009
 Kinzllová P.: (s) 612
 Kizek R.: (b) 857, (ref) 559
 Klbiková V.: (v.ch.) 514
- Klejdus B.: (ref) 381
 Klusoň P.: (ref) 1009
 Knotek V.: (ref) 1022
 Kocourek V.: (l) 159
 Kočířik M.: (l) 496
 Kodydková J.: (l) 667
 Kokaislová A.: (cm) 246
 Kolářová L.: (cm) 232
 Kolihová D.: (l) 401
 Kolovratník M.: (b) 601
 Kolská Z.: (d) 619, (s) 612, (z) 108
 Kolský M.: (d) 619
 Kominová J.: (s) 612
 Komprda T.: (ref) 729
 Kontrová K.: (ref) 187, 302
 Kopicová Z.: (l) 1034
 Korenko M.: (ref) 193
 Kotingová L.: (ref) 533
 Kotková Z.: (b) 331
 Kotolová H.: (l) 915
 Kotyza J.: (ref) 540
 Koutek B.: (ref) 460
 Kráčmar S.: (l) 1027
 Král V.: (ref) 795
 Králová B.: (ref) 52
 Kratochvíl B.: (b) 329, 337, (d) 617, (os.zp.) 113, 356, 864, (rec) 691, (z) 110
 Krejčová K.: (l) 81
 Kričfaluši D.: (b) 98
 Kronďák M.: (ref) 795
 Kropáček M.: (ref) 1017
 Kruliš R.: (ref) 721
 Křesinová Z.: (ref) 200
 Křišťál J.: (z) 352
 Krivánková L.: (os.zp.) 357
 Křížek T.: (ref) 130
 Křížková S.: (ref) 559
 Křížová J.: (l) 667
 Křůmal K.: (ref) 277
 Kubal M.: (l) 569
 Kubáň V.: (ref) 381
 Kubásek J.: (ref) 1022
 Kučera J.: (l) 1034
 Kucharík M.: (ref) 193
 Kuncová G.: (ref) 800
 Kvasnička F.: (l) 166
 Kvítek L.: (l) 315, (s) 103
- Ľalíková S.: (l) 924
 Lapčík O.: (b) 853, (ref) 15
 Lebedová J.: (cm) 224
 Lehotay J.: (l) 744

- Lipovský J.: (ref) 479
 Liška A.: (b) 106
 Liška F.: (os.zp.) 868
 Lobpreis T.: (ref) 548
 Lubal P.: (os.zp.) 111
 Lubanda H.: (ref) 40
 Lukešová J.: (z) 349
- Macák J.: (b) 601
 Macásek J.: (l) 667
 Macek T.: (ref) 460
 Macková M.: (ref) 460
 Macho V.: (l) 924
 Maier V.: (l) 661
 Malá J.: (l) 595
 Málek Z.: (l) 76
 Maliar T.: (ref) 394
 Malík F.: (ref) 154
 Mansfeld V.: (b) 337
 Maršálová E.: (l) 595
 Mašata J.: (l) 589
 Mašek I.: (z) 351
 Mašková E.: (b) 107, 348, 620, 862
 Matějka P.: (cm) 246
 Matějová E.: (l) 827
 Matysová L.: (cm) 251
 Megová M.: (s) 103
 Melichar F.: (ref) 1017
 Melichová Z.: (v.ch.) 419
 Melzoch K.: (ref) 479
 Mencáková A.: (l) 581
 Micka K.: (zah) 184
 Mihalčová J.: (l) 416
 Míholová D.: (l) 401
 Michalčová A.: (ref) 1022
 Michálek J.: (l) 832
 Míka O. J.: (z) 351
 Míkuška P.: (ref) 136, (ref) 277
 Miler V.: (l) 76
 Mirzajevová M.: (ref) 1017
 Mišurcová L.: (l) 1027
 Mitternerová A.: (z) 622
 Mokrá Z.: (v.ch.) 843
 Moosová M.: (l) 589
 Moravcová J.: (ref) 15
 Müllerová M.: (l) 407, (ref) 524
 Musilová J.: (ref) 469
- Nagyová I.: (v.ch.) 419
 Navrátil T.: (cm) 236, (z) 109
 Nerudová J.: (l) 575
 Nesměrák K.: (rec) 520
 Neubauerová T.: (ref) 460
 Novák L.: (z) 109
 Novák M.: (ref) 1022
 Novák P.: (rec) 179, (ref) 1022
 Nováková T.: (l) 407, (ref) 524
 Novotný I.: (os.zp.) 112
 Novotný V.: (cm) 217
- Obermajer J.: (b) 611, (ch.p.) 684
 Obložinský M.: (ref) 487
 Obšil T.: (b) 331
- Olšovský M.: (l) 924
 Ondrejovič M.: (ref) 394
 Onofrejová L.: (ref) 381
 Opekar F.: (l) 839
 Opletal L.: (ref) 15
- Pacáková V.: (ref) 902
 Pačes V.: (úv) 1008, 635
 Paleta O.: (b) 98, (d) 935, (os.zp.) 625
 Patáková P.: (ref) 479
 Pavelková J.: (l) 589
 Pavlíková F.: (b) 100
 Pazlarová J.: (ref) 641
 Pecková K.: (cm) 236, (ref) 469, 889, (v.ch.) 104
 Pechar M.: (zah) 3
 Pelclová D.: (cm) 224
 Petr J.: (l) 661
 Petráš D.: (ref) 1009
 Petříček M.: (ref) 902
 Petzel M.: (l) 73
 Písaříková A.: (l) 667
 Podešva J.: (úv) 459
 Pohofelý M.: (b) 601, (l) 1037
 Pokorná A.: (l) 575
 Pokorná H.: (b) 860
 Pokorná M.: (z) 108
 Pokorný A.: (d) 617
 Polišínská I.: (l) 679
 Polívka Ľ.: (ref) 394
 Pospíšil L.: (ref) 900
 Pospíšková K.: (ref) 291
 Procházka L.: (ref) 1017
 Prokopec V.: (cm) 246
 Prošková A.: (l) 1034
 Prousek J.: (ref) 271
 Průša F.: (ref) 1022
 Přádný M.: (l) 832
 Přech J.: (cm) 224
 Pulkrabová J.: (l) 159
- Rabišková M.: (l) 81
 Ranc V.: (l) 661
 Rauch P.: (os.zp.) 113, 359
 Rauchová H.: (ref) 32
 Reguli J.: (v.ch.) 419
 Reiter J.: (l) 832
 Richter M.: (l) 511
 Rippelová V.: (l) 569
 Roithová J.: (zah) 636
 Roth M.: (z) 863
 Rudd P. M.: (ref) 386
 Rychlovský P.: (ref) 652
 Rychtáriková R.: (ref) 800
 Rychtera M.: (ref) 479
- Řeháková Z.: (b) 104
 Řežábek K.: (l) 589
 Říhová Ambrožová J.: (l) 1041
- Sajdok J.: (ref) 302
 Samcová E.: (l) 919
 Samec Z.: (os.zp.) 867
 Shishkanova T. V.: (ref) 795
- Schröder D.: (zah) 636
 Sklenářová H.: (cm) 251
 Smejkal Q.: (ch.p.) 684
 Smolková-Keulemansová E.: (os.zp.) 357
 Sobotníková-Suchánková J.: (ref) 130
 Solichová P.: (l) 73
 Soudek P.: (ref) 540
 Soukup K.: (ref) 109
 Spiwok V.: (ref) 52
 Sporová L.: (l) 915
 Staňková B.: (l) 667
 Stárka L.: (ref) 28
 Stejskal D.: (l) 73, 915
 Stejskalová K.: (ref) 898
 Stibor I.: (zah) 260
 Stopka P.: (l) 667
 Stránský Z.: (l) 672
 Stratilová I.: (l) 1027
 Strnadová H.: (l) 315
 Suchanová M.: (l) 159
 Suchý V.: (os.zp.) 360
 Svoboda O.: (ref) 823
 Svobodová K.: (ref) 200
 Sýkorová S.: (l) 827
 Sysel P.: (l) 310
 Syslová K.: (cm) 224
 Száková J.: (l) 931
- Šaldová R.: (ref) 386
 Šatínský D.: (cm) 251
 Šerák J.: (ref) 1022
 Šesták J.: (d) 689, (z) 109
 Ševcová J.: (z) 621
 Ševčík J.: (l) 661
 Šilhán J.: (b) 331
 Šilhánek J.: (b) 849, (b) 93
 Šilhár S.: (ref) 394
 Šíma J.: (ref) 652
 Šimánek V.: (b) 860
 Šimočková M.: (ref) 704
 Šípek M.: (l) 310
 Širc J.: (l) 832
 Škop V.: (ref) 187, 302
 Štěpnička P.: (ref) 145
 Štočková L.: (l) 827
 Štulík K.: (os.zp.) 358, 867, (úv) 695, (zah) 11
 Šturdík E.: (ref) 208
 Šulcová P.: (b) 861, (s) 342
 Šváb M.: (l) 407, 524
 Švajdlenka E.: (cm) 243
 Švancara I.: (os.zp.) 623
 Švec F.: (zah) 266
 Švec I.: (l) 172
 Švecová H.: (ref) 1017
 Švejcárová D.: (l) 733
 Švesták M.: (l) 73, 915
- Taraba B.: (b) 98
 Tesařová E.: (ref) 130
 Tichý M.: (l) 575, (os.zp.) 361
 Tlustoš P.: (l) 401, 931, (v.ch.) 320
- Tomaniová M.: (l) 159
 Tomčík P.: (v.ch.) 514
 Trnka O.: (l) 1037
 Trnka T.: (b) 99, (os.zp.) 866
 Trnková L.: (b) 857, (os.zp.) 865
 Tříška J.: (z) 110
 Tůma J.: (l) 503
 Tůma P.: (l) 919
 Tůmová J.: (l) 575
 Tůmová L.: (l) 503
 Turek B.: (os.zp.) 361
- Ulbrich K.: (zah) 3
 Ulrichová J.: (b) 337
- Vacek J.: (ref) 381
 Valach M.: (ref) 208
 Valová B.: (v.ch.) 843
 Vaněk T.: (ref) 540
 Vanko M.: (ref) 487
 Vavro M.: (ref) 647
 Vávrová L.: (l) 667
 Vavříková E.: (ref) 56
 Vecka M.: (l) 667, (ref) 40
 Večeřa Z.: (ref) 136, 277
 Ventura K.: (os.zp.) 623
 Vinklerová Š.: (l) 740
 Vinšová J.: (ref) 56
 Vítková K.: (l) 661
 Vlková A.: (b) 860
 Vojtěch D.: (ref) 1022, 484
 Vojtěšek M.: (ref) 136
 Vokurková M.: (ref) 32
 Voldřich M.: (os.zp.) 113
 Volf R.: (ref) 795
 Vopička O.: (l) 310
 Vrana B.: (ref) 548
 Vrtal R.: (l) 73
 Vymětal J.: (b) 611
 Vyskočil V.: (ref) 889
- Ware A. R.: (b) 855
 Wichterle K.: (v.ch.) 687
 Wichterlová J.: (v.ch.) 687
 Yosypchuk B.: (cm) 236, (ref) 284
- Zachář P.: (z) 110
 Zajoncová L.: (ref) 291
 Zdravkov B.: (l) 1047
 Zeman M.: (l) 667
 Zetková L.: (b) 93
 Zgabaj M.: (ch.p.) 684
 Zídek V.: (ref) 187
 Zídková J.: (ref) 302, 187
 Ziegler J.: (d) 617
 Zikánová A.: (l) 496
 Zimová J.: (ref) 1017
 Znaleziiona J.: (l) 661
 Zvárová J.: (l) 589
- Žák A.: (l) 667
 Žáková P.: (cm) 251
 Žemlička M.: (cm) 243

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÁ

vydává

CHEMICKÉ LISTY

CHLSAC 103, 523 –1057 (2009)

Vedoucí redaktor

Editor

B. KRATOCHVÍL

Redakční kruh

Editorial Board

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

Zahraniční a oblastní redaktori

Foreign and Regional Editors

F. ŠVEC (USA), (USA), L. OPLETAL (HRADEC KRÁLOVÉ), P. TARKOWSKI (OLOMOUC),
Z. KOLSKÁ (ÚSTÍ NAD LABEM)

Redakční rada

Advisory Board

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

Výkonná redaktorka

Editorial Assistant

R. ŘÁPKOVÁ

Ročník 103 (2009)

Volume 103 (2009)

Listy chemické, ročník 133 – Časopis pro průmysl chemický, ročník 119

Str. 523– 1057

ISSN 0009-2770

