

Spalování komunálních odpadů a jaderná energetika – ekologické problémy ?

Chtěl bych na tomto místě vyjádřit svůj názor ke dvěma často diskutovaným problémům.

Prvním z nich je spalování komunálních odpadů, které je většinou ekologickými aktivisty zatracováno. Skládání těchto odpadů je sice v současnosti tou nejlevnější, avšak pro budoucí generace nejdražší alternativou. Je jen otázkou času, kdy toxické a perzistentní látky proniknou do dosud čistých spodních vod! Je schopen někdo říci, zda existuje ekonomicky výhodnější a ekologicky přijatelnější technologie, v porovnání se spalováním dobře vytríděného komunálního odpadu? V jednom však mají odpůrci spalování pravdu. Při spalování komunálních odpadů vznikají vysoce nebezpečné karcinogenní a genotoxické látky, novinářsky řečeno dioxiny. Ustavená odborná skupina při MŽP, již jsem byl léta členem, už v roce 1998 jednoznačně doporučila urychleně přijmout dioxinový emisní limit 0,1 ng TEQ/m³, již tehdy závazný pro země EU. Ten však byl z nepochopitelných důvodů uzákoněn až v roce 2002. A tak místo modernizace stávajících spaloven jsme kupovali zastaralé technologie, v západních zemích již neprodejné. V té době však naši sousedé v Rakousku a Německu uměli stavět natolik sofistikované spalovny, že tvorba dioxinů byla řádově snížena a přestala tak být pro spalovny ekologickým problémem. Naše zastaralé spalovny mají dosud s dodržováním emisních limitů nemalé problémy. Navíc, s odpadními popilkami s vysokým obsahem dioxinů si provozovatelé nevědí rady a zdá se, že uspokojivému řešení tohoto stavu není věnována ani odpovídající pozornost. Modernizace našich spaloven je investičně náročná, v řadě případů z technologických a ekonomických důvodů stěží realizovatelná. Ve světě množství spalované biomasy a komunálních odpadů výrazně vzrůstá, a tak významný pojem „Waste-to-Energy“ nabývá na významu při bilančních úvahách o výrobě elektrické energie. Drastické omezení skládkování komunálních odpadů, které bylo realizováno v SRN a připravuje se i v jiných zemích, je z tohoto hlediska pro moderní spalovny velikou výzvou! Budeme schopni v naší zemi v tomto směru následovat naše sousedy?

Často diskutovanou otázkou je i jaderná energetika. Naše společnost vložila do výstavby Temelína obrovské prostředky, aby jaderná elektrárna splňovala současné nároky na bezpečnost. Tehdy jsme byli ujišťováni výrobci elektrické energie, že jaderná energie bude iniciovat omezení velkých hnědouhelných elektráren, které byly postaveny za totalitního systému. Emise při spalování hnědého uhlí působily nevyčísitelné škody na lesních porostech a poškozovaly životní prostředí. Dnes nám odsířování ničí i nejkvalitnější ložiska vápence, který je znehodnocován přeměnou na málo použitelnou sádku. Dle mého názoru

soudobý způsob spalování hnědého uhlí je smutnou ukázkou zacházení se surovinami na technologicky nejprimitivnější úrovni, porovnatelné s vývozem surového dřeva. Když válečnému Německu docházely suroviny, byl na tehdejší dobu v naší zemi postaven neuvěřitelně pokrokový výrobní komplex, později nazvaný Stalinovými závody. Závod byl postaven v Litvínově v letech 1939–1941, v roce 1944 a 1945 byl anglickými a americkými spojenci bombardován, z více jak 70 % zničen a již neobnoven. Z hnědého uhlí se vyráběla zemní motorová nafta, surový benzin a celá řada surovin pro tzv. „kvalifikovanou chemii“, získávaných z dehtů. Dnešní znalosti vysokého zhodnocení hnědého uhlí pro potřeby chemického průmyslu jsou nesrovnatelně vyšší, a tak si kladu otázku, proč uhlí stále ještě jen spalujeme? Uhlí, vápence, voda jsou bohatstvím naší země, jakož i tvůrčí a technické schopnosti našich lidí včetně jejich zdraví. Jsem hluboce přesvědčen, že nad tímto přírodním a společenským bohatstvím země by si měl stát zachovat svoji kontrolní funkci, aby tyto hodnoty byly směřovány ku prospěchu celé společnosti. Občas slyšíme úvahy o výstavbě nových elektráren na uhlí dopravených intenzifikací těžby uhlí. Velmi se obávám, že podnikatelé se surovinami se řídí filozofií rychlého zisku za každou cenu. Proč nediskutujeme o nejmodernějších koncepcích zpracování hnědého uhlí, které budou investicí do budoucího ekonomického růstu?

V roce 1968 jsem napsal článek „Uran – naše národní bohatství“, za který jsem ve svém životě hodně zaplatil. Jestliže si rozvojová země jako Indie, surovinově bohatá na thorium, postavila svůj energetický program na thoriových jaderných reaktorech, pak nikdy nepochopím, proč naše země se značnými ložisky uranu tuto cestu zatím odmítá, i když bychom byli energeticky saturováni na desítky let! Kde je autorita lidského poznání, využívání intelektuálního bohatství našich lidí, kde je schopnost se obklopovat schopnými lidmi pro progresivní rozhodování o strategii rozvoje společnosti v současné tvrdé světové konkurenci států a národů?!

Nedovedu zhodnotit, do jaké míry je pocit současné absence zdravého „selského rozumu“ důsledkem mého věku, příliš osobního vnímání ovlivněného mojí prací či pro mne nepochopitelné a neviditelné ruky trhu. Zákonitosti trhu, které jsou hybnou silou ekonomického růstu a mají dnes již globální charakter, však nemusí být za všech okolností v souladu s národními zájmy. Ať je to jakkoliv, současný stav mne znepokojuje a je důvodem, proč jsem se chtěl se svým názorem na něj s vámi podělit.

Vladimír Pekárek

CHEMICKÉ FORMY RTUTI VE VODNÍCH EKOSYSTÉMECH – VLASTNOSTI, ÚROVNĚ, KOLOBĚH A STANOVENÍ

PAVLÍNA HOUSEROVÁ, KAREL JANÁK, PETR KUBÁŇ, JANA PAVLÍČKOVÁ a VLASTIMIL KUBÁŇ

Ústav chemie a biochemie, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, kuban@mendelu.cz

Došlo 25.2.05, přepracováno 9.8.05, přijato 30.9.05.

Klíčová slova: rtuť, methylртуť, chemické formy rtuti, toxicita, životní prostředí, potravní řetězce, extrakce, separace, stanovení

Obsah

1. Úvod
2. Chemické formy rtuti – fyzikální a chemické vlastnosti
3. Přirozený bio-geochemický cyklus chemických forem rtuti
 - 3.1. Rozdělení chemických forem rtuti mezi složky vodního ekosystému
 - 3.2. Chemické a biologické přeměny chemických forem rtuti (transformace a degradace) ve vodních ekosystémech
 - 3.3. Bioakumulace chemických forem rtuti ve vodních organismech
4. Zdroje znečištění životního prostředí
5. Toxicita chemických forem rtuti
 - 5.1. Ekotoxicita chemických forem rtuti
 - 5.2. Toxicita chemických forem rtuti pro člověka
6. Stanovení rtuti ve vzorcích vodního ekosystému
 - 6.1. Faktory ovlivňující stabilitu chemických forem rtuti během odběru a skladování vzorků
 - 6.2. Stanovení celkového obsahu rtuti (T-Hg)
 - 6.2.1. Rozklady vzorků
 - 6.2.2. Metody stanovení celkového obsahu rtuti
 - 6.3. Stanovení chemických forem rtuti
 - 6.3.1. Metody izolace chemických forem rtuti
 - 6.3.2. Metody stanovení chemických forem rtuti
 - 6.3.2.1. Separace chemických forem rtuti plynovou chromatografií (GC)
 - 6.3.2.2. Separace chemických forem rtuti vysoce účinnou kapalinovou chromatografií (HPLC)
 - 6.3.2.3. Separace chemických forem rtuti kapilární elektroforézou (CE)
7. Závěr

1. Úvod

Rtuť a její sloučeniny patří mezi jednu z nejtoxičtějších látek vyskytujících se ve vodních ekosystémech. Problém kontaminace vodních ekosystémů rtutí a jejími sloučeninami je všeobecně znám jak ve vědeckých kruzích, tak i v laické veřejnosti. Výzkum zaměřený na sledování koncentrace jednotlivých sloučenin rtuti, jejich zdrojů a vlivů na lidský organismus je podporován celou řadou organizací^{1–3}. V České republice, stejně jako v ostatních vyspělých částech světa, existuje zvýšené riziko výskytu toxických kovů (Hg, Pb, Cd atd.) v životním prostředí. V současné době jsou sloučeniny rtuti uvolňovány do vodních ekosystémů převážně z antropogenních zdrojů, tj. v důsledku činnosti člověka^{1–5}.

Výskyt a transport rtuti a jejich sloučenin ve vodních ekosystémech je poněkud odlišný od jiných těžkých kovů v důsledku vysoké tenze par kovové rtuti a vysoké reaktivity iontů rtuti se sloučeninami obsahujícími koncové –SH a alkylové skupiny.

Rtuť se ve vodních ekosystémech vyskytuje ve velkém množství chemických forem, které se liší chemickými, fyzikálními i toxikologickými vlastnostmi. Z organokovových sloučenin rtuti se v biologických materiálech nejčastěji setkáváme s halogenidy methylrtuti, které mají výraznou tendenci se akumulovat v potravních řetězcích, zvláště pak právě ve vodních ekosystémech^{6–8}.

Rtuť jakožto globální polutant vyskytující se ve všech složkách životního prostředí je součástí celé řady komplexních bio-geochemických cyklů v životním prostředí, např. vodně-biologických, atmosférických cyklů aj. Kontaminace vodních ekosystémů rtutí nejvýznamněji ovlivňuje organismy na nejvyšších trofických úrovních potravní pyramidy. Vysoké koncentrace rtuti v rybách, které mají celosvětově velký nutriční význam, mohou významně ovlivňovat jak zdraví člověka, tak i piscivorních ptáků^{9–16}.

Zatímco o vlivu rtuti na životní prostředí a o vlivu chemických forem rtuti na zdraví je dostupná celá řada informací, informace o pohybu rtuti a jejich sloučenin ve vodních ekosystémech jsou značně omezené^{1–3,17}. V současnosti se do popředí zájmu dostává studium výskytu těžkých kovů a dalších specifických polutantů ve vodních tocích a přehradách v ČR. Tyto studie jsou zaměřeny především na sledování koncentrace těžkých kovů v několika druzích ryb^{6,8,18–25}, jejich distribuci v součástech vodních ekosystémů^{21,22,25} a distribuci v orgánech a tkáních ryb a ptáků^{10,16,26}. Tyto studie však hlavní pozornost věnují stanovení celkové koncentrace rtuti (T-Hg). Stanovení jednotlivých sloučenin rtuti a jejich výskytu v součástech vodních systémů nebyla doposud věnována náležitá pozornost.

Vzhledem k velmi rozdílné toxicitě jednotlivých forem rtuti je důležité stanovovat ve všech složkách životní-

ho prostředí a především v potravinách nejenom celkový obsah rtuti, ale také zastoupení jejich jednotlivých chemických forem (specií).

Pro porozumění mechanismů pohybu, distribuce a toxických účinků sloučenin rtuti na ekosystém je nutné vyvinout spolehlivé metody umožňující stanovení velice nízkých koncentrací jednotlivých chemických forem Hg. Stanovení chemických forem rtuti je z analytického hlediska komplikováno nejenom velmi složitou maticí biologických materiálů, ale také poměrně nízkými obsahy chemických forem rtuti v těchto materiálech a v neposlední řadě také jejich toxicitou. Vývoj analytické metody pro stanovení chemických forem rtuti v biologických materiálech vyžaduje nejenom vývoj a optimalizaci vlastní separační a detekční metody, ale také nalezení vhodných odběrních a skladovacích podmínek a vývoj a optimalizaci vhodné izolační metody. Celé stanovení je současně velmi komplikováno možností transformací jednotlivých chemických forem rtuti v odebraných vzorcích během celého procesu analýzy vzorku^{27–31}.

V tomto článku podáme stručný přehled vlastností, koloběhu a metod stanovení chemických forem rtuti ve vodních ekosystémech.

2. Chemické formy rtuti – fyzikální a chemické vlastnosti

Rtut' se vyskytuje pouze v omezeném počtu oxidačních stavů (0, +I, +II). Přesto vytváří širokou škálu sloučenin, které se liší jak svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, tak i svou toxicitou. Mezi nejdůležitější chemické formy rtuti náleží elementární (kovová) rtuť, rtuťné (Hg_2^{2+}) a rtuťnaté (Hg^{2+}) anorganické formy rtuti a organokovové sloučeniny rtuti.

Elementární rtuť je jediný kov, který je při normální teplotě kapalný (bod tání $-38,9\text{ }^\circ\text{C}$) (cit.³²) s poměrně vysokou tenzí par a kromě vzácných plynů je jediným prvkem, jehož páry jsou téměř výhradně jednoatomové. Nejběžnější sloučeniny jednomocné rtuti jsou halogenidy, které obsahují ion Hg_2^{2+} . Kalomel (Hg_2Cl_2) je poměrně málo rozpustný ve vodě (2 mg l^{-1} při $25\text{ }^\circ\text{C}$) (cit.³²), a proto je také méně toxický než ostatní ve vodě rozpustné sloučeniny rtuti. Dříve byl hojně používán v lékařství, ale jeho vážným nedostatkem bylo velké nebezpečí kontaminace rozpustnějším, silně jedovatým HgCl_2 . Dvojmocná rtuť vytváří mnohem větší množství chemických sloučenin než rtuť jednomocná. Patří mezi ně oxidy, sulfidy, halogenidy, soli silných oxokyselin (dusičnany, chloristany a sírany) a řada koordinačních sloučenin obsahujících především velmi stálé sulfidické vazby ($\text{Hg}^{\text{II}}\text{-S}$) a dále vazby $\text{Hg}^{\text{II}}\text{-X}$ a $\text{Hg}^{\text{II}}\text{-N}$.

Organokovové sloučeniny rtuti obsahují jeden nebo dva uhlovodíkové zbytky navázané na atom kovu a vytváří tak sloučeniny typu RHgX nebo RHgR' , kde R a R' představují uhlovodíkové zbytky (nejčastěji $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$) a X anion nejčastěji halogenid, dusičnan, sulfid

nebo síran. Organokovové sloučeniny rtuti jsou poměrně často vytvářeny v životním prostředí z anorganických forem rtuti mechanismem neenzymatického přenosu methylové skupiny z methylkobalaminu (CH_3B_{12}) na Hg^{2+} .

3. Přirozený bio-geochemický cyklus chemických forem rtuti

Bio-geochemický cyklus rtuti je charakterizován jako součet všech vstupů a výstupů sloučenin rtuti v daném ekosystému. Celkový bio-geochemický cyklus zahrnuje uvolnění rtuti (Hg^0) a nově vzniklých těkavých sloučenin rtuti (CH_3)₂Hg z půd, hornin, povrchových a odpadních vod, obohacených o antropogenní emise, jejich transport za současné transformace atmosférou³³, ukládání sloučenin rtuti zpět na zemi a v povrchových vodách, sorpci sloučenin rtuti na částičky sedimentů nebo půdy, její absorpci živou přírodou, transformaci jednotlivých chemických forem rtuti a jejich bioakumulaci.

Cyklus sloučenin rtuti je neustále opakován, pouze část rtuti je navázána do nerozpustných sloučenin nebo akumulována ve vodních potravních řetězcích a nemůže být znovu uvolněna do atmosféry. Pro nevratné vázání rtuti v biosféře jsou významné thiolové skupiny (-SH) přítomné v molekulách tvořících rozpuštěný organický uhlík (DOC). Tyto skupiny jsou obsaženy především v hydrofobní frakci rozpuštěné organické hmoty (DOM) v podobě huminových a fulvových kyselin^{34,35}. Konstanty stability ($\log K$) komplexů rtuti s molekulami (skupinami) vyskytujícími se v DOC v porovnání s $\log K$ rtuti a běžných komplexotvorných činidel uvádí tabulka I.

Tabulka I

Konstanty stability ($\log K$) komplexů rtuti s molekulami (skupinami) vyskytujícími se v DOC v porovnání s $\log K$ rtuti a běžných komplexotvorných činidel

Ligand	$\log K_{\text{HgL}}$	$\log K_{\text{HgL}_2}$	Lit.
Glycin	10,3	19,2	35
Cystein	14,4	–	35
Thiomočovina	11,4	22,1	35
EDTA	21,5; 23,1	–	34,35
Kys. thiosalicylová	25,7	–	35
Glutathion	–	30,7	34
Diethyldithiokarbamát	–	33,4	34
Sulfid	–	37,7	35
Kys. thioglykolová	34,5	43,8	35
Huminové kys. (Suwannee River)		26,1–32,2 ^a	34
Hydrofob. kompl. z odpadních vod		>30 ^a	34

^a Typ a množství koordinujících ligandů není znám

Tabulka II

Příklad pozadřových koncentrací specií rtuti [ng L^{-1}] a relativní zastoupení methylrtuti k celkové rtuti MeHg/T-Hg [%] ve vodách

Typ vody	Lokalita	MeHg [ng L^{-1}]	Hg ²⁺ [ng L^{-1}]	Tot Hg [ng L^{-1}]	MeHg/T-Hg [%]	Lit.
Odpadní	Španělsko	14±1	200±14	214±14	6,5	40
Mořská	Španělsko	60±4	120±8	180±8	33	40
Mořská ^a	Gijón, ESP	35±1	210±8	245±8	14,3	39
Rašeliništní	Švédsko SV	0,48–0,77	nestanoven	–	–	42
Jezerní	Bajkal	0,002–0,16	0,14–2,02	0,14–2,18	1,4–7,3	z 36
Potoční	Almadén, ESP	0,05–0,34	9,1–43	9,2–43	0,5–7,9	36
Potoční	Aljaška	0,04–0,2	0,1–1,4	0,14–1,6	12,5–28,6	z 36
Ledovec	Antarktida	0,14	0,83	0,97	14,4	133

^a Přístav, ** konc. v ng L^{-1} , - pozadí v oblasti těžby Hg

3.1. Rozdělení chemických forem rtuti mezi složky vodního ekosystému

O distribuci sloučenin rtuti ve složkách životního prostředí (v atmosféře, vodě, sedimentu nebo v biotě) rozhoduje především podobnost vlastností příslušné chemické formy rtuti s vlastnostmi složky životního prostředí. Mezi nejdůležitější faktory ovlivňující zastoupení chemických forem rtuti patří především chemické a mikrobiologické složení prostředí (koncentrace kyslíku, pH, redoxní podmínky, množství rozpuštěného uhlíku a sírných sloučenin, mikroorganismů atd.), ale také teplota a přítomnost volných radikálů³.

V atmosféře je přes 95 % rtuti přítomno ve formě elementární (kovové) rtuti (Hg^0), která v ní zůstává od 6 dnů až po 2 roky. Přibližně 5 % atmosférické rtuti je navázáno na částičky, které v atmosféře přetrvávají kratší dobu a ukládají se zpět na zemi v podobě mokrého nebo suchého spadu snadněji než volná rtuť. Mokrou depozicí se na zemi vrací přibližně 66 % atmosférické rtuti. Rtuť přítomná v atmosféře globálně cykluje obvykle na patřičné zemské polokouli, avšak může být vlivem cirkulace vzdušných mas deponována ve značné vzdálenosti od zdroje³.

Nedávno byla publikována hypotéza dokladující možnou souvislost mezi zeslabením ozónové vrstvy a přítomností par rtuti v troposféře³³. Bylo prokázáno, že atomární rtuť se v troposféře může oxidovat hydroxylovými radikály vznikajícími z ozonu a vodních par za tvorby oxidu rtuťnatého, a to jak v podobě plynné, tak i aerosolu.

V sedimentech^{3,35–38} a v povrchových vodách^{34,36,39,40} se rtuť vyskytuje nejčastěji v oxidačním stavu +II, a to vázaná především na ligandy obsahující thiolové skupiny (-SH)^{34,35}. Takto vzniklé sloučeniny rtuti mají velmi rozdílnou rozpustnost ve vodě. Transport a rozdělení rtuti v povrchových vodách a sedimentech jsou ovlivněny konečnou formou sloučeniny rtuti.

Převládajícím procesem ovlivňujícím distribuci sloučenin rtuti ve vodě a v sedimentech je sorpce sloučenin

rtuti na částičky sedimentu, především obsahují-li hodně železa a hliníku. Rtuť se velice snadno adsorbuje na huminové materiály a rašelinu (DOC)^{35,39,40–42}.

Ve vodě je v malém množství přítomna také rozpuštěná plynná rtuť, z níž je více než 97 % ve formě rtuti elementární². Těkavé formy rtuti (např. elementární rtuť, dimethylrtuť) se z vodního prostředí snadno uvolňují do atmosféry. Naproti tomu iontové nebo komplexní sloučeniny rtuti jsou navázané na pevné částice, klesají s nimi vodním sloupcem ke dnu a ukládají se v sedimentech^{3,34}.

Adsorpce rtuti klesá s rostoucí koncentrací chloridových iontů v prostředí³⁵. Část suspendované organické matrice (DOM) může být zpět uvolněna do vodního sloupce resuspenzí. Až 70 % rtuti rozpuštěné ve vodách bývá vázáno na organickou matici², nejvyšší kontaminace vody nastává blízko rozhraní voda-sediment. Sloučeniny rtuti vázané na organickou matici mohou být transportovány odtokem z kontaminovaného ekosystému do jiných ekosystémů. Mohou být rovněž uvolněny z organické matrice chemickou nebo biologickou redukcí na elementární rtuť, popřípadě mohou být biologicky přeměněny na těkavé organické formy rtuti. Příklad pozadřových koncentrací chemických forem rtuti ve vodách uvádí tabulka II.

Organické formy rtuti (methylrtuť aj.) snadno vstupují do vodních potravních řetězců, neboť díky své lyofilní povaze jsou snadněji než anorganické sloučeniny rtuti vstřebávány a akumulovány biologickými tkáněmi. O vzniku, degradaci a bioakumulaci organických sloučenin rtuti pojednávají následující kapitoly.

3.2. Chemické a biologické přeměny chemických forem rtuti (transformace a degradace) ve vodních ekosystémech

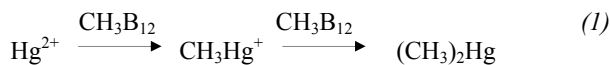
Rtuť přítomná v životním prostředí může být transformována biotickou a abiotickou oxidací a redukcí, biologickými přeměnami mezi anorganickými a organickými for-

mami rtuti a fotolýzou organických sloučenin rtuti^{3,35}. Tyto přeměny sloučenin rtuti probíhají ve všech složkách životního prostředí a jsou schématicky znázorněny na obr. 1. Z toxikologického hlediska patří mezi nejdůležitější biochemický proces methylace anorganické rtuti^{35,36}.

V atmosféře dochází nejčastěji k oxidaci elementární rtuti ozonem, kdy za spolupůsobení hydroxylových radikálů vzniká oxid rtuťnatý³³. Oxidované formy rtuti (např. Hg^{2+}) jsou z atmosféry odstraněny dešťovými srážkami. Sloučeniny rtuti mohou být dále oxidovány nebo redukovány peroxidem vodíku, chlornanem a organickými peroxy-sloučeninami nebo radikály vyskytujícími se v atmosféře. Organokovové sloučeniny rtuti podléhají v atmosféře fotolýze³.

Nejdůležitějším transformačním procesem rtuti ve vodách je biotransformace. V povrchových vodách dochází také k fotolýze methylrtuti, která však nedosahuje významu biotransformace. Anorganické sloučeniny rtuti vstupující do vodního ekosystému mohou být snadno přeměněny na sloučeniny methylrtuti. Většinou je methylace rtuti mikrobiálně řízený proces, který probíhá za aerobních i anaerobních podmínek. Mechanismus methylace rtuti zahrnuje neenzymatickou methylaci rtuťnatých iontů methylkobalaminovými sloučeninami v přítomnosti různých typů mikroorganismů (druhy bakterií z rodů *Bifidobacterium*, *Chromobacterium*, *Enterobacter*, *Escherichia*, *Metha-*

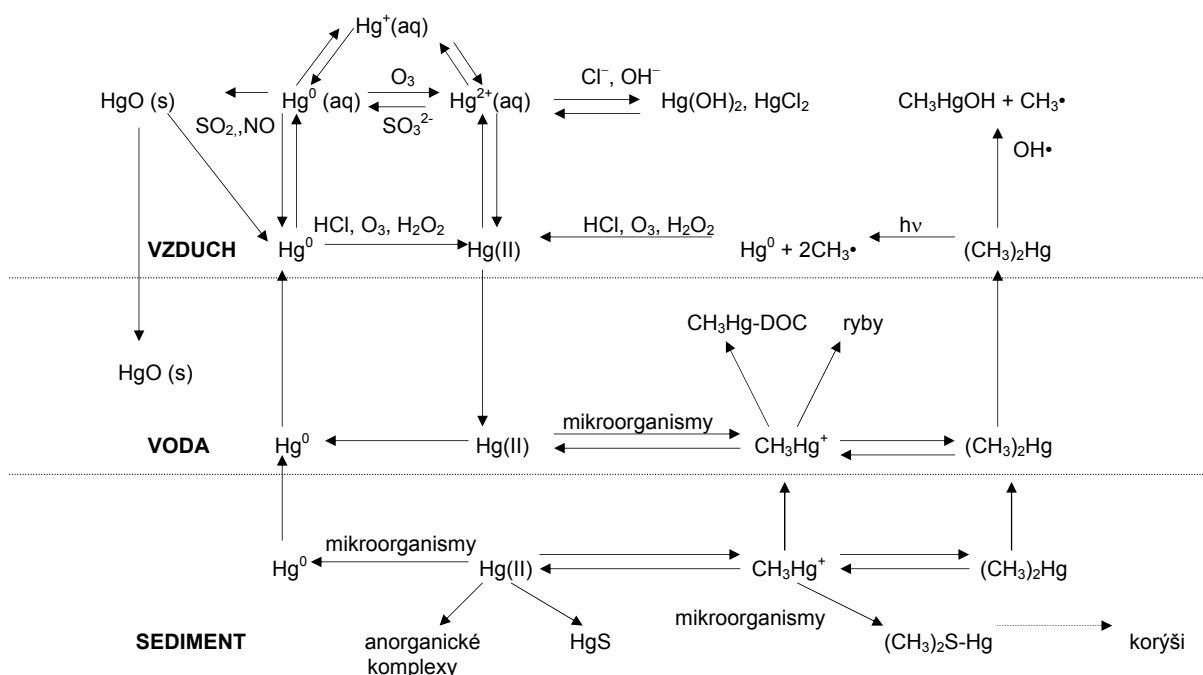
nobacterium, *Pseudomonas*) vyskytujících se v sedimentech (viz rovnice 1).



Rychlost tvorby methylrtuti je závislá na koncentraci methylkobalaminových sloučenin, koncentraci Hg^{2+} , přítomnosti organických i anorganických komplexotvorných látek, koncentraci kyslíku ve vodě při aerobní methylaci, na teplotě vody, na množství a druhu mikroorganismů, pH a redoxních podmínkách vodního systému^{3,35,36}. Významnou a poměrně komplexní úlohu při methylaci rtuti hraje množství a charakter DOM. Methylace Hg^{2+} může být snižována vzrůstající koncentrací DOC, protože dochází k rychlé sorpci Hg^{2+} na organické částice a Hg^{2+} již nejsou přístupné mikrobiální methylaci³⁵. Mikrobiální methylace probíhá optimálně při pH 4,7 (cit.³⁵).

I když je biotická methylace sloučenin rtuti převládajícím procesem, může ve vodních ekosystémech docházet také k abiotické methylaci Hg^{2+} methyl deriváty olova nebo cínu a také v přítomnosti vysoké koncentrace huminových látek.

Dialkylové sloučeniny rtuti (např. dimethylrtuť) jsou těkavé, ve vodě špatně rozpustné a snadno přecházejí do atmosféry. Elementární rtuť je ve vodě vytvářena demethylací MeHg nebo redukcí Hg^{2+} a je následně uvolňována



Přerušovaná čára představuje hranici mezi složkami životního prostředí
 aq = kapalná fáze, DOC = rozpuštěné organické látky, s = pevná fáze

Obr. 1. Přeměny sloučenin rtuti probíhající ve složkách vodního ekosystému³

do atmosféry. Redukce Hg^{2+} na elementární rtuť je zvyšována účinkem slunečního záření a inhibována chloridovými ionty³. Ve vodním ekosystému se rtuť vyskytuje také v podobě HgS , který je málo rozpustný, ukládá se v sedimentu a snižuje tak formování MeHg (cit.³).

Sloučeniny rtuti vyskytující se v sedimentech podstupují stejné chemické a biochemické transformace, které již byly popsány u vod. Hg^{2+} obvykle vytváří komplexy s chloridovými a hydroxidovými ionty přítomnými v sedimentech. Tvorba komplexů je ovlivněna pH a složením sedimentu. Organokovové sloučeniny rtuti jsou opět formovány a degradovány mikrobiálními nebo abiotickými procesy. Při vysoké koncentraci Hg^{2+} v sedimentech byl zaznamenán pokles rychlosti methylace Hg^{2+} , který byl způsoben úhynem mikroorganismů⁶. Mícháním sedimentu (např. v ústí řeky) se výrazně zvyšuje vrstva sedimentu, ve které probíhá methylace (z 3–5 cm na 15 cm)⁴³. Proces methylace je současně podporován vyšším přísunem SO_4^{2-} , Hg^{2+} a DOC do spodnějších vrstev sedimentu a odvodem vzniklé MeHg do okolní vody.

3.3. Bioakumulace chemických forem rtuti ve vodních organismech

Vysoká bioakumulační schopnost organokovových sloučenin rtuti, spjatá s jejich lyofilní povahou, jim umožňuje snadný průnik biologickými membránami. Sloučeniny rtuti jsou vodními organismy přijímány buď přímo z vody (sedimentu), ale častěji se do vodních organismů dostávají s potravou. Rozpuštěné sloučeniny rtuti jsou přijímány vodními organismy adsorpcí nebo absorpcí přes povrch těla nebo respiračními orgány. Při příjmu methylrtuti potravou musí nejprve dojít k jejímu uvolnění z potravy trávením (rozkladem potravy) v žaludku a ve střevech.

Obsah celkové rtuti i methylrtuti ve vodních organismech vzrůstá s trofickou úrovní potravní pyramidy. Např. bezobratlé organismy obsahují pouze kolem 50 % celkové rtuti přítomné v podobě MeHg , na rozdíl od piscivorních ptáků, kteří mají ve svalovině až 95 % obsahu celkové rtuti v podobě MeHg (cit.^{2,44}).

Obsahy celkové rtuti se ve vodách zatížených pouze pozadřovou kontaminací pohybují v desetinách až desítkách ng l^{-1} (cit.^{36,39,42,45,46}); vodní zdroje nacházející se v blízkosti dolů na těžbu barevných kovů a rtuti však dosahují úrovní až tisíckrát větších³⁶. V sedimentech jsou obsahy celkové Hg nejčastěji v desítkách až stovkách $\mu\text{g kg}^{-1}$ (cit.^{3,36}). V průmyslových oblastech mohou obsahy celkové rtuti v sedimentech dosahovat jednotek miligramů, v blízkosti dolů na těžbu barevných kovů a rtuti pak až g kg^{-1} (cit.^{36,46}). Nejvyšší přípustná koncentrace rtuti ve vodách ČR je $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ (cit.⁴⁷).

Rostliny přijímají rtuť přímou cestou, nejčastěji přes kořenový systém, ve kterém ji také nejvíce akumulují^{48,49}. Schopnost rostlin přijímat sloučeniny rtuti ze sedimentu nebo půdy je omezená, protože ji nedokáží uvolnit z velmi pevných komplexů s huminovými kyselinami. Schopnost

přijímat sloučeniny rtuti vzrůstá u rostlin s rostoucí povrchovou plochou (vysoká je např. u řas). Příjem rtuti rostlinou je ovlivněn také dalšími faktory, mezi které patří: pH sedimentu, šířka humusové vrstvy a aktivita mikroorganismů. Koncentrace celkové rtuti se ve vodních rostlinách pohybují v rozmezí desítek až stovek $\mu\text{g kg}^{-1}$ (cit.³). Některé rostliny, např. vodní kapradí (*Azolla caroliniana*), mají schopnost vázat velká množství Hg^{2+} (až 578 mg dm^{-3} v sušině), čehož se prakticky využívá k odstraňování těžkých kovů ze životního prostředí⁵⁰.

Bezobratlé organismy žijící v sedimentech (zoobentos) mají obvykle ve svých tkáních vyšší obsahy rtuti (desítky až tisíce $\mu\text{g kg}^{-1}$) než bezobratlé organismy žijící ve vodním sloupci (např. dafnie – desítky $\mu\text{g kg}^{-1}$). Toto pozorování je v souladu s vyšší koncentrací rtuti v jejich potravě i životním prostředí^{2,51}. Naměřené sezónní změny v obsazích Hg ve škeblích (*Mytilus galloprovincialis*)⁷ mohou souviset se změnou teploty vody. Protože sloučeniny rtuti jsou u bezobratlých organismů spíše ukládány ve střevech nebo skeletu, svalovina bezobratlých organismů obsahuje nižší procentuální obsahy MeHg než svalovina ryb. U bezobratlých organismů bývá méně než 65 % celkové rtuti přítomno ve formě MeHg (cit.⁵¹).

Ryby akumulují sloučeniny rtuti z potravy i vodního prostředí. Více než 90% rtuti vyskytující se ve svalovině dravých ryb je ve formě methylrtuti, převážně akumulované z potravy, i když část anorganických forem rtuti přijímaných potravou může být také methylována střevními bakteriemi^{11,52–56}. Koncentrace rtuti v rybě svalovině vzrůstá s věkem jedince, sezónní variace pak korelují s teplotou vody. Akumulace MeHg je v létě vyšší, protože ryby přijímají více potravy⁵⁷. Bioakumulace methylrtuti v rybách dále vzrůstá s klesající hodnotou pH vody a rostoucím obsahem DOC. Naproti tomu je bioakumulace methylrtuti snižována s rostoucí tvrdostí vody (obsahem vápníku) a obsahem kyslíku⁴⁹.

Obsah celkové rtuti ve svalovině ryb je pravidelně kontrolován ve všech vyspělých zemích. V ČR je vyhláškou Ministerstva zdravotnictví č. 305/2004 Sb., která se odvolává na nařízení Evropské komise č. 221/2002/ES, stanoven maximální limit Hg (mg kg^{-1} čerstvé hmotnosti) ve svalovině ryb na $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$. U vybraných druhů ryb uvedených v bodě vyhlášky 3.3.1.1. je akceptován maximální limit Hg (mg kg^{-1} čerstvé hmotnosti) ve svalovině 1 mg kg^{-1} (cit.⁵⁸).

Piscivorní vodní savci a ptáci, jako predátoři vyskytující se na vrcholu potravní pyramidy, akumulují ve svém těle MeHg , kterou přijímají v potravě (ryby), ve větším množství než savci a ptáci, kteří se živí také vodními rostlinami, obojživelníky a hmyzem^{59,60,61}. U savců byly nalezeny vysoké obsahy celkové rtuti v játrech a ledvinách^{9,62}, u ptáků v játrech, ledvinách a peři^{10,16,63–67}. Pelicháním peří se ptáci akumulované rtuti částečně zbavují. Vzhledem k tomu, že byly nalezeny vysoké korelace mezi obsahem Hg v peři a ostatních tkáních, lze peří odebrané v době jeho výměny použít jako vzorkovací materiál⁴⁹. Koncentrace rtuti ve všech tkáních u savců i ptáků vzrůstá s věkem

jedince. Obsahy methylrtuti bývají v játrech u většiny savců i ptáků nižší než v ostatních tkáních (svalovinė), díky demethylačním mechanismům^{62,63,65}.

4. Zdroje znečištění životního prostředí

Rtuť patří mezi kovy přirozeně se vyskytující ve všech složkách životního prostředí. Normální koncentrace rtuti se ve vyvřelých a sedimentárních horninách pohybují v rozmezí 10–50 ng g⁻¹ (cit.³⁶), ale např. minerál rumělka obsahuje 86,2 % rtuti³. Do všech složek životního prostředí je rtuť uvolňována jak z přírodních zdrojů (zvětráváním minerálů, sopečnou činností, lesními požáry a vypařováním z oceánů a mokřadů), tak v důsledku činnosti člověka.

Antropogenní zdroje činí 60–80 % (cit.³). Mezi hlavní antropogenní zdroje rtuti patří vyluhování z hlusiny v lokalitách s aktivní i ukončenou těžbou rtuti³⁶, spalování uhlí a jiných fosilních paliv, výroba chloru, vyluhování z odpadů obsahujících sloučeniny rtuti na skládkách, spalování odpadů ve spalovnách, kremace, vypouštění kontaminovaných komunálních vod, výroba cementu, tavení kovů, odpady z chemického průmyslu, používání fungicidně upravených semen a těžba vzácných kovů amalgamací. I přes omezování těžby a používání rtuti uniká v současné době do životního prostředí dvojnásobné až trojnásobné množství rtuti než tomu bylo v 18. století^{2,3,34}.

Rtuť se dostává do atmosféry, do pedosféry i do všech druhů přírodních vod, kde se snadno bioakumuluje v potravních řetězcích (kapitola 3.3.). Uvolněná kovová rtuť a těkavé sloučeniny rtuti se primárně dostávají do vyšších vrstev atmosféry. V důsledku jejich relativně vysoké stability a dlouhých cyklů přeměny mohou sloučeniny rtuti při příznivé povětrnostní situaci kontaminovat oblasti velmi vzdálené od místa vzniku³. Podobně jako jiné perzistentní polutanty i páry a sloučeniny rtuti cyklují kolem zeměkoule a následně ve značné míře kontaminují polární oblasti³³. Zdrojem různých chemických forem rtuti jsou také vodní ekosystémy (kapitola 3.2.).

5. Toxicita chemických forem rtuti

Vzhledem ke globální přítomnosti rtuti ve všech složkách životního prostředí a z toho zákonitě vyplývající kontaminace v potravních řetězcích, je toxicitě chemických forem rtuti věnována velká pozornost^{68,69}. Toxické účinky jednotlivých forem rtuti vykazují řadu podobností, ale také významné rozdíly. Závisí na chemických i fyzikálních vlastnostech jednotlivých chemických forem rtuti, na jejich množství, cestě intoxikace a době expozice. Zde se stručně omezíme na porovnání toxicity jednotlivých chemických forem rtuti pro člověka a pro vodní ekosystémy.

5.1. Ekotoxicita chemických forem rtuti

U rostlin působí expozice rtutí redukcí fotosyntézy v důsledku snížené syntézy chlorofylu, sníženého dýchání

a příjmu vody. Anorganické formy rtuti ovlivňují plasmovou membránu rostlin, sloučeniny methylrtuti ovlivňují především metabolismus organel v cytoplasmě⁴⁹.

Toxicita rtuti pro bezobratlé organismy je kromě vývojové vyspělosti organismu závislá na faktorech ovlivňujících rozpustnost a vstřebatelnost chemických forem rtuti, jako je teplota vody, koncentrace iontů (toxicita vzrůstá s teplotou a klesá s tvrdostí vody), koncentrace rozpuštěné organické hmoty (DOM), průtok vody a koncentrace jednotlivých chemických forem rtuti⁴⁹.

U ryb se intoxikace rtutí projevuje často pouze nižšími hmotnostními přírůstky⁴⁹. Vodní ptáci a savci (např. kormorán, norek, vydra) jsou exponováni nejčastěji sloučeninami methylrtuti přijímanými v potravě. Toxické účinky rtuti závisí na množství zkonsumované potravy, trofické úrovni konzumovaných ryb, obsahu rtuti v potravě a tělesné hmotnosti zvířat přijímajících kontaminovanou potravu. Biodostupnost rtuti z ptačí potravy se pohybuje kolem 80 % (cit.¹⁰). Podobně jako u člověka se otrava sloučeninami methylrtuti projevuje i u savců živících se rybami neurologickými účinky.

U mnoha druhů ptáků se otrava rtutí projevuje reprodukčními problémy, změnou chování a vyšší embryonální úmrtností. Ptáci jsou často vyzábli, mají nekoordinované pohyby, zčeřeně peří a staví hnízda menší velikosti. Při pitvě uhynulého jedince jsou patrná drobná poranění ledvin a jater. Sloučeniny methylrtuti se koncentrují převážně v bílku, naopak anorganické formy rtuti ve žloutku vejce⁴⁹. Mořští ptáci jsou vůči účinkům MeHg odolnější než ptáci žijící a lovící na souši⁴⁹. Ke stanovení úrovně expozice ptáka se s výhodou používá peří, protože jde o nedestruktivní způsob vzorkování.

U řady obratlovců byl prokázán příznivý vliv selenu na dekontaminaci po otravě rtutí. Ačkoli přesný mechanismus účinku selenu není znám, předpokládá se, že anorganické formy rtuti, které vznikají demethylací methylrtuti v játrech, jsou vázány selenem a vytvářejí Hg-selenoproteiny a selenid HgSe^{62,65}. Poměr Hg:Se byl v játrech arktických mořských savců 1:1 (cit.⁶²).

5.2. Toxicita chemických forem rtuti pro člověka

Expoziční cesta rtuti je u lidí nejčastěji inhalační, orální a dermální. Expozice sloučeninami rtuti se u lidí projevuje imunologickými, neurologickými, reprodukčními, vývojovými, genotoxickými a karcinogenními účinky a mohou končit i smrtí⁷⁰.

Inhalační expozice nastává především elementární (kovovou) rtutí a dialkylovými organokovovými sloučeninami rtuti s vysokou tenzí par za normální teploty. Kapalná rtuť je špatně absorbována kůží a zažívacími orgány, ale její páry jsou snadno absorbovány plicemi. K typické inhalační expozici dochází u stomatologů při odvrťování starých amalgamových plomb⁷¹, ale i v okolí krematorií. Toxické účinky kovové rtuti způsobují široký rozsah neurologických potíží, dušnost, nefrotický syndrom projevující se edémem a ztrátou albuminu močí. Způsobují rovněž

ztrátu paměti a smrt. Cílovými orgány elementární rtuti jsou ledviny a centrální nervový systém (CNS)⁷⁰.

Při orální expozici závisí toxické účinky především na chemické formě rtuti. Málo rozpustné sloučeniny rtuti (např. sloučeniny jednomocné rtuti) jsou méně toxické. Anorganické sloučeniny rtuti se akumulují v ledvinách a v buňkách mukózních membrán gastrointestinálního traktu^{69,70}.

Organokovové sloučeniny rtuti, na rozdíl od anorganických sloučenin rtuti, pronikají snadno bariérami krevního mozkového a placentou a ukládají se v ledvinách a vlasech. Jsou přibližně 10× toxicitější než anorganické formy rtuti. Působí především na CNS. U dospělých lidí se poškození vztahuje selektivně na oblasti mozku, ve kterých jsou soustředěny smyslové a koordinační funkce. Při vyšších dávkách může být zasažen vedle CNS také periferní nervový systém. Nejvíce významným obdobím lidského života vůči expozici MeHg je prenatální období. Hromadné otravy lidí organokovovými sloučeninami rtuti byly zaznamenány v Minamatě v Japonsku (1952) a v Iráku (1971)⁷².

V životním prostředí se organokovové sloučeniny rtuti, z nichž nejrozšířenější jsou sloučeniny methylrtuti, akumulují všude tam, kde se mohou rozpouštět v tucích. Z podobného důvodu (větší prostupnost biomembránami) se absorbují snadněji než Hg^{II} v gastrointestinálním traktu. Názory autorů na biodostupnost rtuti z potravy se různí. Cabañero udává⁸, že u člověka je při trávení potravy v žaludku uvolněno přibližně 9–20 % rtuti a dále ve střevě dalších 9–17 % rtuti. Jiní autoři^{32,73} po orální expozici dokladují vysoký stupeň absorpce methylrtuti (až 95 %) ve srovnání s anorganickou rtutí (cca 7 %). Prozatím není nic známo o absorpci a toxicitě Hg^{II} vázané v pevných koordinačních sloučeninách obsahujících thiolové skupiny, jako je cystein, cystin, methionin resp. kyselina thioglykolová.

6. Stanovení rtuti ve vzorcích vodního ekosystému

6.1. Faktory ovlivňující stabilitu chemických forem rtuti během odběru, skladování a přípravy vzorků

Odběr a uchování vzorku pro stanovení chemických sloučenin rtuti je velmi náročný na standardizaci podmínek, které by měly zaručit, že nedojde ke změně složení vzorku v procesu jeho odběru, uchování a analýzy.

Již samotný odběr vzorku je velmi důležitý a musí zajistit, aby odebraný materiál byl, a až do doby analýzy zůstal, reprezentativním vzorkem analyzovaného materiálu. K tomu je v případě chemických forem rtuti třeba zajistit, aby v průběhu odběru a i následné úpravy nedošlo nejen k poklesu celkového množství rtuti ve vzorku, ale ani ke změně poměru jednotlivých chemických forem rtuti.

Pokles celkového množství rtuti ve vzorku může nastat jednak adsorpcí na povrchu stěn odběrové nádoby,

nebo na povrchu částic rozpustné organické matrice (DOM). Dalším významným zdrojem ztrát je odpařování a transformace těkavých chemických forem rtuti (Hg⁰, MeHg). Změna poměru zastoupených sloučenin rtuti ve vzorku se nejčastěji týká přeměny methylrtuti na anorganickou rtuť (Hg²⁺), méně často přeměny opačné a jen výjimečně transformace mezi kovovou (atomární) rtutí a rtutí anorganickou. Vzhledem k výrazně odlišné toxicitě jednotlivých chemických forem rtuti je tedy třeba vzorek při odběru zakonzervovat tak, aby se celkové množství rtuti, stejně jako poměr jejich různých forem, v průběhu skladování neměnil.

Stabilita sloučenin rtuti ve vzorku je ovlivněna kromě složení vzorku (matrice) a vlastní úrovně chemických forem rtuti ve vzorku, řadou regulovatelných fyzikálních parametrů, především pak skladovací teplotou, pH vzorku, iontovou silou, materiálem skladovací nádoby a expozicí slunečním záření^{27,74}. Při stanovení chemických forem rtuti ve vodách může sehrát nepříznivou roli ponechání částic organické hmoty ve vodném vzorku v průběhu skladování. U vodných vzorků se proto většinou již v místě odběru doporučuje odfiltrovat rozpuštěnou organickou hmotu a upravit pH okyselením tak, aby se zvýšila rozpustnost chemických forem rtuti ve vodném vzorku^{27,40,42}.

Stabilita vzorků se podpoří jejich zmrazením, uchováním extraktů v lednici v nádobách z tmavého Pyrex skla nebo PTFE a používáním konzervačních činidel. Jako konzervační činidla se pro anorganickou rtuť používají silné minerální kyseliny (HNO₃, HCl, H₂SO₄) v kombinaci s oxidačními činidly (K₂Cr₂O₇, KMnO₄)²⁷. Konzervace roztokem K₂Cr₂O₇ v kyselině dusičné a chlorovodíkové (5 ml HNO₃, 5 ml HCl a 5 ml 1% K₂Cr₂O₇ na 1 litr roztoku) prodlužuje stabilitu roztoků o koncentraci 1 mg l⁻¹ Hg²⁺ na 1 měsíc⁷⁵, nelze ji však použít pro roztoky určené ke stanovení chemických forem rtuti. MeHg je nejčastěji konzervována methanolem, nebo směsí HCl a NaCl (cit.²⁷).

Biologické vzorky a sedimenty se většinou zakonzervují lyofilizací, nebo zmrazením v místě odběru^{36,55,76}. Pokud byl vzorek po odběru zmrazen, je třeba před jeho přípravou k analýze jej celý opětně rozmrazit a homogenizovat.

Zatímco u většiny biologických vzorků je v průběhu skladování minimální nebezpečí přeměny methylrtuti na anorganickou rtuť, u sedimentů byla během skladování vzorků při laboratorních podmínkách pozorována methylační anorganické rtuti až z 50 %. U vzorků ryb, přírodních vod a jiných biologických materiálů byl tento jev nevýznamný^{30,31}.

Formování „umělé“ MeHg bylo také pozorováno při používání nevhodných izolačních postupů (destilace s vodní parou, superkritická fluidní extrakce)^{43,77,78}, při alkalickém nebo kyselém rozkladu za horka, při používání tetraethylboritanu sodného jako ethylačního činidla a v acetonových a acetonitrilových extraktech vzorků^{30,31}. Degradace MeHg na Hg²⁺ byla zaznamenána v cysteinových extraktech, pokud docházelo současně k oxidaci cysteinu na cystin²⁸ a v dichlormethanových extraktech²⁹.

6.2. Stanovení celkového obsahu rtuti (T - Hg)

6.2.1. Rozklady vzorků

Pro stanovení celkové rtuti se používá úplná mineralizace vzorku. Mineralizace vzorku se provádí nejčastěji silnými minerálními kyselinami např. konc. HNO_3 (cit.¹⁶), konc. HCl (cit.⁷⁹), směsí konc. HNO_3 s 30% H_2O_2 (cit.^{36,80,81}) a směsí kyseliny dusičné s kyselinou sírovou (1:1, 1:4)^{11,62}. Někdy je ke směsi kyseliny dusičné a sírové ke zvýšení mineralizačního účinku ještě přidáváno silné oxidační činidlo (HClO_4 , BrCl)^{9,43}. Mineralizace vzorku se provádí při vysokých teplotách (100–200 °C) pod zpětným chladičem nebo v mikrovlnných pecích.

Kovy mohou být akumulovány přímo z půd a sedimentů technikou difuzních gradientů v tenkých filmech (DGT) tvořených selektivní chelatační pryskyřicí. Tato technika se také používá k určení hloubkových profilů kovů v půdách a sedimentech⁸². Pro stanovení mobilních a mobilizovatelných forem rtuti v půdách, sedimentech a v kompostu se využívají různé kombinace extrakčních činidel, nejčastěji na bázi kyselin^{83–85}. Pro akumulaci rtuti z vodných roztoků byly také testovány elektrárenské popílky⁸⁶.

6.2.2. Metody stanovení celkového obsahu rtuti

Pro stanovení celkového obsahu rtuti ve vzorku je třeba nejprve všechny chemické formy rtuti převést do jedné formy. Vzhledem ke stabilitě chemických forem rtuti i k formě potřebné pro vlastní stanovení, jsou organické formy rtuti převáděny na rtuť anorganickou (Hg^{2+}), která je stanovena podle způsobu detekce buď přímo, nebo výhodněji po redukci jako rtuť atomární. Oxidace chemických forem rtuti na Hg^{2+} se provádí silnými kyselinami (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), oxidačními činidly v kyselém prostředí (H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KBr/KBrO_3), UV zářením a mikrovlnným zářením. Nejúčinnější je kombinace chemické oxidace se současným působením UV záření (fotooxidace)^{81,87–91}.

K vlastnímu stanovení se používá atomová absorpční spektrometrie (AAS)^{6,11,50,62,88,90–93}, atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)^{8,31,43,45,53,87,89,94–99}, atomová emisní spektrometrie (AES), indukčně vázané plasma ve spojení s hmotnostní (ICP-MS)^{88,89,100–102} nebo optickou emisní spektrometrickou detekcí (ICP-OES)²⁸ a výjimečně neutronová aktivační analýza (NAA)^{103,104}, anodická rozpouštěcí voltametrie (ASV)¹⁰⁵ a nedestruktivní metody stanovení rtuti (rentgenfluorescenční spektrometrie – XRF, PIXE a laserová ablace ve spojení s MS)^{106–109}. Stanovení rtuti ICP-MS (ICP-OES) je ovlivněno silnou sorpcí rtuti ve zmlžovači, která může být snížena přidávkou sirných sloučenin (2-sulfanylethanolu)⁸¹ nebo zlata (Au^{3+}) v HNO_3 (cit.¹¹⁰).

Některé techniky používají pro stanovení rtuti metodu generování studených par. Tato metoda využívá toho, že rtuť má dostatečnou tenzi par i za laboratorní teploty, takže je možné za této teploty přímo měřit absorpci nebo fluores-

cenci odpovídající koncentraci volných atomů rtuti. Studené páry rtuti jsou generovány redukcí dvojmocné rtuti, přítomné v roztoku v iontové formě, na elementární rtuť redukčními činidly jako jsou SnCl_2 v kyselém prostředí (nejčastěji používán)^{11,45,53,87,91,97,98}, NaBH_4 (cit.^{31,88,89,90,91,94,99}), formaldehyd, nebo kyselina askorbová v alkalickém prostředí (pH 11)¹¹¹. Páry rtuti vytvořené ve vyvíjecí nádobě jsou přes sušící trubice naplněné CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, silikagelem nebo přes speciální membránové (Nafion) vysoušecí kazety transportovány v proudu argonu do měřicí cely. Ke stanovení nízkých koncentrací rtuti se využívá zachycení rtuti na amalgamátoru (obvykle křemelina potažená vrstvou zlata nebo sítko ze zlatého drátu). Po ukončení kolekce rtuti za běžné teploty je amalgamátor následně zahřát na teploty kolem 1000 °C a rtuť je vypuzena do měřicí cely.

Různé techniky atomové absorpční spektrometrie se navzájem liší citlivostí a způsobem atomizace vzorku. Ke stanovení rtuti se měří absorpce záření na rezonanční čáře rtuti 253,7 nm. Plamenová AAS, podobně jako atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ET-AAS) mají poměrně malou citlivost^{48,92,112}.

Velmi dobrou citlivostí a vysokou selektivitou se vyznačuje atomová absorpční spektrometrie s metodou generování studených par rtuti (CV-AAS)^{6,11,50,88,90,91,93}. Monoatomická pára rtuti, získaná redukcí Hg^{2+} v roztoku, je proudem vzduchu, argonu nebo dusíku transportována do absorpční průtokové kyvety. Před vlastním měřením absorpce v průtokové kyvetě je většinou zařazena fokusace zóny rtuti na amalgamátoru.

Rovněž při stanovení rtuti atomovou fluorescenční spektrometrií (AFS) se nejčastěji využívá metoda generování studených par^{8,31,43,45,53,87,89,94–99}. Podobně jako přístroje CV-AAS, jsou také přístroje CV-AFS často vybaveny amalgamační prekoncentrační jednotkou, která zvyšuje citlivost stanovení⁴⁵. CV-AFS má i bez prekoncentrace velmi nízkou mez detekce (0,1 ppt), vysokou selektivitu a lineární dynamický rozsah¹¹³. Mezi hlavní nevýhody této metody patří zhášení fluorescence a samoabsorpce záření při vysokých koncentracích rtuti.

Pro stanovení celkového obsahu rtuti byly vyvinuty speciální analyzátory TMA 254 (Trace Mercury Analyser) a AMA 254 (Advanced Mercury Analyser) české provenience, které jsou na českém trhu již od konce 80. let 20. století. Tyto analyzátory umožňují přímé stanovení obsahu rtuti v pevných a kapalných vzorcích, kdy rozklad vzorku probíhá *in situ* přímo v přístroji v uzavřeném systému. Vzorek je v přístroji nejprve termicky rozložen v proudu kyslíku, spaliny jsou transportovány proudem kyslíku do amalgamátoru (křemelina potažená zlatem), kde je selektivně zachycena rtuť. Po nakoncentrování je rtuť vypuzena rychlým ohřevem do tzv. tandemových kyvet o různé optické délce a absorpce rtuti je měřena při 253,65 nm. Totéž množství par rtuti je tedy měřeno dvakrát s odlišnou citlivostí (15:1). Metoda dosahuje mimořádně nízké meze detekce stanovení (0,01 ng Hg) a výsledky jsou nezávislé na matici vzorku¹¹⁴.

6.3. Stanovení chemických forem rtuti

6.3.1. Metody izolace chemických forem rtuti

Izolace chemických forem rtuti z biologických materiálů patří mezi nejkomplicovanější část analýzy. Nesmí při ní docházet k transformaci a úniku jednotlivých chemických forem rtuti, extrakční výtěžky musí být kvantitativní a reprodukovatelné. V poslední době byla vyvinuta technika zředění vzorku izotopicky značenými interními standardy s analýzou používající hmotnostní spektrometrické detekce (SIDMS – Speciated Isotope Dilution Mass Spectrometry). Přidání interních standardů v podobě $^{199}\text{Hg}^{2+}$ a $\text{CH}_3^{201}\text{Hg}^+$ ihned po odběru vzorku umožňuje kompenzaci nejen ztrát, ale i případných transformací chemických forem rtuti ve vzorku^{42,74,76}.

Při stanovení chemických forem rtuti se používají mírnější extrakční podmínky, tak aby nedocházelo k transformaci jednotlivých chemických forem, ale zároveň aby výtěžky chemických forem rtuti byly kvantitativní. Izolace chemických forem rtuti z biologických materiálů se provádí kyselou nebo alkalickou hydrolyzou. Izolaci chemických forem rtuti z matrice lze provést buď klasickou destilací, destilací s vodní parou, extrakcí v systému kapalina-kapalina, superkritickou fluidní extrakcí nebo některou z moderních technik (mikrovlnná extrakce – MWE, zrychlená extrakce rozpouštědlem – ASE, extrakce rozpouštědlem za vysokých tlaků – PSE aj.).

První metodu pro extrakci chemických forem rtuti z ryb vyvinul Westöo¹¹⁵. Westöoova metoda je založena na uvolnění chemických forem rtuti koncentrovanou HCl, extrakci uvolněných sloučenin rtuti do benzenu a jejich převedení zpět do vodné fáze pomocí hydroxidu amonného s Na_2SO_4 . Většina extrakčních postupů využívajících uvolnění chemických forem rtuti kyselinou je založena na Westöoově metodě. Benzen je nahrazován méně toxickým toluenem nebo CH_2Cl_2 a sloučeniny rtuti jsou převáděny do vodné fáze pomocí cysteinu nebo thioisranu sodného^{28,116–119}.

Poměrně složitý a časově náročný Westöoův postup je nutný pouze při použití neselektivní detekce, kdy je zapotřebí vzniklý extrakt přečistit. Při selektivní detekci je možné použít jedнокrokovou extrakci zředěnou kyselinou chlorovodíkovou^{28,120,121}, okyseleným roztokem ethanolu (2 % HCl + 10 % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)^{74,83}, kyselinou octovou¹²² nebo acetátovým pufrem¹²¹.

Při alkalické hydrolyze se jako extrakční činidla používají silné nebo slabé báze, např. 35% KOH (cit.⁹⁴), 3M NaOH (cit.¹²³), alkoholický roztok KOH^+ ^{6,87,89,121,124}, nejčastěji však tetramethylammonium hydroxid (TMAH)^{76,81,88,100}.

6.3.2. Metody stanovení chemických forem rtuti

Pro rozlišení jednotlivých forem prvku se využívají rozdíly v chemických i fyzikálních vlastnostech těchto forem. Dříve se ke stanovení chemických forem rtuti používalo selektivní jedнокrokové extrakce, selektivní redukce chemických forem rtuti roztokem NaBH_4 o různé koncentraci⁹⁰ nebo dvoukrokové redukce roztoky SnCl_2 a NaBH_4 (cit.⁹¹)

ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií (CV-AAS) nebo atomovou fluorescenční spektrometrií (CV-AFS).

V současné době se analýza chemických forem rtuti provádí kombinovanými (tandemovými) technikami, které spojují separační metody (plynovou chromatografií, vysoce účinnou kapalinovou chromatografií nebo kapilární elektroforézou) s prvkově, v některých případech i izotopově, selektivní detekcí a umožňují tak selektivně a většinou i velmi citlivě stanovit všechny přítomné chemické formy¹¹⁷. Nejčastěji se k rozdělení chemických forem rtuti používá plynové nebo kapalinové chromatografie.

6.3.2.1. Separace chemických forem rtuti plynovou chromatografií (GC)

Při separaci chemických forem rtuti plynovou chromatografií je důležité převést všechny analyty chemickou modifikací (derivatizací) na těkavé, termicky stabilní formy. Při derivatizaci nesmí docházet k porušení původních vazeb v analyzovaných chemických formách rtuti. Derivatizace také slouží k vyizolování analytů z matrice.

Derivatizaci chemických forem rtuti před GC analýzou lze provést:

- alkylací Grignardovými činidly (např. BuMgCl) v nevodném prostředí^{125,126},
- alkylací tetraalkylboritany (NaBEt_4 , cit.^{39,77,79,94,112,124,127–129} aj., NaBPh_4 , cit.^{7,121}, NaBPr_4 , cit.^{40,100,128} ve vodném prostředí pH 5–6,
- tvorbou hydridů s KBH_4 ve vodném prostředí¹³⁰.

Z těchto postupů je nejvíce pracována ethylace tetraethylboritanem sodným. Nevýhodou ethylace NaBEt_4 je znemožnění stanovení ethylrtuti a nízká čistota ethylačního činidla. Stanovení ethylrtuti umožňuje derivatizace tetrapropylboritanem sodným⁴⁰. K izolaci a prekoncentraci analytu se používá mikroextrakce na pevné fázi (solid phase microextraction, SPME), která umožňuje dávkovat vzorek do plynového chromatografu přímo vložením vlákna s prekoncentrovaným analytem, nevyžaduje používání organických rozpouštědel a zlepšuje chromatografickou separaci. Pro SPME jsou používána nejčastěji vlákna na bázi poly(dimethylsiloxanu)^{39,79,121,128–131} nebo vlákna obsahující sulfhydrylové skupiny¹³². Nověji byla úspěšně použita také vlákna pokrytá karbamidovým polymerem¹¹².

SPME umožňuje¹²⁸ až 12-ti násobnou prekoncentraci MeHg a 30-ti násobnou prekoncentraci Hg^{2+} .

Pro vlastní chromatografickou separaci se používají kapilární chromatografické kolony s nepolárními typy fází na bázi poly(dimethylsiloxanu)⁵³, případně s 5 % fenylových skupin³⁹. V poslední době byl úspěšně použit i multi-kapilární typ stacionární fáze¹³³.

K detekci separovaných chemických forem rtuti se používá detektor elektronového záchytu (ECD)^{6,11,62,116}, AFS^{29,94,118,124,126}, ICP-MS nebo MS po elektronové ionizaci^{7,39,42,100,118,128,131,133}, atomová emisní spektrometrie a atomová emisní spektrometrie s mikrovlnně indukovaným plazmatem (AES, MIP-AES)^{121,122,125,126,134,135}.

Hlavní nevýhodou detektoru elektronového záchytu (ECD) je nízká selektivita detekce. Selektivita ECD se

zvyšuje začleněním čistícího kroku, který může vnést do analýzy množství chyb. Při použití ECD se neprovádí derivatizace alkylačními činidly, protože by došlo k odstranění halogenu. Vyextrahované halogenidy rtuti se pouze převedou do organického rozpouštědla (benzenu, toluenu, hexanu).

Při spojení plynové chromatografie s AFS jsou všechny chemické formy rtuti po chromatografické separaci nejprve převedeny pyrolýzou (800–900 °C) na elementární rtuť, která je následně detegována.

Hlavní výhodou ICP-MS je možnost multiprvkové a multiizotopické analýzy, výhodou AFS je nízká pořizovací cena a jednoduché ovládání přístroje. Meze detekce obou metod se příliš neliší (GC-ICP-MS: 0,9 pg Hg, GC-AFS: 0,25 pg Hg)¹¹⁸.

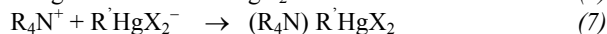
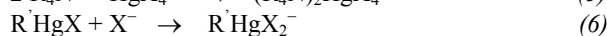
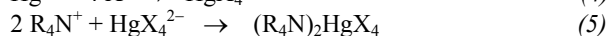
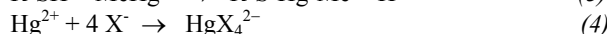
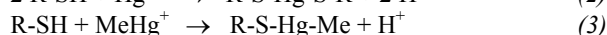
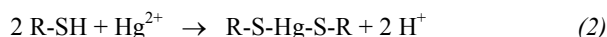
6.3.2.2. Separace chemických forem rtuti vysoce účinnou kapalinovou chromatografií (HPLC)

Separace chemických forem rtuti kapalinovou chromatografií se začíná více uplatňovat v poslední době v souvislosti se značným pokrokem ve vývoji instrumentace pro hmotnostní detekci (LC-MS, LC-MS/MS). Hlavní výhodou kapalinové chromatografie je jednodušší příprava vzorku před vlastním HPLC stanovením (nevyžaduje derivatizaci). Chemické formy rtuti se separují při laboratorní teplotě, což omezuje riziko jejich vzájemné konverze. Výhodou může být také možnost dávkování většího množství vzorku a snadné připojení HPLC k detektoru.

Separace chemických forem rtuti se provádí nejčastěji chromatografií s reverzním systémem fází využívající chelatačních, případně ion-párových interakcí mezi modifikátorem mobilní fáze a analyty na jedné straně a hydrofobních interakcí mezi modifikátorem mobilní fáze a stacionární fází na straně druhé. Modifikátory vytvářejí stabilní komplexy se sloučeninami rtuti a pomáhají tak překonat významné rozdíly v chemických i fyzikálních vlastnostech jednotlivých chemických forem rtuti a tím umožňují stanovit diametrálně odlišné sloučeniny v jednom separačním kroku. Jako modifikátory se používají:

- chelatační činidla
 - 2-sulfanylethanol^{83,87,117,119,136}
 - L-cystein¹³⁶
 - směs 2-sulfanylethanolu s L-cysteinem⁹⁹
 - 1,5-difenyl-3-thiokarbazon (dithizon)¹²⁸
 - sodná sůl diethyldithiokarbamátu (DDTC)¹³⁶
 - amonná sůl pyrrolidin-1-yl-dithiokarbamátu (APDC)^{30,31,120,123,137}
- ion-párová činidla
 - směs tetrabutylamonium-bromidu (TBA) s NaCl^{89,90}

Modifikace chemických forem rtuti pomocí komplexotvorných činidel (např. sirmými sloučeninami) je popsána rovnicemi (2) a (3); pomocí ion-párových činidel (kvartérní amoniové soli v přítomnosti halogenidu) pak rovnicemi (4) až (7).



R = alkyl, X⁻ = halogenid

Před vlastním HPLC stanovením se často provádí prekoncentrace chemických forem rtuti extrakcí na tuhé fázi (SPE). Prekoncentrace je nutná, pokud selektivita a citlivost zvolené detekční metody není dostatečná pro stanovení nízkých obsahů rtuti ve vzorcích a využívá se především při UV detekci. Pro SPE se nejčastěji používají minikolonky s hydrofobním sorbentem (C18) modifikované chelatačními činidly DDTC¹³⁶, dithizonem¹²⁸, 2-sulfanylethanolem¹³⁶, APDC¹²³. Eluce se provádí organickými rozpouštědly (methanol) nebo elučními činidly obsahujícími silnější chelatační činidla.

K detekci chemických forem rtuti separovaných HPLC se kromě UV detektorů^{80,119,120,123,128,138} používají CV-AFS^{30,31,87,89,94}, CV-AAS^{88,139}, ICP-MS^{30,31,83,99,117,136,137,140}, elektrochemické⁸¹ a piezoelektrické¹⁴¹ detektory. Při piezoelektrické detekci jsou chemické formy rtuti nejprve redukovány na elementární rtuť a následně detekovány jako amalgám po reakci se zlatem, kterým je pokryt křemenný krystal.

Při detekci separovaných chemických forem rtuti CV-AAS a CV-AFS detektory je zapotřebí nejprve převést všechny chemické formy rtuti na Hg²⁺ a ty následně redukovat na elementární rtuť. O metodě generování studených par rtuti pojednává kapitola 6.2.2.

Rešerše zabývající se stanovením chemických forem rtuti HPLC v letech 1986–1999 byla vypracována⁸¹.

6.3.2.3. Separace chemických forem rtuti kapilární elektroforézou (CE)

Elektromigrační metody (ITP, CE) ve spojení s prvkově selektivními detektory mohou být pro stanovení chemických forem rtuti velice výhodné. Kapilární elektroforéza (CE) se vyznačuje vysokou rozlišovací schopností a velice krátkou dobou analýzy. Spotřeba vzorku a elektrolytu je minimální a díky možnosti miniaturizace lze tyto metody používat pro analýzy *in situ* bez nebezpečí změny dynamické rovnováhy ve vzorcích vod. Přestože tato progresivní technika byla použita pro stanovení sloučenin rtuti s nejrůznějšími typy detektorů^{142–155}, její aplikace na reálné vzorky je omezena nízkou citlivostí.

Většina navržených metod využívá UV-VIS detekce. Vzhledem k tomu, že rtuť a její sloučeniny neabsorbují výrazněji v UV-VIS oblasti, jsou obvykle komplexovány pomocí látek s výraznou absorpcí v UV-VIS oblasti spektra. Při stanovení anorganických a organických sloučenin rtuti po komplexaci s cysteinem pomocí CE s UV detekcí při vlnové délce 200 nm bylo dosaženo detekčních limitů v rozmezí 1–2 mg l⁻¹ (cit. ^{142,143}). Při použití UV detekce (200 nm) byla pro zlepšení detekčních limitů aplikována

technika „field amplified sample stacking“¹⁴⁴ nebo SPE prekoncentrace komplexů rtuti a cyteinu na C18 koloně s následnou piezoelektrickou detekcí¹⁴⁵. V obou případech byly detekční limity zlepšeny o 1–3 řády, na 1 až 20 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Další varianta stanovení sloučenin rtuti pomocí CE s VIS detekcí využívá komplexace sloučenin rtuti s deriváty dithizonu (sulfo- nebo karboxyl-deriváty dithizonu) a detekce při vlnových délkách 480–570 nm^{146,147}. Dosažené detekční limity se pohybují v rozmezí 4–12 $\mu\text{g l}^{-1}$. Liu a spol.^{148–150} využili reakce sloučenin rtuti s několika komplexotvornými činidly (EDTA, NTA, TTHA) a koncentrační techniky „field amplified sample stacking“ a dosáhli detekčních limitů 0,5–1 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Pro stanovení sloučenin rtuti byla použita i kombinace CE s ICP-MS^{151,152} nebo atomovou fluorescenční spektrometrií¹⁵³, případně s AAS s plamenem vyhřívanou křemennou trubicí¹⁵³. Dosažené detekční limity byly řádově jednotky až desítky $\mu\text{g l}^{-1}$, avšak provozní náklady jsou vysoké a zařízení nelze miniaturizovat.

Elektrochemické detekční metody se vyznačují vysokou citlivostí a jejich využití při detekci velice nízkých koncentrací analytů (ng l^{-1}) se jeví velice výhodné právě pro účely stanovení sloučenin rtuti^{154,155}. V citované literatuře existuje pouze jediná metoda stanovení chemických forem rtuti s využitím amperometrické detekce¹⁵⁴. Konduktometrická detekce nebyla doposud pro stanovení chemických forem rtuti použita.

Koncentrace rtuti v reálných vzorcích vod se pohybují v rozmezí 0,01–1 $\mu\text{g l}^{-1}$, takže detekční limity doposud publikovaných metod jsou příliš vysoké pro analýzu reálných vzorků a je zapotřebí vyvinout účinné metody prekoncentrace v kombinaci s citlivou detekcí.

7. Závěr

Předkládaný článek je zaměřen především na stručný přehled vlastností chemických forem rtuti, na jejich výskyt a koloběh ve vodních ekosystémech a současně je zde také uveden přehled metod nejčastěji používaných jak pro stanovení celkového obsahu rtuti, tak i pro stanovení chemických forem rtuti v matricově náročných materiálech získaných z vodních ekosystémů. Z toxikologického hlediska patří mezi nejdůležitější transformační proces rtuti ve vodních ekosystémech methylace anorganické rtuti na sloučeniny methylrtuti, které mají vysokou bioakumulační schopnost.

Jak vyplývá z uvedeného přehledu, největší nejistotou v procesu analýzy chemických forem rtuti je zatížen odběr a uchování vzorku.

Vlastní analýza vzorků získaných z vodních ekosystémů zahrnuje uvolnění všech chemických forem rtuti z testovaných materiálů, separaci uvolněných chemických forem rtuti některou z vysoce účinných separačních metod a spektrometrické stanovení, většinou velmi nízkých koncentrací. Izolace chemických forem rtuti z biologických materiálů patří mezi nejkomplicovanější část analýzy.

Nesmí při ní docházet k transformaci a úniku jednotlivých chemických forem rtuti, extrakční výtěžky musí být kvantitativní a reprodukovatelné. Pro stanovení celkové rtuti se používá úplná mineralizace vzorku, pro stanovení chemických forem rtuti se používají mírnější extrakční podmínky, tak aby nedocházelo k transformaci jednotlivých chemických forem.

Vzhledem k většinou nízkým koncentracím chemických forem rtuti ve vodách je zapotřebí volit metodu analýzy tak, aby zahrnovala prekoncentrační krok. K prekoncentraci se využívá selektivních, komplexotvorných interakcí rtuti, přičemž komplexy rtuti se buď vytvářejí přímo s komplexotvornými ligandy modifikované stacionární fáze, nebo s patřičným činidlem v mobilní fázi a pak jsou sorbovány fází stacionární. Výhodou těchto postupů je možnost jejich přímého zařazení (on-line) do metody stanovení chemických forem rtuti. Na druhé straně komplexotvorné reakce na nosiči jsou poměrně pomalé. Prekoncentrace tepelnou fokusací se uplatňuje u těžkých forem rtuti (Hg^0 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$), amalgamace je velmi selektivní a výhodná pro rtuť atomární.

Seznam zkratk

AAS	atomová absorpční spektrometrie (<u>A</u> tomic <u>A</u> bsorption <u>S</u> pektrometry)
AES	atomová emisní spektrometrie (<u>A</u> tomic <u>E</u> mission <u>S</u> pektrometry)
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie (<u>A</u> tomic <u>F</u> luorescence <u>S</u> pektrometry)
AMA 254	<u>A</u> dvanced <u>M</u> ercury <u>A</u> nalyser
APDC	amonná sůl pyrrolidin-1-yl-dithiokarbamátu
ASE	urychlená extrakce rozpouštědlem (<u>A</u> ccelerated <u>S</u> olvent <u>E</u> xtraction)
ASV	anodická rozpouštěcí voltametrie (<u>A</u> nodic <u>S</u> tripping <u>V</u> oltametry)
CE	kapilární elektroforéza (<u>C</u> apillary <u>E</u> lectrophoresis)
CH_3B_{12}	methylkobalamin
$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	dimethylrtuť
CNS	centrální nervový systém
CV-AAS	atomová absorpční spektrometrie s metodou generování studených par rtuti (<u>C</u> old <u>V</u> apour <u>A</u> tomic <u>A</u> bsorption <u>S</u> pektrometry)
CV-AFS	atomová fluorescenční spektrometrie s metodou generování studených par rtuti (<u>C</u> old <u>V</u> apour <u>A</u> tomic <u>F</u> luorescence <u>S</u> pektrometry)
DDTC	diethylthiokarbamát
DGT	technika difuzních gradientů v tenkých filmech
DOC	rozpuštěný organický uhlík (<u>D</u> issolved <u>O</u> rganic <u>C</u> arbon)
DOM	rozpuštěná organická hmota (<u>D</u> issolved <u>O</u> rganic <u>M</u> atter)
ECD	detektor elektronového záchytu (<u>E</u> lectron <u>C</u> apture <u>D</u> etector)

EDTA	ethylendiaminotetraoctová kyselina
ET-AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (<u>E</u> lektrothermal <u>A</u> tomic <u>A</u> bsorption <u>S</u> pectrometry)
GC	plynová chromatografie (<u>G</u> as <u>C</u> hromatography)
Hg ⁰	elementární (atomární) rtuť
Hg ²⁺	rtuťnaté ionty – Anorganická rtuť
HPLC	vysoce účinná kapalinová chromatografie (<u>H</u> igh <u>P</u> erformance <u>L</u> iquid <u>C</u> hromatography)
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (<u>I</u> nductively <u>C</u> oupled <u>P</u> lasma <u>M</u> ass <u>S</u> pectrometry)
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (<u>I</u> nductively <u>C</u> oupled <u>P</u> lasma <u>O</u> ptical <u>E</u> mission <u>S</u> pectrometry)
ITP	izotachofóréza (Isotachopheresis)
K	konstanta stability
LC-MS	kapalinová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrickou detekcí (<u>L</u> iquid <u>C</u> hromatography <u>M</u> ass <u>S</u> pectrometry)
LC-MS/MS	kapalinová chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrickou detekcí (<u>L</u> iquid <u>C</u> hromatography <u>M</u> ass <u>S</u> pectrometry/ <u>M</u> ass <u>S</u> pectrometry)
MIP-AES	atomová emisní spektrometrie s mikrovlnně indukovaným plazmatem (<u>M</u> icrowave <u>I</u> nduced <u>P</u> lasma <u>A</u> tomic <u>E</u> mission <u>S</u> pectrometry)
MeHg	sloučeniny methylrtuť
Me ₂ Hg	dimethylrtuť
MS	hmotnostní spektrometrie (<u>M</u> ass <u>S</u> pectrometry)
MWE	mikrovlnná extrakce
NAA	neutronová aktivační analýza (<u>N</u> eutron <u>A</u> ctivation <u>A</u> nalysis)
NaBEt ₄	tetraethylboritan sodný
NaBPh ₄	tetrafenylboritan sodný
NaBPr ₄	tetrapropylboritan sodný
NTA	nitrilotrioctová kyselina
PIXE	částicově indukované rentgenovo záření (<u>P</u> article <u>I</u> nduced <u>X</u> -Ray <u>E</u> mission)
PSE	pressurized solvent extraction
PTFE	polytetrafluorethylen (Teflon)
SIDMS	<u>S</u> peciatiated <u>I</u> sotope <u>D</u> ilution <u>M</u> ass <u>S</u> pectrometry
SPME	mikroextrakce na pevné fázi (<u>S</u> olid <u>P</u> hase <u>M</u> icroextraction)
SPE	extrakce na pevné fázi (<u>S</u> olid <u>P</u> hase <u>E</u> xtraction)
TBA	tetrabutylamonium
TMAH	tetramethylamonium-hydroxid
TMA 254	<u>T</u> race <u>M</u> ercury <u>A</u> nalyser
UV	ultrafialový (Ultraviolet)
UV-VIS	ultrafialová-viditelná oblast spektra (<u>U</u> ltraviolet- <u>V</u> isible)
XRF	rengenfluorescenční spektrometrie (<u>X</u> -Ray <u>F</u> luorescence)

LITERATURA

1. Wheatley B., Wyzga R.: *Water, Air, Soil Pollut.* 97, 5 (1997).
2. *Ecosystem Health, Canadian Tissue Residue of Wildlife Consumers of Aquatic Biota*, Ministry of Environment (2001).
3. *Toxicological Profile for Mercury* – U. S. Department of Health and Human Services, str. 98-409. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1999).
4. Downs S. G., Macleod C. L., Lester J. N.: *Water, Air and Soil Pollut.*, 108, 149 (1998).
5. Lambretsson L., Lundberg E., Nilsson, M., Frech, W.: *J. Anal. Atom. Spectr.* 16, 1296 (2001).
6. Ikingura J. R., Akagi H.: *Sci. Total. Environ.* 234, 109 (1999).
7. Ipolyi I., Massanisso P., Sposato S., Fodor P., Morabito R.: *Anal. Chim. Acta* 505, 145 (2004).
8. Cabañero A. I., Madrid Y., Cámara C.: *Anal. Chim. Acta* 526, 51 (2004).
9. Endo T., Haraguchi K., Cipriano F., Simmonds M. P., Hotta Y., Sakata M.: *Chemosphere* 54, 1653 (2004).
10. Fournier F., Karasov W. H., Kenow K. P., Meyer M. W., Hines R. K.: *CPB* 133, 703 (2002).
11. Storelli M. M., Storelli A., Giacomini-Stuffler R., Marcotrigiano G. O.: *Food Chem.* 89, 295 (2005).
12. Agusa T., Kunito T., Iwata H., Monirith I., Tana T. S., Subramanian A., Tanabe S.: *Environ. Pollut.* 134, 79 (2005).
13. Teh S. J., Adams S. M., Hinton D. E.: *Aquatic Toxicol.* 37, 51 (1997).
14. Keck G.: *Alloc. Fish. Res.*, FAO: 164, 170 (1980).
15. Thomas P.: *Am. Fish. Soc. Symp.*, Maryland 8, 9 (1990).
16. Saeki K., Okabe Y., Kim E.-Y., Tanabe S., Fukuda M., Tatsukawa R.: *Environ. Pollut.* 108, 249 (2000).
17. Ebinghauser R., Kock R. R., Schmolke S. R.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 371, 806 (2000).
18. Peňáz M., Svobodová Z., Hejtmánek M., Trnková J.: *Folia Zool.* 28, 171 (1979).
19. Svobodová Z., Dušek L., Hejtmánek M., Vykusová B., Šmíd R.: *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 43, 231 (1999).
20. Řehulka J.: *Czech J. Anim. Sci.* 46, 217 (2001).
21. Svobodová Z., Hejtmánek M., Přikryl I., Kocová A.: *II. Fish. Bull. Inst. Fishery Hydrobiol., Vodňany* 4, 3 (1988).
22. Špurný P., Mareš J., Hedbávný J., Sukop I.: *Czech J. Anim. Sci.* 47, 160 (2002).
23. Scerbo R., Ristori T., Stefanini B., Ranieri S. D., Barghigiani C.: *Environ. Pollut.* 135, 179 (2005).
24. Svobodová Z., Čelechovská O., Kolářová J., Randák T., Žlábek V.: *Czech J. Anim. Sci.* 49, 458 (2004).
25. Hamilton S. J., Mehrle P. M.: *Trans. Am. Fish. Soc.* 115, 596 (1986).
26. Houserová P., Hedbávný J., Matějčík D., Kráčmar S., Sítka J., Kubáň V.: *Vet. Med. - Czech* 50, 61 (2005).
27. Yu L.-P., Yan X.-P.: *TrAC Tr. Anal. Chem.* 22(4),

- 245 (2003).
28. Gaona X., Valiente M.: *Anal. Chim. Acta* 480, 219 (2003).
 29. Devai I., Delaune R. D., Patrick W. H. Jr., Gambrell R. P.: *Org. Geochem.* 32, 755 (2001).
 30. Falter R., Hintelmann H., Quevauviller D.: *Chemosphere* 39(7), 1039 (1999).
 31. Falter R.: *Chemosphere* 39(7), 1051 (1999).
 32. Greenwood N. N., Earshaw A.: *Chemie prvků*, str. 1490-1519. Praha 1993.
 33. Pal B., Ariya P. A.: *Environ. Sci. Technol.* 38, 5555 (2004).
 34. Hsu H., Sedlak D. L.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 2743 (2003).
 35. Ravichandran M.: *Chemosphere* 55, 319 (2004).
 36. Gray J. E., Hines M. E., Higuera P. L., Addato I., Lasorsa B. K.: *Environ. Sci. Technol.* 38, 4285 (2004).
 37. Kainz M., Lucotte M.: *Sci. Total Environ.* 293, 151 (2002).
 38. Kotnik J., Horvat M., Jereb V.: *Environ. Model. Software* 17, 593 (2002).
 39. Centineo G., González E. B., Sanz-Medel A.: *J. Chromatogr., A* 1034, 191 (2004).
 40. Muñoz J., Gallego M., Valcárcel M.: *J. Chromatogr., A* 1055, 185 (2004).
 41. Shabani A. M. H., Dadfarnia S., Nasirizadeh N.: *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 1388 (2004).
 42. Lambertsson L., Björn E.: *Anal. Bioanal. Chem.* 380, 871 (2004).
 43. Sunderland E. M., Gobas F. A. P. C., Heyes A., Branfireun B. A., Bayer A. K., Cranston R. E., Parsons M. B.: *Mar. Chem.* 90, 91 (2004).
 44. Gray J. S.: *Mar. Pollut. Bull.* 45, 46 (2002).
 45. Cossa D., Sanjuan J., Cloud J., Stockwell P. B., Corns W.: *J. Anal. At. Spectrom.* 10, 287 (1998).
 46. Glass G. E., Sorensen J. A., Schmidt K. W.: *Environ. Sci. Technol.* 24 (7) 1059 (1990).
 47. *Nářízení vlády č. 61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.* Praha 2003.
 48. Greger M., Wang Y., Neuschütz C.: *Environ. Pollut.* 134, 201 (2005).
 49. Boening D. W.: *Chemosphere* 40, 1335 (2000).
 50. Bennicelli R., Stępniewska Z., Banach A., Szajnocha K., Ostrowski J.: *Chemosphere* 55, 141 (2004).
 51. Parkman H., Meili M.: *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 50, 521 (1993).
 52. Tseng C.-M., Hammerschmidt Ch. R., Fitzgerald W. F.: *Anal. Chem.* 76, 7131 (2004).
 53. Krystek P., Ritsema R.: *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 354 (2005).
 54. Harris R. C., Snodgrass W. J.: *Water Pollut. Res. J. Can.* 28, 217 (1993).
 55. Sarica J., Amyot M., Hare L., Blanchfield P., Bodaly R. A., Hintelmann H., Lucotte M.: *Environ. Pollut.* 134, 13 (2005).
 56. Landaluze J. S., Diego A., Raposo J. C., Madariaga J. M.: *Anal. Chim. Acta* 508, 107 (2004).
 57. Spry D. J., Wiener M. P.: *Environ. Pollut.* 71, 243 (1991).
 58. *Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č.305/2004 Sb., kterou se stanoví druhy kontaminujících a toxikologicky významných látek a jejich přípustné množství v potravinách.* Praha 2004.
 59. Sydeman W. J., Jarman W. M.: *Mar. Pollut. Bull.* 36, 828 (1998).
 60. Furness R. W., Camphuysen K. C. J.: *ICES J. Mar. Sci.* 54, 726 (1997).
 61. Savinov V. M., Gabrielsen G. W., Savinova T. N.: *Sci. Total Environ.* 306, 133 (2003).
 62. Wagemann R., Trebacz E., Boila G., Lockhart W.L.: *Sci. Total Environ.* 218, 19 (1998).
 63. Henny C. J., Hill E. F., Hoffman D. J., Spalding M. G., Grove R. A.: *Ecotoxicology* 11, 213 (2002).
 64. Ochoa-Acuña H., Sepúlveda M. S., Gross T. S.: *Mar. Pollut. Bull.* 44, 340 (2002).
 65. Kim E. Y., Saeki K., Tanabe S., Tanaka H., Tatsukawa R.: *Environ. Pollut.* 94, 261 (1996).
 66. Monteiro L. R., Granadeiro J. P., Furness R. W., Oliveira P.: *Mar. Environ. Res.* 47, 137 (1999).
 67. Elliott J. E., Scheuhammer A. M.: *Mar. Pollut. Bull.* 34, 794 (1997).
 68. *Commission on Life Sciences, Toxicological Effects of Methylmercury*, The National Academies Press, Health Effects of Methylmercury, s. 147 – 249. <http://books.nap.edu/books/0309071402/html/147.html>, staženo 20.1.2005.
 69. Diner B., Brenner B.: *Toxicity - Mercury.*, in: Ervin M., Van de Voort J.T., Harchelroad F., Halamka J., Roberge R. J. (Ed.): *Medicine, Instant Access to the Minds of Medicine.* <http://www.emedicine.com/EMERG/topic813.htm#>, staženo 15.12.2004.
 70. *Toxicological Profile for Mercury* – U.S. Department of Health and Human Services, str. 29-161. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1999).
 71. Kostyniak N. Y.: *State Dent. J.* 64, 40 (1998).
 72. Horvat M.: *Anal. Bioanal. Chem.* 374, 981 (2002).
 73. Von Burg R., Greenwood M. R.: *Metals and their Compounds in the Environment (Occurrence, Analysis and Biological Relevance)*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.
 74. Mizanur Rahman G. M., ‘Skip’ Kingston H. M.: *Anal. Chem.* 76, 3548 (2004).
 75. Štefanidesová V., Seidlerová J., Dvorská R.: *Chem. Listy* 96, 117 (2002).
 76. Monperrus M., Rodriguez Martin-Doimeadios R. C.: *Anal. Chem.* 75, 4095 (2004).
 77. Foy G. P., Pacey G. E.: *Talanta* 61, 849 (2003).
 78. Lorenzo R. A., Vázquez M. J., Carro A. M., Cela R.: *TrAC Tr. Anal. Chem.* 18, 410 (1999).
 79. Díez S., Bayona M.: *J. Chromatogr., A* 963, 345 (2002).

80. Huang C.-W., Jiang S.: *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 681 (1993).
81. Harrington C. F.: *TrAC Tr. Anal. Chem.* 19, 167 (2000).
82. Dočekalová H., Clarisse O., Salomon S., Wartel M.: *Talanta* 57, 145 (2002).
83. Han Y., Kingston H. M., Boylan H. M., Rahman G. M. M., Shah S., Richter R. C., Link D. D., Bhandari S.: *Anal. Bioanal. Chem.* 375, 428 (2003).
84. Ciba J., Zolotajkin M., Kluczka J., Loska K., Cebula J.: *Waste Manage. Res.* 23, 897 (2003).
85. Bloom N. S., Preus E., Katon J., Hiltner M.: *Anal. Chim. Acta* 479, 233 (2003).
86. Rio S., Delebarre A.: *Fuel* 82, 153 (2003).
87. Ramalhosa E., Ríó Segade S., Pereira E., Vale C., Duarte A.: *Anal. Chim. Acta* 448, 135 (2001).
88. Segade S. R., Bendicho C.: *Talanta* 48, 477 (1999).
89. Liang L.-N., Jiang G.-B., Liu J.-F., Hu J.-T.: *Anal. Chim. Acta* 477, 131 (2003).
90. Segade S. R., Tyson J. F.: *Spectrochim. Acta, Part B* 58, 797 (2003).
91. Ubillús F., Alegria A., Barberá R., Farré R., Lagarda M. J.: *Food Chem.* 71, 529 (2000).
92. Welz B.: *Atomic Absorption Spectrometry*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985.
93. Shabani A. M. H., Dadfarnia S., Nasirizadeh N.: *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 1388 (2004).
94. Ariza J. L., Lorenzo F., García-Barrera T.: *J. Chromatogr., A* 1056, 139 (2004).
95. Sychra V., Svoboda V., Rubeška I.: *Atomic Fluorescence Spectroscopy*. Van Nostrand Reinhold Comp. Ltd., Amsterdam 1975.
96. Labatzke T., Schlemmer G.: *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 1075 (2004).
97. Bagheri H., Gholami A.: *Talanta* 55, 1141 (2001).
98. Cava-Montesinos P., Ródenas-Torralba E., Morales-Rubio Á., Cervera M. L., Guardia M.: *Anal. Chim. Acta* 506, 145 (2004).
99. Chiou C. S., Jiang S. J., Danadurai S. K.: *Spectrochim. Acta, Part B* 56, 1133 (2001).
100. Chen S. S., Chou S. S., Hwang D. F.: *J. Chromatogr., A* 1024, 209 (2004).
101. Ribeiro A. S., Vieira M. A., Curtius A. J.: *Spectrochim. Acta, Part B* 59, 243 (2004).
102. Gelaude I., Dams R., Resano M., Vanhaecke F., Moens L.: *Anal. Chem.* 74, 3833 (2002).
103. Mosulishvili L. M., Kirkesali E. I., Belokobylsky A. I., Khizanishvili A. I., Frontasyeva M. V., Pavlov S. S., Gundovina S. F.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 30, 87 (2002).
104. Markesbery W., Ehmann W. D., Candy J. M., Ince P. G., Shaw P. J., Tandon L., Deibel M. A.: *Neurodegeneration* 4, 383 (1995).
105. Buffle J., Tercier-Waeber M. L.: *TrAC Tr. Anal. Chem.* 24, 172 (2005).
106. Börjesson J., Mattsson S.: *Appl. Radiat. Isot.* 46, 571 (1995).
107. Liao G., Hollerman W. A., Glass G. A.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 179, 585 (2001).
108. Gerab F., Artaxo P., Swietlicki E., Pallon J.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 136, 318 (1998).
109. Gómez-Ariza J. L., Barrera T. G., Lorenzo F., Bernal V., Villegas M. J., Oliveira V.: *Anal. Chim. Acta* 524, 15 (2004).
110. Allibone J., Fatemian E., Walker P. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 235 (1999).
111. Komárek J.: *Atomová absorpční spektrometrie*. MU, Brno 2000.
112. Jitaru P., Infante H. G., Adams F. C.: *Anal. Chim. Acta* 489, 45 (2003).
113. Pracovní návod AFS, P S Analytical. GB 2001.
114. Pracovní návod AMA. Altec, Praha 2002.
115. Westöö G.: *Acta Chem. Scand.* 20, 2131 (1966).
116. Vázquez M. J., Abuín M., Carro A. M., Lorenzo R. A., Cela R.: *Chemosphere* 39 (7), 1211 (1999).
117. Quevauviller P., Filippelli M., Horvat M.: *TrAC Tr. Anal. Chem.* 19, 157 (2000).
118. Armstrong H. E. L., Corns W. T., Stockwell P. B., Connor G. O., Ebdon L., Evans E. H.: *Anal. Chim. Acta* 390, 245 (1999).
119. Pandit G. G., Jha S. K., Tripathi R. M., Krishnamoorthy T. M.: *Sci. Total Environ.* 205, 267 (1997).
120. Dong L.-M., Yan X.-P., Li Y., Jiang Y., Wang S.-W., Jiang D.-Q.: *J. Chromatogr., A* 1036, 119 (2004).
121. Rodil R., Carro A. M., Lorenzo R. A., Abuín M., Cela R.: *J. Chromatogr., A* 963, 313 (2002).
122. Abuín M., Carro A. M., Lorenzo R. A.: *J. Chromatogr., A* 889, 185 (2000).
123. Špička J., Svoboda L., Janoušková D.: *Chem. Listy* 97, 1024 (2003).
124. Leemakers M., Nguyen H. L., Kurunczi S., Vanneste B., Galletti S., Baeyens W.: *Anal. Bioanal. Chem.* 377, 327 (2003).
125. Frech W., Snell J. P., Sturgeon R. E.: *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 1347 (1998).
126. Snell J. P., Qian J., Johansson M., Smit K., Frech W.: *Analyst* 121, 1055 (1998).
127. Stoickev T., Martin-Dolmeadios R. C. R., Tessier E., Amouroux D., Donard O. F. X.: *Talanta* 62, 433 (2004).
128. Sánchez D. M., Martín R., Morante R., Marín J., Munuera M. L.: *Talanta* 52, 671 (2000).
129. Montuori P., Jover E., Alzaga R., Diez S., Bayona J. M.: *J. Chromatogr., A* 1025, 71 (2004).
130. He B., Jiang G., Ni Z.: *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 1141 (1998).
131. Parkinson D.-R., Bruheim I., Christ I., Pawliszyn J.: *J. Chromatogr., A* 1025, 77 (2004).
132. Cai Y., Jaffé R., Alli A., Jones R. D.: *Anal. Chim. Acta* 334, 251 (1996).
133. Jitaru P., Adams F. C.: *J. Chromatogr., A* 1055, 197 (2004).
134. Grinberg P., Campos R. C., Mester Z., Sturgeon R. E.: *Spectrochim. Acta, Part B* 58, 427 (2003).
135. Gerbersmann C., Heisterkamp M., Adams F. C., Broekaert J. A. C.: *Anal. Chim. Acta* 350, 273 (1997).

136. Blanco R. M., Villanueva M. T., Sánchez –Uría J. E., Sanz-Medel A. S.: *Anal. Chim. Acta* 419, 137 (2000).
137. Wilken R.-D., Nitschke F., Falter R.: *Anal. Bioanal. Chem.* 377, 149 (2003).
138. Hu Q.-F., Yang G.-G., Zhao Y.-Y., Yin J.-Y.: *Anal. Bioanal. Chem.* 375, 831 (2003).
139. Quarnstrom J., Tu Q., Frech W., Ludke C.: *Analyst* 125, 1193 (2000).
140. Montes-Bayón M., DeNicola K., Caruso J. A.: *J. Chromatogr., A* 1000, 457 (2003).
141. Palenzuela B., Manganiello L., Ríos A., Valcárcel M.: *Anal. Chim. Acta* 511, 289 (2004).
142. Medina I., Rubi E., Mejuto M. C.: *Talanta* 40, 1631 (1993).
143. Gaspar A., Pager Cs.: *Chromatographia* 56, S115 (2002).
144. Carro-Díaz A. M., Lorenzo-Ferreira R. A., Cela-Torrijos R.: *J. Chromatogr., A* 730, 345 (1996).
145. Manganiello L., Arce L., Ríos A., Valcarcel M.: *J. Sep. Sci.* 25, 310 (2002).
146. Jones P., Hardy S.: *J. Chromatogr., A* 765, 345 (1997).
147. Hardy S., Jones P.: *J. Chromatogr., A* 791, 333 (1997).
148. Liu W. P., Lee H. K.: *J. Chromatogr., A* 796, 385 (1998).
149. Liu W. P., Lee H. K.: *Anal. Chem.* 70, 2666 (1998).
150. Liu W. P., Lee H. K.: *Electrophoresis* 20, 2475 (1999).
151. Lee T.-H., Jiang, S.-J.: *Anal. Chim. Acta* 413, 197 (2000).
152. Tu Q., Quarnstrom J., Frech W.: *Analyst* 125, 705 (2000).
153. Yan X. P., Yin X. B., Jiang D. Q., He X. W.: *Anal. Chem.* 75, 1726 (2003).
154. Lai E. P. C., Zhang W. G., Trier X., Georgi A., Kowalski S., Kennedy S., Muslim M. T., Dabek-Zlotorzynska E.: *Anal. Chim. Acta* 364, 63 (1998).
155. Kappes T., Hauser P.: *Analyst* 124, 1035 (1999).

P. Houserová, K. Janák, P. Kubáň, J. Pavlíčková, and V. Kubáň (*Department of Chemistry and Biochemistry, Mendel University of Agriculture and Forestry, Brno*): **Chemical Forms of Mercury in Aquatic Ecosystems – Properties, Levels, Cycle and Determination**

Sources, properties and mechanisms of formation of mercury species mainly in aquatic ecosystems are reviewed. Methods of isolation and purification using classical sequential leaching, solvent extraction, microwave extraction and modern techniques, such as supercritical fluid extraction and solid phase extraction, are discussed. Hyphenated techniques combining gas chromatography with spectrometric detectors, and liquid chromatography and capillary electrophoresis with UV-VIS spectrophotometric detectors, atomic absorption, atomic emission and atomic fluorescence detectors or electrochemical detectors are described. Some recommendations for sample collection and treatment and for quantification of individual mercury species are given.

ELEKTROCHEMICKÁ DEGRADÁCIA CHLÓRFENOLOV

MATILDA GERNÁTOVÁ A PAVEL JANDERKA

*Katedra teoretické a fyzikálnej chemie, Prírodovedecká fakulta, Masarykova univerzita Brno, Kotlářská 2, 611 37 Brno
mgermatova13@yahoo.co.uk, janderka@chemi.muni.cz*

Došlo 23.6.05, prepracované 16.1.06, prijaté 2.2.06.

Kľúčové slová: chlórphenoly, elektrochemická oxidácia, POPs, toxicita, degradácia

Obsah

1. Úvod
2. Elektrochemická oxidácia chlórphenolov
 - 2.1. Priama reakčná cesta
 - 2.1.1. Vplyv pH
 - 2.1.2. Vplyv prúdovej hustoty
 - 2.2. Nepriama reakčná cesta
 - 2.3. Polymerizácia
3. Kombinované metódy
4. Využitie elektrochemickej degradácie CPs v praxi
5. Záver

1. Úvod

Vplyvom ľudskej činnosti sa do okolitého prostredia dostáva veľké množstvo nebezpečných látok znečisťujúcich tak zdroje pitnej vody, či poľnohospodársku pôdu. Veľmi nebezpečnú skupinu znečisťovateľov životného prostredia predstavujú perzistentné organické polutanty (POPs). Vyznačujú sa odolnosťou voči degradácii v rôznych médiách, bioakumuláciou v živých tkanivách v koncentráciách niekoľkonásobne vyšších, ako sa vyskytujú v okolitom prostredí. POPs nepriaznivo pôsobia na zdravie ľudí a zvierat, spôsobujú rakovinu, poškodenie nervového systému, poruchy rozmnožovania, rozvrátenie imunitného systému. Táto skupina polutantov zahŕňa skupinu zlúčenín, z ktorých mnohé sú halogenované.

Chlórphenoly (CPs) sú organické zlúčeniny pozostávajúce z benzénového kruhu, OH skupiny a atómov chlóru. Celá skupina chlórphenolov zahŕňa desiatky zlúčenín vzájomne sa odlišujúcich molekulovou štruktúrou, chemickými, fyzikálnymi vlastnosťami aj toxicitou¹. Toxicita chlórphenolov závisí na pH prostredia², počte a pozícii atómov chlóru vzhľadom k hydroxylovej skupine; so zvyšujúcim sa počtom atómov chlóru v molekule sa toxicita chlórphenolov zvyšuje. Chlórphenoly s atómom chlóru v polohe para sú toxickejšie ako všetky ostatné izoméry. Ak sa substitu-

ent nachádza aj v polohe meta (3,4,5-trichlórphenol), je toxicita ešte vyššia³.

Takmer všetky chlórphenoly, okrem 2-chlórphenolu, sú pri laboratórnej teplote kryštalické látky. Vo všeobecnosti sú vo vode obmedzene rozpustné, na druhej strane sú veľmi dobre rozpustné v organických rozpúšťadlách. Sú slabokyslé, ich pK_a je v porovnaní s phenolom ($pK_a = 9,9$) nižšie a klesá s narastajúcim počtom atómov chlóru v molekule¹.

Výskumy stavu environmentálneho znečistenia uskutočneného na celom svete potvrdili prítomnosť chlórphenolov v mnohých ekosystémoch: povrchových⁴ aj spodných vodách, spodných sedimentoch⁵, atmosférickom vzduchu a v pôde⁶. Znečistenie týchto ekosystémov je spôsobené širokým používaním chlórphenolov v priemysle, konkrétne pri výrobe herbicídov (napr. Triadimefon)³, pesticídov, insekticídov, fungicídov, konzervačných prostriedkov pri spracovaní dreva, dezinfekčných prípravkov (napr. Triclosan)³, farmaceutík a farbív². K vzniku chlórphenolov dochádza aj pri dezinfekcii vody chlórom. Malý podiel chlórphenolov v prírode pochádza z prírodnej činnosti, napr. 2,6-diCP bol nájdený ako sexuálny feromón u roztočov, 2,5-diCP bol identifikovaný v slinách kobyliiek³.

V súčasnosti existuje viacero metód, poskytujúcich odstránenie organických kontaminantov z prírody alebo priemyselných odpadových vôd. Jednou z najbežnejších metód je biologická degradácia^{7–9}. Použitie tejto metódy je však nepraktické z dôvodu pomalého rozkladu kontaminantov. Ďalšou možnosťou sú chemické metódy, oxidačné metódy ako napr. tepelné spaľovanie, „mokrá“ katalytická oxidácia¹⁰ a tzv. pokročilé oxidačné procesy², ktoré zahŕňajú procesy na báze peroxidu vodíka, fotolýzu, fotokatalýzu a fotolytické procesy s použitím ozónu. Vyššie uvedené technológie sú však nákladné a ich použitie je limitované v určitom rozsahu koncentrácií kontaminantov. Našu pozornosť sme zamerali na elektrochemickú oxidáciu ako alternatívu k vyššie spomenutým metódam. Tento typ metódy je vhodnejší predovšetkým na ošetrovanie priemyselných odpadových vôd obsahujúcich polutanty o vyšších koncentráciách, pri presne definovaných operačných podmienkach. Ďalší typ spôsobu degradácie polutantov poskytuje metóda spájajúca výhody elektrochemických metód a adsorpcie^{11–14}.

V posledných desaťročiach bolo vypracovaných množstvo prác za účelom nájsť požadované chemické alebo elektrochemické podmienky oxidácie na dosiahnutie čiastočnej alebo úplnej degradácie organických zlúčenín v odpadových vodách. Tieto práce sa zameriavajú na:

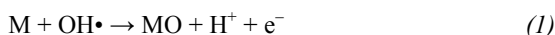
- modifikovanie chemickej štruktúry organickej molekuly za účelom dosiahnutia jej biodegradovateľnosti,
- čiastkové rozrušenie molekuly za účelom zníženia jej toxicity,
- kompletnú oxidáciu molekúl na CO_2 , vodu a iné anorganické látky.

2. Elektrochemická oxidácia chlórphenolov

Veľký vplyv na rýchlosť a účinnosť elektrochemického procesu majú charakteristiky odpadových vôd ako napr. pH prostredia^{15–17}, prítomnosť iných organických látok¹⁸ líšiacich sa svojím stupňom oxidovateľnosti, operačné podmienky elektrochemickej degradácie, ako aj materiál elektródy. Podľa správania sa anódy pri elektrochemickom procese niektorí autori navrhli rozdelenie na dva limitné druhy elektród¹⁹:

1. „aktívne elektródy“: elektródy zo vzácnych kovov (Pt (cit.^{20–26}), Au (cit.²⁷)), niektoré oxidové elektródy (IrO₂, RuO₂, cit.^{24,28,29}), elektróda z nerezovej ocele^{14,30}.
2. „neaktívne elektródy“: diamantové elektródy^{15,16,31–35}, niektoré oxidové elektródy napr. SnO₂ (cit.^{24,28,36–38}) alebo PbO₂ (cit.^{18,24,36}).

Ako „aktívna“ elektróda je definovaná elektróda, na povrchu ktorej reagujú aktívne centrá M s hydroxyl radikálmi OH• za vzniku centier MO (1). Centrá MO chemicky reagujú s inými zlúčeninami, redukujú sa na pôvodný stav M (M/MO⁻ redoxné páry). Naopak, na „neaktívnej“ elektróde aktívne centrá s OH• radikálmi chemicky nereagujú (2), ich chemické zloženie sa nemení¹⁴:



Na základe tohoto rozdelenia autori¹⁴ rozoznávajú dva limitné typy správania sa hydroxyl radikálov:

1. „chemisorpcia“ OH• radikálov (1), prebiehajúca na „aktívnych“ anódach.
2. „fyzikálna sorpcia“ OH• radikálov (2) prebiehajúca na „neaktívnych“ anódach.

„Fyzikálne sorbované“ OH• radikály v prítomnosti oxidovateľných organických látok prevažne spôsobujú ich kompletnú degradáciu až na CO₂ a H₂O (cit.^{14,39}). „Chemicky sorbované“ OH• radikály sa v prítomnosti oxidovateľných organických látok podieľajú na tvorbe selektívnych oxidačných produktov prostredníctvom heterogénnej katalytickej oxidácie prebiehajúcej na aktívnych miestach elektródy¹⁴.

V zmysle čo najlepšieho využitia spomínanej metódy je nevyhnutné poznať mechanizmus elektrochemickej oxidácie chlórphenolov, ktorá môže prebiehať tromi rôznymi reakčnými cestami:

- priama oxidácia alebo „studené“ elektrochemické spaľovanie,
- nepriama alebo „chemická“ oxidácia,
- polymerizácia¹⁴.

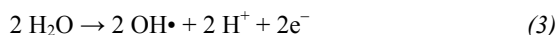
Mechanizmus a druhy reakčných intermediátov elektrochemicky indukovanej oxidácie chlórphenolov závisia na type použitej anódy, ako aj od konkrétneho oxidovaného chlórphenolu – CP (cit.^{18,28,32,36,38}). Pri oxidácii na „aktívnej“ Pt elektróde dochádza k vzniku reakčných intermediátov benzochinónu a hydrochinónu⁴⁰, ktoré sa následne oxidujú na alifatické kyseliny, ktoré sú však na tejto elektróde elektrochemicky neaktívne⁴¹. Na „neaktívnej“ SnO₂ elek-

tróde je prevládajúcou reakciou priama oxidácia na CO₂, tzv. „studené“ elektrochemické spaľovanie, pričom dochádza aj k rýchlej oxidácii alifatických kyselín⁴¹.

Za účelom detailnejšieho oboznámenia sa s procesom elektrochemického ošetrovania odpadových vôd znečistených organickými polutantmi bolo vypracovaných niekoľko matematických modelov^{19,42,43}. Cañizares a spol. popísali model zameraný na vysvetlenie procesov vyskytujúcich sa v kombinovanom dávkovacom oxidačno-adsorpčnom reaktore. Reakčný priestor medzi elektródami rozdelili na tri zóny: a) anódovú reakčnú zónu, b) katódovú reakčnú zónu, c) chemickú reakčnú zónu^{34,42}.

2.1. Priama reakčná cesta

Priama reakčná cesta alebo „studené“ elektrochemické spaľovanie prebieha prostredníctvom hydroxyl radikálov vznikajúcich na povrchu elektródy rozkladom vody (3) a/alebo priamou oxidáciou hydroxylových iónov (4) (cit.¹⁴):



Vďaka vysokému štandardnému redukčnému potenciálu (2,8 V vs. SHE) sú v kyslom prostredí OH• radikály schopné oxidovať takmer všetky organické zlúčeniny na oxid uhličitý a vodu².

Elektródy zo vzácnych kovov

Najpoužívanejšími z tejto kategórie sú platínová a zlatá elektróda. Elektrochemická stabilita a reaktivita chlórphenolov na Pt elektróde závisí na počte atómov chlóru v molekule a na polohe Cl substituentov k OH skupine fenolu²⁵, pričom rýchlosť ich elektro-oxidácie klesá v rade: monoCP>diCP>triCP>tetraCP>pentaCP (cit.²⁵). Na Au elektróde elektro-oxidácia CPs začína pri rovnakom potenciáli bez ohľadu na druh skúmaného chlórphenolu nezávisle na hodnote pK_a (cit.²⁷). V prípade oboch druhov elektród pozorujeme elektro-oxidáciu CPs v potenciálovej oblasti vzniku povrchových oxidov na elektróde^{20,27}.

Uhlíkové elektródy

V poslednej dobe sa začala v širšom meradle využívať diamantová elektróda, k prednostiam ktorej patrí nízky prúd základného elektrolytu, dobrá odozva bez rozsiahlej predúpravy a nízka afinita voči znečisteniu^{15,31}. Ďalšou výhodou diamantovej elektródy je to, že aplikáciou vysoko anódových potenciálov (2,64 V vs. SCE) dochádza k reaktivácii elektródy, čím dosiahneme kompletnú obnovu prúdovej odozvy^{15,33}. V prípade sklenenej uhlíkovej (GC) elektródy podobné zaobchádzanie nie je efektívne z dôvodu zvýšenia prúdu základného elektrolytu¹⁵. Chlórphenoly môžu byť oxidované na diamantových elektródach^{31,34} v porovnaní s GC elektródami⁴⁴ bez výrazného znečistenia povrchu³¹. Na GC elektróde sa potenciál oxidácie CPs mení s hodnotou pK_a chlórphenolov^{17,45}. V závislosti na hodnote aplikovaného potenciálu a koncentrácii chlórphenolu môžeme dosiahnuť na diamant-

tovej elektróde kompletne spaľovanie chlórphenolov na CO₂ alebo čiastkovú oxidáciu na iné organické zlúčeniny^{35,46}.

Oxidové elektródy

Oxidové elektródy sa pripravujú tepelným vylučovaním tenkej vrstvy (rádovo niekoľko mikrometrov) oxidu kovu, napr.: SnO₂, IrO₂, RuO₂ na podkladový kovový substrát ako napr.: Ti, Zr, Ta alebo Nb (cit.²⁴). Použitie oxidových elektród sa v súčasnosti dostáva do popredia z dôvodu elektrokatalytických účinkov týchto elektród³⁸. Reaktivita chlórphenolov na oxidových anódach závisí na počte atómov Cl v molekule. Pre oxidáciu monochlórphenolov klesá reaktivita elektród v rade PbO₂ ~ SnO₂ > IrO₂, zatiaľ čo pre chlórphenoly s väčším počtom atómov Cl v molekule klesá v rade SnO₂ > IrO₂ > PbO₂ (cit.²⁴). Životnosť oxidovej elektródy sa dá predĺžiť začlenením „medzivrstvy“ IrO₂ medzi podkladový kov a vrstvu SnO₂-Sb₂O₅, pričom pri zvolení vhodného pomeru „medzivrstvy“ a vrstvy SnO₂-Sb₂O₅ je možné dosiahnuť vysoký podiel odstránených organických látok³⁹.

2.1.1. Vplyv pH

Hodnota pH prostredia značne ovplyvňuje prúdovú účinnosť procesu a v prípade aromatických zlúčenín aj typ reakčných intermediátov¹⁶. V blízkosti elektródy dochádza k zmenám hodnoty pH ako dôsledok spotreby OH⁻ a produkcie H⁺ iónov³⁸ počas oxidačného procesu. Kým na počiatku elektrolýzy bola rýchlosť oxidácie v alkalickom médiu vyššia, pravdepodobne v dôsledku tvorby anorganických oxidačných činidiel chlórnanov, v priebehu elektrolýzy oxidačný proces prebiehal rýchlejšie v kyslom médiu¹⁶.

Na krivke závislosti potenciálu oxidačného píku na pH sa nachádza inflexný bod, ktorého hodnota koreluje s pK_a skúmaného chlórphenolu^{15,17}. Pri pH vyššom ako je hodnota pK_a chlórphenolu sa potenciál píku s pH mení minimálne. Nad touto hodnotou pH sa zlúčenina nachádza vo fenolátovej forme, ktorá je ľahšie oxidovateľná ako neutrálny fenol¹⁵.

2.1.2. Vplyv prúdovej hustoty

Vplyv prúdovej hustoty na proces elektro-oxidácie CPs vyplýva z množstva aktívnych centier, na ktorých dochádza k sorpcii OH• radikálov. So zvyšujúcou sa prúdovou hustotou sa zvyšuje rýchlosť vzniku a rýchlosť akumulácie OH• radikálov na povrchu elektródy, následkom čoho dochádza k zvýšenej eliminácii pentachlórphenolu³⁸. Nárast prúdovej hustoty môže viesť aj k zvýšeniu výskytu vedľajších reakcií. Ak počas takýchto reakcií nedochádza k vzniku anorganických redoxných činidiel spôsobujúcich tzv. chemickú oxidáciu, výsledkom je zníženie celkovej rýchlosti oxidácie¹⁶.

2.2. Nepriama reakčná cesta

Počas elektro-oxidačného procesu dochádza na elektróde k vzniku anorganických oxidačných činidiel (napr. chlórnan, peroxidisíran¹⁶, peroxid vodíka¹⁴), ktoré v celkovom oxidačnom procese zohrávajú významnú úlo-

hu. Miera nepriamych oxidácií závisí aj na zvolenom základnom elektrolyte. V síranovom médiu je prítomný reverzibilný redoxný pár síran/peroxidisíran, ktorý sa vo fosforečnanovom médiu nenachádza. Chlórnan, vznikajúce oxidáciou chloridových iónov uvoľnených z chlórphenolov, sa nachádza v síranovom aj fosforečnanovom elektrolyte v podobných koncentráciách¹⁶.

2.3. Polymerizácia

Počas procesu elektrochemickej oxidácie chlórphenolov dochádza na povrchu elektród k vzniku nežiadúcich polymérnych zlúčenín. Následkom tohoto javu spôsobujúceho pasiváciu elektródy je rapidne zníženie hodnoty reakčnej rýchlosti, a tým aj zníženie účinnosti degradačného procesu. Vlastnosti vzniknutého polymérneho filmu závisia od rýchlosti polarizácie elektródy²⁷, druhu a koncentrácie oxidovaných chlórphenolov^{20–23,25}. Tieto polymérne filmy boli tiež študované v spojitosti s antikoróznou ochranou, analýzou povrchových stavov polovodičov atď⁴⁷.

Elektródy zo vzácnych kovov

Polymérny film na Pt elektróde vytvárajú všetky druhy skúmaných chlórphenolov^{20–23}, pričom para-substituované chlórphenoly vytvárajú polyméry pomalšie a menej reaktívne¹⁷ ako orto-substituované^{20,21}. Rozdiely v stupni deaktivácie elektródy sú spôsobené rôznou priepustnosťou vytvorených polymérnych štruktúr. Pravidelnejšia a hustejšia štruktúra polyméru deaktivuje elektródu viac ako nepravidelnejšie zlúčeniny s vysokou molekulovou hmotnosťou²⁰. Štruktúra a priepustnosť polymérnych filmov závisí na počte atómov Cl v molekule chlórphenolu a izomerizácie monoméru²¹.

Pri oxidácii chlórphenolov na zliatinovej Au/Pt (60/40 at.%) anóde dochádza k tvorbe peroxidu vodíka, ktorý sa následne rozkladá na hydroxyl radikály spôsobujúce čiastočné narušenie vytvoreného polymérneho filmu. Výhodou tohto zliatinového elektro-katalyzátora je efektívnejšie odstránenie znečistenia elektródy, ktoré je pripisované prítomnosti α₂ fázy zliatiny⁴⁸.

Uhlíkové elektródy

Pri použití GC elektród modifikovaných organokovovými komplexmi ako napr. kovovými ftalocyanínovými štruktúrami je znečistenie elektródy polymérnym filmom slabšie ako v prípade nepokrytej GC elektródy⁴⁴. K vzniku polymérnych pasivačných vrstiev dochádza aj na diamantových elektródach, ktoré sú však ľahko odstrániteľné opakovaným oplachovaním v ultračistej vode³¹ alebo v acetonitrile³⁵. Na bórom dopovanej diamantovej elektróde (BDD) sa v potenciálovej oblasti stability vody ($E < 2,3$ V vs. SHE) vytvára polymérny film, zatiaľ čo v potenciálovej oblasti rozkladu vody ($E > 2,3$ V vs. SHE) na povrchu elektródy dochádza k nepriamej oxidácii prostredníctvom elektrochemicky generovaných aktívnych intermediátov, ktoré vytvoreniu polymérneho filmu zabraňujú⁴⁶.

3. Kombinované metódy

Kombinované metódy spájajú výhody elektrochemickej oxidácie s adsorpciou využívajúc uhlíkové elektródy^{11,13}, uhlíkové lôžka¹² alebo elektródy tvorené z dvoch materiálov (napr. sklenený uhlík a ušľachtilá oceľ¹⁴). Aplikáciou týchto metód dochádza k rýchlemu odstráneniu organických odpadových látok zo systému, pričom čas potrebný na elektrochemickú regeneráciu elektródy je nižší ako pri obvyklých elektrochemických metódach^{12,14}. Na poréznej uhlíkovej plstenej elektróde (carbon felt electrode) dochádza počas elektrochemického procesu k oxidácii a do značnej miery aj k adsorpcii chlór-fenolov na elektróde¹¹. Adsorpcia molekúl prebieha iba na externých póroch na povrchu uhlíkových guľčiek vytvárajúcich lôžko, kde sa fyzikálne sorbuje aktívny kyslík reagujúci s adsorbovanými organickými látkami spôsobujúc tak ich oxidáciu. Aplikáciou elektrického prúdu dochádza k regenerácii aktívnych miest elektródy³⁷. Pri použití elektródy tvorenej zo skleneného uhlíka a ušľachtilej ocele počas elektrolýzy dochádza k rozpúšťaniu elektródy a k uvoľňovaniu Fe³⁺ iónov, ktoré reagujú s karboxylovými kyselinami za vzniku žltých nerozpustných zlúčenín^{12,30}. Rýchlosť adsorpcie jednotlivých chlór-fenolov závisí na prítomnosti iných látok v roztoku. V zmesi monochlór-fenolov (2-MCP a 4-MCP) dochádza ku kompetitívnej adsorpcii jednotlivých zložiek. Rýchlosť adsorpcie samotného 2-MCP je nižšia ako rýchlosť samotného 4-MCP, pričom obe zložky sa zo zmesi adsorbujú na povrchu uhlíkovej elektródy približne rovnakou rýchlosťou¹³.

4. Využitie elektrochemickej degradácie CPs v praxi

Použitie elektrochemických metód na degradáciu chlór-fenolov sa do pozornosti dostáva hlavne v posledných rokoch, aj keď prvé články o anódovej oxidácii chlór-fenolov boli publikované v 90. rokoch minulého storočia^{11,24,36,49}. V praxi sa elektrochemické metódy používali predovšetkým na odstránenie kovov z odpadových vôd^{50,51}. Ako v prípade iných metód, aj aplikácia elektrochemických metód je obmedzená cenou, poznatkami o danej metóde a účinnosťou procesu. V porovnaní s inými metódami má elektrochemická degradácia výhody v tom, že nevyžaduje použitie špeciálnych chemických látok, prebieha pri bežných laboratórnych podmienkach, môže sa používať na degradáciu polutantov vo všetkých troch skupenstvách; premenné prúd a potenciál sú vhodné na uľahčenie získavania údajov, automatizáciu a kontrolu procesu. Nevýhodami elektrochemických metód je pomerne značná spotreba elektrickej energie, nízka elektrická vodivosť niektorých spracovávaných kvapalín; anódy, membrány a iné súčasti elektrochemickej cely môžu mať v agresívnych médiách obmedzenú stabilitu.

Základnou jednotkou všetkých elektrochemických usporiadaní je elektrochemický reaktor. Reaktory sa bežne

klasifikujú na základe konštrukcie elektród: dvoj- alebo troj-dimenzionálne, statické alebo dynamické, obsahujúce porézne alebo pevné elektródy^{47,50}. Konštrukcia elektrochemického reaktora predstavuje kritickú etapu vo vývoji elektrochemického spôsobu degradácie polutantov. Reaktor by mal spĺňať určité všeobecné smernice, napr. plocha aktívnej elektródy na jednotku objemu by mala byť vysoká; potenciál elektródy musí byť kontrolovaný; za účelom minimalizácie problémov s vedľajšími reakciami a dosiahnutím dobrej energetickej účinnosti je nevyhnutné dosiahnuť vysoké hodnoty prúdovej účinnosti⁵².

5. Záver

V súčasnosti existuje viacero metód, ktoré ponúkajú ošetrovanie odpadových vôd obsahujúcich organické polutanty. Elektrochemická degradácia je účinná metóda, pomocou ktorej môžeme degradovať chlór-fenoly až na konečné oxidačné produkty, na druhej strane je vysoká spotreba elektrickej energie nevýhodou tejto metódy. Mechanizmus degradácie, druhy reakčných intermediátov a konečné produkty elektrochemicky sprostredkovanej oxidácie chlór-fenolov závisia na druhu použitej anódy, operačných podmienkach, ako aj na type konkrétneho oxidovaného chlór-fenolu. Počas elektrochemického procesu dochádza na elektródovom povrchu k vzniku polymérneho filmu, ktorý pokrýva elektródu a zabraňuje tak ďalšej oxidácii chlór-fenolov.

Táto práca vznikla s podporou výskumného zámeru INCHEMBIOL MSM 021622412.

LITERATÚRA

1. Czaplicka M.: Sci. Total Environ. 322, 21 (2004).
2. Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M. A., Giménez J., Esplugas S.: Appl. Catal., B 47, 219 (2004).
3. Vlčková L., Církva V.: Chem. Listy 99, 125 (2005).
4. Bagheri H., Saraji M.: J. Chromatogr., A 896, 111 (2003).
5. Vidal J. L. M., Vega A. B., Frenich A. G., González F. J. E., Liebanas F. J. A.: Anal. Bioanal. Chem. 379, 125 (2004).
6. Alonso M. C., Puig D., Silgoner I., Grasserbauer M., Barceló D.: J. Chromatogr., 823, 231 (1998).
7. Denizli A., Cihangir N., Rad A. Y., Taner M., Alsancak G.: Process Biochem. 39, 2025 (2004).
8. Denizli A., Cihangir N., Tüzmen N., Alsancak G.: Bioresour. Technol. 96, 59 (2005).
9. Domínguez V. M., Correa J., Vidal G., López A., Martínez M.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. 69, 463 (2002).
10. Kojima Y., Fukuta T., Yamada T., Onyango M. S., Bernardo E. C., Matsuda H., Yagishita K.: Water Res. 39, 29 (2005).
11. Polcaro A. M., Palmas S.: Ind. Eng. Chem. Res. 36, 1791 (1997).

12. Cañizares P., Lobato J., García-Gómez J., Rodrigo M. A.: *J. Appl. Electrochem.* **34**, 111 (2004).
13. Ayranci E., Conway B. E.: *J. Electroanal. Chem.* **513**, 100 (2001).
14. Cañizares P., Domínguez J. A., Rodrigo M. A., Villa-señor J., Rodríguez J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 3779 (1999).
15. Terashima C., Rao T. N., Sarada B. V., Tryk D. A., Fujishima A.: *Anal. Chem.* **74**, 895 (2002).
16. Cañizares P., García-Gómez J., Sáez C., Rodrigo M. A.: *J. Appl. Electrochem.* **34**, 87 (2004).
17. Ureta-Zañartu M. S., Bustos P., Berríos C., Diez M. C., Mora M. L., Gutiérrez C.: *Electrochim. Acta* **47**, 2399 (2002).
18. Borrás C., Laredo T., Scharifker B. R.: *Electrochim. Acta* **48**, 2775 (2003).
19. Cañizares P., García-Gómez J., Lobato J., Rodrigo M. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 1923 (2004).
20. Ežerskis Z., Jusys Z.: *J. Appl. Electrochem.* **31**, 1117 (2001).
21. Ežerskis Z., Stalnionis G., Jusys Z.: *J. Appl. Electrochem.* **32**, 49 (2002).
22. Ežerskis Z., Jusys Z.: *J. Appl. Electrochem.* **32**, 775 (2002).
23. Ežerskis Z., Jusys Z.: *J. Appl. Electrochem.* **32**, 543 (2002).
24. Rodgers J. D., Jedral W., Bunce N. J.: *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1453 (1998).
25. Ežerskis Z., Jusys Z.: *Pure Appl. Chem.* **73**, 1929 (2001).
26. Torres R. A., Torres W., Peringer P., Pulgarin C.: *Chemosphere* **50**, 97 (2003).
27. Ureta-Zañartu M. S., Bustos P., Diez M. C., Mora M. L., Gutiérrez C.: *Electrochim. Acta* **46**, 2545 (2001).
28. Johnson S. K., Houk L. L., Feng J., Houk R. S., Johnson D. C.: *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2638 (1999).
29. Azzam M. O., Al-Tarazi M., Tahboub Y.: *J. Hazardous Mater., B* **75**, 99 (2000).
30. Cañizares P., Martínez F., García-Gómez J., Sáez C., Rodrigo M. A.: *J. Appl. Electrochem.* **32**, 1241 (2002).
31. Muna G. W., Tasheva N., Swain G. M.: *Environ. Sci. Technol.* **38**, 3674 (2004).
32. Cañizares P., García-Gómez J., Sáez C., Rodrigo M. A.: *J. Appl. Electrochem.* **33**, 917 (2003).
33. Zhi F. J., Wang H. B., Nakashima T., Rao T. N., Fujishima A.: *J. Phys. Chem., B* **107**, 13 389 (2003).
34. Cañizares P., Díaz M., Domínguez J. A., García-Gómez J., Rodrigo M. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 4187 (2002).
35. Codognoto L., Machado S. A. S., Avaca L. A.: *J. Appl. Electrochem.* **33**, 951 (2003).
36. Polcaro A. M., Palmas S., Renoldi F., Mascia M.: *J. Appl. Electrochem.* **29**, 147 (1999).
37. Polcaro A. M., Palmas S., Renoldi F., Mascia M.: *Electrochim. Acta* **46**, 389 (2000).
38. Quiroz M. A., Reyna S., Sánchez J. L.: *J. Solid State Electrochem.* **7**, 277 (2003).
39. Zanta C. L. P. S., Michaud P. A., Comninellis Ch., De Andrade A. R., Boodts J. F. C.: *J. Appl. Electrochem.* **33**, 1211 (2003).
40. Comninellis Ch., Pulgarin C.: *J. Appl. Electrochem.* **21**, 703 (1991).
41. Comninellis Ch., Pulgarin C.: *J. Appl. Electrochem.* **23**, 108 (1993).
42. Cañizares P., García-Gómez J., Lobato J., Rodrigo M. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 1915 (2004).
43. Simond O., Schaller V., Comninellis Ch.: *Electrochim. Acta* **42**, 2009 (1997).
44. Ureta-Zañartu M. S., Berríos C., Pavez J., Zagal J., Gutiérrez C., Marco J. F.: *J. Electroanal. Chem.* **553**, 147 (2003).
45. Ureta-Zañartu M. S., Mora M. L., Diez M. C., Berríos C., Ojeda J., Gutiérrez C.: *J. Appl. Electrochem.* **32**, 1211 (2002).
46. Iniesta J., Michaud P. A., Panizza M., Cerisola G., Aldaz A., Comninellis Ch.: *Electrochim. Acta* **46**, 3573 (2001).
47. Rajeshwar K., Ibanez J. G.: *Environmental Electrochemistry. Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. Academic Press, San Diego 1997.
48. Iotov P. I., Kalcheva S. V.: *J. Electroanal. Chem.* **442**, 19 (1998).
49. Hwang B. J., Lee K. L.: *J. Appl. Electrochem.* **26**, 153 (1996).
50. Walsh F., Mills G.: *Chem. Technol. Europe* **1**, 13 (1994).
51. Pletcher D.: *Industrial Electrochemistry*. Chapman and Hall, New York 1982.
52. Walsh F., Reade G.: *Analyst* **119**, 791 (1994).

M. Gernátová and P. Janderka (*Department of Theoretical and Physical Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno*): **Electrochemical Degradation of Chlorophenols**

Chlorophenols are widely used as herbicides, pesticides, and disinfection agents. The toxic materials are effectively degraded by electrochemical oxidation. Mechanism of their degradation, intermediates and degradation products depend on the used anode and reaction conditions. The article reviews the published works on electrochemical oxidation and oxidative transformation of chlorophenols and the influence of experimental conditions on their degradation.

VÝZNAM TESTŮ TOXICITY PRO HODNOCENÍ VLIVŮ LÁTEK NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

VLADIMÍR KOČÍ

*Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav chemie ochrany prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6
Vladimir.Koci@vscht.cz*

Došlo 5.1.06, přijato 2.5.06.

Klíčová slova: ekotoxikologie, chemie životního prostředí, testy toxicity, ekologická relevance

Obsah

1. Úvod
2. Terminologie související s ochranou životního prostředí
3. Testy toxicity
4. Ekologická relevance
5. Co je to ekotoxicita
6. Ekotoxikologické indexy
7. Toxicita pro životní prostředí stanovená různými postupy
8. Příčiny nízké vypovídací schopnosti testů toxicity
9. Testy toxicity v praxi environmentálního managementu
10. Závěr

1. Úvod

Vliv chemických sloučenin na životní prostředí je v současné době jedním z aspektů spojených s výrobou chemických látek a s produkcí odpadů, mezi které počítáme i emise chemických látek do životního prostředí. Analýzou a transportními mechanismy látek v životním prostředí se zabývá chemie životního prostředí. Účinky těchto látek na živé systémy zkoumá ekotoxikologie. Ekotoxikologie je poměrně mladá mezioborová vědní disciplína na pomezí chemie životního prostředí, toxikologie, ekologie a biologie, o které, jako o samostatném vědním oboru, se hovoří teprve od konce 60. let 20. století. Cílem oboru je vyvíjet metody, které umožňují charakterizovat vliv látek na rostliny, živočichy a bakterie, obecně na živé organismy v životním prostředí. Základem charakterizace jsou testy toxicity prováděné za standardních reprodukovatelných podmínek. Ekotoxikologické metody zkoumání musí být voleny tak, aby umožňovaly srovnání účinků různých látek mezi sebou i srovnání výsledků získaných v různých laboratořích¹.

2. Terminologie související s ochranou životního prostředí

V médiích se setkáváme s různými významy pro slova „ekologický“ a „environmentální“, definujme, co pod nimi v tomto článku rozumíme. Ekologie je věda zabývající se vztahy mezi jedincem a jeho okolím. Za okolí jedince považujeme jak neživé složky prostředí, tak všechny ostatní živé organismy. Často používaný význam slova ekologie jako nauky o ochraně životního prostředí není správný. Používání slova „environmentální“ má také svá úskalí. V českém jazyce se anglické slovo „environment“ překládá jako „životní prostředí“, často s podtextem „ochrana životního prostředí“. Plnovýznamový překlad do češtiny ovšem neexistuje, neboť slovanský jazyk si pod pojmem životní prostředí představuje především hmatatelné, reálně existující složky životního prostředí. Angličtina, jež převzala původně francouzské slovo „l'environnement“, jej chápe, podobně jako skandinávci slovo „miljö“, nejenom jako hmotný svět, ale hmotný svět naplněný vztahy, hodnotami, historií, obrazně řečeno geniemi loci.

3. Testy toxicity

Základním nástrojem ekotoxikologické práce jsou testy toxicity sloužící k zjištění či odhadu možného toxického vlivu testovaných látek či směsných vzorků na živé organismy a v obecnější rovině na životní prostředí. Test toxicity je experimentální metoda, pomocí které hledáme odpověď organismu na expozici toxickou látkou. Z hlediska praktické aplikace se dělí do dvou hlavních skupin: *i*) testy toxicity cílené na odhad možných toxických účinků na člověka; *ii*) testy toxicity, od kterých očekáváme informace na možné nepříznivé účinky látek a jejich směsí na životní prostředí. Tato práce se zabývá druhou skupinou testů, testů toxicity látek na životní prostředí.

Ač jsou testy toxicity prováděny v podstatě po staletí a lékařská praxe se o testování toxicity zajímá intenzivně od 17. století, byl v centru zájmu toxikologie vždy člověk. I když byl test toxicity prováděn na různých organismech, včetně savců a primátů, vždy byla snaha získané informace extrapolovat na člověka. Teprve v 60. letech 20. století začaly být vyvíjeny metody schopné popsat toxické účinky lidmi produkovaných látek na životní prostředí a na v něm žijící organismy. Významným zlomem bylo systematické zavádění metod testování toxicity na rybách Mountem^{2,3} a přehledně zpracovaných Spraguem⁴⁻⁶. Vedle přímých toxických účinků začaly být předmětem zájmu biokoncentrace a bioakumulace, tedy nárůsty koncentrace cizorodých látek v tkáních organismů v důsledku expozice z prostředí,

kde v případě bioakumulace hraje roli i příjem z potravy a úbytek způsobený metabolickým vylučováním. Významným oborem začalo být i studium biomagnifikace látek v potravním řetězci^{7,8}. Biomagnifikace je nárůst koncentrace cizorodých látek způsobený výhradně příjmem z potravy, kde koncentrace látek v tkáních organismů exponenciálně narůstá s vyšší příčkou potravního řetězce. To je způsobeno tím, že organismy na vyšší příčce potravní pyramidy se živí organismy z nižších pater, tudíž v každém vyšším patře se vyskytují vyšší a vyšší koncentrace cizorodých látek v tkáních organismů.

V 80. letech bylo publikováno velké množství metod testování toxicity na vodních organismech s cílem odhadnout účinky látek na vodní ekosystémy. Jednalo se o konkrétní jednoduché testy toxicity. S rozvojem poznatků o komplexnosti možných účinků environmentálních polutantů začaly být vyvíjeny metody hodnocení na úrovni společenství⁹. Sledování změn v četnosti jedinců z jednotlivých druhů se ukázalo jako významné pro hodnocení reálného environmentálního rizika a jako mnohem citlivější parametr předpovědi možných nepříznivých účinků než jen sledování mortality jedinců¹⁰ jednoho druhu. Ve snaze přiblížit postup testování co nejlépe reálným podmínkám *in situ*, byly publikovány metody testování toxicity v uměle vytvořených biologických systémech s provázaným potravním řetězcem, tzv. mikrokosmech^{11,12}, či přímo v terénu umístěných, ale od okolních vlivů částečně oddělených pokusných polích, tůňích či tocích a podobných systémech, v tzv. mesokosmech¹³. Specifickou oblastí ekotoxikologie při zkoumání příčinných vazeb mezi expozicí a účinkem je používání biomarkerů¹⁴. Jedná se o skupinu biochemických testů zkoumajících interakce mezi toxickou látkou a jejím receptorem v organismu. Jelikož ovšem biomarkery popisují účinky látek pouze na suborganismální úrovni, je obtížné výsledky těchto testů interpretovat na celé organismy či ekosystémy. Jejich aplikovatelnost pro hodnocení ekologických rizik je tedy nejistá¹⁵.

K testování toxicity látek a vzorků ve vodě nerozpustných, nebo pevného skupenství, slouží kontaktní testy toxicity, neboli testy půdní – terestriální. Používají se při studiu toxických vlastností vzorků kontaminovaných půd, sedimentů, pevných odpadů, pesticidů a podobných materiálů. Nejčastěji používanými organismy, jimiž se sleduje toxicita půd a sedimentů jsou chvostokoci *Folsomia candida*¹⁶, žížala hnojní *Eisenia foetida*¹⁷, roupice *Enchytreus albidus*¹⁸, jednoduché a dvouděložné rostliny^{19,20} či testy biochemické aktivity směsných mikrobiálních kultur jako je test aktivity enzymů dehydrogenas či test respirační.

4. Ekologická relevance

Testy toxicity byly používány ve vědecké praxi podstatně dříve před ustanovením ekotoxikologie jako oboru. Teprve ekotoxikologie dává jednotlivým testům toxicity ekologický význam, poskytuje možnost interpretovat jejich výsledky na různé složky životního prostředí a na různá společenstva, obecně na ekosystémy. Jestliže je zvo-

lená metoda testování toxicity vhodná pro popis účinků testovaných látek na konkrétní ekosystém, např. vodní toky, mořské prostředí, půdní společenstva, mokřady atd., nazýváme ji ekologicky relevantní. Hodnotíme-li ekologická rizika látek na mořské vodní organismy, je ekologicky relevantní použít test s mořským organismem a nikoliv se sladkovodním. Ekologická relevance testů toxicity se tedy v posledních letech stává významným kritériem při plánování chystaných experimentů. Ekologická relevance testu uvádí, zda jím zjištěnou toxicitu látek lze interpretovat pro námi sledovaný přírodní ekosystém, tudíž předurčuje možnosti interpretace získaných dat.

V hodnocení toxicity vzorků na životní prostředí, např. odpadů, je důležité vzít v úvahu i místo a způsob jejich možného environmentálního působení. Zjevně pozbývá smyslu hodnotit toxicitu na životní prostředí odpadů obsahujících toxické hydrofobní látky testováním toxicity jejich vodných výluhů, takovou aplikaci testů toxicity nazýváme ekologicky irelevantní, nevhodnou, neboť takové hydrofobní látky se nemohou do vodního prostředí uvolnit a tudíž v něm nepříznivě působit. Naopak za ekologicky vhodné, relevantní, považujeme testy toxicity na organismech odpovídajících ekosystému, kde mohou námi testované látky či odpady nepříznivě působit. Jako příklad ekologicky nevhodné aplikace testu toxicity si uveďme požadavek směrnice MŽP ČR (cit.²¹) pro udělování známky „Ekologicky šetrný výrobek“ pro oleje do motorových pil. Směrnice vyžaduje testovat toxicitu olejů na rybách, řasách a koryšcích. Volba testů toxicity je zde ovšem v rozporu s osudem látek v olejích se vyskytujícími. Oleje z motorových pil se při jejich používání rozstříkují a dostávají se především do kontaktu s půdou, kde se vážou do půdní matrice. Jejich transport vodou je nízký, tudíž jejich možné nepříznivé účinky mohou postihnout v první řadě půdní společenstva organismů. Zde by ekologicky relevantní bylo testovat toxicitu olejů na půdních organismech a nikoli na vodních.

Možnosti interpretace ekotoxikologické práce určuje složitost použitého biologického systému. Za ekotoxikologickou studii není možné považovat výsledky testů toxicity pouze na jednom druhu organismu, nebo dokonce na jednom biochemickém signálním systému, tzv. biomarkery. Jelikož se ekotoxikologie zabývá posuzováním toxických účinků látek a vzorků na ekosystémy, měly by ekotoxikologické studie vždy zahrnovat výsledky testů toxicity na několika organismech z různých trofických pozic sledovaného ekosystému. Jako minimální se v tomto směru obvykle navrhuje sada biotestů zahrnující producenty, konzumenty a destruenty.

5. Co je to ekotoxicita

Legislativa České republiky zavádí pojem ekotoxicita např. pro oblast odpadů.

Nebezpečná vlastnost označená kódem H14 – ekotoxicita, je dle platné legislativy stanovována na základě souboru výsledků testování toxicity vodních výluhů či

kapalných vzorků na vodních organismech: řasách *Desmodesmus* (dříve *Scenedesmus*) *subspicatus*; perloočkách *Daphnia magna*; rybách např. *Poecilia reticulata* a na suchozemské rostlině, na semenech hořčice bílé *Sinapis alba*. Testování toxicity na těchto uvedených organismech se provádí ve vodném výluhu hodnoceného odpadu nebo ve vodném roztoku zkoumané látky. Jestliže výsledky těchto čtyř testů neprokážou toxické účinky na testovací organismy, je testovaná látka hodnocena jako negativní ve vlastnosti ekotoxicita. Jestliže látka či vzorek vykáže toxické účinky buď jen na jednom z testovacích organismů, je látka hodnocena jako ekotoxicky pozitivní.

Legislativní ekotoxicita nepostihuje všechny možné toxické účinky látek na životní prostředí. Jedná se o úzký soubor 4 testů (řasa, perloočka, ryba, rostlina), jež jsou vhodné především pro testování toxicity látek ve vodě rozpustných. Široké spektrum toxických látek je ve vodě špatně nebo málo rozpustné, není proto možné výše zmíněnými testy jejich toxicitu stanovit, ačkoli takové látky toxické být mohou. Použijeme tedy pojem ekotoxicita pouze ve vztahu k platné legislativě, k legislativně předepsaným testům, a nikoliv pro širší význam toxicity látek na životní prostředí. Látky, jež jsou toxické pro životní prostředí, nemusí totiž vykazovat vlastnost „H14 – ekotoxicita“, což je způsobeno právě úzkým výběrem metod, jež jsou legislativně předepsány pro stanovování vlastnosti „H14 – ekotoxicita“. Jako příklad uvádíme zeminu kontaminovanou polychlorovanými bifenylly (PCB). PCB jako látka hydrofobní při vyluhování ve větší míře nepřecházejí do vodného roztoku, a tudíž získaný výluh nebude, posuzováno legislativně vyžadovanými metodami, toxický. Hodnocení ekotoxicity bude zde negativní, přestože toxicita na životní prostředí je zřejmá a jinými ekotoxikologickými metodami měřitelná. Ekotoxicita „legislativní“ totiž nepostihuje všechny možné a měřitelné toxické účinky látek na živé organismy.

Toxicita na životní prostředí se nedá hodnotit jednoduchou kvantifikovatelnou veličinou. Nelze tedy stanovit „hodnoty“ ekotoxicity dvou látek a jednoduše je porovnat. Testované látky jsou na základě provedených testů buď negativní, nebo pozitivní ve vlastnosti ekotoxicita. Jak již bylo zmíněno výše, ekotoxicita se hodnotí (ale přímo neměří!) na základě souboru biotestů s organismy různých trofických úrovní.

6. Ekotoxikologické indexy

Základním toxikologickým indexem je dávka jedu, jež vyvolá sledovaný účinek. Zpravidla se jedná o medián střední smrtné dávky LD50 vztahené na hmotnost exponovaného testovacího organismu. Toxikologie se tedy zabývá především účinky látek, které již jsou přítomné v tělech živých organismů. Jelikož ekotoxikologie zkoumá kauzální vazby mezi toxickými látkami obsaženými v jednotlivých složkách prostředí (ve vodě, půdě, vzduchu) a jejich účinky na organismy, operuje nikoliv s dávkami jedů v tělech organismů, ale s jejich koncentracemi

v okolním prostředí. Jinak řečeno, zatímco toxikologický experiment začíná vpravením toxické látky do testovacího organismu, začíná ekotoxikologický experiment umístěním testovacího organismu do prostředí obsahujícího známou koncentrací toxické látky. Index odpovídající v toxikologii běžnému indexu letální dávky LD50 je v ekotoxikologii letální koncentrace LC50. V testech toxicity nemusí být sledována jako odezva organismu pouze jeho smrt. V ekotoxikologii se často sleduje inhibice růstu, imobilizace, změny chování, změny rychlostí reakcí, změny v rychlosti rozmnožování či jiné účinky, neboli efekty. Setkáme se proto s indexem efektivní koncentrace EC50, jenž je koncentrací testované toxické látky v prostředí (voda, půda či jiné médium) vyvolávající u 50 % testovací populace organismů sledovaný účinek. Čím je hodnota EC50 nižší, tím vyvolává hodnocená látka či vzorek požadovaný účinek při nižší koncentraci a je tudíž toxicitější.

Pro charakterizaci účinků látek na životní prostředí se používají ekotoxikologické indexy odvozené ze závislosti účinku na koncentraci testované látky v prostředí. Tato závislost je znázorňována křivkou koncentrace – účinek, jež může mít různý tvar, většinou se však předpokládá její sigmoidální průběh uzavřený mezi hranice 0 % a 100 % účinku. Vedle indexu EC50 udávající koncentraci látky v prostředí, která vyvolá účinek u 50 % pokusných organismů, se v ekotoxikologii používají indexy EC20, EC10, EC05, jež popisují účinky zasahující nižší podíl testovaných objektů, tedy účinek při nižších koncentracích. Tyto indexy mají obvykle širší intervaly spolehlivosti na úrovni 95 % ve srovnání s EC50. Hodnota EC50 často leží v inflexním bodě křivky koncentrace – účinek a tudíž má interval spolehlivosti nejužší. Jelikož se ovšem v životním prostředí setkáváme s koncentracemi toxických látek nižšími než je EC50, jsou tyto další indexy vhodnější pro odhad ekologických rizik. Pouhé použití indexu EC50 k vzájemnému porovnávání toxicity látek může totiž vést k chybným závěrům. Vedle samotné hodnoty EC50 totiž, z pohledu ekotoxikologie, hraje významnější roli fakt, jak se vyvolaný účinek mění se změnou koncentrace látky.

7. Toxicita pro životní prostředí stanovená různými postupy

Klíčovým problémem popisu toxických účinků látek a jejich směsí je výběr hodnot k charakterizaci jimi vyvolávaných rizik. Zpravidla se používají dva přístupy:

Jeden přístup, nazvěme ho přístupem chemie či analýzy životního prostředí, stanovuje chemické složení emisí vstupujících do životního prostředí, nebo koncentrace látek již se v prostředí vyskytujících, a s využitím údajů o toxicitách jednotlivých složek již publikovaných odhaduje rizika spojená s výskytem těchto látek v jednotlivých složkách prostředí.

Druhý přístup, ekotoxikologický, nestanovuje složení vzorků, ale přímo jejich účinky a používá k tomu metody testování na živých systémech na různých úrovních komplexnosti, od jednoduchých biochemických testů enzyma-

tických aktivit, přes tkáňové biotesty, testy s živými organismy, testy se společenstvy různých organismů až po testy *in situ*.

Oba přístupy mají své výhody a nevýhody. Zatímco přístup chemie životního prostředí je relativně rychlý a díky rozvinuté instrumentaci i robustní, odhaduje možná rizika pouze na základě obsahu analyzovaných látek a neanalyzované látky, přestože mohou být toxické, opomíjí. Zároveň se uplatňuje nepříznivě skutečnost, že vypovídací schopnost tabelovaných údajů o toxických vlastnostech látek pro životní prostředí je obvykle nízká, neboť tyto tabelované údaje jsou často získávány na základě ekologicky nerelevantních testů toxicity, na základě testů s nejednotnými podmínkami testování, nebo se jedná o data, která jsou platná především pro člověka. Ekotoxikologický přístup naopak hodnotí vzorky jako celek, tudíž výsledkem testů je toxicita všech přítomných složek včetně jejich možných synergických či antagonických spolupůsobení. Test toxicity ovšem obvykle nepodá informaci o tom, která látka byla příčinou toxického účinku.

Hodnocení toxických účinků látek a jejich směsí na životní prostředí zvolenými metodami založenými na testování na konkrétních organismech nemůže být „spásná“ metoda schopná odpovědět na všechny otázky související se všemi možnými toxickými účinky zkoumaných vzorků na životní prostředí. Na základě výsledků testu toxicity s konkrétním organismem můžeme interpretovat výsledky pouze pro ekosystém, ze kterého námí použitý testovací organismus pochází. Různé sady testů toxicity poskytnou různé odpovědi o možném toxickém působení hodnocených vzorků. Klíčovým bodem ekotoxikologické práce je právě volba vhodné sady testů na základě jejichž výsledků bude toxicita pro životní prostředí hodnocena. Toxicita totiž není jednoduchá veličina, nemá hodnotu, k níž by různé metody stanovení při hodnocení jednoho vzorku konvergovaly. To je rozdíl oproti chemickému stanovení koncentrací látek, kde různé metody (legislativně předepsané i další) konvergují (lépe či hůře) ke správné hodnotě koncentrace sledované látky ve vzorku. Stanovení toxicity různými metodami však k jedné hodnotě konvergovat nemůže, neboť se jedná o různé typy účinků, o různé citlivé organismy apod. Proto se v praxi při odhadu environmentálních rizik setkáváme s nežádoucí situací, kdy vzorky hodnocené dle legislativních metod stanovení ekotoxicity jako neškodné, jsou ve skutečnosti pro životní prostředí vysoce toxické. Jako příklad je možné uvést testování ekotoxicity výluhů zemin kontaminovaných hydrofobními perzistentními organickými látkami typu PCB a dioxinů, které se provádí legislativně předepsanými testy na vodních organismech. Výsledky těchto testů jsou z hlediska legislativní ekotoxicity v pořádku, přičemž při použití testů působení na půdní organismy, testů kontaktních, je vždy zaznamenána vysoká toxicita na životní prostředí.

8. Příčiny nízké vypovídací schopnosti testů toxicity

Příčin je více. Nejsnáze odstranitelnou příčinou je nejednotnost metod, podmínek testů či způsobů předúpravy vzorků. Mezi diskutované postupy předúpravy vzorků patří úprava pH, saturace kyslíkem, teplota a další podmínky testů. Všechny tyto faktory mění biodostupnost a zároveň účinnost neboli toxicitu ve vzorku obsažených látek. Významnou příčinou snížené vypovídací schopnosti testů toxicity je ovšem i nevhodná volba testovacího organismu, nebo sady organismů. Nevhodné zvolení sady testů toxicity a následná interpretace se pak podobá situaci, kdy bychom na základě analytického stanovení kovů chtěli odhadnout, jaké koncentrace organických polutantů máme ve vzorku. Typů toxického působení je celá řada a míra toxicity jednotlivých typů vzorků se mění se změnou podmínek testů. Vedle faktorů jako je teplota, doba expozice, stáří organismů a podobně, záleží i na působení a spolupůsobení dalších do systému vstupujících látek. Provedeme-li ty které testy toxicity, nemůžeme získaná data jednoduše přenášet na jiné podmínky a jiné organismy či z jednoho ekosystému na druhý, např. z vodního prostředí na půdní společenstva, z podmínek v sladkovodních systémech na podmínky v mořské vodě. Z testu toxicity prostě zjistíme toxicitu na ten který testovací organismus (za použitých testovacích podmínek) a na základě výsledku je možné odhadovat toxicitu vzorku na více či méně příbuzné organismy. Problém je tedy podobný problému zjišťování obsahu PCB v půdě, kdy je stanovován „indikátorový typ PCB“ a z jeho koncentrace se usuzuje na obsah ostatních isomerů. Zde znova upozorňujeme na skutečnost, že toxicita pro životní prostředí, jako vlastnost vzorků, nemusí být (a často nebývá) shodná s ekotoxicitou „legislativní“, jež vyžaduje testovat toxicitu výluhu ze vzorku testů na výše zmíněných čtyřech organismech.

Toxicita je podle definice schopnost látky či vzorku poškozovat při kontaktu živý organismus. Za toxické jaksí intuitivně v makroměřítku nepovažujeme poškození organismu mechanicky, např. železným kladivem. V mikroměřítku se nám však takové „úderu kladivem“ vyskytují a za toxické vlastnosti látek je považujeme. Za jeden příklad z mnoha si uvedme fyzikální příčinu nepříznivého působení emulzí na dýchání a pohyb hrotnatek. Emulzní či drobné vláknité látky hrotnatkám ulpívají na antenulách sloužících jak k dýchání, tak k pohybu. Problém není v testech toxicity, ale ve vhodnosti jejich aplikací. Stejně jako v praxi nenapadne analytika použít detektor elektronového záhytu jako koncovku stanovení kovů, nemělo by ekotoxikologa napadnout stanovovat toxicitu látek pro půdní společenstva, na vodních organismech, nebo stanovovat toxicitu hydrofobních látek ve vodném výluhu, což se v praxi na základě platné legislativy děje.

Test toxicity je prováděn na určité škále koncentrací, tzv. koncentrační řadě, kde vykazuje účinky na testovací

organismus v rozmezí 1–99 %. Tomuto intervalu mezi prahovou koncentrací a letálním účinkem říkáme interval parciálních efektů. Ve zvoleném intervalu koncentrací způsobující parciální efekty (více než 0 % a méně než 100 %) může mít křivka závislosti účinku na koncentraci/dávce různé tvary. Nejčastěji se předpokládá tvar sigmoidální, nikdy ne tvar lineární v plném rozsahu koncentrací. Co z toho vyplývá pro aplikaci v chemii životního prostředí? Především fakt, že lineární odezvu mezi koncentrací látky a jejím účinkem je možné očekávat, platí pouze v určitém intervalu koncentrací, a to ještě s výhradami. Pro koncentrace pod prahem toxicity a nebo nad letální koncentrací již toto v žádném případě neplatí. Má-li látka při určité biodostupné koncentraci letální účinek, vyjádřeno jako 100% mortalita, bude letální i při jakékoli vyšší biodostupné koncentraci. Z tohoto faktu plyne, že nemá smysl vytvářet korelace mezi mírou kontaminace a toxickým účinkem, pohybuje-li se koncentrace v nadletálních nebo naopak v podprahových koncentracích. Při vhodně zvolených testech toxicity lze u neznámého vzorku s poměrně velkou mírou jistoty určit jeho potenciální nepříznivé dopady na vodní a půdní ekosystémy. Pomocí testů²² WET (Whole Effluent Toxicity) lze vytvářet bilanční modely ovlivnění recipientů odpadními vodami. Testy toxicity mají nezastupitelnou úlohu při hodnocení účinnosti dekontaminací, ovšem pouze v mezích parciálních efektů ekotoxicity. Pro hodnocení environmentálního rizika směsného vzorku, jehož složení není přesně známo nebo jehož složení není možné úplně stanovit, je testování toxicity jediným relevantním nástrojem.

9. Testy toxicity v praxi environmentálního managementu

Tradičně je hodnocení kvality prostředí a možných environmentálních dopadů látek, směsí a odpadů prováděno chemickou charakterizací, jež vedla k vytvoření směrnice pro správní orgány. Takový popis vzorků odpadů a matric životního prostředí však postrádá dynamickou informaci o biodostupnosti, bioakumulaci a toxicitě přítomných látek na biotu²³. Pojem dynamická informace je zde na místě, neboť vystihuje situaci, kdy látka ovlivňuje organismus a organismus ovlivňuje látku. Ač se koncentrace přítomných toxických látek dynamicky mění, může jimi být organismus již z počátku nepříznivě ovlivněn. Tato vzájemná interakce mezi organismem a látkami, jimž je organismus exponován, je dynamickým procesem a je popisována právě ekotoxikologickými parametry. Snaha podpořit environmentální management ekotoxikologickými daty byla významným krokem při hodnocení znečištění životního prostředí a vyústila v několik přístupů^{24–26}, jež se staly podklady pro novou legislativu Evropské unie, jako je např. Rámcová směrnice vodní politiky Evropské unie (2000/60/ES, cit.²⁷). Moderní přístup hodnocení kvality životního prostředí je zde založen na vzájemné podpoře chemické charakterizace, testování toxicity a ekologického

hodnocení. Testování toxicity zde není vnímáno jako náhrada chemické analýzy, stejně jako chemické složení nedokáže spolehlivě predikovat toxické vlastnosti vzorků. Bohužel se často tlak praxe na rychlost získání výsledku negativně odráží ve správnosti obdržených dat. Často jsou vyžadovány rychlé metody testování toxicity. Takové testy jsou zákonitě krátkodobé, tudíž mají nižší vypovídací hodnotu a postihují pouze určité ekosystémy či určité oblasti možných dopadů toxických účinků na životní prostředí. Přirozené pochody v životním prostředí jsou dlouhodobé a sezónní povahy. Rovněž dopady lidské činnosti na ekosystémy bývají zjevné až po delší době působení. Nelze proto očekávat, že testy toxicity pracující s živými organismy majícími své biologické cykly, lze aplikovat v nepřírodných a krátkodobých časových horizontech. Kvalitní ekotoxikologická práce je vždy dlouhodobějšího charakteru.

10. Závěr

V ČR je v současné době používáno jen několik metod testování ekotoxicity látek a směsí z širokého spektra metod testování toxicity na životní prostředí. Za stanovení ekotoxicity jsou v České republice většinou chápány pouze jednotlivé testy toxicity (event. skromné sady testů). Koncepční chápání pojmu ekotoxikologie se zatím v praxi v České republice nevžilo. Jeho zavedení je tedy úkolem pro další vývoj v oblasti ochrany životního prostředí. Nejčastěji používanými metodami v České republice jsou testy na akvarijních rybách *Poecilia reticulata*, *Brachydanio rerio*²⁸ a pstruhu duhovém *Oncorhynchus mykiss*²⁹, korýši hrotnatce velké *Daphnia magna*³⁰, vodní rostlině okřehekku menším *Lemna minor*³¹, chlorokokálních řasách *Desmodesmus subspicatus*³² a bakteriích *Vibrio fischeri*³³. Výjimečně jsou u nás na výzkumných pracovištích používány testy na korýších *Ceriodaphnia dubia*³⁴, vířnicích *Brachionus calyciflorus*³⁵, a bakteriích *Pseudomonas putina*³⁶ a *Salmonella typhimurium*³⁷, žížalách *Eisenia foetida*, chvostoskocích *Folsomia candida*, a roupicích *Enchytreus albidus*.

Jelikož hodnocení kvality životního prostředí je u nás tradičně založeno na nástrojích chemické analýzy, je výzvou především pro odbornou chemickou veřejnost zajímat se o ekotoxikologické nástroje environmentálního monitoringu a podporovat jejich aplikaci a vývoj. Zásadní úlohu ve vývoji mají specialisté – ekotoxikologové, dosud nebyla např. publikována v českém jazyce přehledná ekotoxikologická monografie. Česká periodika jsou poměrně úzce oborově zaměřena a práce na pomezí několika oborů se těžko publikují, tudíž i objem informací o mezioborové ekotoxikologii dostupný odborné veřejnosti je relativně malý. Dosud např. neexistuje český vydávaný periodikum, které by se systematicky věnovalo ekotoxikologii jako vědnímu oboru. Občas bývají publikovány jednotlivé práce o „ekotoxicitě“ určitých látek či vzorků, to však bez širšího kontextu nestačí. Pro biologie je ekotoxikologie málo „fysiologická“ či naopak příliš „chemická“. Pro eko-

loga je příliš úzce zaměřená a v praxi se v jeho očích málo uplatňuje na ekosystémové úrovni, z pohledu chemiků se zdá, že zde není co objevovat; veterinární obory jsou zaměřeny na hospodářsky využitelná zvířata a medicíně zde schází hlavní předmět zájmu – člověk.

Chemické stanovení toxických látek v životním prostředí a testy toxicity jsou komplementárními nástroji popisu stavu kvality životního prostředí. Jedno doplňuje druhé a nelze na základě jednoho odhadovat výsledky druhého. Obě disciplíny lze vnímat jako dvě kola povozu na jedné oji. Jedno kolo nese tíhu odpovědi na otázky týkající se složení vzorků a druhé kolo na otázky jejich biologických účinků. Ojí mezi koly nechť je objektivní snaha pospat environmentální dopady antropogenních látek.

LITERATURA

- Rand G. M., Petrocelli S. R.: *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. Taylor & Francis, Washington 1995.
- Mount D. I., Brungs W. A.: *Water Res.* 1, 21 (1967).
- Mount D. I.: *Water Res.* 2, 215 (1968).
- Sprague J. B.: *Water Res.* 3, 793 (1969).
- Sprague J. B.: *Water Res.* 4, 3 (1970).
- Sprague J. B.: *Water Res.* 5, 245 (1971).
- Robinson J., Richardson A., Crabtree A. N., Coulson J. C., Potts G. R.: *Nature* 214, 1307 (1967).
- Robinson J., Brown V. K. H., Richardson A., Roberts M.: *Life Sci.* 6, 1207 (1967).
- Maltby L., Clayton S. A., Yu H., McLoughlin N., Wood R. M., Yin D.: *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 151 (2000).
- Posthuma L., Suter G. W., Traas T.: *Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology*. Lewis Publishers, Boca Raton 2002.
- Cairns J., Pratt J. R.: *Hydrobiologia* 188/189, 5 (1989).
- Pratt J. R., Bowers N. J.: *Toxicol. Assess.* 5, 189 (1990).
- Graney R. L., Kennedy J. H., Rodgers J. H.: *Aquatic Mesocosm Studies on Ecological Risk Assessment*. Lewis Publishers, Boca Raton 1993.
- McCarthy J. F., Shuggart L. R.: *Biomarkers of Environmental Contamination*. CRC Press, Boca Raton 1990.
- McCarthy L. S., Power M., Munkittrick K. R.: *Hum. Ecol. Risc. Assess.* 8, 159 (2002).
- ISO 11267: *Soil Quality – Inhibition of Collembola (Folsomia candida) by Soil Pollutants*. (1999).
- ISO 11268-2(1998): *Soil Quality – Effects of Pollutants on Earthworms (Eisenia fetida), Part 2: Determination of Effects on Reproduction*.
- ISO/CD 16387: *Soil Quality – Effects of Pollutants on Enchytraeidae (Enchytraeus sp.) – Determination of Effects on Reproduction and Survival*. (2004).
- ISO 11269-1: *Soil Duality – Determination of the Effects of Pollutants on Soil Flora. Part 1: Method for the Measurement of Inhibition of Root Growth*. (1993).
- ISO 11269-2: *Soil Quality – Determination of the Effects of Pollutants on Soil Flora. Part 2: Effects of Chemicals on the Emergence and Growth of Higher Plants*. (1995).
- Směrnice MŽP ČR č. 02 – 2003 s požadavky pro propůjčení ochranné známky Ekologicky šetrný výrobek Národního programu označování ekologicky šetrných výrobků. *Oleje pro mazání řezných částí motorových pil*. (2003).
- Grothe D. R., Dickson K. L., Reed-Judkins D.K.: *Whole Effluent Toxicity Testing: An Evaluation of Methods and Prediction of Receiving System Impacts*. SETAC Press, Pensacola 1996.
- Munawar M., Munawar I. F., Mayfield C. I., McCarthy L. H.: *Hydrobiologia* 188/189, 93 (1989).
- Evans M. S.: *Toxic Contaminants and Ecosystem Health: A Great Lakes Focus*. John Wiley and Sons, New York 1988.
- Calow P.: *Hydrobiologia* 188/189, 61 (1989).
- Cairns J., Pratt J. R.: *Hydrobiologia* 188/189, 5 (1989).
- Směrnice EU č. 2000/60/ES, *Rámcová směrnice vodní politiky Evropské unie*. (2000).
- ISO 7346 *Water Quality – Determination of the Acute Lethal Toxicity of Substances to a Freshwater Fish. – Part 1,2,3*. International organisation for standardisation, (1984).
- ISO 10229: *Water duality. Determination of the Prolonged Toxicity of Substances to Freshwater Fish Method for Evaluating the Effects of Substances on the Growth Rate of Rainbow Trout (Oncorhynchus Mykiss Walbaum (Teleostei, Salmonidae))*, (1994).
- ISO 6341 *Water Quality – Determination of the Inhibition of the Mobility of Daphnia magna Straus (Cladocera, Crustacea)*. International Organisation for Standardisation. (1982).
- ISO/CD 20079 *Water Quality – Determination of the Toxic Effect of Water Constituents and Waste Water to Duckweed (Lemna minor) – Duckweed Growth Inhibition Test*. (2001).
- ISO 8692: *Water Duality. Freshwater Algal Growth Inhibition Test with Unicellular Green Algae*. (2004).
- ISO 11348-1-3:1998: *Water Duality. Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of Vibrio fischeri (Luminescent Bacteria Test)*. (1998).
- ISO/WD 20665: *Water Duality. Determination of Chronic Toxicity to Ceriodaphnia dubia*. V procesu schvalování, (2005).
- ISO/WD 20666: *Water Duality. Determination of Chronic Toxicity to Brachionus calyciflorus in 48 h*. Draft (2005).
- ISO 10712:1995 *Water Duality. Pseudomonas putida Growth Inhibition Test (Pseudomonas Cell Multiplication Inhibition Test)*. (1995).
- ISO 13829: *Water Quality Determination of the Genotoxicity of Water and Waste Water Using the Umu-test*. (2000).

V. Kočí (*Department of Environmental Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Importance of Toxicity Tests for Assessment of Effects of Chemicals on Environment**

Toxicity testing is an internationally accepted approach to ambient quality assessment. The relation between environmental chemistry and ecotoxicology is discussed. A short historical overview of ecotoxicology is

described. The application potential of toxicity testing in environmental monitoring practice is assessed. The need of deeper education in ecotoxicology in connection with environmental chemistry and other sciences is mentioned. The toxicity testing is very helpful in environmental assessment programmes, but it is often incorrectly used in the Czech Republic due to lack of scientific background.

LIGNINOLYTICKÉ ENZYMY JAKO ÚČINNÉ NÁSTROJE PRO BIODEGRADACI OBTÍŽNĚ ROZLOŽITELNÝCH ORGANOPOLUTANTŮ

MARTIN ŠUŠLA a KATEŘINA SVOBODOVÁ

Laboratoř experimentální mykologie, Mikrobiologický
ústav AVČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4
susla@biomed.cas.cz

Došlo 2.12.05, přijato 11.5.06.

Klíčová slova: ligninperoxidasa, mangan-dependentní
peroxidasa, lakasa, biodegradace, houby bílé hniloby

Obsah

1. Úvod
2. Produkce ligninolytických enzymů houbami bílé hniloby a jejich význam při degradaci ligninu
3. Charakteristika ligninolytických enzymů
 - 3.1. Ligninperoxidasa
 - 3.2. Mangan-dependentní peroxidasa
 - 3.3. Lakasa
 - 3.4. Versatilní peroxidasa
4. Regulace exprese genů kódujících ligninolytické enzymy
5. Uplatnění ligninolytických enzymů v degradaci organopolutantů
6. Využití ligninolytických enzymů v biotechnologických aplikacích

1. Úvod

Znečištění životního prostředí nebezpečnými odpady, které obsahují obtížně rozložitelné látky, představuje v současné době významný ekologický problém. Jen v USA dosahuje roční produkce nebezpečných odpadů asi čtyřiceti miliónů tun. Přestože jsou některé produkované odpady v životním prostředí úspěšně rozkládány, existuje řada organických sloučenin, které vykazují extrémní odolnost vůči mikrobiální degradaci¹.

Pro remediaci těchto typů látek byly vyvinuty fyzikální či chemické technologie založené na adsorbci, precipitaci, chemické oxidaci nebo membránové filtraci². Podstatnou nevýhodou uvedených technologií je jejich finanční nákladnost a také možnost vzniku degradačních derivátů, které jsou toxičtější a odolnější dalšímu rozkladu než původní sloučeniny³. Alternativou postupů využívajících fyzikální a chemické degradace je biologická dekontaminace a bioremediace. Jedná se o technologický proces s účastí biologického systému, jehož cílem je efektivně

odstranit polutanty z životního prostředí⁴.

Mikroorganismy mohou mineralizovat organické polutanty na anorganické sloučeniny, jako je CO₂, H₂O, Cl⁻ aj. Účinnost bioremediace perzistentních organopolutantů však z velké části závisí na biodegradační kapacitě použitého mikroorganismu. Bylo prokázáno, že houby bílé hniloby jsou schopny svým ligninolytickým enzymovým systémem degradovat a mineralizovat širokou skupinu obtížně rozložitelných látek⁵. Mezi tyto látky patří např. významné polutanty životního prostředí, jako jsou pesticidy, polychlorované bifenylly, polycyklické aromatické uhlovodíky, syntetická barviva, muniční odpad a syntetické polymery.

Ligninolytický enzymový systém byl popsán u mnoha dřevokazných hub bílé hniloby⁶. Tento referát shrnuje dosavadní poznatky o lignin-degradujících enzymech dřevokazných hub a jejich přímé účasti v biodegradačních procesech. Současně se referát zaměřuje na různé možnosti aplikace ligninolytických enzymů v bioremediacích těžko rozložitelných organopolutantů.

2. Produkce ligninolytických enzymů houbami bílé hniloby a jejich význam při degradaci ligninu

Dřevokazné basidiomycetní houby označované jako houby bílé hniloby jsou organismy známé produkcí lignin-degradujících enzymů. Označení houby bílé hniloby je odvozeno od vzhladu jimi napadeného dřeva. Tyto houby se vyznačují zcela ojedinělou schopností degradovat lignin. Rozložení ligninu vede u atakovaného dřeva k jeho vybělení⁷.

Lignin patří mezi třetí nejpočetnější biopolymer na Zemi (po celulóse a hemicelulóse). Jedná se o amorfní heterogenní polyfenolický biopolymer tvořený třemi základními monomery, koniferyly alkoholem, sinapyl alkoholem a *p*-kumaryl alkoholem⁸. Vzhledem ke značné složitosti molekuly ligninu je obtížné určit jeho přesnou chemickou strukturu a molekulovou hmotnost. Rovněž izolace nativního ligninu je velmi komplikovaná. Biodegradace ligninu představuje klíčový krok v koloběhu uhlíku v přírodě⁸.

Mezi nejprostudovanější ligninolytické enzymy hub bílé hniloby se řadí ligninperoxidasa (LiP, E.C. 1.11.1.14), mangan-dependentní peroxidasa (MnP, E.C. 1.11.1.13) a lakasa (Lac, E.C. 1.10.3.2)⁹. Někteří autoři uvádějí také mangan-independentní MnP a jiné versatilní peroxidasy^{10,11}.

S těmito enzymy v biodegradaci ligninu dále spolupracují enzymy, které již nemají schopnost rozkládat lignin samy o sobě. Jsou to např. glyoxaloxidasa (E.C. 1.2.3.5), superoxiddismutasa (E.C. 1.15.1.1), glukosaoxidasa (E.C. 1.1.3.4), arylalkoholoxidasa (E.C. 1.1.3.7)

a cellobiosadehydrogenasa (E.C. 1.1.99.18). Tyto enzymy produkují H_2O_2 vyžadovaný ligninolytickými peroxidasami nebo jinak propojují lignocelulosoové degradační dráhy¹².

Houby bílé hniloby je možné na základě produkce ligninolytických enzymů rozdělit do několika skupin¹³. Tzv. LiP-MnP skupina obsahuje nejprostudovanějšího zástupce hub bílé hniloby *Phanerochaete chrysosporium* Burds. Houby patřící do skupiny LiP-MnP se vyznačují produkcí ligninperoxidasy a MnP. Zbývajícími skupinami jsou MnP-Lac, LiP-Lac a nově skupina hub produkující tzv. versatilní peroxidasy.

3. Charakteristika ligninolytických enzymů

Hlavní ligninolytické enzymy hub bílé hniloby představují peroxidasy (LiP, MnP, versatilní peroxidasa) a fenoloxidas lakasa. Jsou to oxidativní a vzhledem k velké polymerní molekule jejich substrátu, ligninu, největší extracelulárně produkované enzymy. Substrátová specifita ligninolytických enzymů je velmi nízká vzhledem k nepravidelné struktuře molekuly ligninu. Právě nízká substrátová specifita dodává ligninolytickým enzymům široký biodegradační potenciál. Navíc bylo prokázáno, že ligninolytické enzymy jsou kódovány vždy několika geny, čímž je v houbových kulturách umožněna produkce různých izoenzymů lišících se svými katalytickými vlastnostmi v závislosti na vnějších podmínkách¹⁴.

3.1. Ligninperoxidasa

Ligninperoxidasa (LiP) je glykoprotein s molekulovou hmotností v rozmezí 40–45 kDa. Jedná se o složený protein obsahující hem. V přítomnosti endogenně vytvářeného H_2O_2 katalyzuje oxidaci nefenolických aromatických struktur ligninu za vzniku aryl kationtových radikálů¹⁵.

Během svého katalytického cyklu (obr. 1) je LiP oxi-

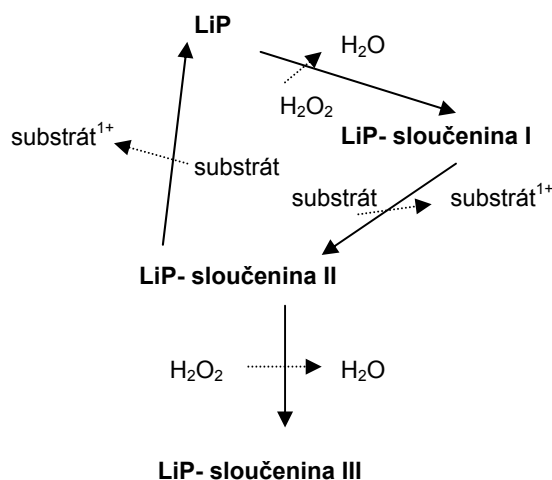
dována H_2O_2 . Dochází k odejmutí dvou elektronů z její molekuly a vzniká meziprodukt (sloučenina I), který poté oxiduje substrát odstraněním jednoho elektronu za vzniku redukovatelnějšího enzymového meziproduktu (sloučenina II). Tento meziprodukt pak oxiduje další molekulu substrátu odejmutím jednoho elektronu, čímž se enzym vrací do svého původního stavu. V přítomnosti nízké koncentrace substrátu a nadbytku H_2O_2 může být sloučenina II díky své vysoké reaktivitě s H_2O_2 přeměněna na neaktivní formu enzymu (sloučenina III)¹⁵.

Inaktivaci enzymu v nadbytku H_2O_2 brání aromatické látky jako např. veratryl alkohol a tryptofán. Pokud jsou tyto sloučeniny s protektivním účinkem přítomny, stávají se pro sloučeninu II vhodnějším substrátem a umožní dokončení katalytického cyklu LiP (cit.¹⁶).

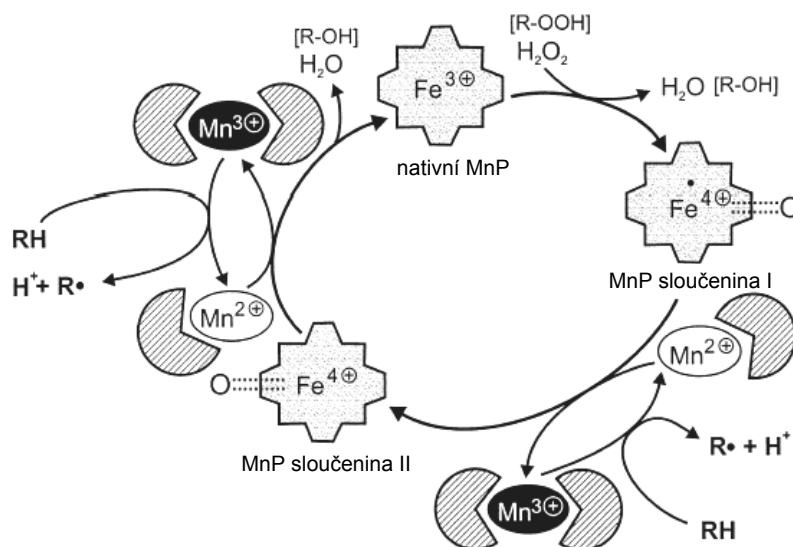
3.2. Mangan-dependentní peroxidasa

Mn-dependentní peroxidasa (MnP) je také extracelulární hem-obsahující peroxidasa, která katalyzuje H_2O_2 -dependentní oxidaci Mn^{2+} na vysoce reaktivní Mn^{3+} . Kation Mn^{3+} pak následně oxiduje fenolické části ligninu za vzniku volných radikálů. Vysoká reaktivita Mn^{3+} vyžaduje stabilizaci houbou produkovanými chelátory¹⁷. MnP je často produkována ve formě četných izoenzymů, jejichž molekulová hmotnost se pohybuje v rozmezí 45–55 kDa (cit.¹⁸). Izoenzymy MnP se liší zejména v izoelektrických bodech, které se nachází spíše v kyselé oblasti (pH 3–4, cit.¹⁹).

Katalytický cyklus MnP (obr. 2) je podobný jako u ostatních hemových peroxidas. Zahrnuje jak nativní formu enzymu obsahující kation Fe^{3+} , tak reaktivní meziprodukty (sloučenina I, sloučenina II)²⁰. Na rozdíl od jiných peroxidas preferuje MnP jako substrát Mn^{2+} . Kation Mn^{2+} vystupuje jako donor jednoho elektronu a je oxidován na Mn^{3+} . Reaktivní Mn^{3+} je stabilizován karboxylovými kyselinami (šřavelová, malonová, mléčná). Vzniklé cheláty mohou následně katalyzovat jedno-elektronovou oxidaci



Obr. 1. Katalytický cyklus ligninperoxidasy (LiP) dřevokazných hub

Obr. 2. Katalytický cyklus mangan-dependentní peroxidasy (MnP) (cit.²⁰)

různých substrátů²⁰.

3.3.3. Lakasa

Lakasa (Lac) je *N*-glykosylovaná fenoloxidas. Bývá produkována mnoha houbami bílé hniloby¹³. Patří do skupiny oxidas obsahujících měď, které katalyzují čtyřelektronovou redukci kyslíku na vodu. Lac ligninolytických hub obsahuje ve své molekule čtyři atomy mědi (všechny v oxidačním stavu 2+), které jsou rozmístěny mezi třemi odlišnými vazebnými místy. Tyto ionty mědi hrají důležitou roli v katalytickém mechanismu enzymu²¹.

Lac představuje velmi nespecifický enzym s molekulovou hmotností v rozmezí 60–70 kDa (cit.²¹). Oxiduje mnoho odlišných sloučenin, jako jsou fenoly, polyfenoly, aromatické aminy a nefenolické organické substráty za vzniku reaktivních radikálů, které podléhají další již neenzymatické depolymerizaci, repolymerizaci nebo demethylaci. Kromě účasti Lac při degradaci ligninu zastává tento enzym u hub i další fyziologicky významné funkce. Podílí se např. na sporulaci, detoxifikaci či tvorbě buněčného pigmentu²².

Lac je taktéž mnohými houbami produkována ve formě různých izoenzymů. Jedná se o intracelulární i extracelulární enzymy, které jsou vylučovány do kultivačního média. Studie některých druhů hub naznačují přítomnost Lac vázané v jejich buněčné stěně²³.

3.4. Versatilní peroxidasa

Versatilní peroxidasa (VP) byla jako ligninolytický enzym poprvé popsána u houby *Pleurotus eryngii*²⁴. Později byla přítomnost VP prokázána také u dalších druhů

hub *Pleurotus* a *Bjerkandera*^{25,26}. VP je schopna katalyzovat jak redoxní reakce typické pro LiP, tj. oxidaci nefenolických aromatických substrátů za vzniku aromatických radikálů, tak reakce typické pro MnP, tj. oxidaci Mn²⁺ na Mn³⁺. Katalytické vlastnosti VP vedly k označení tohoto enzymu jako LiP-MnP hybrid²⁷. Hybridní vlastnosti VP byly potvrzeny analýzou trojrozměrného modelu enzymu, na kterém byly nalezeny jak struktury přítomné u MnP, tak u LiP. VP z *P. eryngii* má vyšší afinitu k H₂O₂ a Mn²⁺, než je tomu u peroxidasy houby *P. chrysosporium*²⁷. Navíc také dobře oxiduje substituované fenoly, jež zmíněné peroxidasy neoxidují.

Produkce VP v širším spektru ligninolytických hub nebyla zatím detailněji studována. Dosud chybí též detailnější informace o biodegradčním potenciálu tohoto enzymu.

4. Regulace exprese genů kódujících ligninolytické enzymy

Regulace genů kódujících ligninolytické enzymy byla studována na úrovni transkripce (mRNA) především u modelového organismu dřevokazných hub *P. chrysosporium*^{28,29}. Ligninolytické houby mají ve svém genomu několik blízkce příbuzných, avšak odlišně regulovaných *mnp* a *lip* genů. Genom *P. chrysosporium* obsahuje minimálně deset *lip* genů označovaných jako *lipA* až *lipJ* (cit.²⁸) a tři *mnp* geny označované jako *mnp1* až *mnp3* (cit.²⁹). V důsledku velkého počtu homologních genů *lip*, *mnp* a *lac* přítomných v genomu ligninolytických hub je hodnocení exprese pomocí klasických metod jako je Northern

blot analýza a RT-PCR komplikované³⁰.

Obecně lze říct, že exprese ligninolytických genů u hub bílé hniloby je spouštěna jako odpověď na stres vyvolaný vyčerpáním nebo naopak zvýšením koncentrace živin. Je potřeba zmínit, že lignin není pro houby bílé hniloby substrátem primárního metabolismu, nýbrž je degradován během sekundárního metabolismu pravděpodobně proto, aby byl jeho rozložením umožněn přístup k polysacharidům uloženým v lignino-polysacharidovém komplexu³¹. Sám lignin neslouží jako zdroj uhlíku ani energie.

U *P. chrysosporium* je exprese *mnp* genů aktivována vyčerpáním dostupného dusíku³². Exprese *mnp* v houbových kulturách je na úrovni transkripce regulována také H_2O_2 , Mn^{2+} , tepelným šokem a přítomností některých látek, např. ethanolu nebo 2,4-dichlorofenolu³³. Regulace Mn^{2+} je na regulaci dusíkem nezávislá³⁴.

Expres *lip* je rovněž ovlivněna koncentrací Mn. Bylo prokázáno úplné zastavení produkce LiP, pokud byla v médiu vysoká hladina Mn (cit.³⁵), přičemž v médiu bez Mn je LiP *P. chrysosporium* syntetizována i při nižších hladinách kyslíku, který je pro tvorbu LiP jinak nezbytný³⁶.

Expres *lac* genů u hub bílé hniloby není tak striktně závislá na hladině dostupných živin. U mnoha basidiomycetních hub se Lac tvoří konstitutivně³⁷. Nízká konstitutivní exprese Lac může být zvýšena induktory³⁸. Jako induktory aktivity Lac mohou sloužit aromatické sloučeniny, např. 2,5-xylydin nebo veratrylalkohol. Aktivitu Lac zvyšuje i přidávek Cu^{2+} působící regulačně na úrovni transkripce³⁹.

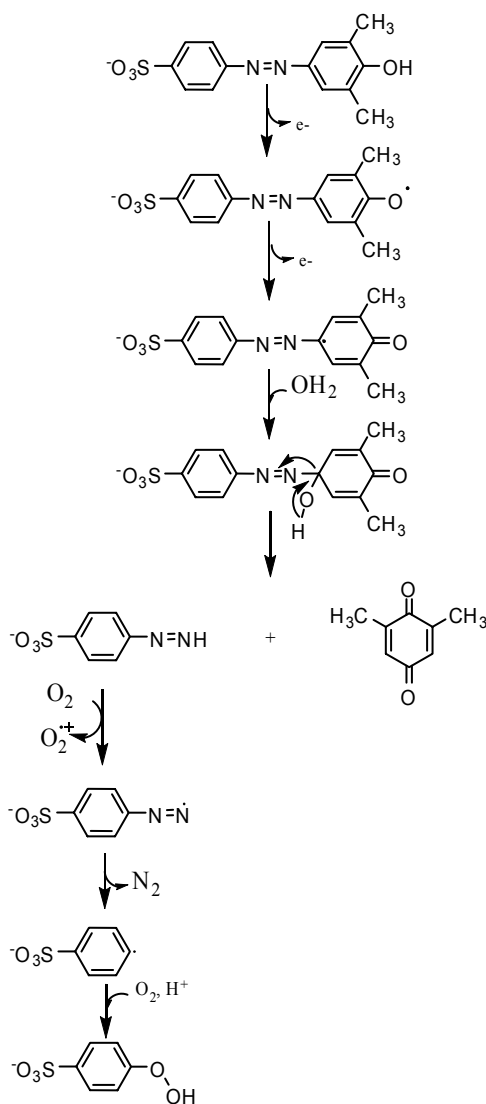
Již v dřívější době se prokázalo, že regulace produkce ligninolytických enzymů je značně komplikovaná a u některých druhů hub, např. *Bjerkandera* sp., se výrazně liší od poznatků získaných s *P. chrysosporium*⁴⁰. Studium těchto regulačních mechanismů je významné z hlediska možného zvýšení biodegradční kapacity jednotlivých hub bílé hniloby.

5. Uplatnění ligninolytických enzymů v degradaci organopolutantů

Schopnost hub bílé hniloby transformovat a/nebo mineralizovat široké spektrum organopolutantů byla popsána v řadě studií⁵. Biodegradčních procesů se ve většině případů přímo účastní ligninolytické enzymy⁴¹.

U některých druhů dřevokazných hub bylo zjištěno, že mohou rozkládat nebezpečné aromatické nitrosloučeníny⁴². Např. *P. chrysosporium* byla schopna mineralizovat 2,4,6-trinitrotoluen⁴³. Studie s purifikovanou MnP prokázala, že za degradaci této explozivní aromatické sloučeniny byly odpovědné ligninolytické enzymy⁴⁴.

Ligninolytické enzymy hub bílé hniloby se přímo uplatňují také při biodegradaci polychlorovaných bifenyly (PCB)^{43,45}. Dec a Bollag⁴⁶ uvádí zapojení Lac houby *Trametes versicolor* v dehalogenaci PCB. V současné době však dosud není přesná role ligninolytických enzymů při



Obr. 3. Navržený mechanismus degradace 4-(4'-sulfofenylazo)-2,6-dimethylfenolu pomocí *P. chrysosporium* LiP (cit.⁵²)

odstraňování PCB známa.

Ligninolytické enzymy hrají důležitou roli i při degradaci a mineralizaci polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU), které svou toxicitou a perzistencí v životním prostředí představují vážný ekologický problém⁴⁷. Purifikovaná MnP houby *P. chrysosporium* efektivně oxidovala dvanáct různých PAU tvořených 3–6 aromatickými kruhy⁴⁸. Lac *T. versicolor* byla rovněž schopna oxidovat *in vitro* PAU, jako acenaftalen, acenaftylen, anthracen a fluoren⁴⁹.

Houby bílé hniloby jsou také často studovanými mikroorganismy z hlediska jejich schopnosti účinně degradovat syntetická barviva^{50,51}. Mechanismus dekolorizace syntetických barviv houbami bílé hniloby není zatím uspokojivě objasněn. V současné době je studováno uplatnění jednotlivých ligninolytických enzymů v dekolorizaci a degradaci syntetických barviv *in vitro*.

LiP *P. chrysosporium* oxiduje různá sulfonovaná azo barviva za vzniku benzochinonů a sulfofenyl hydroperoxidů⁵². Degradací mechanismus zahrnuje dvě enzymově katalyzované jedno-elektronové oxidace fenolického kruhu azo barviva (obr. 3). Vznik karboniového iontu je následován několika neenzymovými reakcemi, které vedou k rozpadu molekuly barviva.

MnP produkovaná houbou *Phanerochaete sordida* dokázala v přítomnosti surfaktantu Tween 80 dekolorizovat *in vitro* barvivo Reactive Red 120 (cit.⁵³). Rovněž MnP izolovaná z *P. chrysosporium* vykazuje schopnost dekolorizovat vybraná syntetická barviva *in vitro*⁵⁴. Moreira a spol.⁵⁵ uvádí, že zvýšení koncentrace Mn v kultivačním médiu vedlo k indukci aktivity MnP u hub *P. sordida* a *P. chrysosporium*. Vyšší aktivita MnP pozitivně korelovala s dekolorizační kapacitou studovaných hub.

Účast v dekolorizaci syntetických barviv byla prokázána i u četných lakas hub bílé hniloby. Ukázalo se, že Lac produkovaná houbou *T. versicolor* umí degradovat i strukturně odlišná syntetická barviva, jako jsou azo, anthrachinonová a indigo barviva⁵⁶. Mechanismus degradace syntetických barviv pomocí Lac *T. versicolor* se liší v závislosti na struktuře použitého barviva. Anthrachinonové barvivo Acid Green 27 je přímo oxidováno Lac, zatímco oxidace azo barviva Acid Violet 7 a indigo barviva Indigo Carmine je realizována pouze za účasti redoxních mediátorů⁵³. Přídavek redoxních mediátorů, např. 2,2-azino-di-(3-ethylbenzothiazolin-6-sulfonové kyseliny) nebo 1-hydroxybenzotriazololu, může takto dále rozšířit již tak široké spektrum lakasami oxidovaných substrátů^{57,58}.

Dekolorizační studie s Lac z *Trametes hirsuta* demonstrovaly schopnost Lac dekolorizovat triarylmethanová, azo i anthrachinonová barviva a současně snížení biologické toxicity těchto látek⁵⁹.

6. Využití ligninolytických enzymů v biotechnologických aplikacích

Jak již bylo uvedeno, ligninolytické enzymy hub bílé hniloby degradují široké spektrum obtížně rozložitelných organopolutantů. Jejich vysoká degradační schopnost nabízí možnost uplatnění ligninolytických enzymů v bioremediaci organopolutantů. Širšímu použití v praxi však dosud brání několik faktorů.

Množství enzymů produkovaných kulturami dřevokazných hub za neindukčních podmínek není pro průmyslové využití dostačující. Zvýšení jejich produkce často vyžaduje přídavek toxických a/nebo drahých induktorů⁶⁰. Řešením tohoto problému může být heterologní exprese v geneticky modifikovaných askomycetních organismech. Tato strategie byla aplikována na produkci lakasy v kvasince *Saccharomyces cerevisiae*^{61,62}. Katalytické vlastnosti heterologně exprimovaných enzymů však mohou být díky rozdílům v glykosylaci natolik odlišné, že jsou tyto rekombinantní enzymy pro aplikaci v bioremediacích následně nevhodné⁶³. Další možností je exprese ligninolytických enzymů u basidiomycetních hub

s použitím vysoce účinných promotorů předřazených genům ligninolytických enzymů⁶⁴.

Dosavadní povzbudivé výsledky z laboratorních studií s ligninolytickými enzymy vedly ke konstrukci mnoha různých typů bioreaktorů pro kultivaci ligninolytických hub. Bioreaktory zajišťují stabilní prostředí pro kontinuální degradaci organopolutantů a umožňují snadnou regulaci průběhu biodegradačního procesu. Imobilizované mycelium *Bjerkandery adusta* bylo použito pro dekolorizaci diazo barviva Reactive Black 5 v tankovém reaktoru⁶⁵. Měření aktivit ligninolytických enzymů v průběhu dekolorizačního procesu ukázalo, že za dekolorizaci barviva byly pravděpodobně zodpovědné aktivity LiP a MnP. Dekolorizace Basic Blue 22 pomocí *P. sordida* byla studována v rotačním biologickém kontaktoru⁶⁶. Nejvyšší dekolorizační účinnosti (80 %) bylo dosaženo za použití plastických disků jako pevného nosiče pro růst houbového mycelia.

Další typ reaktorů pro remediaci organopolutantů představují membránové reaktory s imobilizovanými purifikovanými ligninolytickými enzymy⁶⁷. Abadulla a spol.⁵⁹ ukázali, že imobilizace enzymu zvyšuje jeho stabilitu a toleranci vůči enzymovým inhibitorům a různým průmyslovým aditivům.

I když je vzhledem k rozdílným použitým kultivačním podmínkám velmi složité porovnávat jednotlivé dosažené výsledky, aplikace bioreaktorů pro bioremediace obtížně rozložitelných látek se jeví jako velmi slibné řešení ekologického problému kontaminace životního prostředí průmyslovými organopolutanty. Využití degradačních aktivit ligninolytických enzymů pro bioremediaci organopolutantů vede nejen k odstranění těchto látek ze životního prostředí, ale účinně též snižuje jejich biologickou toxicitu. Vzhledem k široké substrátové specifitě představují ligninolytické enzymy hub bílé hniloby slibné bioremediační agens.

LITERATURA

1. Fernando T., Aust S. D., v knize: *Biological Degradation and Bioremediation of Toxic Chemicals* (Chandry G. R., ed.), str. 386–402. Chapman & Hall, London 1994.
2. Yeh R. Y. L., Thomas A.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 63, 55 (1995).
3. Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P.: *Bioresour. Technol.* 77, 247 (2001).
4. Head I. M.: *Microbiology* 144, 599 (1998).
5. Pointing S. B.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 57, 20 (2001).
6. Leonowicz A., Matuszewska A., Luterek J., Ziegenhagen D., Wojtas-Wasilewska M., Cho N. S., Hofrichter M., Rogalski J.: *Fungal Genet. Biol.* 27, 175 (1999).
7. Reddy C. A.: *Curr. Opin. Biotechnol.* 6, 320 (1995).
8. Hatakka A., v knize: *Biopolymers* (Steinbüchel A., ed.), kap. 5. WILEY-VCH, Weinheim 2001.

9. Tuor U., Winterhalter K., Fiechter A.: *J. Biotechnol.* **41**, 1 (1995).
10. Ruiz-Duenas F. J., Camarero S., Perez-Boada M., Martinez M. J., Martinez A. T.: *Biochem. Soc. Trans.* **29**, 116 (2001).
11. Heinfling A., Martinez M. J., Martinez A. T., Bergbauer M., Szewzyk U.: *Appl. Environ. Microbiol.* **64**, 2788 (1998).
12. Leonowicz A., Cho N. S., Luterek J., Wilkolazka A., Wojtas-Wasilewska M., Matuszewska A., Hofrichter M., Wesenberg D., Rogalski J.: *J. Basic Microbiol.* **41**, 185 (2001).
13. Hatakka A.: *FEMS Microbiol. Rev.* **13**, 125 (1994).
14. Martinez A. T.: *Enzyme Microb. Technol.* **30**, 425 (2002).
15. Wariishi H., Gold M. H.: *FEBS Lett.* **243**, 165 (1989).
16. Collins P. J., Field J. A., Teunissen P., Dobson A. D. W.: *Appl. Environ. Microbiol.* **63**, 2543 (1997).
17. Mäkelä M., Galkin S., Hatakka A., Lundell T.: *Enzyme Microb. Technol.* **30**, 542 (2002).
18. de la Rubidia T., Linares A., Peres J., Munoz-Dorado J., Romea J., Martinez J.: *Res. Microbiol.* **153**, 547 (2002).
19. Ha H. C., Honda Y., Watanabe T., Kuwahara M.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **55**, 704 (2001).
20. Hofrichter M.: *Enzyme Microb. Technol.* **30**, 454 (2002).
21. Baldrian P.: *FEMS Microbiol. Rev.* **30**, 215 (2006).
22. Thurston C. F.: *Microbiology-Uk* **140**, 19 (1994).
23. Zhu X. D., Gibbons J., Garcia-Rivera J., Casadevall A., Williamson P. R.: *Infect. Immun.* **69**, 5589 (2001).
24. Martinez M. J., Ruiz-Duenas F. J., Guillen F., Martinez A. T.: *Eur. J. Biochem.* **237**, 424 (1996).
25. Sarkar S., Martinez A. T., Martinez M. J.: *Biochim. Biophys. Acta* **1339**, 23 (1997).
26. Moreira P. R., Duez C., Dehareng D., Antunes A., Almeida-Vara E., Frere J. M., Malcata F. X., Duarte J. C.: *J. Biotechnol.* **118**, 339 (2005).
27. Moreira P. R., Bouillenne F., Almeida-Vara E., Malcata F. X., Frere J. M., Duarte J. C.: *Enzyme Microb. Technol.* **38**, 28 (2006).
28. Gaskell J., Stewart P., Kersten P. J., Covert S. F., Reiser J., Culen D.: *Bio-technology* **12**, 1372 (1994).
29. Alic M., Akileswaran L., Gold M. H.: *Biochim. Biophys. Acta* **1338**, 1 (1997).
30. Aro N., Pakula T., Penttilä M.: *FEMS Microbiol. Rev.* **29**, 719 (2005).
31. Jeffries T. W.: *Biodegradation* **1**, 163 (1990).
32. Li D., Alic M., Gold M. H.: *Appl. Environ. Microbiol.* **60**, 3447 (1994).
33. Sheel T., Hofer M., Ludwig S., Holker U.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **54**, 686 (2000).
34. Hamman O. B., de la Rubia T., Martinez J.: *FEMS Microbiol. Lett.* **177**, 137 (1999).
35. Reddy C. A., D'Souza T. M.: *FEMS Microbiol. Rev.* **13**, 137 (1994).
36. Rothschild N., Levkowitz A., Hadar Y., Dosoretz C. G.: *Appl. Environ. Microbiol.* **65**, 483 (1999).
37. Collins P., Dobson A. W.: *Appl. Environ. Microbiol.* **63**, 3444 (1997).
38. Eggert C., Temp U., Dean J. F. D., Eriksson K. E. L.: *FEBS Lett.* **391**, 144 (1996).
39. Galhaup C., Haltrich D.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **56**, 225 (2001).
40. Mester T., Pena M., Field J. A.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **44**, 778 (1996).
41. Rabinovich M. L., Bolobova A. V., Vasilchenko L. G.: *Appl. Biochem. Microbiol.* **40**, 1 (2004).
42. Donnelly K. C., Chen J. C., Huebner H. J., Brown K. W., Autenrieth R. L., Bonner J. S.: *Environ. Toxicol. Chem.* **16**, 1105 (1997).
43. Paszynski A., Crawford R. L.: *Biotechnol. Prog.* **11**, 368 (1995).
44. Scheibner K., Hofrichter M.: *J. Basic Microbiol.* **38**, 51 (1998).
45. Novotný C., Vyas B. R. M., Erbanová P., Kubátová A., Šašek V.: *Folia Microbiol.* **42**, 136 (1997).
46. Dec J., Bollag J. M.: *Environ. Sci. Technol.* **29**, 657 (1995).
47. Andersson B. E., Henrysson T.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **46**, 647 (1996).
48. Bogan B. W., Lamar R. T.: *Appl. Environ. Microbiol.* **61**, 2631 (1995).
49. Johanes C., Majcherczyk A.: *Appl. Environ. Microbiol.* **66**, 524 (2000).
50. McMullan G., Meehan C., Conneely A., Kirby N., Robinson T., Nigam P., Banat I. M., Marchant R., Smyth W. F.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **56**, 81 (2001).
51. Wesenberg D., Kyriakides I., Agathos S. N.: *Biotechnol. Adv.* **22**, 161 (2003).
52. Chivukula M., Spadaro J. T., Renganathan V.: *Biochemistry* **34**, 7765 (1995).
53. Harazono K., Watanabe Y., Nakamura K.: *J. Biosci. Bioeng.* **95**, 455 (2003).
54. Moldes D., Couto S. R., Cameselle C., Sanroman M. A.: *Chemosphere* **51**, 295 (2003).
55. Moreira M. T., Mielgo I., Feijoo G., Lema J. M.: *Biotechnol. Lett.* **22**, 1499 (2000).
56. Wong Y. X., Yu J.: *Water Res.* **33**, 3512 (1999).
57. Claus H., Faber G., König H.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **59**, 672 (2002).
58. Hou H. M., Zhou J. T., Wang J., Du C. H., Yan B.: *Process Biochem.* **39**, 1415 (2004).
59. Abadulla E., Tzanov T., Costa S., Robra K. H., Cavaco-Paulo A., Gubitza G. M.: *Appl. Environ. Microbiol.* **66**, 3357 (2000).
60. Soden D. M., Dobson A. D. W.: *Microbiology* **147**, 1755 (2001).
61. Necochea R., Valderrama B., Diaz-Saladoval S., Folch-Mallol J. L., Vazquez-Duhalt R., Iturriaga G.: *FEMS Microbiol. Lett.* **244**, 235 (2005).
62. Valkonen M., Penttilä M., Saloheimo M.: *Mol. Gen. Genet.* **272**, 443 (2004).
63. Larrondo L. F., Avila M., Salas L., Cullen D., Vicuna R.: *Microbiology* **149**, 1177 (2003).

64. Kajita S., Sugawara S., Miyazaki Y., Nakamura M., Katayama Y., Shishido K., Imura Y.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 66, 194 (2004).
65. Mohorcic M., Friedrich J., Pavko A.: *Acta Chimica Slovenia* 51, 619 (2004).
66. Yang G., Liu Y., Kong Q. G.: *Process Biochem.* 39, 1401 (2004).
67. Lopez C., Mielgo I., Moreira M. T., Feijoo G., Lema J. M.: *J. Biotechnol.* 99, 249 (2002).

M. Šušla and K. Svobodová (*Laboratory of Experimental Mycology, Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Ligninolytic Enzymes as Useful Tools for Biodegradation of Recalcitrant Organopollutants**

Basidiomycetes fungi are known to degrade various organopollutants, including polyaromatic hydrocarbons, pesticides, several polychlorinated compounds, and synthetic dyes. Their biodegradation capacity is often correlated with the production of nonspecific oxidative ligninolytic enzymes such as lignin peroxidase, Mn-dependent peroxidase, and laccase. The review summarizes the most important characteristics of ligninolytic enzymes from the viewpoint of their application in bioremediation processes. The focus is on the involvement of ligninolytic enzymes in synthetic dye decolorization, showing a proposed pathway of lignin peroxidase oxidation of azo dyes. It was concluded that bioreactors with the fungi or pure ligninolytic enzymes could become a promising bioremediation technology applicable to industrial waste water treatment.

16. Konference APROCHEM 2007

16. – 18. duben 2007 Milovy – Sněžné n.M. Hotel Devět Skal

Chemické technologie • Ropa • Petrochemie • Polymery

Udržitelný rozvoj průmyslu • Výzkum • Školství • Prostředí • Bezpečnost • Legislativa

2. Symposium ODPADOVÉ FÓRUM 2007

18. – 20. duben 2007 Milovy – Sněžné n.M. Hotel Devět Skal

Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství

Nebezpečné, chemické, biodegradabilní a inertní odpady • Termické využití • Recyklace

Sanace zátěží • Systémové otázky • Odpadní vody • Odpadní plyny • Čištění exhalací

Doprovodná technická výstavka + Firemní prezentace + Nabídka možností inzerce.

Odborné příspěvky prosíme nejpozději 15.1.2007. Plná znění elektronicky do 15.3.2007.

Texty příspěvků pro účastníky na CD ROM i v tištěné podobě. Informace účastníkům a autorům na www.aprochem.cz, v 1. cirkuláři v říjnu 2006 a ve 2. cirkuláři v únoru 2007.

Připravuje: PCHE – PetroCHemEng ve spolupráci s ČSPCH, ČSCHL, ČSCH, VŠCHT Praha, SCHP ČR, ÚCHP AV ČR a CEMC. Kontakty: Ing. Jaromír Škarka, CSc., Na Dračkách 13, 162 00 Praha 6, T/F: 233 336 138, T/F: 220 518 698, M: 607 671 866, E: pche@csvts.cz

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

POUŽITÍ KVANTITATIVNÍ ATMOGEOCHEMIE PŘI MONITOROVÁNÍ STARÝCH EKOLOGICKÝCH ZÁTĚŽÍ

PETRA NAJMANOVÁ, PETRA NYPLOVÁ,
MARTIN KUBAL a JOSEF JANKŮ

Ústav chemie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
petra.najmanova@vscht.cz, petra.nyplova@vscht.cz,
Martin.Kubal@vscht.cz, Josef.Janku@vscht.cz

Došlo 27.4.05, přijato 25.10.05.

Klíčová slova: atmogeochemie, VOCs, rozdělovací koeficient, stará ekologická zátěž

Úvod

Kontaminace zemin těkavými organickými látkami představuje jeden z významných problémů současné ochrany životního prostředí v České republice. Tato problematika je řešena v rámci tzv. starých ekologických zátěží. Do skupiny těkavých organických kontaminantů jsou řazeny zejména ropné látky a chlorované uhlovodíky. Podstatně větší nebezpečí představuje druhá zmiňovaná skupina, která je podle současné legislativy mnohem přísněji posuzována¹. Nedílnou součástí procesu nápravy staré ekologické zátěže je monitorování stavu kontaminované lokality, které je první fází nápravného opatření. V této fázi bývá na lokalitě z pravidla vyhlouben určitý počet monitorovacích vrtů pro vzorkování a následné analýzy zeminy, podzemní vody nebo půdního vzduchu.

Jednou z metod použitelnou pro rychlé monitorování kontaminace na lokalitě nesoucí starou ekologickou zátěž je metoda označovaná názvem kvantitativní atmogeochemie. Metoda představuje kombinaci jednoduché instrumentální procedury s nepříliš složitou fyzikálně-chemickou interpretací naměřených výsledků. Tato práce se zaměřila na aplikaci kvantitativní atmogeochemie při sledování koncentrací tetrachlorethylenu v kontaminovaných zeminách z lokality, na které v současné době probíhá náprava staré ekologické zátěže. Na lokalitě byl proveden nejprve standardní atmogeochemický průzkum, přičemž z lokality byly současně odebrány vzorky zeminy pro analýzy v laboratoři.

Cílem práce bylo posouzení shody mezi obsahem kontaminantů v zemině stanoveným rozpouštědlovou extrakcí a mezi výstupem zjištěným technikou kvantitativní atmogeochemie.

Princip atmogeochemického průzkumu

V případě kontaminace těkavými organickými látkami je téměř vždy aplikována metoda atmogeochemického průzkumu, která spočívá v odsátí půdního vzduchu ze stanovené hloubky. Odebraný vzduch je zachycován na sorpční trubičky. Zpětné uvolnění kontaminantů z trubiček je založeno na extrakci vhodným rozpouštědlem či plynem za zvýšené teploty (termická desorpce). Následná analýza je prováděna na plynovém chromatografu. Z obsahu par v odebraném vzorku je pak odhadován, s využitím rovnovážných termodynamických vztahů, odhadován celkový obsah těkavé látky v zemině. Tato metoda je vzhledem ke své jednoduchosti a rychlému použití dostupná každé laboratoři. Metodu je však nutné brát jako semikvantitativní informaci o existující kontaminaci². Tato nevýhoda je z praktického hlediska poměrně závažná a zásadním způsobem snižuje vypovídající schopnost atmogeochemie jako monitorovací techniky.

Cíl práce

Ve snaze zvýšit interpretační možnosti této jednoduché techniky byla realizována studie, jejímž cílem bylo posouzení shody mezi obsahem kontaminantů v zemině stanoveným rozpouštědlovou extrakcí a mezi výstupem zjištěným technikou kvantitativní atmogeochemie pro lokalitu znečištěnou perchlorethylenem (PCE).

Teoretické základy metody

Uvažujme obecnou rovnovážnou distribuci organického těkavého kontaminantu ve třífázovém systému nenasyceného zóna zemina-voda-půdní vzduch. Kontaminant je přítomen ve formě adsorbovaný na částicích zeminy, rozpouštěný v půdní vodě a v plynné formě v půdním vzduchu. Předpokládejme, že se v systému nevyskytuje volná fáze kapalného kontaminantu, a že uvedené formy jsou v termodynamické rovnováze. Pro popis této rovnováhy je nutné vyjít z definice rovnovážných distribučních koeficientů pro dvoufázové systémy (Henryho konstanta, rozdělovací koeficient zemina-voda nebo zemina-vzduch a adsorpční koeficient složky na částicích uhlíku), ve spojení s bilančními rovnicemi systému.

Pro odvození matematického modelu je nutné vyjít z představy běžně prováděné techniky atmogeochemického vzorkování. Do vzorkované zeminy je vyvrtán malop průměrový vrt, pokud možno přímo odběrovou sondou (jde-li o písčité, málo kamenité horizont), nebo vytlučen či odvrátíme sondovací vrt, do kterého je vložena atmogeochemická sonda. Standardní metodou, která vyžaduje odsátí tří až pětinašobného objemu vrtu k odstranění atmo-

sférického vzduchu, je odsáto definované množství půdního vzduchu pro analýzu. Při správně utěsněné sondě je odsáván půdní vzduch, o kterém je možné předpokládat, že se v něm ustavila prakticky rovnovážná koncentrace kontaminujících látek. I když tato podmínka je vždy do určité míry porušena, je možné předpokládat, že při správném vzorkování nejsou koncentrace v půdním vzduchu od rovnovážných příliš vzdáleny.

Postup výpočtu

Odsajeme-li atmogeochemickou sondou měřené hmotnostní množství vzduchu m_A s koncentrací kontaminantu C_A , potom je absolutní množství kontaminantu M_A zachyceného na sorpční trubičce určeno vztahem:

Ta část těkavého kontaminantu, která se vyskytuje v půdním vzduchu, představuje pouze část celkového množství kontaminantu přítomného ve vzorkované matri-

$$M_A = C_A \cdot m_A \quad (1)$$

ci. Další podíl kontaminantu je rozpuštěn v půdní vodě a další podíl je adsorbován na tuhé matici zeminy. Pro výpočet celkového množství kontaminantu distribuovaného v tomto třífázovém systému byla použita bilanční rovnice:

Absolutní množství kontaminantu v jednotlivých fázích lze výhodněji vyjádřit formou hmotnostně koncentračních údajů:

$$M^{\text{total}} = M_A + M_S + M_W \quad (2)$$

Na pravé straně rovnice (3) vystupují tři koncentrační údaje, z nichž koncentraci C_A získáme jako výsledek atmogeochemického měření, zatímco koncentrace C_W a C_S

$$M^{\text{total}} = C_A \cdot m_A + C_S \cdot m_S + C_W \cdot m_W \quad (3)$$

jsou pro přímé měření obtížně dostupné. Zde je nutné si uvědomit, že obvyklý způsob měření obsahu kontaminantu v zemině vycházející z rozpouštědlové extrakce neposkytuje exaktně vyjádřenou koncentraci C_S (i když výsledek bývá ve většině případů vyjádřen jako koncentrace přepočtená na sušinu), ale pouze informaci o celkovém množství kontaminantu ve všech třech fázích zeminy. Toto celkové množství se v naprosté většině případů od exaktně vyjádřené koncentrace C_S neliší. Pro levou stranu rovnice (3) tedy můžeme zavést předpoklad:

Člen C_S^{kor} v rovnici (4) tedy vlastně odpovídá obvyklému způsobu vyjádření koncentrace kontaminantu přepočteného na sušinu v případě, kdy analýzu zeminy provádíme rozpouštědlovou extrakcí.

$$M^{\text{total}} \approx m_S \cdot C_S^{\text{kor}} \quad (4)$$

Na pravé straně rovnice (3) vystupují dva koncentrační

údaje, které se obtížně zjišťují přímým měřením. K jejich určení byla využita Henryho konstanta popisující rozpustnost páry ve vodě (5) a distribuční koeficient K_{AS} (6) popisující adsorpci páry na tuhé fázi. K výpočtu byla použita rovnice (7), kde na pravé straně vystupuje pouze koncentrace C_A , kterou lze snadno zjistit atmogeochemickým měřením, a dále hmotnosti jednotlivých fází zeminy, které lze rovněž snadno změřit.

Koncentraci kontaminantu je možné určit i analýzou extraktu zeminy např. organickým rozpouštědlem. Hodnoty H_i jsou pro většinu kontaminantů uváděny v literatuře.

$$H_i = \frac{C_A}{C_W} \quad (5)$$

$$K_{AS} = \frac{C_A}{C_S} \quad (6)$$

$$C_S^{\text{kor}} = \frac{\left(C_A \cdot m_A + \frac{C_A}{H_i} \cdot m_W + \frac{C_A}{K_{AS}} \cdot m_S \right)}{m_S} \quad (7)$$

Distribuční koeficient K_{AS} je potom definován rovnicí (8).

Z hlediska praktické použitelnosti výše odvozených vztahů je nejobtížnější odhad hodnoty rozdělovacího koeficientu K_d . V nejjednodušším případě se předpokládá, že

$$K_{AS} = \frac{H_i}{K_d} \quad (8)$$

probíhá pouze adsorpce kontaminantů na organický uhlík přítomný v zemině. Pak je hodnota koeficientu K_d úměrná součinu koeficientu sorpce na organický uhlík K_{OC} a procentuálnímu zastoupení organického uhlíku v zemině. Model vycházející z této zjednodušené představy byl již v minulosti pro popis distribuce těkavého kontaminantu v zemině použit³. Při podrobnějším náhledu na obecné složení zeminy je ovšem zapotřebí uvážit také sorpci na další složky, kterými jsou např. písek, jílo nebo prachové částice. Zavedení tohoto rozšířeného náhledu na mechanismus adsorpce ovšem naráží na obtíže s odhadem hodnot adsorpčních koeficientů. Problém je možné řešit využitím hodnot získaných zpracováním údajů experimentálních měření provedených již dříve⁴:

$$K_d = 10^{-4} \cdot K_{OC} \cdot (57,735 \cdot (\% \text{ OC}) + 2,00 \cdot (\% \text{ Jíl}) + 0,4 \cdot (\% \text{ Prach}) + 0,005 \cdot (\% \text{ Písek})) \quad (9)$$

Experimentální část

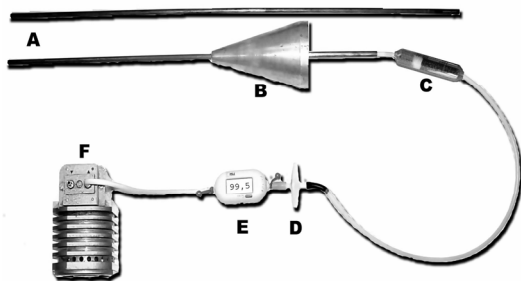
Lokalita

Vzorky byly odebrány na lokalitě kontaminované těkavými chlorovanými uhlovodíky (Společnost MOTO-CO a.s., České Budějovice). V místech odběrů zemin bylo vždy provedeno standardní atmogeochemické měření, jehož postup je popsán dále. Odběr vzorků i atmogeochemický monitoring byl proveden v červnu 2003. Místem odběru vzorků byla hala o ploše 9×14 m, ve kterém se v minulosti pro odmašťování kovových dílů používal tetrachlorethylen (PCE) a trichlorethylen (TCE). Vlastní odběr vzorků byl proveden v prostoru, ve kterém se s těmito dvěma rozpouštědly intenzivně pracovalo, a proto se zde očekávala značná kontaminace svrchní vrstvy zemin. V místě vzorkování byla nejprve odstraněna betonová podlaha a byla odtěžena pomocí těžké techniky cca metrová vrstva navážky. Tímto způsobem bylo možné dostat se na původní zeminu, kterou zde představoval jemnozrnný písek.

Odběr vzorků

Odběr půdního vzduchu

Vzorky půdního vzduchu byly odebírány tak, že byla nejprve do vzorkovacího místa zatlučena ocelová tyč o průměru 1 cm do hloubky 1 m a do takto vzniklého prostoru byla ihned po vytažení tyče umístěna atmogeochemická sonda, kterou představovala dutá trubice umožňující odsávání půdního vzduchu. Atmogeochemická sonda byla na povrchu zemin utěsněna hliníkovým kuželem, který zabraňoval přísávání vzduchu z atmosféry. Atmogeochemická odběrová souprava je znázorněna na obr. 1. Standardní metodou byl nejprve odsát tři až pětinašobek objemu vrtu k odstranění atmosférického vzduchu a poté byl definovaným způsobem půdní vzduch prosáván přes sorpční trubičku s aktivním uhlím (Coconut Shell Charcoal), která byla umístěna před čerpadlem na druhém konci odběrového zařízení. Kontaminanty nasorbované na sorpční trubičce byly následně extrahovány sirouhlíkem a analyzovány na GC-ECD Shimadzu.



Obr. 1. Souprava pro odběr půdního vzduchu; a – odběrová sonda, b – utěšňovací kužel, c – sorpční trubička, d – filtr, e – průtokoměr, f – čerpadlo

Odběr zemin

Těsně vedle každého vzorkovacího atmogeochemického bodu byl rovněž proveden odběr kontaminované zemin z hloubky cca 1 m. S použitím žlábkového vrtáku Eijkelkamp o průměru 4 cm byly vrtány sondy do hloubky přibližně až 3 m. Pro účely této práce byl z každého vrtu odebrán vzorek zemin odpovídající hloubce 80–100 cm. Vzorek zemin odebraný ze žlábkového vrtáku byl ihned přelit methanolem a pak bylo přidáno definované množství sušidla (bezzvodého Na_2SO_4) pro odstranění půdní vlhkosti, která snižuje extrakční výtěžnost metody⁵. Tímto způsobem bylo také zabráněno ztrátám kontaminantu, zemina tak byla zakonzervována pro nutný transport do laboratoře.

Analytické metody

Stanovení podílu půdního vzduchu v zemině

Předpokládáme-li, že atmogeochemická sonda byla při odběru půdního vzduchu dokonale utěsněna a tlakový gradient byl při odsávání půdního vzduchu soustředěně rozmístěn podle vytlučené díry, potom byl daný objem vzduchu odsát z válcovitého tělesa, jehož délka odpovídá hloubce vytlučeného vrtu (v tomto případě 1 m) a jehož objem lze poměrně přesně určit z objemu odsátého vzduchu a porozity zemin. Vzdušina byla odsávána rychlostí 100 ml min^{-1} po dobu 16 min. Porozita zemin byla 10 %. V podmínkách atmogeochemického měření, popsaného v této práci, byl vzduch procházející sorpční trubičkou odčerpán z $0,015 \text{ m}^3$ zemin.

Stanovení extrakcí methanolem

Vlastní analýze methanového extraktu (příprava viz kapitola „Odběr zemin“) na plynovém chromatografu předcházela jeho předúprava intenzivním třepáním po dobu 1 min a následným vložem na 20 min do ultrazvukové lázně, aby byl uvolněn sorbovaný kontaminant z matrice. Poté, co došlo k oddělení jednotlivých fází, byl odebrán vzorek kapalného extraktu a analyzován na plynovém chromatografu. Následně byl ze vzorkovnice odstraněn zbytkový methanol a suchá zemina (se zohledněním přidaného množství sušidla a původní vlhkosti matrice) pak byla zvážena na analytických vahách.

Stanovení obsahu vlhkosti a organického uhlíku

Pro stanovení obsahu vlhkosti a organického uhlíku byla zemina vysušena při teplotě $105 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 h. Z rozdílu hmotností před a po vysušení byl určen obsah vody ve vzorku zemin. Poté byla zemina rozmělněna na třecí misce a stanoven obsah celkového uhlíku. Následně byla provedena korekce na anorganický uhlík⁶.

Stanovení struktury zemin

Obsah jílové, prachové a písčité složky byl stanoven prostřednictvím rozplavovací analýzy, kterou formou subdodávky provedla firma GEOTECHNIKA a.s., laboratoř geomechaniky Praha.

Tabulka I
Rovnovážné parametry pro tetrachlorethylen⁸

VOC – kontaminant	Rozpustnost [mg l ⁻¹] ^a	b.v. [°C]	H_i [Pa m ³ mol ⁻¹] ^b	K_{OC} [ml g ⁻¹]
Tetrachlorethylen	150	121	719,8	209
Teplota, °C	25		10	25

^a Rozpustnost ve vodě, ^b pro další výpočty byla použita bezrozměrná Henryho konstanta H_i' v hmotnostním vyjádření podle vztahu: $H_i' = H_i/R T \cdot \rho_w/\rho_A$

Výsledky a diskuse

Rovnovážné parametry tetrachlorethylenu, které byly dosazovány do rovnice (7) jsou uvedeny v tabulce I. Rozplavovací analýza zeminy ukázala, že hlavní složku zeminy představoval písek nesoucí menší zastoupení jílových částic. Přesné obsahy písčité, jílové a prachové částic jsou uvedeny v tabulce II. Obsah organického uhlíku, stanovený elementární analýzou, činil 0,2 hm.%, což

Tabulka II
Charakteristiky zeminy

Charakteristika	Procentuální zastoupení v zemině [%]	
Vlhkost	8,06	
OC	0,2	
Jíl	7 ^a	18 ^b
Prach	15	0
Písek	78	82

^a Frakce s velikostí částic pod 0,002 mm (cit.⁷), ^b jílové částice frakce pod 0,05 mm (cit.⁹)

Tabulka III

Výsledky atmochemických analýz obsahu PCE v půdním vzduchu zjištěné atmochemickým měřením, celkové obsahy PCE v zemině vypočítané z rovnice (7) a jejich porovnání s obsahy PCE v zemině zjištěnými analýzou methanolo- vých extraktů

Označení vrtu	Množství PCE v půdním vzduchu [mg m ⁻³]	Vypočtené množství PCE v půdě [mg kg ⁻¹ sušiny] při vlhkosti		Množství PCE zjištěné analýzou methanolo- vých extraktů [mg kg ⁻¹ sušiny]
		7 %	18 %	
Vrt 1	165964	516,4	765,6	5943,6
Vrt 2	96709	300,9	446,1	21,8
Vrt 3	157301	489,5	725,6	51,9
Vrt 4	127116	395,6	586,4	107,9
Vrt 5	163847	509,9	755,8	1226,5
Vrt 6	139751	434,9	644,6	3,5

bylo v podstatě na mezi citlivosti použitého zařízení. Vlhkost zeminy činila 8,06 %.

Výsledky měření koncentrace tetrachlorethylenu v půdním vzduchu zjištěné prostřednictvím atmochemických analýz jsou uvedeny v tabulce III. Z těchto výsledků v první řadě vyplývá, že míra kontaminace svrchní části zeminy v místě vzorkování byla mimořádně vysoká a v některých případech (VRT 1,3,5) se koncentrace tetrachlorethylenu z odsávaného vzduchu blížila tabelované hodnotě tlaku nasycených par (2484 Pa při 25 °C). Ve vzorkované zemině se tedy tetrachlorethylen s největší pravděpodobností nacházel ve formě volné kapalné fáze. Tato skutečnost neodpovídá předpokladům atmochemické analýzy.

Koncentrace tetrachlorethylenu zjištěné atmochemickou analýzou byly následně dosazeny do rovnice (7) a použity pro výpočet celkového množství tetrachlorethylenu v zemině v bezprostředním okolí vzorkovacího bodu. Výsledky takto provedených výpočtů jsou uvedeny v tabulce III. Výpočet byl proveden pro obsah jílových částic 7 % a 18 %. Rozdílný obsah jílových částic, uvažovaný v rámci výpočtů, vychází z ne zcela jednoznačné definice hranice přechodu mezi jílovými a prachovými částicemi^{7,9}.

Výsledky stanovení celkové koncentrace tetrachlorethylenu v zemině stanovené extrakcí methanolem jsou uvedeny v tabulce III. Extrakce methanolem zde byla pou-

žita pro srovnávací účely, cílem bylo získat základ pro posouzení spolehlivosti atmochemické analýzy. Vlivem problémů se vzorkováním však není vyhodnocení výsledků jednoznačné.

Všechny vzorky půdního vzduchu obsahují obdobné koncentrace PCE (tabulka III) a je možné konstatovat, že koncentrace odpovídají prakticky koncentraci nasycených pár PCE v půdním vzduchu. Bohužel měření nebylo doplněno analýzou obsahu PCE v podzemní vodě, které by umožnilo posoudit, zda je půdní vzduch prakticky nasycen. Výsledky získané extrakcí půdy methanolem se značně liší. Podle našeho názoru jsou rozdíly v koncentracích PCE zjištěných pro jednotlivé vzorky matric z jednotlivých vrtů důsledkem rozdílu v odběru vzorků a rozdílu v manipulaci se vzorky. Vzorky byly odebírány z prakticky shodné vrstvy 80–100 cm, bylo však použito nevhodné vzorkovací zařízení – žlábkový vrták na místo trubkového vrtáku, vliv mohl mít i způsob zpracování vzorku a nehomogenita matrice (písčito-jílovitý charakter zeminy). Porovnání hodnot koncentrací určených atmochemickou metodou s hodnotami určenými extrakcí zeminy methanolem v tomto případě nemůže vést k závěru, zda je atmochemická metoda spolehlivá. Protože v místě odběru atmochemických vzorků nebylo zjištěno puklinové prostředí, podle našeho názoru jsou věrohodnější výsledky zjištěné metodou atmochemie. Na prověřování těchto získaných výsledků se pracuje i na jiných lokalitách a získané výsledky budou v budoucnu publikovány.

Projekt byl vypracován za podpory grantu FRVŠ: 2070/2006/F1/b.

Seznam symbolů

M_A	množství vzduchu [g]
M_W	množství vody [g]
M_S	množství sušiny zeminy [g]
H_i	Henryho konstanta vztažená na kg média (frakce)
K_{OC}	sorpční koeficient na organický uhlík
% OC	procentuální hmotnostní obsah organického uhlíku v zemině
% Jíl	procentuální hmotnostní obsah jílu v zemině
% Prach	procentuální hmotnostní obsah prachu v zemině
% Písek	procentuální hmotnostní obsah písku v zemině

LITERATURA

1. *Metodický pokyn MŽP ČR k zajištění procesu nápravy starých ekologických zátěží: Kritéria znečištění zemin a podzemní vody.* Příloha Zpravodaje MŽP 8, 17 (1996).
2. Landa I., Mazáč O., Bláha J., Rak M., Rozenský M.: U-R-GP 7, 212 (1995).
3. Čermáková H., Janků J., Kubal M., Čermák J.: Chem. Listy 95, 814 (2001).
4. U.S. Environmental Protection Agency: Understanding variation in partition coefficient, K_d values; EPA 402-R-99-004A (U.S. EPA 1999).
5. Janků J., Macháčková Z.: Chemický průmysl 46, 22 (1996).
6. DIN EN 1484: *Wasseranalytik: Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen gebundenen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)* (1997).
7. http://www.agviselabs.com/tech_art/texture.php, staženo 18. února 2005.
8. Mackay D., Wan-Ying Shiu, Kuo-Ching Ma: *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals.* Lewis Publishers 1995.
9. Baver L. D., Gardner W. H., Gardner W. R.: *Soil Physics.* 4. vyd. John Wiley & Sons, New York 1972.

P. Najmanová, P. Nyplová, M. Kubal, and J. Janků (*Institute of Chemistry of Environment Protection, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Application of Quantitative Atmochemistry in Monitoring Old Ecological Burdens**

A procedure is described for estimation of the perchloroethylene content in contaminated soils from its concentration in soil air, using relationships for the solubility of perchloroethylene in water and its adsorption on soil particles. A method of sampling soil air with a probe as well as adsorption of perchloroethylene and its GC determination are described. The estimates obtained by measuring its concentration in soil air were compared with the total perchloroethylene content determined by extraction of soil with methanol. The results were not comparable, probably due to its escape during handling samples during the extraction.

STANOVENIE ARZÉNU V NEKONTAMINOVANÝCH VZORKÁCH ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA TECHNIKOU FI-HGAAS

INGRID HAGAROVÁ^a, MÁRIA ŽEMBERYOVÁ^a,
ZUZANA HRUŠOVSKÁ^a, JAROSLAV ŠEVC^b
a JÁN KLIMEK^c

^aKatedra analytickej chémie, Mlynská dolina CH-2, ^bGeologický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina G, 84215 Bratislava, ^cVýskumný ústav chemickej technológie, Nobelova 34, 836 03 Bratislava, Slovenská Republika
hagarova@fns.uniba.sk

Došlo 16.2.05, prijaté 1.7.05.

Kľúčové slová: arzén, rastliny, pôdy, horniny, FI-HGAAS

Úvod

Vďaka toxickým vlastnostiam patrí arzén k intenzívne sledovaným prvkom v biologickom materiáli ako aj v rôznych zložkách životného prostredia. Na jeho stanovenie je možné použiť rôzne analytické metódy, z ktorých k najpoužívanejším patria techniky metódy atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS), a to technika generovania hydridov (HGAAS) a technika elektrotermickej atomizácie (ETAAS). Pri stanovení arzénu v nekontaminovaných vzorkách, v ktorých sa nachádza na nízkych koncentračných úrovniach, je jednou z najcitlivejších techník práve technika generovania hydridov, ktorá v spojení s prietokovým injekčným systémom (FI-HGAAS) umožňuje zautomatizovanie dávkovania vzoriek a zníženie objemu vzorky potrebnej na jedno stanovenie. Technika generovania hydridov je založená na tvorbe kovalentného hydridu, ktorý je z roztoku analyzovanej vzorky vedený do atomizátora. Uvedená separácia analytu od matrice znižuje riziko interferencií, čo je hlavnou výhodou HGAAS. Problémom v uvedenom systéme však ostávajú interferencie kovov skupín VIII.B a I.B periodického systému. Interferencie tu nezávisia od pomeru koncentrácií analyt/interferent, ale od celkovej koncentrácie interferentu v meranom roztoku¹. Železo je prvok, ktorý sa nachádza v mnohých typoch environmentálnych vzoriek, v niektorých na zvlášť vysokých koncentračných úrovniach. Interferencie spôsobené železom môžu byť odstránené použijúc tiomočovinu ako predredukčné činidlo². Boampong a spol.³ použili L-cystín v prostredí HCl ako maskovacie činidlo, aby zabránili interferenciám, ktoré boli spôsobené vysokými koncentraciami železa. Welz a Sucmanova⁴

navrhli L-cysteín namiesto L-cystínu ako maskovacie činidlo.

K najdôležitejším krokom pri použití HGAAS patrí rozklad vzorky. Pre stanovenie As vo vzorkách životného prostredia bolo navrhnutých mnoho rôznych rozkladných postupov. Mnohé z nich používajú nebezpečné kombinácie kyselín, akými sú napr. H₂SO₄ a HClO₄ v spojení so zahrievaním vzorky, čo môže viesť k stratám prchavých zlúčenín analytu^{5–7}. Mnohé navrhnuté zmesi kyselín obsahujú HNO₃ (cit.^{8–10}). K ďalším rozkladným postupom, ktoré sú používané pri stanovení As vo vzorkách životného prostredia patria pseudototálne výluhy lúčavkou kráľovskou¹¹.

Cieľom uvedenej práce bolo stanoviť obsah As v nekontaminovaných vzorkách životného prostredia (rastliny, pôdy, horniny) z Belianskych Tatier (vrch Ždiarska vidla, 2146 m.n.m.).

Experimentálna časť

Použitie prístroje a zariadenia

Na stanovenie arzénu bol použitý atómový absorpčný spektrometer firmy Perkin-Elmer model 1100 B (Norwalk, Connecticut, USA) s prietokovým injekčným systémom FIAS-200 v spojení s automatickým podávačom vzoriek AS-90. Prietokový injekčný systém bol vybavený dvomi peristaltickými pumpami, injekčnou slučkou s objemom 500 µl, zmiešavačom a separátorom fáz. Ako nosný roztok bola použitá 3 % (m/v) HCl, ktorá mala za úlohu preniesť vzorku z injekčnej slučky do zmiešavača, kde došlo k reakcii s 0,2% NaBH₄ v 0,05% NaOH. Plynné hydridy As boli odseparované od roztoku v separátore fáz a vedené prúdom argónu (prietoková rýchlosť 60 ml min⁻¹) do elektricky vyhrievanej kremennej kyvety (900 °C), ktorá bola umiestnená v dráhe lúča z výbojky s dutou katódou (prúd lampy 16 mA). Použitá vlnová dĺžka bola 193,8 nm a štrbina 0,7 nm. Integrovaný čas bol 15 s. Vyhodnotenia boli robené z integrovaných hodnôt absorbancie použivúc plochy píkov.

Autoklávy (JZD Zahnašovice, ČR) a sušiareň KBCG (Premed, Poľsko) boli použité pri rozkladoch kyselinou dusičnou v uzatvorených nádobách za zvýšeného tlaku. Topné hniezda (Drutěva Brno, ČR) boli použité pri pseudototálnych výluhoch lúčavkou kráľovskou.

Chemikálie, roztoky a vzorky

Všetky použité chemikálie boli čistoty p.a. Koncentrované kyseliny (HNO₃, HCl, HF, H₂SO₄), NaBH₄, NaOH, zásobný roztok As (As₂O₅; 1000 mg l⁻¹), FeCl₃ · 6 H₂O a FeCl₂ · 4 H₂O, boli z firmy Merck (Darmstadt, SRN). Jodid draselný, kyselina askorbová a močovina boli z firmy Slavus (Bratislava, SR).

Kalibračné roztoky As (1,0–5,0 µg l⁻¹), boli pripravované denne nezávisle jeden od druhého riedením zásobné-

ho roztoku v deionizovanej vode (Water Pro PS, Labconco, USA).

Redukčný roztok použitý na redukciu As(V) na As(III) obsahujúci 10% KI a 10% kyselinu askorbovú bol pripravený v deionizovanej vode a uskladnený v tmavej sklenenej fľaši.

Zásobný roztok Fe(II) (50 g l^{-1}) bol pripravený z $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ v 10% (v/v) HCl. Zásobný roztok Fe(III) (50 g l^{-1}) bol pripravený z $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ v 10% (v/v) HCl.

Zásobný roztok 40% močoviny bol pripravený v deionizovanej vode.

Referenčný materiál pôdneho typu RENDZINA (S-SP; č. 12-1-09), miesto odberu Silica (25 km južne od Rožňavy) bol dodaný ústavom Rádioekológie a využitia jadrovej techniky (Košice, SR).

Horniny, pôdy a rastliny. Deväť odberových miest v lokalite Ždiarska vidla (2146 m.n.m.; Belianske Tatry) bolo zvolených tak, aby zahŕňali celú škálu geologického podložia územia, aby tu boli minimalizované antropogénne vplyvy ako napr. turistická činnosť a zároveň aby sa na odberových miestach uplatnil v rovnakej miere vplyv atmosferických záťaží. Jednotlivé rastlinné druhy boli pre analýzu vybrané tak, aby sa vlastnosťami a vzťahom k abiotickým zložkám čo najviac podobali, zároveň predstavovali na jednotlivých odberových miestach typických zástupcov pre jednotlivé rastlinné spoločenstvá a mali na plochách dominantné postavenie. V tabuľke I je uvedený prehľad odobratých vzoriek. Lokality 8 a 9 boli rozdelené na dve časti. Označené písmenom „a“ sú na svahu a označené písmenom „b“ sú na hrebeni. Odber vzoriek hornín, pôd a rastlín sa uskutočňoval vo vegetačnom období. Z odberového miesta sa najskôr ručne vybrali trsy rastlín. Z miesta pod rastlinami sa odobrala nerezovou lopatkou pôda, teda tá, ktorá bola v priamom kontakte s koreňmi

rastlín. Z bezprostredného okolia boli potom odobraté nerezovou lopatkou vzorky nezvetranej horniny. Vzorky boli prenesené do laboratória v čistých polyetylékových nádobách a ďalej spracovávané nasledovným spôsobom.

Pracovný postup

Priprava vzoriek na meranie

Vzorky hornín boli dôkladne premyté redistilovanou vodou a vysušené pri laboratórnej teplote. Následne boli podrvené v guľovom mlyne a preosiate. Vzorky pôd sa pred sitovaním vysušili pri laboratórnej teplote, zbavili sa hrubších skeletových častí hornín a zbytkov rastlín. Aj tieto boli následne podrvené v guľovom mlyne a preosiate. Pre účely analytických stanovení a merania pH boli použité frakcie pod 0,125 mm. Rastlinné vzorky sa nechali voľne vysušiť pri laboratórnej teplote. Oddelila sa nadzemná časť (stonky a listy) od koreňov. Nadzemná časť sa potom nastrihala nerezovými nožnicami na časti menšie ako 0,5 cm. Tieto boli potom následne premyté redistilovanou vodou a opäť sa nechali voľne vysušiť pri laboratórnej teplote. Takto pripravené vzorky boli použité na stanovenie pH ako aj na ďalšie analytické postupy.

Rozklad hornín, pôd a rastlín

Rozklad č.1: Rozklad s HNO_3 v uzatvorených nádobách za zvýšeného tlaku. Do teflónovej nádoby autoklávu bolo navážených 0,500 g vzorky a pridalo sa 5 ml koncentrovanej HNO_3 (pre horniny a pôdy) alebo 2 ml deionizovanej vody a 4 ml koncentrovanej HNO_3 (pre rastliny) a zmes sa opatrne zamiešala. Po uzatvorení autoklávu sa pôdy a horniny rozkladali 6 h a rastliny 4 h v sušiarňi pri $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Po ochladení sa zmes kvantitatívne preliala do odmernej banky a doplnila sa deionizovanou vodou na objem

Tabuľka I

Celkový obsah železa vo vzorkách analyzovaných hornín, pôd a rastlín

Lokalita	Hornina	Priemer ^a [mg g^{-1}]	Pôda	Priemer ^a [mg g^{-1}]	Rastlina	Priemer ^a [mg g^{-1}]
ZV1	svetlé pelitické vápence	6,24	Rendzina	26,1	<i>Carex tatarorum</i>	0,518
ZV2	rohovcové vápence	9,71	Rendzina	20,3	<i>Carex tatarorum</i>	0,178
ZV3	kremité vápence	4,79	Litozem	14,9	<i>Carex tatarorum</i>	0,419
ZV4	Babošské kremence	0,301	Ranker	3,10	<i>Juncus trifidus</i>	0,055
ZV5	sivé organické vápence	5,25	Rendzina	15,3	<i>Silene acaulis</i>	0,364
ZV6	tmavosivé vápence	3,37	Rendzina	15,3	<i>Festuca versicolor</i>	0,199
ZV7	Karpatský keuper	42,7	Ranker	26,6	<i>Juncus trifidus</i>	0,089
ZV8a	Ramsauské dolomity	0,653	Rendzina	4,20	<i>Carex tatarorum</i>	0,124
ZV8b	Ramsauské dolomity	0,642	Rendzina	26,2	<i>Carex firma</i>	0,295
ZV9a	Guthensteinské vrstvy		Rendzina	8,00	<i>Carex tatarorum</i>	0,187
ZV9b	Guthensteinské vrstvy	0,291	Rendzina	4,74	<i>Carex firma</i>	0,183

^a Stanovené plameňovou technikou AAS

Tabuľka II

Celkový obsah arzénu v pôdnom referenčnom materiáli RENDZINA (S-SP; č. 12-1-09) stanovený technikou FI-HGAAS používajúc dva rôzne rozkladné postupy a merania s močovinou a bez močoviny

Rozklad	Priemer ^a ± SD [μg g ⁻¹]	RSD [%]	Výťažnosť [%]
č. 1 s močovinou	14,4 ± 0,855	5,9	103
č. 1 bez močoviny	11,4 ± 0,732	6,4	81
č. 2 s močovinou	10,2 ± 0,670	6,6	73
č. 2 bez močoviny	14,0 ± 0,551	3,9	100

^a Priemer počítaný z 12 stanovení (3 paralelné rozklady, 4 merania); certifikovaná hodnota As v použítom pôdnom referenčnom materiáli S-SP je 14,0 μg g⁻¹; 95% interval spoľahlivosti je 12,6–15,3 μg g⁻¹

50 ml. Po premiešaní boli vzorky prefiltrované (Whatman 42) do polyetylénových nádobiek. Celkový rozklad bol robený trikrát pre každú vzorku.

Rozklad č. 2: Pseudototálny výluh lúčavkou kráľovskou. Na lodičku bolo navážených 0,500 g vzorky, ktorá bola kvantitatívne premiestnená do varnej banky. Vzorky boli zmáčané 0,5 ml deionizovanej vody a poriadne premiešané. Následne bolo pridaných 2,5 ml koncentrovanej HNO₃ a 7,5 ml koncentrovanej HCl (pre všetky vzorky). Vzorky sa ponechali stáť pri laboratórnej teplote 16 h. Potom boli nasadené chladiče a vzorky boli mierne zahrievané po dobu 2 h. Po ochladení na laboratórnu teplotu bol chladič opláchnutý 20 ml 1% (v/v) HNO₃, pričom roztok bol zbieraný vo varnej banke. Výsledná suspenzia bola filtrovaná (Whatman 42) do 50 ml odmernej banky a doplnená po značku deionizovanou vodou. Pseudototálny výluh bol opakovaný trikrát pre každú vzorku.

Redukcia As(V) na As(III)

Do polyetylénovej nádoby automatického dávkovača AS-90 bolo odpipetovaných 8 ml rozloženej vzorky, kalibračného štandardu alebo deionizovanej vody (blank). Následne sa pridal 1 ml koncentrovanej HCl, za ktorým nasledoval 1 ml redukčného roztoku, ktorý obsahoval 10% KI a 10% kyseliny askorbovú. Roztok bol dôkladne premiešaný a ponechaný cez noc pri laboratórnej teplote. Takto pripravený roztok bolo možné použiť na meranie.

Výsledky a diskusia

Prvým krokom pri optimalizácii celkového postupu stanovenia As technikou FI-HGAAS bolo štúdium vplyvu dusičnanových iónov. Kyselina dusičná (výsledné koncentrácie 0,2–1,0 mol l⁻¹) bola pridaná k štandardným kalibračným roztokom obsahujúcim 3 μg l⁻¹ As a do uvedenej koncentrácie 1,0 mol l⁻¹ neboli pozorované žiadne zmeny, čo je v zhode s výsledkami opísanými Brownom a spol.¹² a Floresom a spol.¹³. Depresívny vplyv na signál As majú dusitanové ióny a prchavé oxidy dusíka rozpustené v roztoku, čo sú hlavné produkty pri redukcii kyseliny dusičnej v konečných rozkladoch. V literatúre možno nájsť rôzne

činiteľa použité na minimalizáciu týchto vplyvov. Ako príklady možno uviesť kyselinu sulfamidovú^{12,13}, kyselinu mravčiu¹⁴ alebo sulfanilamid¹⁵. V našej práci sme použili dva rozkladné postupy. Rozklad č.1: rozklad s HNO₃ v uzatvorených autoklávoch za zvýšeného tlaku a rozklad č. 2: pseudototálny výluh lúčavkou kráľovskou. Na minimalizáciu NO_x interferencií sme použili v našom prípade 0,4% močovinu. Postup pri použití močoviny bol nasledovný: ako prvá sa ku vzorke pridala koncentrovaná HCl a roztok sa dôkladne premiešal. Následne sa pridalo 100 μl 40% močoviny, za ktorým nasledoval roztok obsahujúci KI a kyselinu askorbovú. Ďalší postup bol rovnaký ako je opísané v časti „Redukcia As(V) na As(III)“. Celkový obsah As stanovený v pôdnom referenčnom materiáli RENDZINA (S-SP; č. 12-1-09) technikou FI-HGAAS po dvoch rôznych rozkladných postupoch používajúc merania s močovinou a bez močoviny je uvedený v tabuľke II. Ako je z tejto tabuľky zrejmé, výsledky získané po rozklade č. 1 používajúc merania s močovinou a výsledky získané po rozklade č. 2 používajúc merania bez močoviny sú v zhode s certifikovanou hodnotou. Detekčné limity (3-SD slepého pokusu) boli 0,139 μg l⁻¹ bez použitia močoviny a 0,146 μg l⁻¹ s použitím močoviny. V oboch prípadoch je to menej ako 0,150 μg l⁻¹, čo znamená, že detekčný limit pre stanovenie As v našich pevných vzorkách životného prostredia je menej ako 0,015 μg g⁻¹.

Štúdium vplyvu Fe(II) a Fe(III) iónov

Železo je prvok, ktorý sa nachádza v mnohých typoch environmentálnych vzoriek, v niektorých na zvlášť vysokých koncentračných úrovniach. Vplyvy, ktoré môže spôsobovať pri stanovení hydridotvorných prvkov závisia vo veľkej miere od usporiadania použitej techniky¹⁶. Pri použití prietokového injekčného systému (FI systém) je riziko interferencií znížené. Sú na to dva hlavné dôvody. Keď sa používa FI systém namiesto dávkového usporiadania, koncentrácie redukčného činidla sú zvyčajne nižšie a vznik interferujúcich zrazenín, napr. boridov, je znížený. Ďalší dôvod môžeme nazývať kinetická diskriminácia. Redukcia hydridotvorných prvkov je rýchla a reakcia je ukončená skôr ako začne redukcia kovu za vzniku interferujúceho druhu. Taktiež separácia hydridov v separátore fáz

Tabuľka III
Celkový obsah As stanovený v rastlinách

Lokalita	Priemer ^a ± SD [$\mu\text{g g}^{-1}$]	
	rozklad	rozklad
	č. 1 s močovinou	č. 2 bez močoviny
ZV1	0,780 ± 0,033	0,756 ± 0,081
ZV2	0,580 ± 0,024	0,544 ± 0,059
ZV3	0,810 ± 0,035	0,840 ± 0,047
ZV4	0,590 ± 0,036	0,576 ± 0,068
ZV5	0,880 ± 0,065	0,896 ± 0,050
ZV6	0,659 ± 0,046	0,677 ± 0,061
ZV7	0,210 ± 0,014	0,233 ± 0,016
ZV8a	0,660 ± 0,041	0,651 ± 0,033
ZV8b	0,754 ± 0,051	0,765 ± 0,066
ZV9a	0,550 ± 0,038	0,580 ± 0,043
ZV9b	0,198 ± 0,017	0,210 ± 0,022

^a Priemer počítaný zo 6 stanovení (3 paralelné rozklady, 2 merania)

Tabuľka IV
Celkový obsah As stanovený v pôdach

Lokalita	Priemer ^a ± SD [$\mu\text{g g}^{-1}$]	
	rozklad	rozklad
	č. 1 s močovinou	č. 2 bez močoviny
ZV1	13,9 ± 0,525	13,2 ± 0,319
ZV2	13,3 ± 0,455	12,9 ± 0,650
ZV3	19,1 ± 0,418	19,9 ± 0,320
ZV4	5,16 ± 0,202	4,93 ± 0,173
ZV5	11,8 ± 0,431	12,3 ± 0,526
ZV6	6,98 ± 0,170	6,39 ± 0,268
ZV7	21,1 ± 0,634	21,6 ± 0,555
ZV8a	11,2 ± 0,536	10,6 ± 0,177
ZV8b	135 ± 5,40	133 ± 4,38
ZV9a	27,5 ± 0,958	26,9 ± 1,16
ZV9b	16,2 ± 0,628	15,2 ± 0,295

^a Priemer počítaný zo 6 stanovení (3 paralelné rozklady, 2 merania)

od matrice vzorky je veľmi rýchla. Používajúc FI-HGAAS s parametrami opísanými v časti „Použitie prístroje a zariadenia“ sme nespozorovali žiadne vplyvy Fe(II) a Fe(III) (obidva vo forme chloridov) na absorpčný signál arzénu. Konečné koncentrácie Fe(II) a Fe(III) pridané k štandardnému roztoku arzénu s koncentráciou 3 $\mu\text{g l}^{-1}$ boli 1–5 g l^{-1} . Celkové koncentrácie železa stanovené v analyzovaných vzorkách (tabuľka I) sa pohybovali medzi 0,1–0,5

g l^{-1} , čo bolo 10-násobne menej ako v modelových roztokoch.

Obsah arzénu v nekontaminovaných vzorkách životného prostredia

Pre zistenie toho, či došlo ku kontaminácii životného prostredia je potrebné stanoviť „normálne“ hodnoty nachádzajúce sa na územiach, kde nedošlo k výraznému zásahu ľudskej činnosti do životného prostredia. V našom prípade sme analyzovali vzorky rastlín, pôd a hornín z nekontaminovaných oblastí Belianskych Tatier (vrch Ždiarska vidla, 2146 m.n.m.). Celkové obsahy arzénu stanovené vo vzorkách rastlín sa pohybovali medzi 0,20–0,90 $\mu\text{g g}^{-1}$ (tabuľka III) a vo vzorkách hornín medzi 0,54–1,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ (okrem lokality ZV7; tabuľka V). Bolo uvedené, že obsah arzénu v pôdach málokedy prekročí hodnotu 15 $\mu\text{g g}^{-1}$ (cit.¹⁷). V našom prípade sa celkové obsahy arzénu v pôdach pohybovali medzi 5,2–28 $\mu\text{g g}^{-1}$ (okrem vzorky z lokality ZV8b; tabuľka IV). Presnosti stanovení (RSD) sa pohybovali medzi 4–12 % pre rastliny, 2–8 % pre pôdy a 4–13 % pre horniny.

Tabuľka V
Celkový obsah As stanovený v horninách

Lokalita	Priemer ^a ± SD [$\mu\text{g g}^{-1}$]	
	rozklad	rozklad
	č. 1 s močovinou	č. 2 bez močoviny
ZV1	0,542 ± 0,068	0,529 ± 0,059
ZV2	0,596 ± 0,045	0,545 ± 0,041
ZV3	0,791 ± 0,066	0,754 ± 0,053
ZV4	0,848 ± 0,080	0,856 ± 0,068
ZV5	1,67 ± 0,206	1,62 ± 0,186
ZV6	1,59 ± 0,158	1,65 ± 0,120
ZV7	11,3 ± 0,721	10,7 ± 0,602
ZV8a	0,915 ± 0,079	1,06 ± 0,089
ZV8b	0,666 ± 0,052	0,699 ± 0,060
ZV9b	0,591 ± 0,037	0,592 ± 0,047

^a Priemer počítaný zo 6 stanovení (3 paralelné rozklady, 2 merania)

Záver

Pretože sa obsah As v nekontaminovaných vzorkách životného prostredia pohybuje na nízkych koncentračných úrovniach, je veľmi dôležité zoptimalizovať postup stanovenia. V uvedenej práci sme použili dva rozkladné postupy pre vzorky rastlín, pôd a hornín z nekontaminovaných oblastí Belianskych Tatier. Rozklad č.1: rozklad s HNO_3 v uzavretých nádobách za zvýšeného tlaku a rozklad č. 2: pseudototálny výluh lúčavkou kráľovskou. Keďže v obi-

dvoch prípadoch bola použitá HNO_3 , bolo potrebné venovať zvýšenú pozornosť eliminácii vplyvu rozpustených NO_x v rozkladoch jednotlivých vzoriek. Na elimináciu vplyvov spôsobených rozpustenými NO_x sme v našom prípade použili 0,4% roztok močoviny. Správnosť navrhnutých postupov bola overená analýzou pôdneho referenčného materiálu RENDZINA (S-SP, č. 12-1-09). Porovnaním výsledky dosiahnuté pri použití rozkladu č. 1 a merania s močovinou a pri použití rozkladu č. 2 a merania bez močoviny môžeme skonštatovať, že v obidvoch spomenutých prípadoch boli výsledky v zhode s certifikovanou hodnotou.

Práca bola podporovaná grantom Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva SR a Slovenskej akadémie vied - VEGA - č. 1/2466/05.

LITERATÚRA

- Schmidt C., Bahadir M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* **346**, 683 (1993).
- Narsito J., Agterdenbos J., Bax D.: *Anal. Chim. Acta* **244**, 129 (1991).
- Boampong C., Brindle I. D., Le X., Pidwerbesky L., Ponzoni C. M. C.: *Anal. Chem.* **60**, 1185 (1988).
- Welz B., Sucmanova M.: *Analyst* **118**, 1425 (1993).
- Nieuwenhuize J., Poley-Vos C. H., van den Akker A. H., van Delft W.: *Analyst* **116**, 347 (1991).
- Saraswati R., Vetter T. W., Watters R. L.: *Analyst* **120**, 95 (1995).
- Dong A., Rendig V. V., Burau R. G., Besga G. S.: *Anal. Chem.* **59**, 2728 (1987).
- Krachler M., Shoty W., Emons H.: *Anal. Chim. Acta* **432**, 303 (2001).
- Matusiewicz H.: *Anal. Chem.* **66**, 751 (1994).
- Zhou C. Y., Wong M. K., Koh L. L., Wee Y. C.: *Microchim. Acta* **127**, 77 (1997).
- Garcia-Manyes S., Jimenez G., Padro A., Rubio R., Rauret G.: *Talanta* **58**, 97 (2002).
- Brown R. M., Fry R. C., Moysers J. L., Northway S. J., Denton M. B., Wilson G. S.: *Anal. Chem.* **53**, 1560 (1981).
- de Moraes Flores E. M., Cirne da Silva L. L., Barin J. S., Fleig Saidelles A. P., Zanella R., Dressler V. L., Paniz J. N. G.: *Spectrochim. Acta* **56B**, 1883 (2001).
- Wu C. Y., Chen P. Y., Yang M. H.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **112**, 133 (1987).
- Cutter G. A.: *Anal. Chim. Acta* **149**, 391 (1983).
- Näykki T., Perämäki P., Kujala J., Mikkonen A.: *Anal. Chim. Acta* **439**, 229 (2001).
- Smith S., Naidu R., Alston A. M.: *Adv. Argon.* **64**, 149 (1998).

I. Hagarová^a, M. Žemberyová^a, Z. Hrušovská^a, J. Ševc^b, and J. Klimek^c (^a Department of Analytical Chemistry, ^b Geological Institute, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, ^c Research Institute of Chemical Technology, Bratislava, Slovak Republic): **Determination of Arsenic in Non-contaminated Environmental Samples by Flow-Injection Hydrogen-Generation AAS**

Flow-injection hydride-generation atomic absorption spectrometry (FI-HGAAS) was used for the determination of arsenic in non-contaminated environmental samples such as rocks, soils and plants, at nine sites in the High Tatras (Slovak Republic). The accuracy of the method was checked by analyzing a certified reference soil material. The recoveries were 103 % for the closed-vessel decomposition under elevated pressure using HNO_3 and measurement in the presence of urea and 100 % for pseudototal decomposition using aqua regia leaching and measurement without urea. The limit of detection (3SD) for arsenic in the samples was less than $0.015 \mu\text{g g}^{-1}$. The accuracy of determination (RSD) was in the range 2–8 % for soils (total As concentrations $5.0\text{--}28 \mu\text{g g}^{-1}$), 4–13 % for rocks ($0.54\text{--}1.7 \mu\text{g g}^{-1}$) and 4–12 % for plants ($0.20\text{--}0.90 \mu\text{g g}^{-1}$).

VYLUHOVATELNOST RTUTI SEKVENČNÍ EXTRAKCÍ

VLASTA ŠTEFANIDESOVÁ a TÁŇA TREFILOVÁ

*Vysokoškolský ústav chemie materiálů, Vysoká škola báňská –
Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu 15,
708 33 Ostrava – Poruba
vlasta.stefanidesova@vsb.cz, tana.trefilova@vsb.cz*

Došlo 13.6.05, přijato 26.10.05.

Klíčová slova: speciální analýza, sekvenční analýza,
kontaminovaná půda, stanovení rtuti, AMA 254

Úvod

Poznatky toxikologů a fyziologů o různé míře toxic-
kých účinků a o kvalitativně rozdílných vlivech jedno-
tlivých sloučenin těžkých kovů a tedy i rtuti na živé orga-
nismy vedly k požadavkům na analytické rozlišení růz-
ných forem vazby prvků ve vzorcích životního prostředí
a v biologických materiálech. Cílem předkládané práce je
ověřit možnost použití sekvenční extrakce podle Stovera¹
k oddělení jednotlivých forem rtuti v kontaminovaných
půdách.

Definice speciální analýzy

Určení celkové koncentrace stopového prvku nepo-
skytuje žádné informace o jeho biodostupnosti nebo o jeho
interakcích se sedimenty a půdami. V současné době je
zcela jasné, že speciace je nezbytná ke studiu toxicity kovů
pro organismy a k pochopení transportu stopových kovů v
životním prostředí. Termín speciace se začal v analytické
chemii používat na konci 70. let. Většinou označuje po-
stup, jehož cílem je rozlišení a stanovení jednotlivých fo-
rem prvku ve sledovaném materiálu. Jednoznačnější je
výraz „speciální analýza“, kterou Florenc² definuje jako
stanovení koncentrací jednotlivých fyzikálně-chemických
forem prvku, jejichž součet tvoří celkovou koncentraci
prvku ve vzorku. Další význam slova speciace může také
znamenat formu, ve které se prvek ve vzorku vyskytuje,
tedy fyzikálně-chemický stav prvku.

Jednotlivé rozlišované formy sledovaného prvku mo-
hou být:

- různá chemická individua (ionty v různých oxidačních
stupních, komplexní sloučeniny, organokovové a or-
ganoprvkové sloučeniny),
- formy prvku definované vazbou na jednotlivé fáze
vzorku, subsystémy, skupiny sloučenin – bílkoviny,
polysacharidy,
- formy biologické struktury.
Často se jednotlivé formy odlišují a definují na zákla-

dě rozdílných fyzikálně-chemických vlastností (rozpus-
tnost, extrahovatelnost různými rozpouštědly, afinita
k chemicky modifikovaným fázím, různá reaktivita těchto
forem se selektivními činidly apod.).

Koplík³ používá v některých případech funkční defi-
nice (podíl prvku využitelný rostlinami, podíl prvku obsa-
ženého v potravíně apod.).

Speciální analýzu sledovaného prvku je tedy možno
definovat jako diferenciaci jednotlivých fyzikálně-chemic-
kých forem prvku, jejich izolaci, detekci, kvantifikaci,
charakterizaci a případně identifikaci vazebných partnerů
prvku. Obecněji může jít také o určení fázové, nadmoleku-
lární a molekulární distribuce prvku. Speciální analýzy
prvku nám tedy určí, v jaké formě (formách) je prvek ve
vzorku přítomen.

Metody speciální analýzy

Poměrně často používaným postupem, který nám
umožní rozdělení jednotlivých forem těžkých kovů, je
sekvenční extrakce podle Tessiera⁴. Postupná extrakce
analyzovaného vzorku různými extrakčními činidly nám
umožní rozlišit pět základních frakcí:

- iontově vyměnitelný podíl (KNO_3),
- podíl vázaný na uhličitany (KHF_2),
- podíl vázaný na oxidy Mn a Fe (EDTA),
- podíl vázaný na organické látky ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$),
- zbytkový podíl, vázaný v silikátové matici, sulfidy
(HNO_3).

Tento postup byl mnohokrát modifikován a byla zís-
kána cenná data o distribuci mnoha prvků ve vzorcích
životního prostředí. Extrakce půd, sedimentů a popílků
různými extrakčními činidly a následné stanovení přísluš-
ných prvků vhodnými instrumentálními metodami (AAS,
ICP-AES, ICP-MS) umožňuje určit rozpustný podíl prvku
v půdě a podíly vázané na různé složky půdy nebo sedi-
mentu.

Méně často je používána paralelní extrakce těžkých
kovů jednotlivými extrakčními činidly, jak ve své práci
uvádí Calvet⁵. U tohoto postupu jsou posuzovány koncent-
race vyloužené extrakčními činidly podobných vlastností
a porovnávány výsledky následných extrakcí.

Zajímavým provedením speciální analýzy je simul-
tánní analýza, kterou publikoval Seema Gupta⁶. Výsledky
sekvenční speciální analýzy podle Stovera¹ jsou konfron-
továny s upraveným postupem, který extrahuje jednotlivé
frakce vhodnou kombinací extrakčních činidel používa-
ných současně. Výsledky obou metod jsou srovnatelné
a pro menší počet vzorků je simultánní extrakce provedi-
telná v průběhu jednoho dne.

Relativně málo publikací však popisuje chování
a vyluhování rtuti ze vzorků životního prostředí. Slou-
čeniny rtuti vyskytující se v přírodním prostředí mohou
být rozpustné (HgCl_2 , Hg_2S , $\text{Hg}(\text{SH})_2$) nebo nerozpust-
né ($\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgS) a Hg, jak ve své práci uvádí Halko⁷.

Speciální analýza sloučenin rtuti v půdách, sedimen-
tech a kalech je založena především na sekvenčních ex-

Tabulka I

Složení vzorků půdy P₁, P₂, CRM a ztráta žiháním

Vzorek P ₁		Vzorek P ₂		CRM 7003	
prvky	c [μg g ⁻¹]	prvky	c [μg g ⁻¹]	prvky	c [μg g ⁻¹]
Hg	4,80	Hg	4,96	Hg	0,096
Y	25,50	Y	23,60	As	16,70
Ni	42,10	As	24,70	Ba	495,00
Ce	46,70	Ni	35,90	Be	2,18
As	49,30	Ce	46,60	Cd	0,32
Rb	72,80	Cu	62,40	Co	11,50
Cr	80,60	Rb	65,10	Cr	79,80
V	80,60	Cr	72,80	Cu	29,10
Cl	180,80	V	76,90	Mn	600,00
Zr	201,00	Pb	100,90	Ni	31,30
Sr	211,00	Zr	166,60	Pb	33,50
Cu	223,60	Sr	197,00	V	76,20
Pb	224,60	Zn	233,10	Zn	81,00
Zn	934,80	Cl	279,20		
ztráta žiháním	16,74 %	ztráta žiháním	17,68 %	ztráta žiháním	8,60 %

trakčních postupech (Padberg⁸, Wilken⁹, Sakamoto¹⁰).

Wilken⁹ použil k detailnější speciaci sloučenin rtuti v půdách, sedimentech a kalech spojení plynové nebo kapalinové chromatografie s následným stanovením atomovou absorpční spektrometrií. Velmi podrobný přehled jednotlivých chromatografických metod a postupů uvádí Hal-ko⁷.

Sakamoto¹⁰ extrahoval z půd organicky vázanou rtuť chloroformem. Ze zbytku po první extrakci vyextrahoval HgO pomocí H₂SO₄ a k extrakci HgS byl použit roztok NaCl v HNO₃ (1 mol dm⁻³) v přítomnosti Cu₂Cl₂. Extrakty byly analyzovány metodou atomové absorpční spektrometrie technikou studených par (AAS-CV).

Bombach¹¹ provedl speciační analýzu rtuti v půdách a říčním sedimentu pomocí tepelného vypařování. Ze vzorku říčního sedimentu a půdy uvolnili Hg(NO₃)₂, HgCl₂, HgO, HgSO₄, HgS a Hg(CH₃COO)₂ při teplotách do 400 °C, tzn. bez rozkladu organické hmoty. Dosažené výsledky se shodovaly s certifikovanými hodnotami referenčních materiálů.

Půdy kontaminované rtutí byly charakterizovány velikostí částic, obsahem těžkých kovů v závislosti na velikosti částic, sekvenční analýzou, morfologií a chemickým složením. Výsledky ukazují, že jednotlivé sedimenty mají zcela odlišné složení a nemají ani podobnou distribuci jednotlivých kovů. Speciace tedy musí být provedena individuálně pro každý materiál, aby bylo možno předpokládat jeho vliv na biologickou vyluhovatelnost, jak uvádí ve své práci Ravishankar¹².

Yong¹³ hodnotil zachycení těžkých kovů v jednotlivých fázích (složkách) půdy v závislosti na pH půdního roztoku, na složení půdy a na typu těžkého kovu. Při vyšších hodnotách pH půdního roztoku převládá zachycení

kovů srážecím mechanismem, zatímco při nižším pH půdního roztoku je dominantní iontově výměnný mechanismus. Výsledky selektivní extrakční analýzy zdůrazňují význam půdní pufrací kapacity vzhledem k zachycení těžkých kovů. Schopnost půdy vázat vysoká množství těžkých kovů závisí přímo na hodnotě pH půdy a na její pufrací kapacitě.

Experimentální část

Popis vzorků a původní složení půd

K ověření sekvenční speciační analýzy podle Stovera¹ byly vybrány dva vzorky půd ze silně znečištěné oblasti Ostravského regionu s vysokým obsahem rtuti.

Vzorek půdy P₁ – hlinitý s obsahem malých kamínků a úlomků cihel, intenzivní dehtovitý zápach, (původní obsah rtuti 4,80 μg g⁻¹).

Vzorek půdy P₂ – hlinitý s obsahem malých kamínků a úlomků cihel, intenzivní dehtovitý zápach (původní obsah rtuti 4,96 μg g⁻¹).

Jako srovnávací materiál byl použit vzorek půdy CRM No. 7003 (obsah rtuti 0,096 μg g⁻¹). Referenční materiál s vyšším obsahem rtuti nebyl k dispozici.

Úprava a zpracování vzorku

Suché vzorky půd (přibližně 5 kg vzorku) byly kvartací rozděleny na velikost asi 1 kg, tyto podíly byly dále pomlety na velikost < 0,2 mm. Bylo zjištěno jak kvalitativní, tak kvantitativní složení původních vzorků. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I. Obsahy některých dalších

majoritních prvků ve sledovaných půdách byly následující: Si (26–38 %), Fe, Al, Ca (3–5 %), S, K (0,7–1,5 %) a obsahy P a Mg byly menší než 0,5 % (v hm.%).

Chemikálie a přístroje

K provedení sekvenčních extrakcí byly použity následující chemikálie a přístroje.

Kyselina dusičná, HNO₃, p.p., kyselina chlorovodíková, HCl, p.a., kyselina sírová, H₂SO₄, p.a., dusičnan draselný, KNO₃, p.a., kyselina ethylendiamintetraoctová, EDTA, p.a., (vše Lachema, Neratovice, ČR.), chlorid vápenatý, CaCl₂, p.a., (PARK, Northampton, UK), certifikovaný referenční materiál dusičnanu rtuťnatého, HgNO₃ (1 g l⁻¹), (Merck 64271, Darmstadt, SNR, β_(Hg) = 1000 ± 2 mg l⁻¹), certifikovaný referenční materiál půdy No 7003, obsah rtuti 0,096 μg g⁻¹, (Analytica, Praha, ČR), destilovaná voda.

K ověření kalibrace atomového absorpčního spektrometru AMA 254 byly použity pracovní standardní roztoky připravené podle manuálu k tomuto přístroji postupným ředěním ze standardního referenčního materiálu (Hg(NO₃)₂, koncentrace $c = 1,000 \text{ g dm}^{-3}$).

Analýza složení vzorků půd byla provedena energiově disperzním rentgenově fluorescenčním spektrometrem (EDS) SPECTRO X-LAB, (Spectro Al, SRN). Při analýze byla používána metoda „PELLETS“. Vzorky byly mlety v planetovém achátovém mlýnku firmy Fritch na zrnitost menší než 50 μm. Pro přípravu tablety byly 4 g rozemletého vzorku smíchány a zhomogenizovány s 0,9 g mletého vosku Hoechst Wachs (Merck). Tablety o průměru 32 mm byly lisovány hydraulickým lisem silou 10 t.

Výluhy byly připravovány na rotační třepače Heidolph REAX 20.

Koncentrace rtuti ve výluzích byly měřeny atomovým absorpčním spektrometrem AMA 254, Altec, ČR. Přístroj AMA 254 je jednoúčelový atomový absorpční spektrofotometr pro stanovení rtuti. Je určen pro přímé stanovení obsahu rtuti v pevných a kapalných vzorcích bez jejich předchozí úpravy (mineralizace apod.). AMA 254 využívá techniku generování par kovové rtuti s následným zachycením a nabohacením na zlatém amalgamátoru.

Ke stanovení rtuti bylo dávkováno 200 μl kapalného vzorku nebo přibližně 70 μg pevného vzorku přímo do dávkovací lodičky. Pro kapalnou vzorek byla použita doba sušení 145 s, doba rozkladu 145 s a doba čekání 45 s, pro pevný vzorek byla snížena doba sušení na 45 s.

Sekvenční speciální extrakce půdy

K 10,00 g vzorku půdy (< 0,2 mm) bylo přidáno 500 cm³ KNO₃ o koncentraci $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ a extrahováno na rotační třepače po dobu 16 h. Po odfiltrování pevného podílu byla získána frakce I (vyměnitelná). Další frakce II – (karbonátová) byla získána vyloužením 6,00 g suchého pevného podílu z předcházející frakce přidáním 480 cm³ 0,5 mol dm⁻³ KHF₂. Další postup byl jako u předcházející frakce. Frakce III (organicky vázaná) byla získána vyloužením 4,00 g suchého pevného podílu z předcházející frakce přidáním 320 cm³ 0,1 mol dm⁻³ Na₄P₂O₇ · 10 H₂O. Frakce IV (oxidická) byla získána vyloužením 2,00 g suchého pevného podílu z předcházející frakce přidáním 160 cm³ 0,1 mol dm⁻³ chelatonu III. Další frakce V – (sulfidická) byla získána vyloužením 1,00 g suchého pevného podílu

Tabulka II

Koncentrace rtuti v jednotlivých frakcích sekvenční extrakce vzorků P₁, P₂ a CRM

Frakce (Extrakční činidlo)	Obsah rtuti [μg g ⁻¹]		
	P ₁	P ₂	CRM
Frakce I (1,0 mol dm ⁻³ KNO ₃)	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Frakce II (0,5 mol dm ⁻³ KHF ₂)	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Frakce III (0,1 mol dm ⁻³ Na ₄ P ₂ O ₇ · 10 H ₂ O)	0,08	0,08	< 0,05
Frakce IV (0,1 mol dm ⁻³ chelaton III)	0,08	0,34	< 0,05
Frakce V (1,0 mol dm ⁻³ HNO ₃)	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Původní obsah rtuti	4,80	4,96	0,10
Přidaný obsah rtuti	0,00	0,00	0,00
Celkový obsah rtuti	4,80	4,96	0,10
Koncentrace rtuti změřená ve výluzích	0,16	0,42	< 0,05
Obsah rtuti ve zbytkové tuhé fázi	4,64	4,54	0,10

Tabulka III

Koncentrace rtuti v jednotlivých frakcích sekvenční extrakce obohacených vzorků P₁, P₂ a CRM

Frakce (Extrakční činidlo)	Obsah rtuti [$\mu\text{g g}^{-1}$]		
	P ₁	P ₂	CRM
Frakce I (1,0 mol dm ⁻³ KNO ₃)	< 0,05	0,06	0,55
Frakce II (0,5 mol dm ⁻³ KHF ₂)	< 0,05	< 0,05	2,24
Frakce III (0,1 mol dm ⁻³ Na ₄ P ₂ O ₇ · 10 H ₂ O)	0,77	0,36	4,00
Frakce IV (0,1 mol dm ⁻³ chelaton III)	54,46	55,39	12,99
Frakce V (1,0 mol dm ⁻³ HNO ₃)	–	–	4,05
Původní obsah rtuti ve vzorku	4,80	4,96	0,10
Přidaný obsah rtuti	80,00	80,00	80,00
Celkový obsah rtuti	84,80	84,96	80,10
Koncentrace rtuti změřená ve vyluzích	55,23	55,81	23,83
Obsah rtuti ve zbytkové tuhé fázi	29,57	29,15	56,27

z předcházející frakce přidáním 50 cm³ 1,0 mol dm⁻³ HNO₃. V některých případech nebyla z technických důvodů frakce V měřena. Proměřením vyluhů na atomovém absorpčním spektrometru AMA 254 byla zjištěna koncentrace rtuti jednotlivých frakcí.

Po 1,0000 g vzorku půdy bylo obohaceno postupným přidáváním 0,25; 0,50; 2,50; 5,00; 10,00; 25,00; 35,00; 45,00; 75,00 μg rtuti (tj. 0,25–18,75 cm³ pracovního roztoku dusičnanu rtuťnatého o koncentraci $c = 5,0 \text{ mg dm}^{-3}$) a extrahováním 50 cm³ extrakčního činidla KNO₃ o koncentraci $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Proměřením vyluhu na atomovém absorpčním spektrometru AMA 254 byla zjištěna koncentrace rtuti. Z naměřených výsledků bylo patrné, že koncentrace rtuti ve vyluzích připravených z obohacené půdy byla až do přidavku 35,00 μg rtuti na 1 g půdy menší než 0,001 mg dm⁻³. Vyšších koncentrací rtuti ve vyluhu bylo dosaženo až po přidavku 75,00 μg rtuti. Z tohoto důvodu bylo v dalším pracovním postupu použito přidavku 80,00 μg rtuti na 1 g půdy.

Kalibrace přístroje byla ověřena proměřením řady standardních roztoků připravených následným ředěním standardního referenčního materiálu (Hg(NO₃)₂, koncentrace $c = 1,00 \text{ g dm}^{-3}$). Mez stanovení je 0,0005 ng Hg. Slepé pokusy byly prováděny vždy s příslušným extrakčním činidlem. Uvedené výsledky jsou průměrnou hodnotou ze dvou paralelních stanovení, každé paralelní stanovení je výsledkem ze dvou měření. Sekvenční speciální analýza obohaceného vzorku byla provedena stejným způsobem. Získané výsledky koncentrací rtuti v jednotlivých frakcích jsou uvedeny v tabulce II a III.

Výsledky a diskuse

Sekvenční speciální analýza půd P₁, P₂ a CRM

Původní koncentrace rtuti ve vzorcích půd P₁ a P₂ je téměř shodná (4,80 $\mu\text{g g}^{-1}$, 4,95 $\mu\text{g g}^{-1}$). Obsah rtuti v CRM vzhledem k obsahům rtuti v půdách je velmi nízký (0,096 $\mu\text{g g}^{-1}$). Rozdělení forem rtuti do jednotlivých frakcí bylo u obou vzorků následující: vyměnitelná (adsorpční) = karbonátová = sulfidická < organická < oxidická.

Vzhledem k nízkému obsahu rtuti v CRM jsou její obsahy v jednotlivých frakcích < 0,05 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Z výše uvedených koncentrací jednotlivých forem rtuti je zřejmé, že téměř veškerá rtuť zůstala pevně vázaná v matrici půd a CRM (P₁ – 96,66 %, P₂ – 91,53 %, CRM – 100 %).

Sekvenční speciální analýza obohacených půd P₁, P₂ a CRM

Celková koncentrace rtuti ve vzorcích půd P₁, P₂ po obohacení dusičnanem rtuťnatým byla 84,80 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 84,95 $\mu\text{g g}^{-1}$. V obohaceném vzorku CRM byl obsah rtuti 80,10 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Z výsledků získaných pomocí sekvenční speciální analýzy obohacených půd P₁ a P₂ vyplývá následující rozdělení do jednotlivých frakcí: vyměnitelná (adsorbční) = karbonátová < organická < oxidická. U vzorků půd P₁ a P₂ nebyla stanovena sulfidická forma rtuti, protože extrakt nebylo možno přefiltrovat. Vzhledem k vysokému obsahu

rtuti v oxidické formě zůstalo v matrici půd vázáno pouze 34,87 % (P1) a 34,31 % (P2) rtuti z původního obsahu.

Rozdělení rtuti z obohaceného CRM do jednotlivých frakcí bylo následující: vyměnitelná (adsorpční) < karbonátová < organická < oxidická < sulfidická. Přestože byl přidán rozpustný dusičnan rtuťnatý, největší podíl rtuti byl vyloužen v oxidické frakci. V matrici CRM zůstalo pevně vázáno 70,25 % rtuti. Při obohacení vzorků půd a CRM došlo ke změně speciace rtuti.

Závěr

Úkolem předložené práce bylo přispět k řešení problematiky týkající se vyluhovatelnosti rtuti z kontaminovaných půd. Na dvou vzorcích půd s vyššími obsahy rtuti ($4,80 \text{ mg g}^{-1}$, $4,95 \text{ mg g}^{-1}$) a jednom CRM s nízkým obsahem rtuti ($0,096 \text{ mg g}^{-1}$) byla provedena sekvenční speciální analýza podle Stovera¹. Z provedených experimentů vyplývá, že u vzorků půd byl obsah rtuti v jednotlivých frakcích následující: vyměnitelná (adsorpční) = karbonátová = sulfidická < organická < oxidická. Obsahy rtuti v jednotlivých frakcích získaných z CRM byly < $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$. Přestože byla k vyluhování rtuti z kontaminovaných půd použita různá extrakční činidla, největší podíl rtuti zůstal pevně vázán v tuhé matrici: 96,66 % (P1), 91,53 % (P2) a 100 % (CRM).

Z výsledků extrakcí obohacených půd vyplynulo následující rozdělení do jednotlivých frakcí: vyměnitelná (adsorpční) = karbonátová < organická < oxidická. V matrici půd zůstalo 34,87 % (P1) a 34,31 % (P2) rtuti z původního obsahu.

U obohaceného CRM bylo rozdělení rtuti do jednotlivých frakcí následující: vyměnitelná (adsorpční) < karbonátová < organická < oxidická < sulfidická. V matrici CRM zůstalo pevně vázáno 70,25 % rtuti.

I přes vysoké koncentrace rtuti v původních vzorcích půd nedošlo k vyloužení vyšších koncentrací jednotlivých forem rtuti a můžeme předpokládat, že těmito reakčními mechanismy nedochází ke znečišťování životního prostředí. Po obohacení vzorků půd rozpustným dusičnanem rtuťnatým sloučenin, došlo ke změně speciace vznikem nerozpustných sloučenin a i podstatná část „přidané rtuti“ zůstala pevně vázaná v nerozpustných sloučeninách.

LITERATURA

1. Stover R. C., Sommers L. E., Silveira D. J.: *J. Water Pollut. Control Fed.* 48, 2165 (1976).
2. Florence T. M.: *Talanta* 29, 354 (1982).
3. Koplík R., Čurdová E., Mestek O.: *Chem. Listy* 91, 38 (1997).
4. Tessier A., Cambell P. G. C., Bisson M.: *Anal. Chem.* 51, 844 (1979).
5. Calvet R., Bourgeois S., Msaky J. J.: *J. Environ. Anal. Chem.* 39, 31 (1990).
6. Seema Gupta, Indu Mehrotra, Om vir Sing: *Environment. Technol.* 11, 229 (1990).
7. Halko R., Hutta M.: *Chem. Listy* 94, 292 (2000).
8. Padberg S., Burow M., Stoeppler M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 346, 686 (1993).
9. Wilken R. D.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 342, 795 (1992).
10. Sakamoto H., Tomiyasu T., Zonehara N.: *Anal. Sci.* 8, 35 (1992).
11. Bombach G., Bombach K., Klemm W.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 350, 18 (1994).
12. Ravishankar B. R., Auclair J.-C., Tyagi R. D.: *Water Pollution Res. J. Canada* 29, 457 (1994).
13. Yong R. N., Galvez-Cloutier R., Phadungchewit Y.: *Can. Geotech. J.* 30, 834 (1994).

V. Štefanidesová and T. Trefilová (*Institute of Materials Chemistry, Technical University, Ostrava*): **The Leachability of Mercury by Sequential Extraction**

From sequential speciation analysis of mercury in contaminated soils and reference materials, using extraction with KNO_3 , KHF , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, EDTA and HNO_3 solutions, follows that almost all Hg remained firmly bonded to soil and reference matrices. The analysis was then performed with soil samples enriched in $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (80 mg g^{-1}). The Hg distribution in soil samples was: exchangeable (carbonate) Hg < organic Hg < oxidic Hg; ca 34.5 % of the original Hg remained in soil matrix. The Hg distribution in the enriched reference material was: exchangeable (carbonate) Hg < organic Hg < oxidic Hg < sulfidic Hg. 70.25 % of the original Hg remained in the material.

ANALYTICKÉ PŘÍSTUPY KE STUDIU REDOXNÍCH VLASTNOSTÍ UMĚLÉHO MOKŘADU

JAN ŠÍMA^a, VERONIKA HOLCOVÁ^b, JIŘÍ DUŠEK^b a KATEŘINA DIÁKOVÁ^b

^a Katedra matematiky, fyziky a chemie, ^b Katedra ekologie a hydrobiologie, Biologická fakulta, Jihočeská univerzita, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice
sima@bf.jcu.cz

Došlo 9.12.05, přijato 28.4.06.

Klíčová slova: speciace oxidačních stavů, redoxní potenciál, umělý mokřad, odpadní voda, železo, mangan, sírany, sulfidy

Úvod

Úprava kvality odpadních vod představuje aktuální téma, jehož otázkami se v současnosti intenzivně zabývají nejenom experti z řad ekologů a technologů, své pevné místo v této problematice zaujímá rovněž moderní analytická chemie, jejíž interdisciplinární charakter a schopnost poskytovat informace o chemickém složení přírodních systémů v prostoru a čase spoluvytvářejí z této disciplíny prvek pevně zakomponovaný do většiny ekologických studií.

Vedle tradičních technologií navržených pro čištění odpadních vod se dnes těší stále větší oblibě u odborníků i laické veřejnosti přírodní způsoby čištění vod. Elegantní a efektivní variantu přírodních způsobů úpravy kvality vody reprezentuje využití mokřadních systémů. Přirozené mokřady jsou využívány pro čištění odpadních vod již více než sto let¹. Tyto ekosystémy byly až do druhé poloviny minulého století považovány za bezcenné biotopy, které mnohdy sloužily jako recipient odpadní vody, pokud se v blízkosti nenalézal využitelný vodní tok. Takovýto přístup nepochybně vedl k úpravě kvality odpadní vody, častěji však také způsobil nevratné poškození mokřadu. V posledních desetiletích byly přirozené mokřady a jejich vlastnosti důkladně studovány, což vedlo k radikální změně v chápání funkce těchto ekosystémů. Vzhledem ke schopnosti akumulovat vodu, poskytovat útočiště řadě živočišných druhů, možnosti využití při pěstování významných plodin, evapotranspirační a v neposlední řadě i estetické funkci tvoří tyto systémy nesmírně cennou složku životního prostředí.

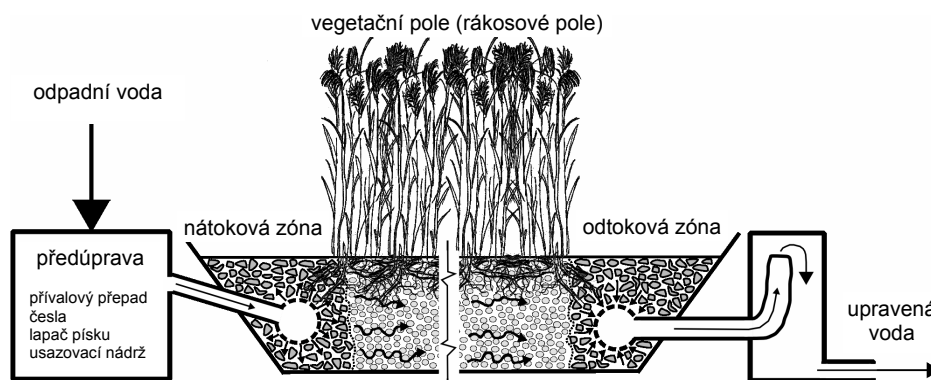
V současné době se za účelem úpravy kvality odpadní vody častěji využívají umělé mokřady (vegetační čistírny odpadních vod, VČOV). Jde o uměle vytvořené systémy

(obr. 1), které jsou navrhovány tak, aby k čištění vody využívaly přirozené procesy vázané na mokřadní vegetaci (rákos obecný, chrastice rákosovitá), půdní systém a mikrobiální společenstva. Chemické, fyzikální i biologické procesy probíhající v umělých mokřadech jsou obdobou procesů pozorovaných v mokřadech přirozených. Funkce takovéhoto čistíren odpadních vod je však mnohem snáze regulovatelná a kontrolovatelná. Vegetační čistírny odpadních vod se dobře vypořádávají s kolísáním množství a kvality odpadních vod, pro svoji funkci nepotřebují elektrickou energii, vyžadují minimální údržbu. S ohledem na poměrně velké nároky na plochu (přibližně 5 m² na jednoho ekvivalentního obyvatele) jsou vhodné zejména pro obce s menším počtem obyvatel (přibližně do 1000 obyvatel). Vysoké účinnosti čistícího procesu dosahují VČOV při úpravě vody znečištěné organickými sloučeninami, suspendovanými tuhými částicemi a částečně rovněž sloučeninami dusíku a fosforu^{2,3}.

Pro mokřady jsou charakteristické anaerobní podmínky, které jsou důsledkem zaplavení půdního systému vodou. Půdní prostředí je zde izolováno od atmosférického kyslíku, což vede k biologickým a chemickým procesům, které mění systém na prostředí s výrazně redukčními vlastnostmi⁴. Za těchto podmínek využívají anaerobní mikroorganismy při své respiraci řadu terminálních akceptorů elektronů namísto kyslíku. S klesajícím redoxním potenciálem prostředí tak postupně redukuje dusičnany na elementární dusík (denitrifikace), čtyřvalentní mangan na Mn²⁺, trojvalentní železo na Fe²⁺, sírany na sulfidy a při hodnotách redoxního potenciálu (*E*) kolem –200 mV (vzhledem ke standardní vodíkové elektrodě) může docházet k methanogenezi.

Při využití mokřadů k čištění vody sehrávají klíčovou úlohu gradienty redoxního potenciálu pozorované uvnitř takovýchto systémů. Jejich přítomnost se dává do souvislosti s procesy aerace systému prostřednictvím kořenů mokřadní vegetace^{5–7}. V blízkosti kořenů jsou detegovány úzké zóny s výrazně oxidačními vlastnostmi, které obsahují Fe^{III}, Mn^{IV}, SO₄^{2–} a NO₃[–], zatímco obecně je pro mokřadní systémy charakteristická přítomnost redukovaných forem⁸. Redoxní potenciál (*E*), popsaný Nernstovou-Petersovou rovnicí, je základním měřítkem oxidačně-redukčních vlastností systému. Tato veličina se standardně proměřuje a monitoruje při studiích umělých mokřadů. Data získaná za použití platinové indikační elektrody však poskytují pouze informaci o nejbližším okolí čidla. Přítomnost úzkých aerobních zón v jinak vysoce anoxickém prostředí tak nemusí být vždy zaznamenána. Při kontinuálním monitorování redoxního potenciálu navíc hrozí nebezpečí postupné pasivace indikační elektrody.

Cílem této studie je získat metodami moderní analytické chemie komplexnější pohled na problematiku redoxních vlastností umělého mokřadu. K posouzení oxidačně-redukčních vlastností zde vedle hodnot redoxního potenciálu slouží zejména zastoupení jednotlivých oxidačních forem železa. Zjišťován byl rovněž obsah síranů a sulfidů a zastoupení rozpuštěných a nerozpustných forem manganu ve vybraných vzorcích odpadní vody. Práce je zaměře-



Obr. 1. Schéma umělého mokřadu s podpovrchovým horizontálním tokem; k úpravě odpadní vody dochází při jejím průtoku vegetačním polem vyplněným štěrskem. Úroveň vodní hladiny se nalézá 5–10 cm pod povrchem štěrkového lože. Prostor osazený mokřadní vegetací (*Phragmites australis*, *Phalaris arundinacea*) v centrální části mokřadu se často nazývá rákosové pole s ohledem na nejčastěji využívaný rostlinný druh v mírném klimatickém pásu. Rákosové pole je odděleno od okolí foliemi z PVC nebo PE, případně vrstvou jílu. Šipky naznačují směr proudění upravované vody

na na analytické aspekty, jejím cílem je otestovat využitelnost jednotlivých metod pro analýzu vzorků odpadní vody a tyto metody případně vhodně modifikovat. Důraz je kladen na celý analytický proces včetně fáze odběru a předúpravy vzorků.

Experimentální část

Umělý mokřad

Studovaným systémem byl umělý mokřad s horizontálním podpovrchovým tokem nalézající se v obci Slavošovice ve vzdálenosti 15 km od Českých Budějovic. Tato vegetační čistírna odpadních vod byla uvedena do provozu v létě roku 2001. K úpravě vody zde dochází ve dvou vegetačních polích osazených rákosou obecnou (*Phragmites australis* (Cav.), Trin. ex. Steudel). Délka obou vegetačních polí představuje 17 m, šířka 22 m, hloubka 0,9 m a sklon činí 1 %. Lože umělého mokřadu je vyplněno štěrskem o rozměrech 1,0–2,0 cm. Studovaná vegetační čistírna byla projektována pro 150 ekvivalentních obyvatel, s plochou 5 m² na jednoho obyvatele.

Instrumentace

Pro spektrofotometrická a turbidimetrická stanovení byl používán spektrofotometr Jenway 6300 (Jenway, Felsted, Velká Británie) vybavený skleněnou kyvetou o optické délce 10,0 případně 50,0 mm (stanovení Mn). Pro kontrolní stanovení železa sloužil voltametrický analyzátor Eco-Tribo Polarograph (Polaro-Sensors, Praha, ČR) s visící rtuťovou kapkovou pracovní elektrodou, kalomelovou referenční elektrodou (3,0 mol l⁻¹ KCl) a platinovou pomocnou elektrodou. Měření byla prováděna v tříelektrodovém uspořádání v režimu diferenční pulzní voltametrie (DPV). Redoxní potenciál (*E*) byl kontinuálně monitoro-

ván platinovými indikačními elektrodami. Jako referenční elektroda sloužila vždy argentchloridová elektroda. Měření probíhala automaticky, data byla zaznamenávána každých 15 min polními počítači (M4216 Fiedler, ČR). K měření kyslíku rozpuštěného v analyzované vodě byla používána kyslíková sonda galvanického typu DurOx 325 (WTW, Weilheim, SRN) ve spojení s měřicím přístrojem Multi 340i (WTW, Weilheim, SRN). Deionizovaná destilovaná voda byla připravována zařízením Milli-Q® Gradient A 10 system (Millipore, Billerica, USA).

Činidla a reagenty

Pro spektrometrická stanovení byly používány následující standardní roztoky: Fe CertiPUR®, SO₄²⁻ CertiPUR® (Merck, Darmstadt, SRN), Mn Astasol® (Analytika, Praha, ČR). Standardní roztok sulfidů byl připravován vždy čerstvý před vlastním stanovením z Na₂S · 9 H₂O (Aldrich, Steinheim, SRN). Koncentrace všech zásobních standardních roztoků činily 1000 mg l⁻¹.

Zásobní standardní roztoky Fe^{III} a Fe^{II} (1000 mg l⁻¹) používané při voltametrickém stanovení byly připravovány z Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O (Sigma-Aldrich) a z (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6 H₂O (Lach-Ner, Neratovice, ČR) navážením potřebného množství sloučeniny a převedením do roztoku.

Všechna používaná činidla byla o čistotě p.a. nebo vyšší, pracovní roztoky byly připravovány v deionizované vodě. Činidlem pro spektrofotometrické stanovení Fe byl roztok monohydrátu 1,10-fenantrolinu (Lach-Ner, Neratovice, ČR) o koncentraci 5,0 g l⁻¹. Jako redukční činidlo sloužil roztok hydroxylamin-hydrochloridu (Penta, Chrudim, ČR) s koncentrací 100 g l⁻¹. Octanový tlumivý roztok byl připraven z 200 g octanu amonného a 250 ml octové kyseliny (Lach-Ner, Neratovice, ČR) doplněním na objem 500 ml. Při turbidimetrickém stanovení síranů byl jako činidlo používán BaCl₂ · 2 H₂O (Penta, Chrudim, ČR), ke vzorku byl přidáván roztok NaCl a HCl. Tento roztok byl

přípraven rozpuštěním 240 g NaCl (Penta, Chrudim, ČR) v deionizované vodě, přidáním 20 ml koncentrované HCl a doplněním na 1000 ml. Činidlem používaným pro stanovení sulfidů byl 4-amino-*N,N*-dimethylanilin (*N,N*-dimethyl-*p*-fenylendiamin, Fluka Chemie, Buchs, Švýcarsko) o koncentraci $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ připravený v $3,5 \text{ mol l}^{-1}$ H_2SO_4 . Absorpční roztok byl připravován z 22,00 g dihydrátu octanu zinečnatého (Lach-Ner, Neratovice, ČR) a 5,60 g trihydrátu octanu sodného (Penta, Chrudim, ČR) rozpuštěním ve 400 ml deionizované vody. Koncentrace roztoku $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (Penta, Chrudim, ČR) činila $0,25 \text{ mol l}^{-1}$. Při stanovení manganu byly používány roztoky HNO_3 , H_3PO_4 a AgNO_3 (Penta, Chrudim, ČR). K oxidaci sloučenin Mn na manganistan sloužil peroxidisíran amonný (Penta, Chrudim, ČR).

Základní elektrolyty při kontrolním stanovení železa diferenční pulzní voltametří byly připravovány z $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) a šťavelanu amonného (Lach-Ner, Neratovice, ČR).

Odběr vzorků

Odpadní voda byla vzorkována na přítoku do vegetační čistírny (značeno P), v nátokové zóně umělého mokřadu (NZ), na odtoku z kořenové čistírny (ODT) a z vybraných míst řezu vedeného středem vegetačního pole od nátoky k odtoku. Vzorky vody odebírané v profilu vegetačního pole byly odebírány z hloubky 60 a 20 centimetrů pod povrchem štěrkového lože (značeno D/H). Jednotlivá vzorkovací místa se nacházela 1 m, 2 m, 3 m, 5 m, resp. 10 m od nátokové zóny umělého mokřadu (značeno 1/2/3/5/10). V průběhu vzorkování i přechovávání odpadní vody byl minimalizován kontakt vzorků s okolní atmosférou, aby se zabránilo oxidaci analytů kyslíkem. Vzhledem k tomu, že při analýze odpadní vody má odběr vzorků zásadní význam pro správnost získaných dat, byla této fázi analytického postupu věnována náležitá pozornost. Vzorkovaná voda byla ihned po odběru filtrována přes analytické sítko o průměru oka 0,1 mm. Takto definovaný postup zaručoval odstranění mechanických nečistot velkých rozměrů ze vzorku (zbytky odumřelé mokřadní vegetace), avšak ve vzorcích zůstávala přítomna jemná sraženina obsahující nerozpustné formy analytů (hydratovaný oxid železitý, hydratovaný MnO_2 , sulfid železnatý, sulfid manganatý). Voda byla vzorkována do plastových lahvíček, každá vzorkovnice byla kompletně zaplněna po zátku a ihned po naplnění vzorkem pečlivě uzavřena. Vzorky byly zpracovávány co nejdříve po odběru.

Analytické metody

Pro stanovení železa a specií jeho oxidačních stavů byla používána modifikovaná spektrometrická metoda s 1,10-fenanthrolinem⁹. Celkové železo (rozpuštěné a nerozpustné formy) bylo stanovováno po převedení nerozpustných forem do roztoku varem se zředěnou kyselinou a následně redukcí Fe^{III} . Pro analýzu bylo odměřeno 50,0 ml vzorku, byl přidán 1,00 ml $1,2 \text{ mol l}^{-1}$ HCl a roz-

tok byl odpařen na objem 10–20 ml. Při stanovení celkového železa byl po vychladnutí přidán 1,00 ml roztoku hydroxylamin-hydrochloridu, při stanovení Fe^{II} nebylo redukční činidlo přidáváno. Následně bylo pH vzorku upraveno octanovým tlumivým roztokem na hodnotu 4,5. Poté byly přidány 2,00 ml roztoku 1,10-fenanthrolinu a objem byl doplněn deionizovanou vodou na 50,0 ml.

Kontrolní stanovení železa ve vybraných vzorcích bylo provedeno diferenční pulzní voltametří s visící rtuťovou kapkovou elektrodou. Celkové železo bylo stanovováno za podmínek elektrochemicky reverzibilního děje v prostředí šťavelanového pracovního elektrolytu ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$) s hodnotou pH 2 nastavenou zředěnou H_2SO_4 . Speciace jednotlivých oxidačních stupňů železa bylo dosaženo za podmínek elektrochemicky ireverzibilního děje v $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ roztoku $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (pH 10, nastaveno roztokem NaOH)^{10–12}. Z voltamogramů získaných za použití tohoto pracovního elektrolytu byl přímo vyhodnocován obsah Fe^{II} ve vzorcích. Při stanoveních diferenční pulzní voltametří byla vždy nastavena výška potenciálového pulzu 50 mV, trvání pulzu 100 ms a rychlost polarizace 10 mV s^{-1} . Před voltametrickou analýzou byly vzorky zředěného kyslíku probublány heliem (99,99 %) po dobu 10 min. Všechny voltamogramy byly zaznamenávány čtyřikrát. Pracovní elektrolyt nebyl v průběhu měření míchán. Pro voltametrická stanovení bylo pipetováno 10,0 ml vzorku, k němuž bylo přidáno 10,0 ml základního elektrolytu. Pro vyhodnocení voltametrických stanovení byla využívána metoda standardního přídatku.

Síraný byly stanovovány turbidimetrickou metodou založenou na reakci SO_4^{2-} v prostředí zředěné HCl a NaCl s barnatými ionty za vzniku nerozpustného síranu barnatého, který tvoří bílé zbarvený zákal vhodný k měření¹³. Intenzita zákalu je úměrná koncentraci síranů. S ohledem na závislost rozptylu záření na vlnové délce bylo stanovení prováděno při 400 nm. Při této vlnové délce již však vzorky odpadní vody znatelně absorbují viditelné světlo. Rušivý vliv zbarvení vzorku byl kompenzován slepým stanovením. K 50,0 ml vzorku bylo vždy přidáno 10,0 ml $4,1 \text{ mol l}^{-1}$ roztoku NaCl v $0,24 \text{ mol l}^{-1}$ HCl. Následně bylo přidáno 0,60 g BaCl_2 , roztok byl důkladně promíchán po dobu 1 min a poté byl měřen signál v kyvetě o optické délce 10 mm.

Sulfidy byly v odpadní vodě stanovovány spektrofotometrickou metodou založenou na reakci s okyseleným roztokem *N,N*-dimethyl-*p*-fenylendiaminu, který poskytuje s H_2S a S^{2-} v přítomnosti Fe^{3+} methylenovou modř^{13,14}. K 5,00 ml absorpčního roztoku bylo vždy přidáno 15,00 ml deionizované vody a 20,00 ml vzorku nebo kalibračního standardu. Následně bylo přidáno 5,00 ml roztoku *N,N*-dimethyl-*p*-fenylendiaminu. Po přidání 1,00 ml roztoku Fe^{3+} se roztokem třepalo 30 s, objem byl doplněn na 50,0 ml a vzorek byl termostatován 15 min při teplotě 20 °C. Poté byla měřena absorbance při 667 nm. Vedle molekulové absorpční spektrometrie ve viditelné části spektra mohou být sulfidy rovněž stanoveny rovnovážnou potenciometrií s iontově selektivní elektrodou (ISE). Spektrofoto-

Tabulka I

Redoxní potenciál (E) v nátokové zóně a na odtoku z umělého mokřadu Slavošovice v průběhu roku 2004

E [mV]	Nátok		Odtok	Převládající proces	Produkty redukce
	20 cm	60 cm			
+350 až +100	21,1 %	14,9 %	71,6 %	denitrifikace	N_2 (N_2O , NH_4^+)
+100 až –100	42,8 %	19,8 %	16,6 %	redukce Mn^{IV} a Fe^{III}	Mn^{II} , Fe^{II}
–100 až –200	22,5 %	18,9 %	8,5 %	redukce SO_4^{2-}	S^{2-}
–200 až –350	13,3 %	46,2 %	3,2 %	methanogeneze	CH_4

Tabulka znázorňuje četnost naměřených hodnot redoxního potenciálu spadajících do intervalů charakterizovaných příslušným terminálním akceptorem elektronů v mikrobiálním metabolismu a dominantním redukčním procesem

metrické stanovení bylo zvoleno zejména pro svou citlivost, která může být dále vhodně zvýšena použitím kyvety o optické délce 50 nebo 100 mm. Při potenciometrickém stanovení sulfidů s iontově selektivní elektrodou v odpadní vodě se složitou maticí navíc hrozí riziko interferenčních vlivů iontů přítomných ve vzorcích.

Stanovení rozpustných a nerozpustných forem manganu bylo založeno na kvantitativní oxidaci sloučenin manganu na manganistan peroxodisíranem v prostředí zředěné kyseliny dusičné při zvýšené teplotě a za katalytického působení stříbrných iontů^{9,14}. Rušivý vliv železa byl odstraněn přidávkem kyseliny fosforečné. K 50,0 ml vzorku bylo vždy přidáno 0,50 ml koncentrované HNO_3 , 0,50 ml $4,0 \text{ mol l}^{-1} H_3PO_4$ a 0,50 ml 1% roztoku $AgNO_3$. Zákal způsobený vysrážením $AgCl$ byl odstraněn přidávkem $3,0 \text{ ml } 0,025 \text{ mol l}^{-1}$ dusičnanu rtuťnatého. Následně bylo přidáno 0,25 g peroxodisíranu amonného a roztok byl povařen 10 min. Po ochlazení vzorku na laboratorní teplotu bylo přidáno 0,10 g peroxodisíranu a vzorek byl doplněn deionizovanou vodou na 50,0 ml. Absorbance byla měřena v kyvetě o optické délce 50 mm při vlnové délce 525 nm. Celkový mangan byl stanovován v nefiltrovaných vzorcích, rozpustné formy manganu ve vzorcích filtrovaných přes filtr ze skleněných mikrovláken (vlákna z borosilikátového skla, velikost pórů 0,3 μm).

Při všech analýzách byla věnována pozornost správnosti stanovení. S každou odebranou sadou vzorků byla vždy proměřena celá kalibrace. Pro všechny analyty (Fe , Mn , SO_4^{2-} , S^{2-}) byl proveden test výtěžnosti. Železo bylo ve vybraných vzorcích stanoveno dvěma nezávislými metodami. Uváděné výsledky byly obvykle získány ze 3 měření.

Výsledky a diskuse

Monitorování redoxního potenciálu a rozpuštěného kyslíku

Redoxní potenciál byl v umělém mokřadu kontinuálně monitorován v průběhu roku 2004 (od ledna do září). Pozornost byla zaměřena na zjištění hodnot redoxního

potenciálu v nátokové zóně (v hloubkách 20 a 60 cm) a na odtoku z umělého mokřadu. Získané výsledky jsou shrnuty v tabulce I, která znázorňuje četnost (vyjádřenou v %) naměřených hodnot redoxního potenciálu spadajících do intervalů¹⁵, pro něž je vždy charakteristický určitý terminální akceptor elektronů v mikrobiálním metabolismu a tudíž i příslušný dominantní redukční proces. Je evidentní, že pro prostředí nátokové zóny vegetační čistírny jsou charakteristické výrazně nižší hodnoty redoxního potenciálu ve srovnání s oblastí odtokové zóny. Vysvětlení lze hledat v kontaminaci přitékající odpadní vody organickými látkami¹⁶. Naopak v rákosovém poli probíhá aerace prostřednictvím kořenů mokřadní vegetace, na odtoku z čistírny se pak též může upravená voda provzdušňovat kontaktem s atmosférou. Důsledkem jsou vyšší hodnoty redoxního potenciálu na odtoku, při nichž je předpokládaným dominantním terminálním akceptorem elektronů NO_3^- (proces denitrifikace). Rovněž by zde měly být ve znatelné míře redukovány Fe^{III} a Mn^{IV} . V nátokové zóně umělého mokřadu lze s ohledem na zjištěné hodnoty redoxního potenciálu očekávat též redukci síranů na sulfidy a methanogenezi.

V hloubkách 20 a 60 cm pod povrchem umělého mokřadu (v místech měření redoxního potenciálu a odběru vzorků pro laboratorní stanovení) nebyla v upravené vodě v profilu mokřadu v průběhu sezónního monitorování zjištěna přítomnost rozpuštěného kyslíku.

Spektrofotometrické stanovení železa a speciace jeho oxidačních stavů

Vedle správného odběru vzorku má při spektrofotometrickém stanovení železa zásadní vliv na kvalitu získaných výsledků předúprava vzorku. Kritické je zejména kvantitativní převedení nerozpustných forem Fe do roztoku při stanovení veškerého železa a následná redukce trojvazného železa na dvojvazné. Zatímco pro redukci lze využít téměř bez výhrad roztok hydroxylaminhydrochloridu v kyselém prostředí, volba činidla pro převedení nerozpustných forem do roztoku může být obecně obtížnější. Za tímto účelem bylo doposud navrženo několik přístupů⁹. V rámci této studie bylo testováno několik činidel a postupů. Patřil mezi ně var se zředěnou HCl

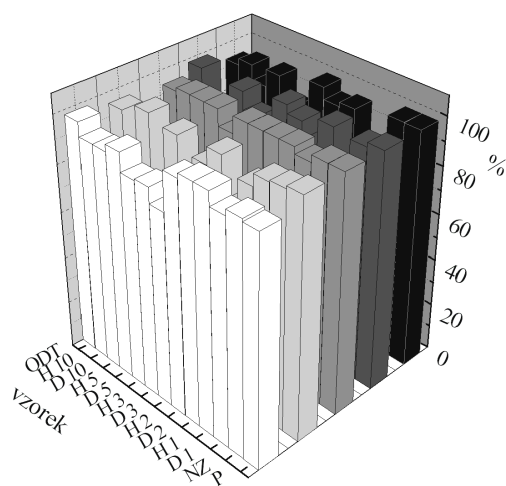
Tabulka II
Základní charakteristiky analytických metod

Analyt	Metoda	Citlivost [mg ⁻¹ l]	LOD ^a [mg l ⁻¹]	LOQ ^b [mg l ⁻¹]	LDR ^c [mg l ⁻¹]	Korelační koeficient	Opakovatelnost [%]	Výtěžnost [%]
Fe ²⁺	VIS ^d	0,205	0,01	0,03	LOD – 5,00	0,99999	0,86	101,06
SO ₄ ²⁻	turbidimetrie	0,0080	2,7	6,3	LOD – 100	0,99647	2,39	96,95
S ²⁻	VIS ^d	0,374	0,03	0,09	LOD – 2,00	0,99964	2,71	101,37
Mn	VIS ^d	0,212	0,006	0,02	LOD – 4,00	0,99998	1,79	98,23
Fe ²⁺ + Fe ³⁺	DPV ^e	---	0,03	0,08	---	---	1,53	---
Fe ²⁺	DPV ^e	---	0,02	0,07	---	---	0,90	---

^a LOD – mez detekce, ^b LOQ – mez stanovitelnosti, ^c LDR – lineární dynamický rozsah, ^d VIS – molekulová absorpční spektrometrie ve viditelné oblasti, ^e DPV – diferenční pulzní voltametrie

(1,00 ml, 1,2 mol l⁻¹), var se zředěnou H₂SO₄ (1,00 ml, 2,0 mol l⁻¹) a var se zředěnou H₂SO₄ a 5,00 ml 4,0% roztoku K₂S₂O₈. Analýzou sady vybraných vzorků odpadní vody bylo zjištěno, že volba kyseliny používané k převedení nerozpustných forem železa do roztoku ani přítomnost K₂S₂O₈ výrazně neovlivňují naměřené hodnoty koncentrace Fe. Hodnoty koncentrace Fe získané při předúpravě s HCl a H₂SO₄ byly vždy shodné, koncentrace zjištěné za použití K₂S₂O₈ podobně nedosahovaly vyšších hodnot. Roztok zředěné HCl je vyhovujícím činidlem pro převedení nerozpustných forem Fe do roztoku.

Za optimálních experimentálních podmínek byly určeny základní charakteristiky stanovení Fe s 1,10-fenantrolinem. Byla proměřena kalibrační závislost a zjištěny



Obr. 2. Zastoupení jednotlivých oxidačních stupňů železa v umělém mokřadu (v % Fe^{II}) v různých termínech odběru vzorků v roce 2005; P – přítok, NZ – nátoková zóna, ODT – odtok, D – odběrové místo v profilu vegetačního pole v hloubce 60 cm, H – odběrové místo v profilu vegetačního pole v hloubce 20 cm, číselný index značí vzdálenost (v metrech) od hrany nátokové zóny; □ 13.4.2005, □ 11.5.2005, □ 16.6.2005, ■ 12.7.2005, ■ 31.8.2005

citlivost, mez detekce a mez stanovitelnosti, lineární dynamický rozsah, opakovatelnost a výtěžnost. Tyto charakteristiky jsou shrnuty v tabulce II.

Zastoupení Fe^{II} a Fe^{III} ve vzorcích vody z vegetační čistírny ve Slavošovicích bylo monitorováno u vybraných vzorků v období od ledna do srpna 2005. Odpadní voda byla odebírána ze standardních vzorkovacích míst uvedených výše. Z obr. 2 je patrné, že dominantním oxidačním stupněm železa přítomným v umělém mokřadu je Fe^{II}. V nátokové zóně vegetační čistírny je přítomno téměř výhradně redukované železo, zatímco v jednotlivých místech rákosového pole a na odtoku z umělého mokřadu bylo v průběhu monitorování detegováno rovněž Fe^{III}. Vyšší koncentrace trojmocného železa byly zaznamenány ve vzorkovacích místech vzdálenějších od nátokové zóny mokřadu a v hloubce 20 cm. U vybraných vzorků byl testován vliv filtrace (0,30 μm filtr) na zjištěné koncentrace železa. Na základě provedených experimentů bylo zjištěno, že vedle Fe^{III} je rovněž Fe^{II} přítomné v odpadní vodě přednostně ve sraženině. V průběhu monitorování redoxních stavů Fe však vzorky nebyly filtrovány přes 0,3 μm filtr, neboť zastoupení železa v nefiltrovaných vzorcích lépe vystihuje distribuci železa za reálných podmínek panujících ve VČOV.

Získaná data o zastoupení jednotlivých forem železa v umělém mokřadu potvrzují informace zjištěné v rámci měření redoxního potenciálu a koncentrace rozpuštěného kyslíku. Dokumentují výrazně redukční charakter prostředí vegetační čistírny, kdy je výrazný podíl Fe zredukován v důsledku chemických procesů i mikrobiální respirace. Vedle toho rovněž potvrzují přítomnost zón s oxidačními vlastnostmi v profilu mokřadu.

Voltametrické stanovení a speciace oxidačních stavů železa

Diferenční pulzní voltametrie s visící rtuťovou kapkovou elektrodou byla používána jako kontrolní metoda při stanovení jednotlivých forem železa. Metodou diferenční pulzní voltametrie bylo určováno zastoupení oxidačních stupňů železa u vzorků odebraných na přítoku do vegeta-

Tabulka III

Srovnání spektrofotometrického a voltametrického stanovení železa ve vybraných vzorcích odpadní vody z VČOV Slavošovice

Datum	Vzorek	Fe ^{II} + Fe ^{III} [mg l ⁻¹]		Fe ^{II} [mg l ⁻¹]	
		DPV	spektrofotometrie ^a	DPV	spektrofotometrie ^a
7.4.2004	přítok	0,33	0,39	0,30	0,39
	nátoková zóna	0,48	0,45	0,55	0,44
	odtok	0,82	0,74	0,85	0,74
13.1.2005	přítok	0,80	0,81	0,82	0,81
	nátoková zóna	1,22	1,05	1,23	1,04
	odtok	6,7	8,0	4,6	4,4

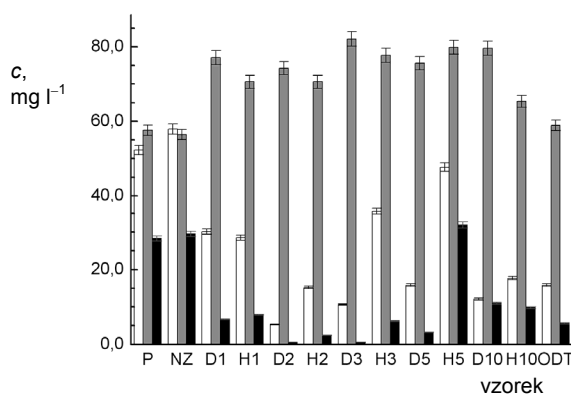
^a Byla používána metoda molekulové absorpční spektrometrie ve viditelné oblasti založená na tvorbě intenzivně zbarveného komplexu Fe^{II} s 1,10-fenantrolinem

ni čistírny, v nátokové zóně umělého mokřadu a na odtoku z čistírny. Šlo o vzorky odebrané 7.4.2004 a 13.1.2005. Výsledky shrnuté v tabulce III byly porovnány s výsledky získanými při spektrofotometrickém stanovení. Mezi výsledky získanými oběma metodami byla pozorována dobrá shoda. Rovněž charakteristiky obou metod (mez detekce, mez stanovitelnosti, opakovatelnost), uvedené v tabulce II, byly srovnatelné. Metoda spektrofotometrického stanovení a speciace oxidačních stavů Fe v současné době slouží jako rutinní analytická metoda, voltametrické stanovení železa však může poskytnout výborné služby tehdy, když je spektrofotometrické stanovení obtížné, případně selhává. V úvahu přicházejí zejména vzorky zbarvené či zakažené.

DPV přináší odlišný přístup ke speciální analýze ve srovnání s tradičními spektrofotometrickými metodami. Dosažení dobré shody mezi výsledky v rámci obou přístupů je velice cenné z hlediska získání spolehlivých analytických dat.

Turbidimetrické stanovení síranů

Síraný byly v intersticiální vodě z umělého mokřadu stanovovány ve vzorcích odebraných ve třech termínech roku 2005 (obr. 3). Místa odběru vzorků byla stejná jako při stanovení oxidačních stavů železa. Koncentrace síranů v jednotlivých vzorcích se výrazně liší. Data získaná pro vzorky z 11.5.2005 a 16.6.2005 ukazují, že za standardních podmínek panujících ve VČOV je koncentrace síranů na přítoku obecně různá, avšak v profilu mokřadu dochází k postupnému částečnému odstraňování těchto iontů. Za podmínek panujících ve vegetačním poli dochází k redukci síranů na S²⁻. Následně se může v závislosti na chemických vlastnostech systému uvolňovat plynný H₂S, rozpuštět se ve vodném prostředí a srážet ionty kovů (zejména Fe^{II}, Mn^{II}). Uvedené procesy dokumentují redukční charakter prostředí a mohou vést k úpravě kvality vody díky odstraňování sloučenin síry a vysrážení iontů kovů. Nižší koncentrace síranů byly zaznamenány v hloubce 60 cm pod povrchem lože mokřadu, což souvisí

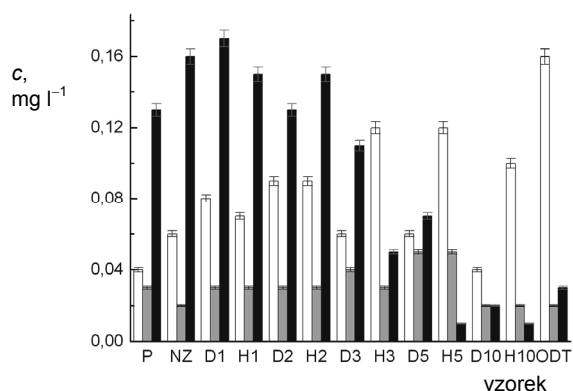


Obr. 3. Koncentrace síranů v umělém mokřadu při odběrech vzorků v roce 2005; význam symbolů P, NZ, ODT, D a H stejný jako u obr. 2., □ 11.5.2005, ▒ 25.5.2005, ■ 16.6.2005

s nižšími hodnotami redoxního potenciálu v této oblasti ve srovnání s hloubkou 20 cm. Výsledky získané 25.5.2005 jsou anomální, koncentrace SO₄²⁻ u jednotlivých vzorků jsou si blízké a současně jsou vyšší než u ostatních odběrů. To lze vysvětlit na základě zvýšeného přítoku vody do mokřadu v důsledku intenzivních dešťových srážek zaznamenaných den před odběrem vzorku. Přitékající voda je zde charakterizována vyšší hodnotou redoxního potenciálu, což se projevuje pozastavením redukce síranů na sulfidy. V důsledku zvýšeného průtoku vody byl systém částečně zaplaven a hodnoty koncentrace síranů v profilu mokřadu se vyrovnaly. Charakteristiky turbidimetrického stanovení SO₄²⁻ jsou shrnuty v tabulce II.

Spektrofotometrické stanovení sulfidů

Sulfidy byly stanovovány ve stejných vzorcích vody z umělého mokřadu jako síraný. Koncentrace sulfidů ve

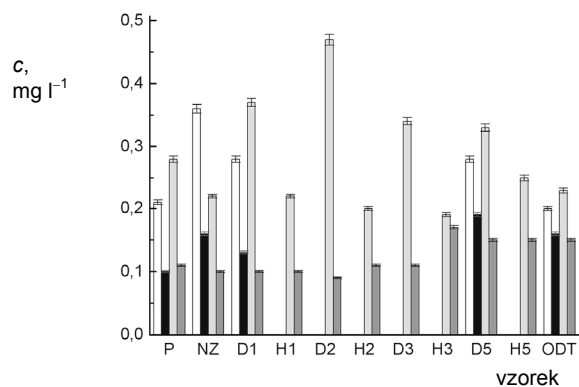


Obr. 4. Koncentrace sulfidů v umělém mokřadu při odběrech vzorků v roce 2005; význam symbolů P, NZ, ODT, D a H stejný jako u obr. 2., □ 11.5.2005, ▒ 25.5.2005, ■ 16.6.2005

vzorcích je obecně výrazně nižší než koncentrace síranů. Tato skutečnost však ještě nemusí vypovídat o nízkém stupni redukce síranů na sulfidy. Ne všechny vznikající sulfidy lze totiž ve vzorku stanovit užitou metodou. Uvolňuje-li se v průběhu chemických a mikrobiálních procesů v umělém mokřadu plynný H_2S , je tato frakce sulfidových iontů pro stanovení ztracena. Podobná situace může nastat u vysrážených sulfidů. Za podmínek spektrofotometrického stanovení evidentně nejsou všechny vysrážené sulfidy převedeny do roztoku. Je přitom zřejmé, že signifikantní část sulfidické síry je vázána ve sraženině. Tato hypotéza je potvrzena pozorováním při stanovení železa, kdy dominantní část Fe je přítomna ve sraženině. Jelikož jde převážně o Fe^{II} , je zjevné, že toto železo je přítomné ve formě FeS , což koresponduje s černým zbarvením sraženiny u odebíraných vzorků. S ohledem na chemické a mikrobiální procesy probíhající v umělém mokřadu, na redoxní vlastnosti tohoto systému i na procesy doprovázející úpravu kvality vody je významné zjištění, že sulfidy byly ve vzorcích vody detegovány (obr. 4). Velká variabilita změřených koncentrací sulfidů i síranů u jednotlivých vzorků souvisí s gradienty redoxního potenciálu v profilu vegetačního pole čistírny. U vzorků odebraných 25.5.2005 byly zaznamenány nízké koncentrace sulfidů pohybující se na hranici meze stanovitelnosti. Charakteristiky metody stanovení sulfidů jsou uvedeny v tabulce II.

Spektrofotometrické stanovení rozpustných a nerozpustných forem manganu

Rozpustné a nerozpustné formy manganu byly stanovovány ve dvou sadách vzorků odebraných z umělého mokřadu 9.6.2004 a 12.7.2005 (obr. 5). S ohledem na závěry získané při analýze oxidačních stavů železa a při stanovení sulfidů a síranů nelze jednoznačně konstatovat,



Obr. 5. Distribuce rozpustných a nerozpustných forem manganu v umělém mokřadu; význam symbolů P, NZ, ODT, D a H stejný jako u obr. 2., □ celkový Mn 9.6.2004, ■ rozpustné formy 9.6.2004, ▒ celkový Mn 12.7.2005, ▒ rozpustné formy 12.7.2005

v jakém oxidačním stupni se nachází mangan detegovaný v nerozpustných formách. Obecně může jít o oxidovanou formu (hydratovaný MnO_2) i redukovanou formu (zejména MnS). Vzhledem k nízkým hodnotám redoxního potenciálu a uvedeným výsledkům je pravděpodobné, že mangan bude přítomný ve sraženině přednostně ve formě MnS . S ohledem na aeraci systému prostřednictvím kořenů mokřadní vegetace a z ní vyplývající gradienty redoxního potenciálu, však nelze vyloučit ani určitý podíl přítomných oxidovaných forem Mn. Rozpustné formy manganu jsou reprezentovány prakticky výhradně Mn^{2+} . Charakteristiky metody stanovení manganu po oxidaci na manganistan jsou shrnuty v tabulce II.

Závěr

Data o zastoupení jednotlivých oxidačních stupňů iontů detegovaných v mokřadních systémech poskytují významnou informaci doplňující a upřesňující závěry získané v rámci monitorování hodnot redoxního potenciálu. Jako zvláště zajímavý indikátor oxidačně-redukčních vlastností prostředí slouží systém $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Přítomnost Fe^{III} v silně anaerobním prostředí dokumentuje schopnost mokřadní vegetace zvyšovat hodnoty redoxního potenciálu v důsledku aerace systému. Vznikající gradienty redoxního potenciálu následně ovlivňují procesy úpravy odpadní vody. Cennou informací je rovněž údaj o zastoupení SO_4^{2-} a S^{2-} ve vzorcích odpadní vody. Vedle informace o oxidačně-redukční povaze systému zde současně získáváme informaci o osudu síry ve VČOV a informaci o možnosti odstraňování sírného znečištění v tomto systému. Síraný přítomné v odpadní vodě mohou být redukovány na sulfidy, které následně srážejí ionty kovů přítomné jako kontaminující složky v upravované vodě nebo uvolňující se do

mokřadního systému z jílového podloží (Fe, Mn). Ve svém důsledku tento proces může opět vést k úpravě kvality vody. Současné analytické metody slouží jako cenný nástroj pro stanovení koncentrací jednotlivých forem studovaných iontů. Vzhledem ke složité matici vzorků odpadních vod i ke značné složitosti procesů probíhajících uvnitř vegetační čistiřny odpadních vod, musí být standardní analytické metody před jejich aplikací pečlivě optimalizovány a testovány v celém analytickém procesu včetně odběru vzorků a jejich úpravy před vlastním stanovením.

Tato studie byla podpořena Grantovou agenturou Akademie věd ČR, projekt KJB 601410502.

LITERATURA

1. Vymazal J., Brix H., Cooper P. F., Green M. B., Haberl R.: *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe*. Backhuys Publishers, Leiden 1998.
2. Šantrůčková H., Píček T., Šimek M., Bauer V., Kopecký J., Pechar L., Lukavská J., Čížková H.: *Aquat. Bot.* 69, 217 (2001).
3. Brix H.: *Ambio* 18, 100 (1989).
4. Čížková H., Pechar L., Husák Š., Květ J., Bauer V., Radová J., Edwards K.: *Aquat. Bot.* 69, 235 (2001).
5. Armstrong W., Armstrong J., Beckett P. M., v knize: *Constructed Wetlands in Water Pollution Control* (Cooper P. F., Findlater B. C., ed.), str. 41–51. Pergamon Press, Oxford 1990.
6. Armstrong W., Armstrong J., Beckett P. M., Justin S. H. F. W., v knize: *Plant Life under Oxygen Deprivation* (Jackson M. B., Davies D. D., Lambers H., ed.), str. 283–302. SPB Academic Publishing, Hauge 1991.
7. Brix H., v knize: *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement* (Moshiri G. A., ed.), str. 391–398. CRC Press, Boca Raton 1993.
8. Ponnamperna F. N.: *Adv. Agron.* 24, 29 (1972).
9. Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. SNTL, Praha 1986.
10. Parry E. P., Anderson D. P.: *Anal. Chem.* 45, 458 (1973).
11. Bond A. M., Pfund B. V., Newman O. M. G.: *Anal. Chim. Acta* 277, 145 (1993).
12. Perämäki P., Kumpumäki M., Välimäki I., Heikkinen R.: *Anal. Sci.* 16, 751 (2000).
13. Eatone A. D., Clocerri L. S., Greenberg A. E.: *Stan-*

dard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA AWWWA WEF, American Public Health Association, Washington 1995.

14. Malát M.: *Absorpční anorganická fotometrie*. Academia, Praha 1973.
15. Rowell D. L., v knize: *The Chemistry of Soil Processes* (Greenland D. J., Hayes M. H. B., ed.), str. 401–462. Wiley, Toronto 1981.
16. Píček T., Dušek J.: *International Conference on Constructed and Riverine Wetlands for Optimal Control of Wastewater at Catchment Scale, Tartu, 29 Sept. – 2 Oct 2003*, Proceedings (Mander U., Vohla C., Poom A., ed.), str. 44–47. Publicationes Instituti Geographici Universitatis Tartuensis, Tartu 2003.

J. Šíma^a, V. Holcová^b, J. Dušek^b, and K. Diáková^b
^aDepartment of Mathematics, Physics and Chemistry,
^bDepartment of Ecology and Hydrobiology, University of South Bohemia, České Budějovice): **Analytical Approach to Study of Redox Properties of Constructed Wetland**

The aim of this study was to test the potentials of modern analytical methods in the determination of redox properties of constructed wetland. The contents of individual oxidation states of iron in wastewater samples were determined as an indicator of the redox character of a reed-bed wastewater treatment plant in addition to monitoring their redox potentials. Fe^{II} was determined by the 1,10-phenanthroline method, total iron content was determined after reduction of Fe^{III} with hydroxylamine hydrochloride. Differential pulse voltammetry served as a comparative method for iron determination. The contents of sulfates, sulfides and dissolved and precipitated manganese species in wastewater samples were also determined. The presence of sulfides in samples documents reducing properties of the wetland system. Fe^{III} detected in samples is the result of wetland aeration via the roots of vegetation. The aeration in the presence of redox potential gradients strongly affects the processes of wastewater treatment. The conditions and processes inside the reed bed of a constructed wetland are very difficult to study due to high heterogeneity and complexity of the system. The precise analytical methods used for real samples, with necessary modifications, may afford a tool for studying artificial and natural ecosystems.

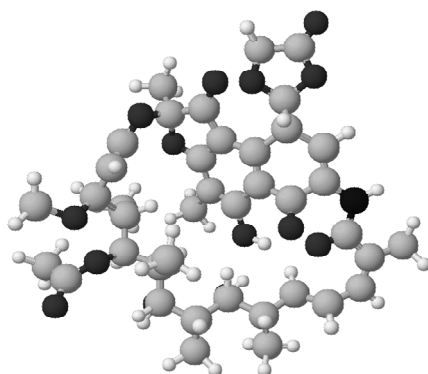


BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 37

Číslo 4



Ústřední komise
ÚKCHO
chemické olympiády

Český komitét
ČKCHI
pro chemii

ČSCHI

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING



Obsah Chemické listy 2006, číslo 8 a 9

ČÍSLO 8/2006

**58. SJEZD ASOCIACÍ ČESKÝCH
A SLOVENSKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ**
Ústí nad Labem
4. – 7. září 2006

Úvodník	564
Plenární přednášky	565
Sekce 1	571
Sekce 2	610
Sekce 3	646
Sekce 4	665
Sekce 5	684
Sekce 6	700
Sekce 7	723
Sekce 8	742
Seznam přednášek a posterů	757
Autorský rejstřík	771

ČÍSLO 9/2006

ÚVODNÍK	777
REFERÁTY	
Cukerná nesacharosová sladidla a příbuzné látky	778
J. Čopíková, O. Lapčík, M. Uher, J. Moravcová a P. Drašar	
Spektrofotometrické metody stanovenia prvkov zásaditými farbivami – Súčasný stav a trendy	784
J. Bazel' a V. Andruch	
Heterogenní katalyzátory pro acylační reakce	790
J. Mayerová	
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY	
Chování prvků při spalování uhlí – porovnání jejich obsahů v nedopalu, uhlí a popelu	798
L. Bartoňová	
Odstraňování sloučenin mědi a zinku z vod adsorpcí na hydroxidu hořečnatém	803
N. Strnadová a D. Matějková	
Stanovení koncentrace solubilního leptinového receptoru (Ob-Re) pomocí nové metody ELISA	809
D. Stejskal a I. Svoboda	
Chemická a palivová charakteristika anaerobně stabilizovaného čistírenského kalu a jeho popela	813
M. Hartman, M. Pohořelý a O. Trnka	
Spektrofotometrické stanovení uranu(VI) v pří- tomnosti uhličitánů a šťavelanů a jeho využití pro speciální analýzu uranu(VI)	821
M. Germaničová a P. Lubal	
Měkké želatinové tobolky obsahující povrchově aktivní látky a ethanol	828
J. Kolčák, M. Rabišková a M. Stuchlík	
NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE	832
VÝUKA CHEMIE	
Teploměr, tlakový hrnec a škola	833
P. Andrášková a H. Cídllová	
RECENZE	837
POLYSACHARIDY 2006	839

OHLASY K 100-ROČNICI CHEMICKÝCH LISTOV SPOZA RIEKY MORAVY

Pri čítaní živých slov k storočnici Chemických listov, ktorými sa prihovára Bohumil Kratochvíl k čitateľom, pocítil som potrebu vzdať hold tejto nevšednej ale aj významnej udalosti adresovaný aj spoza rieky Moravy. Viedlo ma k tomu vedomie, že tento časopis predstavoval nielen v minulosti ale aj teraz dôležitý informačný zdroj pre slovenských chemikov. Chemické listy svojim širokým chemickým zameraním boli aj sú bezo sporu stále najprístupnejším jazykovo bezbariérovým časopisom prinášajúcim dôležité informácie o chemickom dianí a chemických trendoch vo svete našim chemikom. V časopise si vážime, že plní aj spoločenskú úlohu v našich regiónoch, informuje o významných osobnostiach „who is who“, ktorí prispeli ku chemickému „kumštu“ svojimi ideami, pri príprave produktov ako sú farmaká, katalyzátory, alebo sofistikované materiály na špeciálne účely v medicíne, elektronike ale aj v iných odvetviach.

Časopis Chemické listy je otvorený k všetkému novému, čo nejakým spôsobom slúži alebo ovplyvňuje chemické myslenie. Prispievajú k tomu aj časovo aktuálne úvodníky, ktoré práve pre ich časovosť si ich pravidelný

čitateľ časopisu nenechá nepovšimnuté. Slúži k propagácii chemických podujatí, pričom by som spomenul aspoň Zjazdy chemických spoločností, k úspechu ktorých prispieva vydávaním zborníkov vyhotovených na vysokej grafickej úrovni.

Pri začiatku písania týchto riadkov som nemal úmysel pripomínať, v čom všetkom sú osožné Chemické listy aj slovenským čitateľom a predsa som sa tomu nakoniec neubránil.

Táto dokumentácia o užitočnosti časopisu hoci nekompletná je však náležitá a zaslúžená pri oslave jubilea Chemických listov.

Záverom by som chcel zaželať Chemickým listom do ďalšej storočnice úspešné pokračovanie v pravidelnom vydávaní nových čísiel časopisu so zaujímavými článkami, na čo v súčasnosti sú tie najlepšie predpoklady. Toto iste nie je len mojím želaním, ale aj verím úprimným želaním čitateľov a prispievateľov do časopisu Chemické listy zo Slovenska.

Eberhard Borsig

UNIVERZITY A VÝZKUM*

U příležitosti udělení čestného doktorátu pronesl před lety anglický matematik Hardy, odborník na teorii čísel, výrok, kterým bych také rád uvedl svou řeč. Pravidl: „Jako matematik jsem nikdy neudělal něco, co by mohlo být pokládáno za potřebné; pro blaho společnosti jsou moje práce bez jakéhokoli významu a z čistě praktického hlediska je hodnota mého života jako vědce zanedbatelná, pokud vůbec není triviální. I když názoru, že jde o triviality, se bráním, pokud by mi bylo přiznáno, že jsem udělal něco, co za to stálo. Otázka však je, zda to má nějakou hodnotu“.

Je na místě se ptát, proč univerzita vyznamenává určité jedince a nikoli, v duchu doby, institucionální sítě, týmy, koordinátory atd.? Domnívám se, že je tomu tak proto, že vedle akademické tradice to má jakýsi hlubší smysl. Přinejmenším na pár hodin se vyzdvihne ono ústřední individuum a jeho/její dílo, aniž se přitom v nejmenším zapomíná, že ti, kdož jsou oceněni, stojí na ramenou jiných, jak odpovídá duchu poznámky Goetheho Eckermannovi, totiž, že „jeho dílo (tedy dílo tajného rady) je dílem kolektivu, který však nese pouze Goetheho jméno“.

Bez Goetheho by nebylo Fausta a žádné z jeho nedostižně krásných básní; bez Watsona a Cricka by neexistovalo ono dvoustránkové sdělení v časopise *Nature*, jež zrevolucionovalo biologii minulého století a stalo se ikonou biodisciplín. Nepochybně převratné změny paradigmat v chemii, matematice, lékařství či ve fyzice by někdy nastaly i bez mimořádných činů těch, s nimiž je spojujeme. Avšak i v případě, že by se později dospělo k těmto výsledkům alternativními cestami, šlo by opět o činy individualit, jež by, možná nevědomky, kráčely v duchu Laoské maximy: „kdo chce dospět k prameni, musí plout proti proudu“.

Vážené dámy, vážení pánové, ti z Vás, kteří mne alespoň trochu znáte, víte bezpečně, že nezmiňuji tyto myšlenky při dnešní slavnosti příležitosti bezdůvodně. Jsou spjaty s letitým pozorováním vědecké a univerzitní scény, jejíž vývoj sleduji se starostmi. Přinejmenším v Německu, polarita mezi Humboldtovými ideály a pragmatiky, kteří zplošťují McKinseyho myšlenky, vede na nebezpečnou cestu často zpátečnických reforem vysokého školství. Na této cestě má univerzitní učitel stále menší a menší úlohu a nadto často tato polarita vytváří nesprávný obraz smyslu univerzitního výzkumu. Nepochybuji přitom, že názor výmarského genia (který byl nejen básníkem, ale také politikem a vědcem), zůstává v platnosti: „Nestačí vědět, je třeba i aplikovat; nestačí chtít, je třeba i jednat.“ Dodávám však ihned myšlenku velkého Maxe Plancka, vyslovenou v roce 1928: „že použití (tedy praktické aplikaci) musí předcházet poznání“. Jinými slovy aplikuje se to, co přinesl základní výzkum. Tento názor je třeba poněkud zdůvodnit.

Univerzity byly vždy přednostně místy, kde myšlenkové a laboratorní úsilí muselo být spjato s náležitým poznáním. Dnes hrozí univerzitám přepjatá ekonomizace. Krátkozraké počínání, projekty s napjatými termíny a požadavek úspěchu

na trhu se šíří jako infekční choroba a tato hlediska nahrazují výzkum hnaný zvědavostí, výzkum dlouhodobější, výzkum respektující Kantovo „užitečnost budíž zprvu požadavkem druhého řádu“.

Nic proti úzké spolupráci průmyslu a univerzit; naopak univerzity mají být zásadně otevřené pro aplikace. Jejich příspěvky, podle oboru, mohou být žádoucí či přímo nepostradatelné. Stane-li se však, že pořadí důležitosti se změní a úloha vysokoškolského výzkumu je od samého počátku podřízena diktátu aplikovatelnosti a navíc, už na úrovni výzkumného programu jsou předestřeny a v popředí stojí otázky výrobní praxe, pak je to ke škodě univerzity.

Nezapomínejme totiž, že ve všech oblastech lidské činnosti vděčíme za veškeré rozhodující průlomky bez výjimky neplánovatelné kombinaci kreativity, inteligence, zvědavosti, vytrvalosti a náhody. Za všemi velkými objevy stojí též náruživost a vášně jednotlivých osobností, které, podobně jako zamilovaní, jsou stěží schopni zdůvodnit svou náruživost pomocí rozumových důvodů. Ač planou pro svou věc, vidíme je též, jak běží pohroužení v myšlenkách chodbami ústavu, jak se zamyšleně usmívají u stolu v kavárně, víme o tom, že uprostřed noci vyskočí z postele, aby si učinili poznámku, či po vyslechnutí kouzelných tónů Mozartovy sonáty zirájí na hvězdnou oblohu: smějí se a přemítají o stopě na cestě, na níž dosud nejsou ukazatelé směřující k vrcholu.

Máme-li těmto individuí, někdy poněkud iritujících své vrstevníky a kolegy, zajistit náležité místo na univerzitě a vlídnou atmosféru jejich způsobům, aby mohli svým studentům zprostředkovat základní výzkum jako kulturní dílo, je třeba je podpořit při kladení odporu chvástavému tónu o společenském významu výzkumu. Také, aby se jim dostalo empatie a sympatie, až jednou zareagují jako sir Michael Faraday, když se ho dotázal ministerský předseda její Královské výsosti na smysl jeho drahých a konec konců z daní financovaných výzkumů, směřujících k tajemství elektřiny. Faraday odpověděl: „Lord Gladstone, one day you will tax it.“ Jak to bylo trefné, neboť takřka nic, co se nám v dnešním světě jeví ve všech aspektech života jako samozřejmé, by bez základního výzkumu neexistovalo. Tedy připravit půdu pro to, aby se zdánlivě nepoužitelné zdárně využilo a aby se dařilo vytvářet průseky do neznámého; to budiž jádrem univerzitního výzkumu.

Dámy a pánové, úvodem jsem citoval Hardyho úvahu o souvislosti vědy a lidské společnosti, o úsilí něco dokázat, něco, co se vyplatí dokázat. Dovolte mi uzavřít mou řeč a shrnout mé myšlenky poznámkou, jež se připisuje Oskaru Wildovi a Paulu Valerymu: „Průměrné zaručuje svět v jeho současném stavu; avšak teprve něco mimořádného dává světu jeho skutečnou hodnotu“.

(Zkrátil a volně přeložil, se souhlasem prof. Helmuta Schwarze, Rudolfa Zahradníka, který děkuje Dr. Rudolfu Polákovi za zlepšení textu.)

* Toto je zkrácená verze děkovné řeči prof. Helmuta Schwarze (TU, Berlin), kterou pronesl na Univerzitě v Innsbrucku dne 24.6. 2006 u příležitosti udělení čestného doktorátu.

ČESKÉ CHEMICKÉ SPOLEČNOSTI

Při kontaktech se středoškolskými a vysokoškolskými studenty i s chemiky z praxe si trvale ověřujeme, že o chemických společnostech v České republice mají minimální, až žádné informace. Mírně lepší je situace u akademického sboru a vyhovující informovanost je pouze u členů řídicích orgánů chemických společností. Hledat a diskutovat příčiny tohoto stavu by bylo jistě zajímavé, situací by to však neřešilo.

Pokusil jsem se proto zpracovat stručnou charakteristiku stávajících českých chemických společností tak, aby chemická obec získala souhrnnou a přehlednou informaci o této oblasti. Velmi záslužné by bylo, kdyby členové akademického sboru zařazovali tyto informace do svých přednášek a zajišťovali tak plnou informovanost nastupující mladé chemické generace i snižování věkového průměru členů chemických společností.

Důvodů, proč se stát členem jakékoliv odborné či vědecké společnosti, je celá řada a podrobně jsou např. pro Českou společnost chemickou uváděny v každém čísle Chemických listů. V podstatě se jedná o čtyři základní důvody:

- stavovskou příslušnost k profesní organizaci, umožňující každému členovi možnost odborné komunikace se členy společnosti,
- možnost využívání služeb a slev, které společnost svým členům poskytuje,
- možnost aktuální informovanosti o oboru i pořádaných odborných akcích v tuzemsku i zahraničí,
- optimální možnost cíleného individuálního vzdělávání, možnost prezentace výsledků své práce na odpovídající odborné úrovni.

Je zřejmé, že zejména v době rozvíjející se informační společnosti a nastupující společnosti znalostní má a bude mít členství v odborných společnostech svůj neustále rostoucí význam jak po stránce informační, odborné, komunikační i lidské. Členství v odborné společnosti by pak mělo být prestižní záležitostí každého odborníka.

Asociace českých chemických společností

Kontakt : Asociace českých chemických společností – sekretariát, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1. Tel./fax : 222 220 184; tel.: 221 081 383; www.csch.cz ; e-mail : chem.spol@csvts.cz

Asociace českých chemických společností byla založena v březnu 1998 Českou společností chemickou a Českou společností průmyslové chemie jako otevřené sdružení nabízející přidružení každé právnické osobě s definovaným vztahem k chemii. Asociace byla založena za účelem prohloubení zájmu veřejnosti o výuku, vzdělávání, vědeckovýzkumnou činnost a její průmyslovou realizaci v oblasti chemie. Asociace vznikla jako přímý důsledek

integračních tendencí české chemie do evropských struktur, jako platforma pro širokou diskuzi a zprostředkovatel plodných vztahů mezi chemiky na akademické půdě, ve školách, průmyslovém výzkumu a vývoji, ve výrobě, obchodu, ale i v legislativě a oblasti průmyslové právní ochrany. Předmětem činnosti AČCHS je pozitivní a objektivní propagace smluvních stran, vysvětlování významu chemie pro veřejnost, vlivu chemie na životní prostředí, koordinace a realizace publikační činnosti při vydávání odborné chemické literatury, koordinace odborných akcí a legislativního působení, boj proti chemofobii, konzultační, poradenská a oponentní činnost. Asociace si klade za cíl dbát o vysokou odbornou úroveň vzdělávání v oboru, prezentovat českou chemii jednotně v evropských organizacích – především v Chemické radě Evropských společností (ECCC), v Evropské asociaci pro chemické a molekulární vědy (EuCheMS), v Evropské federaci chemického inženýrství (EFCE) a v Alianci pro chemické vědy a technologie v Evropě (AllChemE).

Asociace je řízena výborem, v němž jsou zastoupeny všechny přidružené společnosti. Informačním zpravodajem Asociace je členský Bulletin otiskovaný pravidelně každé čtvrtletí v Chemických listech.

Dalším členem asociace se ještě v roce 1998 stala Česká společnost chemického inženýrství a v dalších letech i Ústřední komise chemické olympiády a Český národní komitét pro chemii.

Česká společnost chemická

Kontakty : Česká společnost chemická – sekretariát, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1. Tel./fax/záznamník : 222 220 184; tel.: 221 081 383; www.csch.cz ; e-mail : chem.spol@csvts.cz

Česká společnost chemická (ČSCH) je jednou z nejstarších a největších profesních učených společností v České republice. Její počátek lze klást do roku 1866, kdy Místodržitelství v Praze povolilo vznik prvního českého studentského spolku „Přírodovědecký spolek ISIS“, ze kterého v roce 1872 vznikl „Spolek českých chemiků“. ČSCH sdružuje více než 3000 odborníků z oblasti akademické, průmyslové, zdravotnické, obchodní a státní sféry. Jejím posláním je péče o rozvoj a dobré jméno chemie a jejím úkolem je péče o zájmy chemické obce v celém komplexu. V současné době se činnost ČSCH zaměřuje především na organizování vědeckých konferencí, chemických sjezdů, na publikační, odbornou a konzultační činnost.

Členství je přístupné pro všechny zájemce o chemii. Členská přihláška je k dispozici na webových stránkách společnosti, přihlášku dva musí doporučit dva členové ČSCH. Členství nabývá platnosti po schválení Hlavním výborem.

Výši členských příspěvků schvaluje Hlavní výbor společnosti (v roce 2006 – 400 Kč), důchodci a studenti středních i vysokých škol platí snížený členský příspěvek.

Organizační struktura ČSCH se dělí na Valné shromáždění, Hlavní výbor, Předsednictvo, Revizní komisi, pobočky a odborné skupiny. Ve volebním období 2005–2009 vykonává funkci předsedkyně ČSCH prof. Jitka Ulrichová. Pobočky jsou zřizovány podle územního principu v místech, kde jsou pro jejich činnost odborné předpoklady – tedy zejména ve významných vědeckých, akademických nebo průmyslových centrech. V současné době jsou místní pobočky ČSCH zřízeny kromě Prahy v Brně, Olomouci, Ostravě, Pardubicích, Plzni a Zlíně. Odborné skupiny jsou zřizovány podle odborného zaměření členů ČSCH. Na úrovni odborných skupin existují sekce mladých chemiků. V současné době jsou zřízeny tyto odborné skupiny:

- analytická chemie
- chromatografie a elektroforéza
- analytická toxikologie
- jaderná chemie
- anorganická chemie
- katalýza
- elektrochemie
- kvasná chemie a biotechnologie
- fotochemie a molekulární fotofyzika
- makromolekulární chemie
- fytochemie
- nátěrové hmoty, pryskyřice a pigmenty
- historie chemie
- organická, bioorganická a farmaceutická chemie
- chemická fyzika
- potravinářská a agrikulturní chemie
- chemická literatura a zpracování informací
- reologie
- chemická termodynamika
- termická analýza
- chemie a technologie sacharidů
- toxikologie
- chemické vzdělávání
- tuhy, detergenty, kosmetická chemie
- chemie životního prostředí
- zeolity
- chemometrie

Kontaktní adresy na vedoucí místních poboček a odborných skupin lze získat na internetových stránkách.

ČSCH garantuje většinu konferencí organizovaných pro odborníky z chemických věd v ČR a podílí se i na organizaci řady konferencí mezinárodních. Společnost vydává odborný časopis Chemické listy, který je respektovaným publikačním fórem i informačním zdrojem pro českou i slovenskou chemickou veřejnost. Čtyři čísla tohoto periodika (1, 4, 7, 10) jsou pravidelně doplňována Bulletinem AČCHS a jsou zaslána všem členům ČSCH

i České společnosti průmyslové chemie. Společnost byla v roce 1980 zakládajícím členem Federace evropských chemických společností (FECS), která byla v roce 2004 transformována na Evropskou asociaci pro chemické a molekulární vědy (EuCheMS) a je zakládajícím členem AČCHS. Reprezentanti ČSCH jsou zastoupeni v European Chemistry Thematic Network, European Chemist Registration Board a Chemistry Eurobachelor Label Comitee.

Další činností společnosti je oceňování výsledků vědecké, výzkumné i spolkové práce. ČSCH uděluje nebo se podílí spolu se sponzory na udělování těchto cen za výsledky v chemických vědách:

- Čestné členství ČSCH – ocenění práce členů společnosti pro ČSCH a pro chemii
- Hanušova medaile – ocenění práce členů společnosti pro ČSCH a pro chemii
- Cena Vojtěcha Šafaříka – za zásluhy o rozvoj ČSCH, chemických spolků a organizací i propagaci chemie pro domácí i zahraniční vědecké pracovníky
- Cena Otto Wichterla – za zásluhy o rozvoj české vědy pro zahraniční chemiky
- Cena Viléma Baura – za přínos k výuce chemie
- Cena Karla Preise – za nejlepší publikaci otištěnou v daném ročníku Chemických listů
- Cena Miloše Hudlického – za nejlepší publikaci v evropských chemických časopisech
- Cena Alfreda Badera – za organickou chemii
- Cena Alfreda Badera – za bioorganickou chemii
- Cena firmy Merck – za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie
- Cena firmy Shimadzu – za nejlepší práci z oblasti instrumentálně-analytických metod pro mladé chemiky do 30 let
- Cena firmy Sigma-Aldrich – za nejlepší přednášku na Mezinárodní konferenci mladých chemiků a biologů v kategoriích „Organická chemie a příbuzné vědy“ a „Biochemie, biologie a příbuzné vědy“
- Cena ČSCH za katalýzu – pro doktorandy s tematikou dizertace v oblasti katalýzy
- Cena za farmacii Aventis Pharma/Francouzské velvyslanectví – za doktorskou práci v oblasti farmacie
- Cena za chemii Rhodia ČR/Francouzské velvyslanectví – za doktorskou práci v oblasti chemie.

Česká společnost průmyslové chemie

Kontakty : Česká společnost průmyslové chemie – sekretariát, Novotného lávka č.5, 116 68 Praha 1. Tel./fax/ záznamník: 222 220 184; tel.: 221 081 383; www.cspch.cz ; e-mail : chem.spol@csvts.cz

Česká společnost průmyslové chemie (ČSPCH) je, podobně jako ČSCH, jednou z nejstarších technických společností v České republice. Její založení lze datovat rokem 1890, kdy prof. Bělohoubek a prof. Štolba založili

Společnost pro průmysl chemický. Již v roce 1866 však, v tehdy založeném Spolku inženýrů a architektů, existovala chemická sekce. ČSPCH je nezisková, nevládní organizace a představuje „stavovský spolek“ chemických inženýrů, průmyslových chemiků a techniků. ČSPCH je jednou ze zakládajících společností AČCHS i Českého svazu vědeckotechnických společností (ČSVTS) a sdružuje přibližně tisíc individuálních i kolektivních členů, především z oblasti chemického průmyslu, výzkumu a vývoje.

Činnost ČSPCH je zaměřena především na:

- podporu technického rozvoje v oblasti chemických technologií a biotechnologií, včetně životního prostředí a bezpečného řízení chemických procesů v průmyslu,
- podporu aplikovanému výzkumu a vývoji i efektivní výměně informací, znalostí a zkušeností v rámci rozvoje chemického průmyslu,
- organizování průběžného vzdělávání odborníků v technických chemických oborech,
- rozšiřování a usnadňování mezioborové spolupráce mezi členy ČSVTS a odborníky z ostatních technických a přírodovědných oborů i oborů mezioborových a hraničních,
- publikování významnějších průmyslových výsledků a informací v periodiku Chemické listy.

Hlavní aktivity ČSPCH se soustřeďují zejména na oblasti:

- organizování odborných akcí, konferencí a symposií – např. Aprochem, Colorchem, Organické pigmenty a barviva, Bezpečnost v chemickém průmyslu, Prskyřice, Mezinárodní gumárenské sympozium, spoluúčast při organizaci Sjezdů AČCHS apod.,
- spoluúčasti pořádání pravidelných výstav – např. Chemtec, Laboratory, Plast apod.,
- pořádání kurzů a seminářů, podpora vydávání odborných publikací, knih a učebnic,
- spolupráce s partnerskými chemickými a dalšími společnostmi.

Organizační členění ČSPCH se dělí na 20 členné Představenstvo, Revizní komisi a pobočky v a.s. Spolchemie v Ústí nad Labem (Klub chemiků Spolchemie) a Gumárenskou pobočku ve Zlíně. Předsedou ČSPCH pro volební období 2004–2008 je doc. Jaromír Lederer. ČSPCH je řádným členem Svazu chemického průmyslu České republiky (SCHP ČR), kde je zastoupen ve výboru pro výzkum a vývoj. V souvislosti s členstvím v SCHP ČR se může ČSPCH podílet i na činnosti Světové federace inženýrských organizací (WFEO), Regionální radě středoevropských zemí (RCC), Evropské radě chemického průmyslu (CEFIC) a dalších společností.

Česká společnost chemického inženýrství

Kontakty : Česká společnost chemického inženýrství – sekretariát, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1. Tel: 221 082 333; fax : 221 082 366; www.cschi.cz ; e-mail : cschi@csvts.cz

Česká společnost chemického inženýrství (ČSCHI) je nezávislá profesní organizace založená v roce 1956 jako Odborná skupina chemického inženýrství při ČSCH. Jako samostatná organizace existuje od roku 1990. ČSCHI sdružuje odborníky, zabývající se používáním, řízením, projektováním, konstruováním, výrobou, výzkumem a vývojem procesů a aparátů chemické, potravinářské, biochemické a obecně procesní technologie. Posláním společnosti je podpora chemického inženýrství a jeho rozvoje.

Členové ČSCHI neplatí členské příspěvky, stanovy jim pouze ukládají aktualizovat údaje na své členské přihlášce jednou za tři roky. Členové jsou průběžně informováni o všech aktuálních záležitostech pomocí oběžníků a Zpravodaje. Hmotnou výhodou členů je snížený poplatek na akcích pořádaných ČSCHI. Významné tuzemské i zahraniční chemické inženýry může Hlavní výbor zvolit čestnými členy ČSCHI. Organizační struktura ČSCHI je založena na Valném shromáždění, 18 členném Hlavním výboru, řízeném 10 členným Předsednictvem, na výkonném sekretáři a revizní komisi. Od 1. ledna 2004 řídí ČSCHI ve funkci předsedy prof. Jiří Drahoš. Z pracovních skupin jsou aktivní skupina Údržba a realizace průmyslových procesních zařízení, Michání, Membránové procesy a Sledování a měření pachů.

Hlavní aktivita ČSCHI se soustřeďuje na organizování národních konferencí CHISA (v roce 2005 již proběhla 52. konference), spoluorganizování mezinárodních konferencí CHISA (v roce 2006 proběhl v Praze již 17. ročník) a organizování dalších odborných setkání specialistů z oblasti chemického inženýrství.

ČSCHI je členem AČCHS a členem Evropské federace chemického inženýrství (EFCE). Pro volební období 2006 až 2007 byl zvolen za prezidenta EFCE prof. Jiří Drahoš, jako první prezident této federace ze zemí střední a východní Evropy.

Ústřední komise chemické olympiády

Kontakty : Ústřední komise Chemické olympiády – NIDM MŠMT ČR, tajemnice PhDr. Iva Červenková, Sámova 3, 101 00 Praha 1. Tel. : 271 746 982; fax : 271 746 929; www.natur.cuni.cz/cho/ ; www.idm-msmt.cz ; e-mail : cervenkova@idm-msmt.cz

Chemická olympiáda (CHO) je jednou z nejstarších přírodovědných soutěží vyhlášených MŠMT ČR pro

žáky základních a středních škol. V roce 2006 se bude konat již 43. ročník této soutěže. Cílem soutěže je podchytení zájmu žáků a studentů o chemii a všestranné rozvíjení jejich schopností. Úspěšné řešení úloh, které se neomezují na osnovami předepsanou látku, předpokládá důkladnou samostatnou přípravu a klade zvýšené nároky i na práci učitelů, bez jejichž pomoci se soutěžící neobejdou. Na soutěž obvykle navazují besedy s autory úloh, korespondenční soutěže, semináře pro soutěžící i pro učitele, soustředění a letní tábory v Běstvině.

CHO organizuje Ústřední komise Chemické olympiády (ÚKCHO) ve spolupráci s Národním institutem dětí a mládeže MŠMT a pod odbornou patronací ČSCH a ČSPCH. ÚKCHO má cca 30 členů a řadu dalších spolupracovníků. Její práci řídí 12 členné Předsednictvo, jemuž v roce 2005 předsedal RNDr. Karel Lichtenberg, CSc. z Gymnázia v Českých Budějovicích.

CHO je každoročně připravována v pěti kategoriích, podle věku soutěžících: *D* pro základní školy, *C* pro 1. a 2. ročník středních škol, *B* pro 2. a 3. ročník středních škol, *A* pro 3. a 4. ročník gymnázií a *E* pro 3. a 4. ročník středních průmyslových škol s chemickým zaměřením. Každá kategorie se dále dělí na jednotlivá soutěžní kola – školní, okresní, oblastní a celostátní (pouze kategorie *A* a *E*). Počet účastníků školních kol se v posledních letech stabilizoval kolem 13 000, v celostátním kole se pohybuje kolem 50 soutěžících. Všechny kategorie jsou ve všech kolech rozděleny na teoretickou a praktickou část. Od kategorie *B* se teoretické úlohy začínají dělit do tematických okruhů anorganická a organická chemie, kategorie *A* a *E* je rozdělena na anorganickou a obecnou, organickou, fyzikální chemii a biochemii. V celostátním kole v kategorii *E* přibývá navíc jedna úloha praktická.

Československo bylo také iniciátorem konání Mezinárodní chemické olympiády (MCHO), jejíž první ročník se konal v roce 1968 v Praze. Soutěže se v současné době účastní řada evropských i zámořských států. Např. posledního 37. ročníku MCHO se v roce 2005 na Tchajwanu zúčastnilo 225 soutěžících z 59 zemí. MCHO se mohou zúčastnit max. 4 reprezentanti jedné země, hodnotí se však pouze jednotlivci. ČR za dobu trvání soutěže získala celkem 5 zlatých, 12 stříbrných a 14 bronzových medailí a patří tak mezi velmi úspěšné státy. Nejlepší absolventi ústředního kola kategorie *E* se od roku 1991 pravidelně zúčastňují evropské Grand Prix Chimique, organizované každé dva roky pro chemicky orientované školy a i zde patří ČR k nejúspěšnějším zemím. V roce 2005 proběhl již 8. ročník této soutěže na VŠCHT v Praze.

Vzhledem k cílům a tradici CHO je logické, že se ÚKCHO stala řádným členem AČCHS a úzce spolupracuje především s ČSCH a v posledních letech i s ČSPCH.

Český komitét pro chemii

Kontakty: Český komitét pro chemii, prof. RNDr. Jiří Vohlidal, CSc., Katedra fyzikální a makromolekulární chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Hlavova 2030/8, 128 40 Praha 2. Tel.: 221 951 310; fax.: 224 919 752; e-mail: vohlidal@natur.cuni.cz

Český komitét pro chemii (dále ČKCH) je reprezentantem české chemie v Mezinárodní unii pro čistou a užitou chemii – International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Tato organizace je nejvyšší mezinárodní autoritou v oblasti chemického názvosloví a chemické terminologie. Členy IUPAC je 45 národních organizací a 20 dalších přidružených organizací. Členy ČKCH je devět českých odborníků z různých chemických oborů, z různých institucí a různých regionů ČR, které na čtyřleté funkční období jmenuje Akademie věd ČR. Česká chemická obec je dále v orgánech IUPAC zastoupena čtyřmi volenými členy jmenovanými na dvouleté (Associate Member) nebo čtyřleté (Titular Member) funkční období a patnácti národními reprezentanty a členy pracovních komisí. Informace o IUPAC jsou k dispozici na adrese www.iupac.org. Vybrané zprávy a aktuální informace o projektech IUPAC jsou publikovány v informačním časopise *Chemistry International*, vycházejícím v každém lichém měsíci roku. Anglické terminologické a nomenklaturační dokumenty vydávané organizací IUPAC vycházejí v periodiku *Pure and Applied Chemistry* a jsou k dispozici na adrese: www.iupac.org/index_to.html. Jedinou podmínkou pro jejich použití je řádná citace zdroje v příslušné publikaci. Dokumenty IUPAC a jejich české překlady vydávané českými názvoslovnými komisemi rozšiřuje i Národní centrum IUPAC pro ČR, které provozuje internetovou poradnu chemického názvosloví a terminologie na adrese www.imc.cas.cz/czwinl2/imc/centrum.html. Některé materiály jsou též otištěny v Chemických listech a na adrese www.chemicke-listy.vscht.cz. Práce organizace IUPAC je dobrovolná a nyní je založena na projektové bázi. V rámci tohoto systému je možnost práce v IUPAC otevřena každému, kdo vytvoří mezinárodní tým nebo se zapojí do takové skupiny, která zformuluje zajímavý projekt z oblasti chemické nomenklatury, terminologie nebo standardizace. Projekt je nutno navrhnout k řešení Sekretariátu IUPAC; instrukce a formuláře jsou k dispozici na adrese www.iupac.org. Návrh projektu je posuzován v příslušných divizích IUPAC a je-li přijat, jsou na projekt poskytnuty určité finanční prostředky, typicky 2 až 6 tis. USD. Tyto prostředky mají usnadnit kontakty členů pracovní skupiny řešící daný projekt a umožnit referování o pokroku řešení projektu na zasedáních příslušných orgánů IUPAC. Další možnosti zapojení se do práce v orgánech IUPAC je navržení vhodné osobnosti jako národního reprezentanta v divizích, komisích a subkomisích IUPAC. Tyto návrhy předkládá orgánům IUPAC naše ČKCH, vždy v roce konání Valného shromáždění IUPAC (příští bude v roce 2007 v Turínu, Itálie). Je žádoucí, aby zájemci o tuto práci již měli jisté zkušenosti s prací a fun-

gováním orgánů IUPAC získané předcházející činností v pracovních skupinách řešících dílčí projekty IUPAC. Platí zásada, že národní reprezentanty lze jmenovat pouze do těch orgánů IUPAC, ve kterých daná národní organizace dosud nemá zastoupení. Aktuální složení příslušných orgánů a komisí lze snadno zjistit na výše uvedené internetové stránce IUPAC.

V současnosti je předsedou ČKCH prof. Jiří Vohlídal. V roce 2001 se ČKCH stala členem AČCHS, čímž došlo ke sjednocení vzájemného úsilí českých chemiků, především v oblasti osvětové, normotvorné a nomenklaturní.

Ostatní společnosti

Z ostatních společností majících určitý vztah k chemii je možno uvést např.:

- a) společnosti působící v rámci Rady vědeckých společností ČR – www.cas.cz/rvs
- Česká společnost pro biochemii a molekulární chemii – <http://csbmb.img.cas.cz>
 - Český národní komitét pro biochemii a molekulární chemii
 - Česká společnost histo- a cytochemická

b) společnosti působící v rámci České lékařské společnosti J.E.Purkyně – www.cls.cz

- Česká společnost klinické biochemie – www.cskb.cz
- Česká farmaceutická společnost ČSL JEP – www.cfs-cls.cz

c) společnosti působící v rámci Českého svazu vědecko-technických společností – www.csvts.cz

- Silikátová společnost ČR
- Společnost průmyslu, papíru a celulosy
- Biotechnologická společnost
- Česká sklářská společnost
- Česká společnost pro nové materiály a technologie
- Česká slévárenská společnost
- Česká potravinářská společnost
- Česká hutnická společnost

d) ostatní společnosti

- Spektroskopická společnost Jana Marka Marci – www.spektroskopie.cz
- Česká koksárenská společnost – www.ceska-koksarenska.cz
- Česká společnost pro uhlíkaté materiály – www.irsm.cas.cz

Jan Vymětal

Cena Sigma-Aldrich 2007

Jako již tradičně, bude i v roce 2007 firma Sigma-Aldrich spol. s r.o. ve spolupráci s ČSBMB a ČSCH pořádat mezioborové setkání mladých vědeckých a výzkumných pracovníků z oborů chemie, biochemie, molekulární biologie a oborů příbuzných.

V době, kdy toto číslo vychází, není ještě znám přesný termín konání konference, proto sledujte další oznámení v bulletinu ČSBMB, Chemických listech, i na www.sigma-aldrich.com/czech.

Ze života společnosti



Sjezd chemiků v Ústí nad Labem z pohledu organizátora a účastníka

Skončil další sjezd chemiků, v pořadí již 58. Nejprve něco strohých, ale důležitých údajů: konal se ve dnech 4. až 8. září 2006 v prostorách Univerzity J. E. Purkyně (dále jen UJEP), v kolébce české průmyslové chemie – Ústí nad Labem. Jeho pořádáním byla pověřena katedra chemie nově vzniklé Přírodovědecké fakulty UJEP ve spolupráci se Spolkem pro chemickou a hutní výrobu, akciovou společností, kterému se na Ústecku i v širokém okolí neřekne jinak než Spolchemie. Letos oslavila Spolchemie 150 let svojí existence a Chemické listy svůj 100. ročník. Obě tato jubilea důstojně zarámoval Ústecký sjezd. Patronát převzala i město Ústí nad Labem.

Konferenční dny byly rozděleny na dvě části. V dopoledních a odpoledních hodinách probíhaly přednášky a dva večery patřily posterovým sekcím. V prostoru posterů prezentovaly své produkty také firmy zabývající se laboratorní technikou, laboratorním nábytkem, chemikáliemi a dalším laboratorním vybavením. Tyto večery byly zpestřeny ochutnávkou kvalitních moků – přívlaskových žemoseckých vín a polabských piv, které se v okolí Ústí nad Labem vaří – velkobřezenského Březňáku a krásnobřezenského Zlatopramenu. Obojí důstojně reprezentovalo jak kraj, tak organizátory.

Kromě 7 plenárních přednášek bylo v 8 sekcích předneseno 154 přednášek a vystaveno 195 posterů. Podrob-



Záběr z jedné z přednášek

Foto: Gabriela Šýkorová Dvorníková

nější čísla jsou uvedena v následující tabulce. Atmosféru sjezdu ilustrují fotografie z přednášek i z posterové sekce.

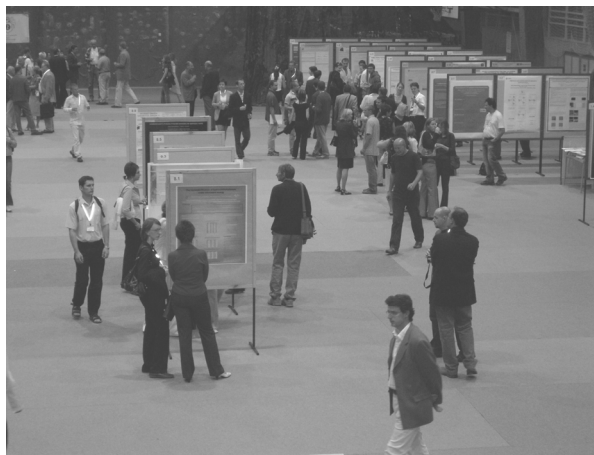
Sjezd opět ukázal, že jeho odborná atraktivita spočívá především v mezioborových vazbách. Anorganik si se zájmem vyslechne přednášku z organické chemie, teoretik se poučí od technologa a naopak. Zvláště zdařilý byl výběr plenárních přednášejících a jejich témat.

Nedílnou součástí každého sjezdu je, vedle odborného

Tabulka I

Přehled počtu přednášek a posterů v jednotlivých sekcích

Sekce	Počet přednášek	Počet posterů	Celkem příspěvků
Plenární přednášky	7		7
1. Analytická a fyzikální chemie	23	49	72
2. Anorganická a materiálová chemie	20	50	70
3. Organická a farmaceutická chemie	15	24	39
4. Petrochemie a polymery	24	10	34
5. Výuka, informatika a historie chemie	23	8	31
6. Chemie životního prostředí	16	25	41
7. Chemie potravin a biotechnologie	16	20	36
8. Průmyslová chemie – CHEMPROGRESS	17	9	26
Celkem	154	195	356



Záběr z posterové sekce



Doc. D. Velič předává medaili Slovenské chemické společnosti časopisu Chemické listy při příležitosti 100. výročí založení

programu, i jeho společenská stránka. Slavnostní zahájení v Městském divadle v centru města, při kterém účastníky sjezdu oslovili, kromě dalších hostů, i primátor města Ústí nad Labem a náměstek hejtmána Ústeckého kraje, dále již zmíněná ochutnávka skvělých vín a piv a konečně Závěrečný banket na periferii města v zámečku v Trmicích, posadily laťku příštím organizátorům hodně vysoko.

K doprovodnému programu sjezdu patřily exkurze do Spolchemie a výlety po nádherném okolí. Organizátoři vybrali skvosty Ústecka – Skalní město v obci Tisá, vodní hrad, městské muzeum a alchymistickou dílnu v Budyni nad Ohří a výslap na jednu z nejkrásnějších dominant kraje – zříceninu hradu Hazmburk. Zbylí účastníci využili volného odpoledne k individuální návštěvě města a okolí, některé skupinky se pod vedením místních pohybovaly v okolí výletní restaurace Větruše, či na hradě Střekově a dokonce i v oblasti Děčínského Sněžníku. Ke spokojenosti všech přispělo i nádherné počasí.

„Ústečáci“ dokázali zorganizovat kvalitní setkání chemiků a bude na co vzpomínat. Doufáme, že hodnocení sjezdu je a bude úspěšné a že těch, kteří si sjezd užili, a kteří z Ústí nad Labem odjeli spokojeni, je většina. Alespoň tak to vypadalo, když se člověk rozhlédl kolem sebe při výbuchu poslední petardy závěrečného ohňostroje nad Trmickým zámečkem a při následném tanečním křepčení, při kterém moderátorovi večera, jinak známému ba-

viči, Josefu Aloisu Náhlovskému, přeskakovala muzika na CD přehrávači tak intenzivně, až nás, jako správný učitel, musel několikrát napomínat a nakonec celou skvělou diskotéku závěrečného banketu ukončil.

A tak „my všichni v Ústí nad Labem“ doufáme, že se Vám v našem městě líbilo a že budeme mít příležitost Vás zde opět znovu uvítat. A pokud ne přímo na chemickém sjezdu, pak věříme, že jsme Vám ukázali, že Ústí nad Labem není již dávno tím špinavým, průmyslovým městem, kde se nedá dýchat a žít, ale že je to město s nádherným okolím plným zajímavostí a že jsou důvody se sem vracet.

A na závěr dovoluji připojit poděkování. Dík a uznání patří organizačnímu týmu pod vedením prof. Nezbedy za pevné nervy a přípravu sjezdu. Všem účastníkům za hodnotné příspěvky a za dotvoření atmosféry celého setkání chemiků. Děkujeme též firmě Orgit (jmenovitě především Zuzaně Mlýnské a Radku Halfarovi), kteří převzali část organizačských povinností na svá bedra. A velké poděkování patří hlavnímu sponzorovi této akce, Spolku pro chemickou a hutní výrobu, akciové společnosti v Ústí nad Labem a jmenovitě RNDr. Zdeňku Rytířovi za umožnění prožit všem účastníkům sjezdu krásné chvíle v Ústí a zažit do posledního puntíku promyšlený a vypracovaný závěrečný banket pod širým nebem umocněný správně načasovaným částečným zatměním Měsíce.

Zdeňka Kolská a Bohumil Kratochvíl

Evropský koutek

Příprava nové evropské chemické legislativy REACH finišuje

Všeobecně se předpokládá, že Nařízení o nové evropské chemické legislativě REACH bude schváleno koncem roku 2006 a v 1. polovině roku 2007 vstoupí v účinnost. Proto je důležité informovat se o připravovaném novém

nařízení a připravit se.

Návrh nového nařízení Evropské unie – Nařízení REACH – nahradí několik desítek současných právních předpisů EU, které upravují nakládání s chemickými látkami.

Zvolené prostředky nové legislativy jsou prosté – jednotný způsob regulace, použití principu předběžné opa-

trnosti k regulaci nakládání s chemickými látkami, přesun nákladové stránky na podnikatelskou sféru, regulace bude prováděna v Evropské unii z jednoho centra – nově zřízené Evropské chemické agentury.

Komise předložila veřejnosti k diskusi Bílou knihu o strategii pro budoucí chemickou politiku (White Paper Strategy for a future Chemicals Policy) v únoru 2001. Předložený komplex principů představoval všemi hlavními zájmovými skupinami evropské společnosti přijatelný návrh strategie pro budoucí chemickou politiku. Hlavním cílem je zajištění ochrany lidského zdraví a ochrany životního prostředí (včetně minimalizace používání zvířat k testování), konkurenceschopnosti průmyslu, mezinárodních závazků vyplývajících z WTO. Jinými slovy v souladu s cílem zajištění udržitelnosti rozvoje chemického průmyslu. Uplynulo již pět a půl roku postupného vývoje tváře návrhu „Nařízení Evropského parlamentu a Evropské rady“ REACH (obsahově jde o registraci (Registration), hodnocení (Evaluation), autorizaci (Authorisation) a omezení (Restrictions) chemikálií (Chemicals) – „REACH“).

K základním myšlenkovým principům patří sjednocení požadavků – vypracování pravidel – na výrobu, uvádění na trh nebo používání chemických látek samotných, chemických látek v přípravcích a chemických látek ve výrobcích.

Svým záběrem zasahuje návrh Nařízení REACH nejenom průmysl chemický, ale i všechna další průmyslová odvětví, která chemické látky používají – automobilový, obuvnický, textilní, elektrotechnický, papírenský atd. I přesto, že naprostá většina nových, závažných povinností vyplývajících z tohoto návrhu se vztahuje na výrobce, dovozce a distributory, některé úkoly se týkají i prodejců.

Zájmové skupiny celé Evropy vyvinuly úsilí o prosazení svých zájmů do návrhu. Svaz chemického průmyslu České republiky, založený v roce 1990 jako dobrovolné sdružení výrobních, obchodních, projekčních, výzkumných a poradenských organizací, které mají vztah k rafinérskému, chemickému a farmaceutickému průmyslu a k průmyslu zpracování plastů a pryže, sdružující sto deset společností, reprezentujících více než 70 % celkové produkce chemického průmyslu v ČR s více než 100 tisíci zaměstnanci, postupoval aktivně a účinně v prosazování oprávněných zájmů chemických společností po celých pět a půl roku vývoje návrhu nařízení REACH.

Svaz chemického průmyslu České republiky věnoval značnou energii na vysvětlování svých stanovisek našim europoslancům, členům odborné pracovní skupiny REACH (odborná pracovní skupina Rady), koordinoval svoje postoje s VCI (Svaz chemického průmyslu Německa) a s chemickými svazy střeoevropských zemí – členy skupiny VISEGRAD. Například přijetí principu jedna látka – jedna registrace považuje i za svůj přínos. Argumentačním materiálem, který k úspěšnému prosazování zájmů svých členů SCHP ČR sloužil, byly výsledky analytických studií o dopadech připravované implementace REACH na průmysl České republiky – chemický, papírenský, automobilový, textilní, na kterých se SCHP ČR podí-

lel na základě zadání českých ministerstev průmyslu a obchodu, životního prostředí, práce a sociálních věcí a Institutu progresivních technologií v Seville (je součástí Evropské komise). Zjištění z těchto studií především odhalují nejzranitelnější části chemického průmyslu při implementaci REACH. Jsou to podniky zabývající se speciální chemií a z hlediska velikosti mikro, malé a střední podniky.

SCHP ČR v současné etapě vývoje návrhu Nařízení REACH má pozici Rady k autorizaci za efektivní v minimalizaci účinků chemických látek na člověka a životní prostředí a současně podporující inovační vznik nových a zdravějších chemických látek.

Znění této společné pozice se zdá efektivnější ve srovnání s textem schváleným při prvním čtení v Evropském parlamentu.

Přístup Rady sice stále představuje náročný režim, avšak bere v úvahu realitu, jak jsou chemické látky vyráběny a používány. Pokud bychom měli časově omezenou autorizaci, jak navrhoval text schválený v 1. čtení Evropským parlamentem, vedlo by to k omezení inovační tvorby nových chemických látek a jejich následného užití a zabránilo by to vývoji nových a bezpečnějších chemikálií, což by bylo v protikladu s jedním z původních hlavních cílů legislativy REACH (viz úplné stanovisko SCHP ČR).

V současné době je SCHP ČR intenzivně orientován do budoucna. Na bázi standardních informací o REACH připravuje nadstandardní obchodní činnost, která bude poskytovat společnostem, ve kterých bude REACH vyžadovat implementaci, odborný servis.

Standardní informace o REACH jsou k dispozici na webové stránce SCHP ČR www.schp.cz, na liště „Podnikatelské prostředí v ČR“.

I ve fázi budoucí implementace REACH prokáže SCHP ČR svoji tradiční připravenost a pohotovost ve službách chemickým společnostem.

Vladimír Janeček,
sekretář pro chemickou legislativu, Svaz chemického průmyslu ČR
vladimir.janecek@schp.cz

Zdraví a životní prostředí: celoevropský projekt NoMiracle pracuje rok

Tento projekt, zvaný NoMiracle (z angl. NOVEL Methods for Integrated Risk Assessment of Cumulative stressors in the Environment – Nové metody pro integrovaný odhad rizik kumulujících se stresorů v životním prostředí), ukončil první rok svých studií. Svoji činnost zahájil v listopadu 2005 a projekt představuje výzkum životního prostředí a zdraví podporovaný 6. rámcovým programem evropské komise do roku 2009.

Na práci jsou soustředěni pracovníci 38 pracovišť ze 17 zemí Evropy. Z České republiky se jí účastní pracovníci Státního zdravotního ústavu v Praze, a to laboratoře predikční toxikologie odborné skupiny pro chemickou

bezpečnost Centra pracovního lékařství.

Cílem projektu je jednak zmapovat stresory v různých částech Evropy a pokusit se najít způsob, jak odhadnout jejich riziko pro zdraví lidí a přírody. Interakce mezi zdravím a životním prostředím je mnohem komplexnější než je běžně vnímáno. Malá pozornost se dosud věnovala současnému a následnému vzájemnému působení různých chemikálií jak v těle, tak v životním prostředí. Dokonce i chronická expozice malému množství složitých směsí chemických látek ze vzduchu, vody, potravin, jiných produktů pro domácnost i z pracovního prostředí může totiž výrazně působit na úroveň zdraví různých populací.

Během prvního roku se zformulovaly nejzávažnější otázky, které dosud nebyly nikde řešeny: může být více porozuměno způsobu, kterým živé organismy v přírodě absorbují chemické látky? Je možné popsat složité situace při expozicích jednoduchými měřeními současného monitorování? Mohou být divoce žijící organismy indikátory zdravotních rizik pro lidi? Jaká směs chemických látek představuje větší riziko pro zdraví než jednotlivá chemická individua? Které směsi interagují s infekcemi, klimatickými, geologickými nebo jinými faktory, které mohou způsobovat stres, a zvyšují důsledky tohoto stresu? Jakým způsobem zahrnout geografické, sociální a kulturní rozdíly při vnímání rizik? Jsou dnešní bezpečnostní limity hladin chemických látek v různých složkách životního prostředí adekvátní ochraně zdraví lidí a divoce žijících organismů? Jak může výzkum v těchto oblastech pomoci?

Otázek není málo, ale jsou pregnančně formulovány jako nikoliv před tím a skýtají základnu pro výběr metod, vývin modelů a sledovaných stresorů. Pro první studie byly vybrány 4 insekticidy představující 3 různé mechanismy účinku, sůl niklu a několik též zajímavých látek. Byly vytvořeny trénovací soubory chemických látek pro kalibraci specifických experimentálních metod a matematických technik. Pilotní měření toxicity 25 jednotlivých látek a jejich 12 směsí je prováděno za umělých podmínek asi 10 rozdílných *in vitro* testů nebo testů s nízkými organismy. Z České republiky je zapojen Státní zdravotní ústav v Praze s rychlým testem pro stanovení akutní toxicity využívající oligochaeta *Tubifex tubifex*, s testováním stability buněk a zásahu testovaných látek do metabolismu pomocí hepatocytů izolovaných z jater potkana, se znalostí počítačového modelování QSAR a vyvinutím analýzy pro rozpoznání aditivní nebo různých interakcí při expozici binárním směsí chemických látek.

Nemalá zásluha projektu je i ve snaze a alespoň částečných úspěších vzájemné provázanosti a komunikaci mezi rozdílnými částmi výzkumného zaměření a následné komunikaci mezi pracovníky různých profesí, zemí i zaměření. Hlavním výsledkem bylo vytvoření scénáře, jakým způsobem vybírat stresory, jak odhadovat expozice stresorům, odhad nejistot a zmapování rizik. Mnoho práce bylo uděláno pro monitorování znečištění a jeho zdrojů v celé šíři a v zavádění kritérií kontroly a řízení kvality analýz.

Projekt k tomu má 4 hlavní úkoly, a to výběr scénáře rizik, experimentální sledování toxicity nejrůznějšími tes-

ty, odhad nebezpečnosti a odhad rizika. První úkol se dělí na získávání základních údajů pro výběr scénáře projektu a vytvoření tohoto scénáře. Ten poskytne druhému úkolu zadání látek a směsí k testování a hledání podmínek, jako je vliv interakce matrice vzorků/přírodních podmínek na toxicitu testovaných látek, hledání vhodných expozic, metabolismu sledovaných látek a osudy látek v přírodě specifické pro různé oblasti Evropy. Třetí úkol se rozpadá na studium interaktivní toxikologie v rozdílných biologických systémech, kombinace účinků přirozených stresorů a chemických látek, toxikokinetického modelování a mechanismů toxicity směsí na molekulové úrovni. Čtvrtý úkol pak má za úkol navrhnout na základě výsledků a zkušeností předchozích nové koncepce pro pravděpodobnostní odhad rizik, modelování expozice a rizik v prostoru a čase, modely pro násobná a složitá rizika a nakonec vymyslet prezentaci rizik a jejich zviditelnění. K tomu v průběhu roku přistoupil další balíček úkolů, týkajících se organizace a manipulace s údaji, kurzů, demonstrace a výchovy mladých badatelů, využitím a rozšiřováním výsledků a činností mezi vědecké společnosti, správním organizacím a veřejnosti. Celý projekt je řízen profesionálně dvoučlenným sekretariátem a vedoucím projektu, kteří se věnují pouze organizační práci a přebírají část posledního, přistoupeného úkolu.

Po podání návrhu v roce 2003 a jednáních, nakonec ústících v úspěch, je podpora Evropské komise projektu 10 mil eur. Některá pracoviště (nikoliv naše) jsou placeny pouze z peněz projektu. Tomu také odpovídá uzavírání dílčích zpráv s důkladnou kontrolou plnění odsouhlasených úkolů, účetnictví a schopnosti zodpovídající organizace. To musí potvrdit audit, který provádí auditor s certifikací od Evropské komise. Takové dění již v tomto projektu jednou proběhlo a je slíbena finanční podpora pro další rok.

Hlavním bodem diskuse je výběr chemických látek pro testování a manuálů pro jednotlivé testy. Oponenti dali za úkol např. sepsat kritický pohled na potenciální provádění testů *in vitro* na liniích lidských buněk a jejich omezení. Bez zajímavosti asi není, že je jednáno o připojení dalšího partnera k projektu, a to – z Číny.

V rámci projektu je vydáván zpravodajský občasník s informacemi o dění v projektu, chystaných akcích nebo akcích s projektem svázaných. Na internetu je možné se o aktivitách projektu NoMiracle dozvědět na webových stránkách <http://nomiracle.jrc.it>. Od druhé poloviny roku 2006 můžete pravidelně dostávat „NoMiracle Newsletter“, pokud si o něj zažádáte formulářem, který naleznete na adrese <http://nomiracle.jrc.it/webapp/subscribe.aspx>.

Jedním z úkolů projektu NoMiracle je také organizace a zajištění kurzů s tématy projektu. V Krakově proběhl kurz o toxicitě směsí chemických látek, v Ispře s názvem „Odhad rizik pro zdraví lidí a přírody: komplexní odhad rizik a identifikace nejvýznamnějších faktorů (Ecological and Human Health Risk Assessment: Focussing Complex Risk Assessment and Identification of Highest Risk Conditions)“. Na rok 2006 jsou nabízeny následující kurzy pro studenty PhD. v Antverpách na témata jako „Rámcový odha-

du rizika (Framing Risk Assessment)“, s poukazem na důležitost výběru východisek pro výběr pro sestavení nevhodnějšího scénáře pro odhad relevantního rizika, zahrnující nejrůznější kritéria toxicity a expozice; „Modelování osudu a expozice (Fate and Exposure Modelling)“ bude soustředěno na použití modelů při výzkumu, interpretaci, pochopení a zobecnění skutečnosti, že fyzikálně-chemické vlastnosti jsou řídicí pro osud chemických látek v přírodě a pro expozici životního prostředí organickým chemickým látkám. Další z těchto kurzů je věnován „Oddělení nejistoty a variability v modelech (Separation of Uncertainty and Variability in Spreadsheet Models)“ s cílem vysvětlit použití metod pravděpodobnostního odhadu rizik. Poslední z kurzů pro PhD. je s tématem „Toxicogenomics“: disciplína, ve které je kombinována toxikologie s výzkumem cest, kterými se naše genetiky promítá do biologických funkcí. Kurzy jsou organizovány pracovníky z různých pracovišť, které se podílejí na řešení projektu NoMiracle.

Zástupce EK vysvětlil obtíže s administrativní prací Komise, které se týkají finančních procesů, pokud dochází ke změně partnera v projektu (dva partneři z něho odešli, o čínském partnerovi se jedná). Důvodem je změna kontraktu. Slíbil, že není důvod, aby jednání již brzo nebyla úspěšně dokončena (je červenec 2006, u nás musel audit proběhnout v listopadu 2005) a další část z rozpočtu byla partnerům doručena.

Miloň Tichý
koordinátor české části projektu

New President for Royal Society of Chemistry

An academic who has practised chemistry in three major UK cities is the new president of the Royal Society of Chemistry.

Professor Jim Feast FRS – an organic materials chemist who has spent much of his career at Durham University – took over the presidency following the RSC's Annual General Meeting today.

He takes over from Dr Simon Campbell CBE FRS – who steps down after a two year tenure in which he has overseen many changes and exciting developments.

Professor Feast said: “When Simon Campbell phoned and asked if I was prepared to stand for election I was honoured and somewhat gob-smacked!”

Describing himself as an accidental chemist, he adds: “When deciding my A-level course, I was meandering toward the humanities group when the headmaster shouted ‘Feast, this way!’ and directed me into the science stream.

“Since I had no idea what to do in life, I followed instructions, hence my feeling I am an accidental chemist!”

Married with two children and three grandchildren, Birmingham-born Professor Feast, 68, was raised and went to school in Lichfield, Staffordshire.

An expert in polymers, Professor Feast's contribution to the chemical industry has been vast and varied.

After graduating from Sheffield in 1960, he completed his PhD at the University of Birmingham in 1963, before spending over two decades as a lecturer at Durham University.

He then spent 14 years at the Leeds-Bradford-Durham Interdisciplinary Research Centre in Polymer Science and Technology (1989-2002) – with eight years as director.

He is presently an emeritus research professor at both Durham University (where he is part-time co-ordinator of the Nanomaterials Innovation Centre) and Eindhoven University of Technology, where he spends three months of each year.

Professor Feast aims to build on the progress the RSC achieved throughout Dr Campbell's presidency.

He said: “During my tenure I hope to maintain the impetus and help members, council the chief executive and staff to work fruitfully and happily together towards fulfilling our defined strategic objectives.”

Dr Campbell said “I am confident that exciting times lie ahead for the RSC, but it is now time to hand over to our new president, and so I wish Jim, Council, members and staff every success in the future.”

ESP:C – English for Special Purposes – Chemistry

V září t.r. skončil svoji práci projekt, který byl podporovaný v akci Leonardo Evropskou komisí. Partneři z 11 zemí Evropy, Astyle; Linguistic Competences Rakousko (koordinátor), Fachverband der chemischen industrie Rakousko, HBLVA f. chem. Industrie Rakousko, Technical University, Sofia, Bulharsko, Česká společnost chemická, Chemetall Germany, Europa Fachhochschule Fresenius GmbH (Forum for Advancing Chemical Education) SRN, Tallinn University of Technology, Estonsko, Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique de Lyon, Francie, International Secondary Grammar School of Bute, Maďarsko, Taninfo Publishing and Educational Service Co, Maďarsko, Nalco, Nizozemsko, Helse, miljø og sikkerhet as, Norsko, University of Bucharest, Rumunsko, Royal Holloway, University of London, Anglie, Royal Society of Chemistry, Anglie, Save Training Systems Ltd, Anglie a Specialist Bioanalytical Services Ltd, Anglie se spojili a vytvořili internetově orientovaný kurs anglického jazyka pro chemiky. Projekt Leonardo sice skončil, ale projekt pokračuje jako celek dále, pod patronací partnerů. Kurs nemá za úkol učit chemii, ale naučit a vyzkoušet angličtinu tak, aby chemici mohli s jinými chemiky komunikovat jazykem psaným i mluveným a slyšeným. Zájemci mohou nahlédnout do stránek <http://www.esp-c.org/> a podívat se, o čem kurs je. Zájemci o spolupráci mohou kontaktovat přímo Mgr. Waltera Zelleru (astyle@aon.at).

pad

Odborná setkání

34th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry

V prvních červnových dnech 4 až 8 se v krásném a historickém německém hansovním městě Hamburku uskutečnila konference nesoucí název 34th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry (ISEAC). Konferenci pořádá International Association of Environmental Analytical Chemistry. ISEAC se snaží svést dohromady vědce z oblasti výzkumu a vývoje analytických metod a postupů pro stanovení prvků a jejich sloučenin, dále organických sloučenin a především biomolekul v životním prostředí. Výzkumníci hledají odpovědi na otázky týkající se dopadu antropogenních, urbanistických a industriálních faktorů na různé části životního prostředí. Důležitou otázkou je najít ve všech směrech co nejvýhodnější metodu, či spíše skupinu metod, pro determinaci a kvantifikaci celé řady prvkových specií. Tyto metody musí být rychlé, senzitivní, selektivní a v neposlední řadě ekonomicky výhodné. Což je samozřejmě světový trend ve všech vědních oborech. Zde se také ukazuje nepostradatelnost konference takového formátu. Konference se zúčastnilo několik desítek vědců opravdu z celého světa. Z programu bylo zřejmé, že aktivně se zúčastnili vědci z třiceti států, včetně zástupců z České republiky.

Samotná konference byla koncipována do pěti tématicky vyhraněných částí, kdy každá z nich byla zařazena do jednoho dne. V prvním dni, víceméně organizačním, proběhla registrace účastníků a vylepování posterů. Ve druhém dni konference už došlo na hlavní část každé konference, a to na přednášky. Celkem jich v této části proběhlo čtrnáct! Den pak uzavřelo Valné shromáždění International Association of Environmental Analytical Chemistry. Třetí den se konferenční přednáškový maratón poněkud zmírnil (8 přednášek), protože odpolední hodiny byly věnovány posterové sekci. Posterů se na konferenci sešlo celkem 122. Organizátoři proto byli nuceni sekci rozdělit, a tak druhá část posterů byla prezentována následující den. Na pátou hodinu odpolední byli všichni účastníci konference pozváni na Hamburskou radnici na slavnostní proslov předsedy konference prof. Josepha A. C. Broekaerta. Čtvrtá část konference byla po organizační stránce velice podobná té předchozí. S tím rozdílem, že den uzavíral díky krásnému počasí úchvatný výlet lodí po řece Labi. Závěrečný den měli účastníci možnost vyslechnout si patnáct přednášek a prohlédnout poslední postery, které ještě neodcestovaly spolu se svými autory. Konference rozhodně splnila svůj účel do posledního puntíku. Všichni přítomní si odvezli spoustu nových poznatků a kontaktů na kolegy zabývajících se podobnou problematikou, které bezpochyby využijí pro další zkoumání a objevování dosud nepoznaného. Z konference byla vydána



Hamburk je stále významné evropské přístavní město

kniha abstraktů na speciálním CD¹. Navíc, všichni účastníci konference byli vyzváni k zaslání svých příspěvků do speciálního čísla *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*.

Část prostředků, které nám umožnily účastnit se této konference, byla poskytnuta Agronomickou fakultou MZLU v Brně.

LITERATURA

1. ISEAC34: 34th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry. *Book of abstracts*. CD (2006).

René Kizek

2. Letní škola elektrochemické a coulochemické detekce ve spojení s kapalinovou chromatografií

Dne 13. července 2006 v prostorách nové budovy Mendelovy zemědělské a lesnické univerzity v Brně proběhla již druhá letní škola elektrochemické a coulochemické detekce ve spojení s kapalinovou chromatografií. Organizačně byla připravena společností RADANAL, s.r.o. a Ústavem chemie a biochemie MZLU v Brně a stejně jako v případě prvního ročníku zaštitěna děkanem Agronomické fakulty MZLU v Brně, prof. Ing. Ladislavem Zemanem, CSc. Program setkání byl rozčleněn do čtyř bloků. První blok byl vyplněn delšími přednáškami seznamujícími posluchače s obecnými základy i „horkými“ novinkami v oblasti elektrochemie, jako je aplikace eliminační volta-



Na konci setkání proběhla živá diskuse v laboratořích (Dalibor Hůska a Aleš Horna)

metrie pro zlepšení analytického signálu, která byla popsána jednou ze zakladatelek tohoto velmi zajímavého odvětví moderní elektrochemie doc. RNDr. Libuší Trnkovou, CSc. Dále byly představeny nejnovější komerčně dostupné produkty společnosti ESA Inc. (USA) a diskutováno spojení vysokoúčinné kapalinové chromatografie a elektrochemické detekce.

Druhý blok našeho setkání byl věnován velmi krátkým příspěvkům ukazujícím využití elektrochemických technik pro analýzu různých reálných vzorků. Byly zmíněny postupy elektrochemické detekce kapsaicinu, bromadiolonu, nukleových kyselin a proteinů. Posluchač tak mohl získat přehled o využívání elektrochemického způsobu detekce přímo na různých praktických příkladech.

Po praktických aplikacích následovaly dvě přednášky věnované materiálům a různým postupům při přípravě tištěných elektrod, a elektrochemii jako nástroji vhodném pro studium agregace proteinů u neurodegenerativních onemocnění.

Závěrečný blok byl věnován praktickým ukázkám v laboratořích. Účastníkům setkání byl představen stacionární elektrochemický systém využívající jako potenciostat/galvanostat přístroj AUTOLAB s různými druhy pracovních elektrod. Jako ukázka byla připravena analýza nukleových kyselin za využití paramagnetických částic. Dále bylo možné se seznámit s průtokovým systémem Coulochem III, který umožňuje provádět elektrochemickou analýzu jak v uspořádání průtokové injekční analýzy (flow injection analysis), tak ve spojení s chromatografickou separací. Účastníci semináře měli možnost se s uvedenými přístroji nejen seznámit po stránce teoretické, ale také, v případě jejich zájmu, po stránce praktické včetně samostatné práce na popsaných přístrojích. Navíc právě v laboratořích přímo u přístrojů se rozběhla velmi intenzivní diskuse o praktických zkušenostech a možnostech využití elektrochemie. Akce zcela jistě napomohla zvýšit zájem praktických uživatelů a také ukázala na technologické možnosti elektrochemické detekce jak ve výzkumné,

tak vývojové oblasti. To je samozřejmě prioritním cílem České chemické společnosti, ale i celé Evropské unie^{1–3}.

Předpokládáme, že příští rok proběhne třetí ročník letní školy opět na počátku července v prostorách MZLU v Brně stejně úspěšně jako předcházející dva ročníky. Pro více informací je také možno navštívit internetové stránky věnované letní škole <http://www.mendelu.cz/user/kizek> nebo nahlédnout do sborníku pracovních textů⁴.

LITERATURA

1. Kizek R., Adam V.: Chem. Listy 100, 290 (2006).
2. Kizek R.: Chem. Listy 99, 615 (2005).
3. Kizek R.: Chem. Listy 100, 542 (2006).
4. Horna A., R. K.: Sborník pracovních textů 2, 1 (2006), ISBN 80-7157-965-3.

René Kizek

Symposium „Future trends in phytochemistry 2006“

Ve dnech 28.6.–1.7. 2006 proběhlo sympozium mladých vědeckých pracovníků „Future trends in phytochemistry“. Přes osmdesát účastníků z osmnácti zemí světa se setkávalo na půdě olomoucké Palackého Univerzity v nádherném prostředí nedávno rekonstruovaného jezuitského konviktu. V průběhu zahajovacího ceremoniálu byli účastníkům představeni všichni spolupřadatelé sympozia. Nejprve byl předsedkyní Evropské fytochemické společnosti, prof. Maïke Petersen, představen profil společnosti a vyjmenovány její současné aktivity – pořádání sympozií, konferencí a vydávání fytochemických časopisů. Prorektorka prof. Jitka Ulrichová pak představila Českou společnost chemickou a prorektor doc. Jakub Dürr Palackého Univerzitu. Úvodní přednášku (Šantavý lecture) pronesl Dr. Zdeněk Dvořák z Ústavu lékařské chemie a biochemie LF UP.

Aktivní účastníci sympozia prezentovali výsledky své práce v třiatřiceti přednáškách věnovaných produktům



sekundárního metabolismu. Fytochemie je multioborová přírodní věda, čemuž odpovídá i široký tematický záběr přednášek pokrývajících organickou syntézu, izolaci a charakterizaci sekundárních metabolitů z rostlin, studie vztahů mezi chemickou strukturou a biologickou aktivitou a vývoj nových sofistikovaných metod chemické analýzy přírodních látek či využití těchto látek v humánní medicíně a moderních biotechnologiích. Podstatná část přednášek byla přednesena doktorandy a mladými vědeckými pracovníky do 35 let. Jordan Zjawiony z Univerzity v Mississippi však správně poznamenal, že na sympoziu věnovaném práci mladých vědeckých pracovníků by měli přednášet především, ne-li pouze, oni sami. Právě taková setkání mladých badatelů by měla být odrazovým můstkem pro jejich další práci, jejíž nedílnou součástí je prezentace výsledků na podobných odborných setkáních. Pokud nemají mladí lidé možnost vyzkoušet si přednes svých výsledků nejprve jen mezi mladými kolegy, těžko uspějí na „velkých“ konferencích. Jako nejlepší byla oceněna přednáška Pattarawadee Sumthong s názvem „Antifungal quinones from Teak (*Tectona grandis*)”.

Další výsledky byly prezentovány formou plakátových sdělení. Hodnotící komise měla nesnadný úkol, vybrat z téměř padesáti posterů ten nejlepší. Členové komise konstatovali, že postery měly uspokojivou odbornou úroveň a že jejich tvůrci nezanedbali obsahovou ani grafickou stránku prezentací. Cenu za nejlepší plakátové sdělení obdržel Axel Teichert za práci s názvem „Bioactivity-Guided Isolation of Secondary Metabolites from *Hygrophorus* Species (Basidiomycetes)”.

Odborné setkání mělo bohatý doprovodný program. Účastníci měli možnost prohlédnout si památky v Olomouci, Kroměříži a hrad Bouzov. Za výbornou organizaci symposia patří dík zejména pracovníkům Laboratoře růstových regulátorů (UP a ÚEB AV ČR) pod vedením prof. Miroslava Strnada.

Petr Tarkowski

Co nového ve světě radioizotopů

Ve dnech 16. až 20. července tohoto roku se konala v kongresovém centru v Edinburghu v pořadí již 9. Mezinárodní konference o syntéze a aplikaci izotopicky značených sloučenin.

Tyto konference pořádá každé 3 roky International Isotope Society (IIS). Tematicky příspěvky pokrývají celou oblast přípravy a použití izotopicky značených sloučenin – počínaje radioaktivně značenými sloučeninami (tato problematika je dominantní) přes sloučeniny značené stabilními izotopy, separační a analytické metody, až po legislativní problematiku spjatou s prací s radioaktivními látkami, jejich dopravou a s likvidací radioaktivního odpadu.

Pokusím se zde postihnout hlavní trendy a novinky, které na konferenci zazněly.

Všichni přednášející zdůrazňovali nezastupitelnou roli radioizotopů v základním i aplikovaném biomedicínském výzkumu a při schvalovacím řízení nových léčiv.

Studie ADME stále častěji z úsporných důvodů předchází fázi I. klinických zkoušek potenciálních léčiv. Tím rostou i roční objemy připravených radioaktivně značených sloučenin.

I nadále jsou hlavními radioizotopy používanými pro tyto účely ^3H a ^{14}C .

Byly prezentovány i výsledky aplikace AMS (Accelerator Mass Spectrometry) pro měření ^{14}C ve spojení s „microdosingem“ při testování nových léčiv. Farmakokinetické výsledky získané s použitím „microdosingu“ velmi dobře korelují s výsledky získanými při aplikaci farmakologických dávek. Při microdosingu se aplikuje jedna setina farmakologicky účinné látky na člověka (maximálně ale 100 mg), aplikovaná aktivita 100 nCi ^{14}C je pak tisíckrát nižší než doposud používaná. Pro ilustraci dospělý člověk o váze 70 kg obsahuje po celý svůj život 100 nCi radiouhlíku ^{14}C pocházejícího z přírodních zdrojů.

Také další nová metoda měření zastoupení ^{14}C ve vzorku – LARA (Laser Assisted Ratio Analysis) se rychle vyvíjí. Vzorek se zavádí ve formě CO_2 (na rozdíl od nezbytné grafitizace pro AMS), což ve spojení s již zvládnutými postupy online oxidace na výstupu z chromatografických kolon slibuje nespornou výhodu vůči AMS. Dosažená citlivost je již srovnatelná s AMS a další nespornou výhodou je nižší cena a značně nižší prostorové nároky přístroje.

Citlivosti dosahované při stanovení obsahu ^{14}C v biologických vzorcích u obou nových metod otevírají úžasný prostor pro vývoj zcela nových postupů i v základním biologickém a biochemickém výzkumu.

Pozitronová emisní tomografie (PET) má už své pevné místo v diagnostice a v biomedicínském výzkumu, nejvíce používanými radionuklidy jsou stále ^{18}F a ^{11}C . Novinkou jsou PET kamery a Single Photon Tomography (SPT) kamery na malá zvířata umožňující experimenty např. na krysách.

Velmi zajímavá přednáška se týkala využití Thermal Ionisation Mass Spectrometry (TIMS) v soudní medicíně. Tato metoda umožňuje stanovovat zastoupení radiogenních izotopů v tkáních s vysokou přesností. Radiogenní izotop je např. ^{87}Sr , které vzniká β rozpadem ^{87}Rb , s poločasem $50 \cdot 10^9$ let. Zastoupení takovýchto radiogenních izotopů v životním prostředí je podmíněno geochemickou historií daného regionu. Přes potravní řetězec se tyto radiogenní izotopy dostávají do člověka. Konkrétně ^{87}Sr se ukládá v tvrdých tkáních (kosti, zuby), a tak si každý člověk nese v sobě otisk regionu, ve kterém vyrůstal a takový otisk je velmi cenná pomůcka při identifikaci nalezených mrtvých těl.

Plná znění přednášek a posterových sdělení vyjdou ve speciálním čísle *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals* začátkem roku 2007.

Na plenárním zasedání IIS byly oznámeny výsledky voleb do hlavního výboru IIS, jednotlivé regionální divize IIS přednesly zprávy o činnosti a velkou většinou bylo schváleno Chicago jako místo konání v pořadí již 10. konference v roce 2009.

Tomáš Elbert

6. ročník Jarmarku chemie, fyziky a matematiky v Olomouci

Dne 23.6. 2006 se na olomouckém Horním náměstí konal Jarmark chemie, fyziky a matematiky. Téměř stovka učitelů a studentů z Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci připravila pro děti i rodiče desítky zajímavých kvízů a soutěží, zajímavých ukázek a pokusů, které prováděly děti samy. V letošní jarmareční nabídce bylo možno nalézt: stanovení tvrdosti vody, sudoku, stanovení methanolu v doneseném destilátu, měření UV filtru slunečních brýlí, Bengálské ohně, létající plechovku, chromatografii barviv, neviditelný inkoust, laser a jeho použití či některá tajemství astronomie. Z přinesených PET lahví byl postaven několikametrový model DNA. Akce je mezi učiteli a žáky dostatečně známá, takže nebylo nutno rozesílat školám pozvánky tak, jako v minulých letech. Letošního ročníku se zúčastnilo odhadem pět až osm tisíc dětí a rodičů nejen z Olomouckého kraje.



Cílem této akce je přiblížit přírodní vědy žákům, studentům, ale i jejich rodičům trochu odlehčenou formou. Je všeobecně známo, že v posledních letech výrazně klesá zájem o technické a přírodovědné obory. Jarmark chemie, fyziky a matematiky je jednou z aktivit Přírodovědecké fakulty UP, která by měla napomoci při získávání nových studentů. Ukazuje se, že s popularizací přírodních oborů je třeba začít již mezi žáky základních škol. Pokud se podaří přivést mladé lidi od „to je zajímavé“ k „zajímá mne“ či „zajímám se o...“, budou moci středoškolské učitelé dále rozvíjet jejich zájem. Na vysoké školy by se tak mohl hlásit dostatečný počet (zájmem o obor) motivovaných studentů.

Petr Tarkowski

38. Mezinárodní chemická olympiáda 2. – 11. 7. 2006, Gyeongsan, Korea

Letošní 38. ročník Mezinárodní chemické olympiády se konal od 2. do 11. 7. 2006 v jihokorejském Gyeongsan-

nu. Soutěže se zúčastnilo 254 soutěžících z 67 zemí. Soutěžící reprezentující Českou republiku byli vybráni stejně jako v předchozích letech na základě výsledků v Ústředním kole ChO a ve dvou odborných soustředěních. Obě soustředění se konala v Praze, prvního, teoretického, se zúčastnilo 16 studentů, druhého pak 8. Příprava soutěžících se orientovala sborníkem přípravných praktických a teoretických úloh sestavených pořadatelem 38. MChO, který měli všichni soutěžící k dispozici jak v českém překladu, tak v anglickém originále.

Do českého reprezentačního týmu byli vybráni:

Petr Gerhard, Gymnázium Jihlava

Radek Matuška, Gymnázium, Slovanské nám., Brno

Rudolf Piša, Gymnázium Třebíč

Tomáš Trnka, Gymnázium, Jírovcova ul., České Budějovice

Spolu se soutěžícími se olympiády zúčastnili mentoři RNDr. Petr Holzhauser z VŠCHT Praha, místopředseda Ústřední komise Chemické olympiády a Mgr. Petr Cígler z AV ČR, člen předsednictva Ústřední komise ChO.

38. MChO byla slavnostně zahájena v Gyeongsan Citizen's Hall, zahájení se účastnili jak zástupci státu, tak členové Korejské akademie věd, zástupci Yeungnam Univerzity a sponzorů. Po zahájení se mentoři a pozorovatelé seznámili s vybavením laboratoří a se soutěžními úkoly, které byly následně tématem diskuse na prvním jury meetingu. Po schválení úloh se mentoři věnovali celý den překladu, zatímco studenti měli exkurzi na korejský venkov.

Následující den si studenti zopakovali zásady bezpečné práce v laboratoři a byly jim demonstrovány některé pracovní postupy, poté proběhla praktická část soutěže. Studenti měli na tři středně náročné úlohy časový limit 5 hodin. Ve srovnání s předchozími ročníky lze praktickou část hodnotit jako časově relativně náročnou. Přesto naši studenti úlohy zvládli, o čemž svědčí dosažené výsledky.

Další den mentoři překládali teoretické úlohy a studenti měli exkurzi do průmyslového komplexu v Ulsanu. Poté studenti řešili teoretické úlohy opět v časovém limitu 5 hodin. Pro studenty pak následovaly volné dny plně ex-



Před slavnostním zahájením v Gyeongsan Citizen's Hall



nahoře zleva: Petr Holzhauser, Ho Wan Kang, Radek Matuška, Rudolf Píša, Petr Cigler, dole zleva: Petr Gerhard, Tomáš Trnka

kurzí a dalších aktivit, porotu ještě čekala kontrola student-
ských řešení, diskuse s autory a přidělování medailí. Závě-
rečná ceremonie s udělováním medailí proběhla opět
v Gyeongsan Citizen's Hall s účastí řady významných
osobností a s bohatým a velmi zajímavým kulturním pro-
gramem.

Praktickou část tvořily tři úlohy, 1) chromatografické
rozdělení dvou barviv s následnou spektrofotometrickou
analýzou, 2) chromatografie na reverzní fázi a následné
acidimetrické stanovení a 3) identifikace neznámých vzor-
ků organických látek. Úlohy byly dobře připraveny, byly
však časově relativně náročnější. Novinkou bylo, že každý
student měl k dispozici vlastní notebook vybavený spekt-
rofotometrem.

Teoretických úloh bylo celkem 11 a jejich zadání
vycházelo z textu přípravných úloh. Svým zaměřením
pokrývaly úlohy rovnoměrně všechny hlavní oblasti che-
mie a tematicky souvisely s mottem celého 38. ročníku
MChO – „Chemistry for life, chemistry for better life“.
Úlohy je ve srovnání s jinými ročníky možno hodnotit jako
průměrně obtížné, ale časově náročné (pro ilustraci jednu
z úloh uvádíme).

Naši soutěžící dopadli následovně:

Petr Gerhard – zlatá medaile

Tomáš Trnka – stříbrná medaile

Radek Matuška – bronzová medaile

Rudolf Píša – bronzová medaile

Absolutním vítězem se stal Hwan Bae z Koreje. Čtyři
zlaté medaile získala pouze Čína. Oficiální pořadí zemí
není vyhlášováno, Česká republika ale patřila mezi velmi
úspěšné země letošního ročníku. (Úplné bodové výsledky,
jakož i zadání a řešení soutěžních úloh jsou dostupné na
adrese: <http://icho2006.kcsnet.or.kr/>, kde jsou i další údaje
o průběhu olympiády). Stalo se již tradicí, že během olym-
piády vychází časopis *Catalyzer*, obsahující doplnění pro-
gramu, informace o navštívených místech, zajímavé člán-
ky o chemii a chemících pořádající země, příspěvky účast-
níků a samozřejmě výsledky. (Všechna čísla letošního

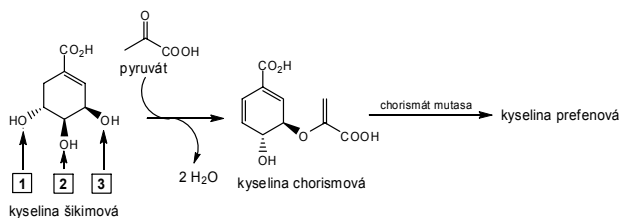
časopisu *Catalyzer* jsou rovněž přístupná spolu s výsledko-
vými listinami a řadou fotografií na výše uvedené webové
adrese). Pořádání následujícího, 39. ročníku MChO, se
ujala Moskevská státní univerzita.

Gratulujeme našim reprezentantům k dosažení vyni-
kajících výsledků a věříme, že i příští ročník MChO bude
pro Českou republiku podobně úspěšný.

Petr Holzhauser
místopředseda ÚK ChO

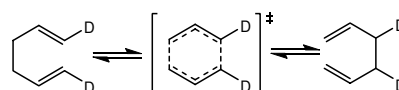
Úloha č. 11 z 38. MChO: Enzymové reakce

Biosyntéza šikimové kyseliny představuje významnou cestu
v syntéze aminokyselin, alkaloidů a heterocyklických přírodních
látek. V přírodě je šikimová kyselina konvertována sledem enzy-
mových reakcí na chorismovou kyselinu. Při biosyntéze aroma-
tických aminokyselin, např. tyrosinu a fenylalaninu, dochází
následně ke konverzi chorismové kyseliny na prefenovou kysel-
inu. Tuto reakci katalyzuje enzym chorismát mutasa.



11-1. V průběhu transformace šikimové kyseliny na chorismovou
dochází k dehydrataci. Zvažte možné průběhy dehydratace
a vyberte hydroxyskupinu v šikimové kyselině, která odstupuje.

11-2. Chorismát mutasa přesmykuje chorismovou kyselinu na
prefenovou beze změny sumárního vzorce. Chorismová kyselina
se přeměňuje na prefenovou Claisenovým přesmykem – spoje-
ným pericyklickým procesem, jako je např. Copeův přesmyk:



Na základě spektrálních dat navrhněte strukturu prefenové kysel-
iny.

¹H-NMR (D₂O, 250 MHz): δ 6.01 (2H, d, J = 10.4 Hz), 5.92 (2H,
dd J = 10.4, 3.1 Hz), 4.50 (1H, t, J = 3.1 Hz), 3.12 (2H, s). Berte
v úvahu, že v molekule prefenové kyseliny jsou tři protony, které
se v D₂O vyměňují velmi rychle a dva protony při δ 3.12, které se
vyměňují pomalu.

¹³C-NMR (D₂O, 75 MHz): δ 203, 178, 173, 132 (pro dva identic-
ké uhlíky), 127 (pro dva identické uhlíky), 65, 49, 48.

NMR: δ, chemický posun; počet H z integrálu; d, dublet; dd,
dublet dubletů; J, interakční konstanta; t, triplet; s, singlet

- 363/2006 Sb.** Vyhláška, kterou se mění vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 356/2002 Sb., kterou se stanoví seznam znečišťujících látek, obecné emisní limity, způsob předávání zpráv a informací, zjišťování množství vypouštěných znečišťujících látek, tmavosti kouře, přípustné míry obtěžování zápachem a intenzity pachů, podmínky autorizace osob, požadavky na vedení provozní evidence zdrojů znečišťování ovzduší a podmínky jejich uplatňování
- 362/2006 Sb.** Vyhláška o způsobu stanovení koncentrace pachových látek, přípustné míry obtěžování zápachem a způsobu jejího zjišťování
- 341/2006 Sb.** Zákon, kterým se mění zákon č. 257/2001 Sb., o knihovnách a podmínkách provozování veřejných knihovnických a informačních služeb (knihovní zákon), ve znění zákona č. 1/2005 Sb.
- 337/2006 Sb.** Nařízení vlády o stanovení některých podmínek provádění opatření společné organizace trhů v odvětví cukru
- 330/2006 Sb.** Vyhláška o uveřejňování vyhlášení pro účely zákona o veřejných zakázkách
- 329/2006 Sb.** Vyhláška, kterou se stanoví bližší požadavky na elektronické prostředky, elektronické nástroje a elektronické úkony při zadávání veřejných zakázek
- 328/2006 Sb.** Vyhláška, kterou se stanoví paušální částka nákladů řízení o přezkoumání úkonů zadavatele pro účely zákona o veřejných zakázkách
- 326/2006 Sb.** Vyhláška o podrobnostech atestačního řízení pro elektronické nástroje, náležitostech žádosti o atest a o výši poplatku za podání žádosti o atest (vyhláška o atestačním řízení pro elektronické nástroje)
- 324/2006 Sb.** Nařízení vlády, kterým se mění nařízení vlády č. 140/2000 Sb., kterým se stanoví seznam oborů živností volných, ve znění pozdějších předpisů, a nařízení vlády č. 469/2000 Sb., kterým se stanoví obsahové náplně jednotlivých živností, ve znění pozdějších předpisů
- 314/2006 Sb.** Zákon, kterým se mění zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a zákon č. 140/1961 Sb., trestní zákon, ve znění pozdějších předpisů
- 313/2006 Sb.** Zákon, kterým se mění zákon č. 44/1988 Sb., o ochraně a využití nerostného bohatství (horní zákon), ve znění pozdějších předpisů, a zákon č. 61/1988 Sb., o hornické činnosti, výbušninách a o státní báňské správě, ve znění pozdějších předpisů
- 311/2006 Sb.** Zákon o pohonných hmotách a čerpacích stanicích pohonných hmot a o změně některých souvisejících zákonů (zákon o pohonných hmotách)
- 310/2006 Sb.** Zákon o nakládání s některými věcmi využitelnými k obranným a bezpečnostním účelům na území České republiky a o změně některých dalších zákonů (zákon o nakládání s bezpečnostním materiálem)
- 309/2006 Sb.** Zákon, kterým se upravují další požadavky bezpečnosti a ochrany zdraví při práci v pracovněprávních vztazích a o zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví při činnosti nebo poskytování služeb mimo pracovněprávní vztahy (zákon o zajištění dalších podmínek bezpečnosti a ochrany zdraví při práci)

Akce v ČR a v zahraničí

rubriku kompiluje Lukáš Drašar, drasarl@centrum.cz

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

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

Aprílový klub

Bezuhlíkatý olej

Eva Huková v Lidových Novinách z 15. července 2006 přinesla podnětnou zprávu, že: „... Berlínská nově zrekonstruovaná budova Reichstagu má zase o 94 % nižší emise CO₂ než je běžné. K vytápění totiž používá rostlinný olej, který neobsahuje uhlík. ...“. Autoři science fiction by z autorky měli moc velkou radost.

Karel Veres

Tajný agent jako noha

Plán útoku na letadla ve Velké Británii se prý podařilo odhalit tajnému agentovi, jak uvedla ČTK dne 11.8. 2006 (Ze světa | diskuse). Vysoký představitel amerického Kongresu podle CNN uvedl, že spiklenci zřejmě zamýšleli smíchat britský sportovní nápoj s gelovitou látkou, a vytvořit tak silnou výbušninu, kterou by odpálili s pomocí přehrávače MP3 nebo mobilního telefonu. Energetický nápoj by mohl být smíchan s kyslíčkovou pastou, čímž by při správných poměrech vznikl účinný

„výbušný koktejl“, řekl CNN americký protiteroristický činitel. „Existují pádné důvody domnívat se, že látky v podobných nápojích by mohly být součástí takového receptu“, uvedl. To je teda výbušný koktejl.

pad

Rychlý cukr

Je smutné, když se dá podplatit politik a stejně smutné, když se mediálně známá osobnost propůjčí k propagaci výrobku, jehož jediným účelem je tahat z lidí peníze. Petr Rychlý propaguje výrobek Carnidix Sucrettes, který mu umožnil zhubnutí o 15 kg za 3 týdny bez diety, pouze polykáním prášků (inzerát v časopise Zdraví, příloze HN z 22/9 2006). Nehledě k tomu, že je to pitomost samo o sobě, prostředek, který obsahuje L-karnitin a koenzym Q10, spolu s nekalorickými sladidly umožní zhubnout tak leda peněženice až o 1950 Kč za jedno balení.

pad

Bulletin představuje

Programy ACD/Labs verze 10

Některé nové vlastnosti programů ACD/Labs verze 10 patřily mezi očekávané, jiné nikoliv. Co nás na nejběžnějších modulech příjemně překvapí je např.:

Možnost pracovat přímo se soubory MDL® SD rovnou z rozhraní ACD/ChemSketch. Rozšířená encyklopedie ACD/Dictionary, kam přibyly tisíce nových položek. Zdokonalení v reprezentaci strukturních vzorců, jako například varovné označení nesprávné či nekorektní (nejasně vyznačené) stereokonfigurace. Použití řeckých symbolů při číslování atomů. Nově je zavedena polotučná dvojná vazba. Zdokonalen byl převod identifikátorů InChI na struktury, je nadále podporován pevný vodík a izotopické vrstvy. Hledači ocení dokonalejší verze prohledávání webových databází PubChem a eMolecules. Učitele potěší fotografie prvků v periodické tabulce. Zaveden byl „RSS Feed“ v ACD/ChemSketch a sloučeny byly Open/Import a Save as/Export. Někoho nepotěší, že byla ukončena podpora kompatibilita s PDA.

U NMR prediktorů nás všechny potěší podstatná expanze databází, které ve verzi 10 obsahují 193 tis. protonových, 186 tis. uhlíkových, téměř 9 tis. dusíkových, 26 tis. fosforových a 15 tis. fluorových spekter pro konkrétní sloučeniny s validovaným popisem.

Nově je implementován balík tzv. „Neural Network Predictions“, které při predikci berou v úvahu rozpouštědla, ale i stereochemii kolem dvojně vazby a 3–6 členného kruhu. Prediktory ACD/HNMR a CNMR jsou sloučeny, je umožněna predikce spekter HSQC-TOCSY.

Pokud se týče názvosloví, je zlepšeno pojmenovávání sloučenin s izotopickými substituenty a práce s názvy IUPAC. O 10 % byl zvýšen počet triviálních názvů použitelných nomenklaturně, je podporováno použití třípísmenných zkratk pro peptidy, použití nedefinované dvojně vazby a mnoho dalšího.

Zájemcům doporučujeme nahlédnout do www.acdlabs.com.

pad

Osobní zprávy

Jubileum významného českého vědce profesora Antonína Holého

1. září 2006 oslavil Gilead Distinguished Professor, profesor RNDr. Antonín Holý, DrSc., Dr.hc. sedmdesáté narozeniny. Oslavy se zúčastnilo mnoho zahraničních i domácích hostů, kteří se sjeli na oslavy z celého světa. Samozřejmě, že toto významné jubileum našeho předního vědce bylo další možností pro Ústav organické chemie a biochemie AV ČR k poděkování za jeho zcela ojedinělý přínos světové vědě, za propagaci kvality české vědy ve světě i za neocenitelný přínos ekonomický, který umožňuje ústavu pomýšlet na vybudování světově konkurenceschopného pracoviště.



Nebylo možné na oslavy pozvat všechny, kteří by rádi panu profesorovi osobně poblahopřáli, pokud jsme nechtěli na oslavy najmout některý z velkých sportovních stánků. I tak se oslavy protáhly na celé tři dny. Nejprve pan profesor sám pozval všechny své spolupracovníky, minulé i současné, do Klubu ústavu, aby i on jim poděkoval za jejich participaci na výsledcích laboratoře. Pan profesor se projevil jako pravý kavalír, pro každou z dam připravil dárek v podobě šperku s pravými českými granáty.

Oficiální část oslav začala v předvečer výročí slavnosti v akademické vile Lanna, a musím poděkovat pracovnícím vily za opravdu skvělou přípravu večeře, kterou i ony považovaly za součást daru panu profesorovi. Večeře se zúčastnili všichni zahraniční hosté a reprezentanti české vědecké obce. Pozvání na oslavu přijal předseda Akademie věd ČR pan profesor Václav Pačes, předseda VR AV ČR pan profesor František Šmahel a předseda Učené společnosti ČR pan Dr. Jiří Grygar. Na oslavu přijeli představitelé farmaceutické firmy Gilead ze Spojených států, z firmy, která převážně realizuje objevy pana profesora (a které pan profesor umožnil svými objevy dostat se na výsluní v konkurenci farmaceutického průmyslu) v čele s prezidentem firmy Dr. Johnem Martinem, dále evropští a čeští představitelé firmy Medicom International, díky které jsou léky z dílny pana profesora distribuovány v Evropě i u nás. Mezi hosty nechyběl ani nejbližší spolupracovník pana profesora Holého, profesor Erik DeClercq z Katolické university v Lovani v Belgii a řada profesionálních kolegů a kamarádů pana profesora. Bylo nám potěšením poblahopřát k jubileu nejen panu profesorovi, ale i jeho ženě Ludmile, která je jen o několik dní mladší.

V den výročí pana profesora se oslavy konaly v prostorách ústavu. Ústav připravil pro pana profesora dar v podobě nových, moderně zařízených laboratorních prostor (ostatně, na rekonstrukci těchto prostor přinesl prostředky sám pan profesor). Musím poděkovat české firmě Block, která provedla rekonstrukci nejen laboratoře pro pana profesora, ale celého křídla, za nesmírné úsilí, aby se předání stihlo právě do termínu oslav. Však ještě v noci před oslavami se vše uklízelo. Ale ráno bylo vše připraveno, včetně pohoštění, a pan profesor obdržel nejen tento dar, ale mnoho dalších darů, včetně daru od Chemické společnosti.

Hlavním programem oslav byla konference. Na ní vystoupili nejprve představitelé Akademie, profesor Pačes a profesorka Illnerová. Po nich následovaly odborné přednášky s milým dílem vzpomínek od profesora DeClercq a Dr. Martina. Po přestávce připomněla Dr. Hocková práci studentů, doktorandů a spolupracovníků pana profesora. Obzvláště potěšil pohled na množství hezkých mladých žen, které obklopovali pana profesora během jeho kariéry. Dr. Hocke se věnoval publikační aktivitě profesora Holého hlavně z pohledu časopisu Collection, kde pan profesor publikoval velké množství, často zásadních prací. Program konference završily odborné přednášky profesora Pfliderra z Německa a profesora Watanabeho z USA. Na závěr poděkoval pan profesor Holý všem gratulantům a účastníkům za jejich zájem o jeho jubileum. Konec oslav skončil u skleničky a občerstvením na banketu.

Ústav organické chemie a biochemie je nesmírně hrdý na tak vynikajícího vědce a skvělého kolegu a považuje si za čest, že mohl touto malou oslavou dát svoje poděkování najevo. Přejeme upřímně panu profesorovi Holému hodně zdraví a činorodé aktivity.

Zdeněk Havlas

Paní Ing. Claudie Jirátová zemřela



Hluboce zarmoucení, oznamujeme všem čtenářům, že během letošních prázdnin (10.7.) zemřela po dlouhé nemoci, přesto však neočekávaně, bývalá dlouholetá redaktorka Chemických listů paní Ing. Claudie Jirátová. V České společnosti chemické byla zaměstnána od 15.9.1987 do 18.10.2001, tedy 14 let. Bylo na ni vždy spolehnutí a také její zásluhou vpluly Chemické listy bez velkých potíží do nových časů. Po odchodu z redakce jsme se s paní Ing. Jirátovou pravidelně vídávali a veselili při vánočních besídkách. Z jedné z nich je i přiložená fotografie...

*za redakci Chemických listů
Bohumil Kratochvíl*

K pětasedmdesátinám prof. RNDr. Antonína Berky, DrSc.

Obecně proklamovaná spravedlnost v délce lidského bytí je objektivně podložena měřitelností jeho existence. Jedni svůj čas promarní převážně ku svému osobnímu prospěchu, druzí v něm nalézají své poslání přispět ku prospěchu společenskému. K těm druhým patří prof. RNDr. Antonín Berka, DrSc., který na své životní cestě dne 8. 11. 2006 oslaví 75 let.

Profesor Berka absolvoval svá vysokoškolská studia

na Univerzitě Karlově v Praze, kde poté působil jako asistent, docent a později jako profesor analytické chemie. Počet jeho odborných publikací v prestižních domácích a zahraničních časopisech překračuje číslo 200. K nejznámějším pracem patří monografie, která ve spolupráci s prof. J. Zýkou a prof. J. Vulterinem byla věnována redoxním činidlům (přeložená do angličtiny, němčiny a ruštiny), stala se odrazovým můstkem pro řadu badatelů a studentů zaměřených na tuto tematiku. K rozvoji oboru a pracoviště přispěl též ve funkci vedoucího katedry analytické chemie a proděkana Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Působil v řadě odborných celostátních,

univerzitních i fakultních komisích. Jeho vědecká a pedagogická činnost byla oceněna zlatou pamětní medailí Univerzity Karlovy.

Proměny času přináší v životě člověka zapomnění. Pro desítky doktorandů, diplomantů a pro své spolupracovníky je prof. Berka i ve svém důchodcovském ústraní v kruhu své rodiny nezapomenutelný pro svůj lidský přístup, obětavost a kvalifikovanost. Všichni, kteří jsme se s ním setkali během jeho profesní cesty, mu děkujeme a přejeme další pohodová léta.

Pavel Beneš

Výročí a jubilea

Jubilanti v 1. čtvrtletí 2007

85 let

Prof. Ing. Dr. Tech. Jiří Klikorka, DrSc., (6.1.), Univerzita Pardubice

Ing. Jan Obenberger, (11.1.), Spolana Neratovice

RNDr. PhMr. Jaromír Sponar, (11.1.), KHS Brno

Prof. Ing. Dr. Tech. Miloslav Ferles, DrSc., (7.2.), VŠCHT Praha

Prof. RNDr. PhMr. Jaroslav Zýka, CSc., (9.2.), PřF UK Praha

Ing. Jaroslav Noll, (27.2.), SVÚSS Praha

80 let

Prof. Ing. Dr. Tech. Jaromír Horák, DrSc., (7.1.), Univerzita Pardubice

Prof. Ing. Jiří Brandštetr, CSc., (18.1.), VUT Brno

Doc. Ing. Karel Komers, CSc., (23.3.), Univerzita Pardubice

Ing. Miloslav Příbyl, CSc., (12.2.), Lachema Brno

Ing. Miloš Postler, CSc., (17.3.), VŠCHT Praha

75 let

Doc. Ing. Zenon Starčuk, DrSc., (9.1.), Ústav přístrojové techniky AV ČR Brno

RNDr. Karel Habersberger, CSc., (12.1.), ÚFCH J.H. AV ČR Praha

Ing. Josef Krtil, CSc., (4.2.), ÚJV Řež u Prahy

70 let

Ing. Jiří Haman, CSc., (11.1.), VÚCHZ CHEPOS Praha

RNDr. Karel Mach, CSc., (23.2.), ÚFCH J.H. AV ČR Praha

Prof. RNDr. Jaroslav Jonas, CSc., (9.3.), PřF MU Brno

Ing. Jaroslav Šilhánek, CSc., (20.3.), VŠCHT Praha

65 let

Doc. RNDr. Vladimír Dostál, CSc., (23.1.), PřF UP Olomouc

Prof. RNDr. Václav Pačes, DrSc., (2.2.), AV ČR Praha

Mgr. Maria Paterová, (10.2.), Rakona Rakovník

Ing. Jan Panoš, (3.3.), Ústav biochemie Praha

Prof. Ing. František Rieger, DrSc., (23.3.), ČVUT Praha

60 let

RNDr. Olga Procházková, (24.2.), ÚRE AV ČR Praha

Prof. RNDr. Ivan Lukeš, CSc., (24.2.), PřF UK Praha

Karel Benák, (9.3.), Teplice

Ing. Jaromír Buriánek, (14.3.), MFF UK Praha

Doc. Ing. Vladimír Mejta, CSc., (21.3.), VŠCHT Praha

Prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc., (25.3.) VUT Brno

Blahopřejeme

Zemřelí členové Společnosti

Ing. Pavel Kuda, Chemopetrol, zemřel 19. května 2006 ve věku 71 let

Ing. Claudie Jirátová, Česká společnost chemická, zemřela 10. července 2006 ve věku 60 let

Jaroslav Šlampa, Léčiva Praha, zemřel 21. července 2006 ve věku nedožitých 84 let

Čest jejich památce

“A dream come true..”

The first words of Nobel Laureate Jean-Marie Lehn in his plenary talk at the 1st European Chemistry Congress in Budapest were in every sense an appropriate statement and a valid description of the historical importance of the event. Without doubt, the Congress achieved its aim of promoting chemistry and molecular sciences at the cutting edge, fostering collaboration among scientists in research, industry and education and enhancing the public image of chemistry. Supported by the 3000 participants, an outstanding scientific programme, the sponsorship of member societies, excellent weather and the backdrop of Budapest, EuCheMS celebrated the 1st European Chemistry Congress in fine style on 27th to 31st August 2006.

Jean-Marie Lehn then went on to say “...organized by Europe for the world”. The following overview of the Congress gives an excellent indication of its valuable contribution to the scientific lives of a significant number of the world’s scientists.

–Participants came from over 50 countries across Europe and worldwide. Stimulated by the excellent scientific programme, opportunities flourished to interact, discuss, and exchange the ideas that will lay the foundations for future collaboration and advances in chemical sciences. The compact nature of the excellent Congress facilities, including the Exhibition Hall with 50 exhibitors, promoted easy interactions.



The ELTE Convention Centre of the Eötvös Loránd University in Budapest guaranteed an interactive congress.



Jean-Marie Lehn:
“European in spirit
and international
in appeal.”

–The scientific programme, coordinated by Jean-Marie Lehn, Nobel Laureate, and Peter Kündig, University of Geneva, together with a geographically diverse, top-level advisory board, involved 5 Nobel Laureate plenary lectures, 10 keynote speakers, 17 scientific symposia; in all ca. 500 talks were given and 1800 posters were presented. The structure of the programme enabled all participants to take an interest in several symposia within their wider fields of interest.

–Young scientists were present in large numbers, many of them supported through bursaries from their national chemical societies. The European Young Chemist Award, with high quality entries, generated a great deal of interest.

–Involvement of sister organisations in Europe included the presentation in the Opening Ceremony by Peter Elverding, President of CEFIC, on ‘Pushing Back the Frontiers’.

–The extensive social programme, providing opportunities to relax, included an outdoor reception and a concert of organ music in St. Stephen Cathedral in the heart of Budapest, enjoyed by an audience of over 2000.

–The contributions from the sponsors Gesellschaft Deutscher Chemiker, Royal Society of Chemistry, Société Française de Chimie, Hungarian Chemical Society, BASF and AMRI were an important factor in ensuring that this major EuCheMS initiative was a success.

Thanks to EuCheMS and the Organising Committee chaired by Gábor Náray-Szabó, the major goal of putting chemistry on the map of Europe has now really come true.

The next Congress will be held in Torino, Italy, 16 – 20 September 2008.



Paul J. Crutzen
(Nobel Laureate):
Atmospheric Chemistry
and Climate
in the Anthropocene



Irina A. Koval (The
Netherlands): Cop-
per Complexes as
Biomimetic Models
of Catechol Oxidase:
Mechanistic Studies



Anthony R. Ware
(United Kingdom):
Teaching of Nuclear
and Radiochemis-
try in the Modern
Age



Anne-Sophie Chauvin
(Switzerland): Designing
water soluble Triple-
stranded Helicates with
luminescent Lanthanides
for Biological Applications



Rolf Mühlhaupt
(Germany): Catalytic
Phosphonylation
of High Perform-
ance Polymers:
New Polyelectro-
lytes for Fuel Cell
Applications



Charles Madic (Fran-
ce): Partitioning of
Minor Actinides from
High Active Nuclear
Wastes



Lorenza Operti
(Italy): “We Invite
You to Turin.”



EuCheMS on the European Research Council

EuCheMS held a lunch meeting at the European Parliament in Brussels in July to welcome the formation of the European Research Council (ERC) and explain its desire to work with the ERC in support of the chemical and molecular sciences community. Jerzy Buzek, MEP, Jens Rostrup-Nielsen, Member of the ERC Scientific Committee, and Antonia Mochan, from the Cabinet of Research Commissioner Janez Potocnik, were among the guests at the event sponsored by Angelika Niebler MEP.

EuCheMS wants the ERC to develop an identity complementary to similar nation-state research bodies, and urges that the ERC should use scientific quality as the sole criterion for support. The ERC should be *"a body of independent mind.....and not closely linked to the Commission and its imperatives"*, and should enjoy *"real autonomy"*. It is essential to have a mix of research in Europe, ranging from programmes such as the European Technology Platforms to cutting edge work that challenges currently accepted norms. As part of its strategy, ERC is proposing a scheme of Starting Independent Research Grants (SIRGs) for young researchers in academia. EuCheMS supports this priority, provided that clear distinctions are made between the SIRG scheme and others already in existence, such as Marie Curie Fellowships. Also, these grants should not duplicate conventional post-doctoral awards.

All of this assumes that the ERC will have enough funding to make its mark across its wide subject remit. The FP7 budget is currently just over €50,000 million over six years – a substantial reduction on what was originally asked for – and pressure remains to see it reduced still further.



EuCheMS colleagues at the European Parliament in July 2006.

In liaison with decision makers in Brussels

EuCheMS has appointed Glenn Vaughan as its EuCheMS EU Policy Consultant, in a new initiative on behalf of the chemical science community to provide decision makers and opinion formers with independent advice based on the best available scientific knowledge. Our aim is to establish and maintain effective liaison with key Members of the European Parliament and senior officials at the European Commission.

With ten years experience of the Brussels scene, Glenn Vaughan is well placed to support EuCheMS in its aim of becoming an acknowledged source of expertise and consensus on key European issues affecting chemical and molecular sciences. These will continue to be the key underpinning sciences for future European innovation and industrial advances.

Member societies will benefit from receiving regular and timely briefings on emerging legislation, regulation and initiatives that may impact on the chemical science community, together with news updates on key issues. The operation of the



new European Research Council is one such important topic. A small committee is managing this important activity on behalf of EuCheMS. At present it is composed of representatives of the four sponsoring societies (Royal Society of Chemistry, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Société Française de Chimie and Società Chimica Italiana) together with the President and General Secretary of EuCheMS.

EuCheMS Divisions

The Division of Analytical Chemistry (DAC) deals with virtually all branches of chemical and molecular sciences. It is developing a "switchboard" for contacts as a collection of website addresses of analytical institutions. A DAC task force has set up a prototype. The present version focuses on institutions educating PhD students.

www.euchems.org/Divisions/DAC



Photo: BASF

DAC calls for nominations for the "Robert Kellner Lecture 2007". The lecture will be a plenary at Euroanalysis XIV. The awardee shall be a European who has made substantial contribution to Analytical Chemistry research or education. Deadline for applications is 31st October 2006. Details from h.korte@dac-euchems.org.

The Division for Chemistry and the Environment has members representing 36 societies in 32 countries. It deals with the environmental areas air, soil and water, and also education, sustainability and heritage. The Division encourages the entry of young scientists into the discipline and promotes studies in monitoring, measuring and modelling of the fate of chemicals in the environment, in risk assessments to support regulations and directives and in green and sustainable chemistry.

www.euchems.org/Divisions/DCE

Young Chemists Network

Young people shape our future. This is a statement often heard in politics and usually used to underline the importance of the youth in our society. But it applies to the chemical world as well. The chemistry PhD student of today may become a colleague in your university or firm in 5 to 10 years, and a Nobel Prize Laureate or head of your business unit in 20 to 30 years. Therefore it is a logical step to try to connect young chemists all over Europe at this early stage in their careers, now. But how would such an association or group work? Where should we start? Indeed, there exist several national activities already, such as the YoungChem conference in Poland (www.youngchem.com) or the German "Frühjahrssymposium" (www.jcf-fruehjahrssymposium.de). Both conferences attract some students from all over Europe (and internationally), but there is no formal European focus. Against this background, a first initiative towards a European Young Chemists Network was



established as an integrated European network under the umbrella of EuCheMS in 2005.

In the course of the recent 1st European Chemistry Congress in Budapest, young chemists from the British, French, German, Italian and Hungarian chemical societies hosted a first meeting to celebrate the Young Chemists Award (participants: see photo) and to stimulate a discussion about the future of young chemists. The goal of establishing a wide base for a new EuCheMS European Young Chemists Network requires the initiative of young chemists (and the young at heart). Contact us under: youngchemists@euchems.org.

ESOF

Do we think of cooking as a scientific process? 'Molecular Gastronomy and daily technological applications – impact on health and education' was the subject of a workshop co-organised by EuCheMS and RSC during the Euroscience Open Forum (ESOF) in July in Munich. The award winning Chef Pascal Barbot (photo) from restaurant L'Austrance in Paris, Hervé This from the Collège de France and food chemistry expert Peter Schieberle from the German Research Centre for Food Chemistry in Munich demonstrated that an understanding of molecular gastronomy improves our understand-



ing of food preparation. The nature of chemical reactions in cooking and their effects on the pleasure of eating and on our health were explained. In other words cooking bears many similarities to a scientific experiment.

The European Chemistry Thematic Network

In recent years a European Chemistry Thematic Network (ECTN) and the related Association ECTNA have been established. The main goal is to undertake trans-national activities in teaching and research to bring to convergence national approaches into a European space of chemical knowledge. At present ECTN membership comprises 159 institutions in 30 European countries plus a certain number of non-European partners. The main activities of ECTN have been organised by working groups, focussing on the Eurobachelor qualification, EChemTest and E-Learning.

The quality label "Chemistry Eurobachelor" has been awarded to twelve European chemistry departments for a total of seventeen degree programmes. Nine further applications, involving thirteen programmes, are presently being processed, and in all applications from eleven countries have been received. From autumn 2006 a Euromaster label will be offered, also with financial support from Brussels.

www.ectn.net, www.eurobachelor.net

Ethical Guidelines

EuCheMS has released a white paper on „Ethical Guidelines for Publication in Journals and Reviews“ for publishers, authors and referees involved in scientific publication. The emphasis for authors is placed on the responsibility toward the community, in particular with respect to honesty and integrity in the reporting and interpretation of their work in the light of the existing literature. Publishers have responsibility for discretion in the reviewing procedure, while referees must report quickly in an objective manner and avoid any personal interest. One important feature is a set of sanctions for proven scientific misconduct, involving coordination across the boundaries of individual publishing houses. The adoption of these guidelines by major European scientific publishing houses is expected, including Wiley-VCH, the Royal Society of Chemistry, Springer-Verlag and Elsevier. www.euchems.org/publications

EuCheMS General Assembly

During a short EuCheMS Extraordinary General Assembly meeting in April, fifteen EuCheMS member societies were incorporated under the new legal status. Together with the societies that had earlier signed the Notarial Deed in support of the new AISBL status in Belgium, there are now 44 member organisations having voting rights at EuCheMS General Assembly meetings. Other societies will have the opportunity to be incorporated in this way at the forthcoming General Assembly to be hosted by the Mendeleev Russian Chemical Society in Moscow in October.

Newsletter Advisory Board

An advisory board has been created to provide feedback on the content of each issue to further the Newsletter, and to act as a source of views, comment and advice on developing the Newsletter to meet the needs of the target audiences. Members are Reto Battaglia (Switzerland), Claudine Buess Herman (Belgium), Pavel Drasar (Czech Republic), Roger Fenwick (UK), Philippe Garrigues (France), Wolfram Koch (Germany), Minos Leontidis (Cyprus), Evelyn McEwan (EuCheMS Secretariat) and Giovanni Natile (Italy).



EuCheMS Newsletter

Newsletter coordinator: Alexander Lawson
Please send all correspondence and manuscripts to a.lawson@euchems.de

Editors: Ernst Guggolz, Uta Neubauer
Frankfurt am Main

Advisory board: Reto Battaglia (Switzerland), Claudine Buess Herman (Belgium), Pavel Drasar (Czech Republic), Roger Fenwick (UK), Philippe Garrigues (France), Wolfram Koch (Germany), Minos Leontidis (Cyprus), Evelyn McEwan (EuCheMS Secretariat) and Giovanni Natile (Italy).

Layout: Jürgen Bugler, Frankfurt am Main

Production: *Nachrichten aus der Chemie*

Publisher: Gesellschaft Deutscher Chemiker on behalf of EuCheMS
Postfach 900440
D-60444 Frankfurt am Main
euchems@gdch.de

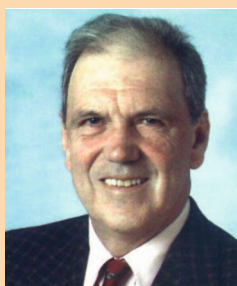


EuCheMS General Secretary:
Evelyn McEwan, c/o RSC, Burlington House, Piccadilly, London W1J 0BA, UK
secretariat@euchems.org
www.euchems.org

EuCheMS is registered as "Association internationale sans but lucratif" (AISBL, international non-profit association)
AISBL-Registered office: Avenue E. Van Nieuwenhuysse 4, B-1160 Brussels

Newsletter Coordinator

Alexander Lawson is an organic chemist, born and educated in Scotland, but has worked in Germany for over thirty years, principally in Information Science applied to organic chemistry. He is known as



Alexander Lawson

the inventor of the Lawson Number in the Beilstein Database, and was instrumental in the creation of the CrossFire system. Alexander Lawson is currently Director of R&D at Elsevier MDL (Frankfurt), is an IUPAC Fellow and a member of the GDCh.

Contact: a.lawson@euchems.de

Events 2007

30 April – 4 May, Aachen/Germany

17th International Symposium on Radiopharmaceutical Sciences, www.ISRS2007.de

13 – 16 June, Syracuse/Italy

EuCheMS Conference on Pericyclic Reactions, www.unict.it/pr2007syracuse

26 – 30 June, Kharkiv/Ukraine

Modern Physical Chemistry for Advanced Materials, izmailov2007.univer.kharkov.ua/

2 – 6 August, Nara/Japan

14th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards Organic Synthesis (OMCOS-14)
www.iupac.org/symposia/2007

5 – 11 August 2007, Turin/Italy

41st IUPAC Chemistry Congress
www.iupac.org/symposia/2007

1 – 6 September 2007, Sofia/Bulgaria

The XVIIth FEChem, www.euchems.org/Divisions/DOC

9 – 12 September, Torun/Poland

11th International Conference on Chemistry and the Environment, www.euchems.org/Events/2007.asp

9 – 14 September, Antwerp/Belgium

EUROanalysis XIV
www.euroanalysisxiv.ua.ac.be/

2nd European Chemistry Congress



Following on from the Budapest meeting (see page 1), plans are now well advanced for the next European Chemistry Congress (Torino, Italy 16th to 20th September 2008). This will be co-organised by EuCheMS and SCI (Società Chimica Italiana) The Scientific Committee is composed of the Presidents of the Divisions and Working Parties of EuCheMS, together with nominees for specific topics, under the leadership of Igor Tkatchenko (Université de Bourgogne, Dijon).

Chemistry and the Environment Conference

Arrangements are well in hand for the 11th International Conference on Chemistry and the Environment to be held in Torun, Poland on the 9th to 12th September 2007 and the 12th Conference planned for Stockholm in 2009.
www.euchems.org/Divisions/DCE

Nuclear and Radiochemistry Events

The Division of Nuclear and Radiochemistry plans a series of events, starting with the Symposium on Environmental Radiochemical Analysis (10th to 13th September 2006 in Oxford) and the 4th International Conference on Tracers and Tracing Techniques (3rd to 5th October 2006 in Grenoble). The Division would like to hear from other organisers of conferences on nuclear and radio-



chemistry to determine the level of support required from the Division. www.euchems.org/Divisions/NRC

Division of Life Sciences

The aim of the Division of Chemistry in Life Sciences is to inspire and coordinate scientific activities in this area by organising workshops and conferences. The 3rd EuCheMS School on Protein Chemistry in January 2007 at Alba di Canazei will provide qualified training in protein chemistry for academic and industrial application. The 2nd European Conference on Chemistry for Life Sciences will be organized in Wroclaw, 3rd to 8th September 2007.

www.euchems.org/Divisions/LifeSciences
www.lifesciences2007.uni.wroc.pl

Division of Organometallic Chemistry

The Division of Organometallic Chemistry has representatives from 26 chemical societies. The field includes aspects of coordination chemistry, metal-mediated and -catalyzed reactions, mechanistic insights and novel preparative methods using metals.

The Division fosters interactions between members with particular attention to young scientists. It runs an open access webpage with contact addresses of >2000 organometallic chemists, and also organizes the biannual FEChem conference on organometallic chemistry. The XVIIth conference will be held in Sofia, 1st to 6th September 2007
www.euchems.org/Divisions/DOC



Invited Lecture Series

Topic: Azanucleoside Drugs

The Prague Azanucleoside Drugs and the Beginnings of Epigenetic Therapy

The nucleoside analogs, 5-azacytidine and 5-aza-2'-deoxycytidine, were synthesized in the IOCB. Recent excitement with these chemicals has been engendered by the approval for their use in myeloid dysplastic syndrome by the United States Food and Drug Administration. We call this therapy "epigenetic therapy" because of the ability of the drugs to activate genes which have become inappropriately silenced during cancer formation. The synthesis of the azanucleotides in the 1960s has therefore had great impact in our understanding of epigenetic processes, in gene discovery and now in patient treatment.

Speaker: Professor Peter A. Jones

Norris Comprehensive Cancer Center,
University of Southern California, Los Angeles, USA

ÚOCHB AV ČR

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR
Flemingovo nám. 2, Praha 6

Lecture Hall 10:00 am

Biomedical Papers

Biomed Pap Med Fac Univ Palacký Olomouc Czech Repub. 2006, 150(1):5-12.
© J. Malíkova, A. Zdarilova, A. Hlobilkova

EFFECTS OF SANGUINARINE AND CHELERYTHRINE ON THE CELL CYCLE AND APOPTOSIS

Jana Malíkova^a, Adela Zdarilova^b, Alice Hlobilkova^a

^a Laboratory of Molecular Pathology and Institute of Pathology, Faculty of Medicine, Palacký University, Hněvotínská 3, 775 15 Olomouc, Czech Republic

^b Institute of Medical Chemistry and Biochemistry, Faculty of Medicine, Palacký University, Hněvotínská 3, 775 15 Olomouc, Czech Republic
e-mail: alba.baba@seznam.cz

Received: April 15, 2006; Accepted (with revisions): June 5, 2006

Key words: Quaternary benzo[*c*]phenanthridine alkaloids/Cytotoxicity/Apoptosis/Cancer/Cell signalling/Proliferation

OBJECTIVES: This review summarizes the involvement of sanguinarine and chelerythrine in cell cycle regulation and cell death in various cell lines. It is focused on their potential in the treatment of cancer.

METHODS: We conducted a search of PubMed, ScienceDirect and Medline for papers on the molecular mechanisms of the biological activity of sanguinarine and chelerythrine published mainly from 1995 to 2006.

RESULTS AND CONCLUSIONS: Our analysis of the published studies suggested that these alkaloids are not only good candidates for chemotherapeutic regimens but may also contribute to the development of successful immune therapies of some carcinomas due to their apoptotic potential. However, the complete signalling cascade in which sanguinarine and chelerythrine treatment induces apoptotic cell death is not yet understood. Overall, the results of recent studies suggest that sanguinarine and chelerythrine may be useful as agents in the management of cancer.

INTRODUCTION

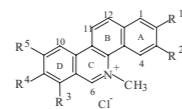
Sanguinarine (SA) and chelerythrine (CHE), benzo[*c*]phenanthridine alkaloids (QBA), isolated from *Sanguinaria canadensis*, *Chelidonium majus*, and *Macleania cordata* are known to exert a wide spectrum of biological activities, e.g. from antimicrobial, antifungal, anti-inflammatory, adrenergic, sympatholytic and local anaesthetic to include cytotoxicity against various human normal and cancer cell lines.

SA and other QBA-containing extracts exhibit a low acute oral toxicity (sanguinarine LD₅₀ = 1.7, and 1.4 g/kg, resp.; rat). In subchronic studies, minor evidence of treatment-related toxicity of QBA (doses > 30 mg/kg/day; rat, monkey) has been reported¹.

From the chemistry point of view, both alkaloids interconvert between the cationic vs. neutral form (i.e. hydroxide adduct or pseudobase). They penetrate the cell membrane in the form of nonpolar pseudobase². The iminium bond, C⁺=N⁻ in the cationic form is susceptible to nucleophilic attack and plays a key role in inhibition of SH-proteins³. The binding of SA and CHE with human serum albumin and L-cysteine is radically weaker at pH 5.0 than at pH 7.4. This observation is the basis for the conclusion³ that the neutral form (pseudobase) of SA and CHE can interact with proteins, it is involved in the interactions with cellular biomacromolecules and may elicit a cytotoxic response⁴. SA and CHE forms *in vitro* DNA adducts via modification of the C₂=C₃ bond (calf thymus DNA, rat hepatic microsomes, NADPH, pH 7.4) detectable by ³²P-postlabelling⁵.

QBA fractions from *S. canadensis* (SANGUINARIA) and *M. cordata* (SANGUIRITRIN) are used in toothpastes and mouthwashes as antiplaque agents. SANGUIRITRIN is applied as a veterinary preparation for mastoiditis in cows⁶. The QBA fraction from the part of *M. cordata*, containing SA and CHE is an active component of the preparation Sangrovit[®] as an additive to animal feeds.

Despite the above, SA, dihydrosanguinarine (DHSA) and CHE are considered to be the toxic components of the *Argemone mexicana* seed oil⁷. Several studies have suggested that singlet oxygen and hydroxyl radicals are involved in argemone oil toxicity. The role of QBA in the genesis of epidemic dropsy syndrome (*A. mexicana* poisoning) has not been explicated to date⁸, although SA-mediated DNA damage *in vitro*⁹ (Fig. 1) and *in vivo*¹⁰⁻¹² has been published. In studies focused on SA-mediated DNA damage in mice, the minimum genotoxicity of



Sanguinarine (SA)
Chelerythrine (CHE)
Scheme 1. R¹, R² = OCH₃, R³, R⁴ = OCH₂, R⁵ = H
R¹, R² = OCH₃, R³ = R⁴ = OCH₃, R⁵ = H

Formerly ACTA

UNIVERSITATIS PALACKIANAE OLOMUCENSIS

FACULTATIS MEDICAE, Volumes 1-144

VOLUME 150, NUMBER 1
JULY 2006

Selection of highly cited papers (Scopus):

• P. Kopeček, K. Altmannová, E. Weigl (2001)
Stress proteins: nomenclature, division and functions.

(Biomed Pap Med Fac Univ Palacký Olomouc Czech Repub) 145(2), 39–47.

Times cited: 10

• K. Valentová, J. Ulrichová (2003)

Smilax sonchifolius and *Lepidium*

meyenii – prospective andean crops for the prevention of chronic diseases.

(Biomed Pap Med Fac Univ Palacký Olomouc Czech Repub) 147(2), 119–130.

Times cited: 9

• J. Gallo, P. Kamínek, V. Tichá, P. Řiháková, R. Ditmar (2002)

Particle disease. A comprehensive theory of periprosthetic osteolysis: a review.

(Biomed Pap Med Fac Univ Palacký Olomouc Czech Repub) 146(2), 21–28.

Times cited: 8

BIOMEDICAL PAPERS (Biomed Pap Med Fac Univ Palacký Olomouc Czech Repub)

is a peer-reviewed journal published by the Faculty of Medicine, Palacký University, Olomouc (Czech Republic).

Main features of the journal:

Frequency: 1 volume, 2 issues per year

Online version: <http://biomed.papers.upol.cz>

Indexed in:

MEDLINE, CHEMICAL ABSTRACTS, BIBLIOGRAPHIA MEDICA
CECHOSLOVACA

Free fulltext articles available via PubMed Linkout Service from Vol. 146 (2002).

Scope:

The main priority of the journal is to publish reviews of the best evidence from all biomedical fields with emphasis on clinical-pathological correlations, clinical and laboratory diagnostics, thus playing an exclusive role in postgraduate medical education. It is a publication forum for postgraduate students as part of their scientific development. The journal also publishes original research findings relevant to all biomedical disciplines including clinical cases and topical healthcare issues.

Peer-review process:

The manuscripts are evaluated by the editorial board and a panel of independent reviewers. The process lasts up to 4 weeks. The time period from acceptance of the manuscript to its publication does not exceed 4 months.

Submissions of manuscripts:

Both hard copy and electronic (emailed) should be sent to:

Department of Medical Chemistry and Biochemistry

Palacký University

Hněvotínská 3, 775 15 Olomouc,

Czech Republic;

Tel/Fax: + 420 585 632 302;

E-mail: medchem@tunw.upol.cz

Jitka Ulrichová, Editor-in-Chief

Slovenská chemická spoločnosť
FCHPT STU
Radlinského 9/1111
812 37 Bratislava
Slovensko

Miesto konania

Tatranské Matliare, 930 m.n.m.



Organizačný výbor

Dušan Velič – predseda
Monika Aranyosiová – výkonný tajomník
Viktor Milata – vedecký tajomník
Pavel Drašar – vedecký tajomník
Zuzana Hloušková – hospodár

Čestné predsedníctvo

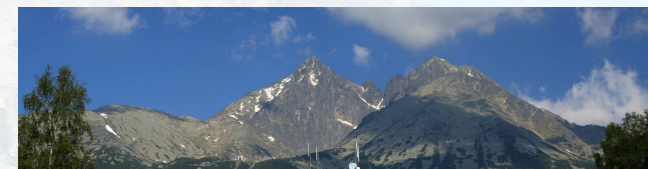
Vladimír Bálež – predseda SSCHI
Jozef Čižmárik – predseda SFS
Jozef Kollár – predseda ASCHFS
Viktor Milata – predseda SCHS
Miloš Revús – predseda SSPCH
Ján Turňa – predseda SSBMB
Karel Ventura – predseda AČCHS

Kontakt

Slovenská chemická spoločnosť
Radlinského 9/1111
812 37 Bratislava
www.schems.sk
schs@chtf.stuba.sk



59. zjazd chemických spoločností



2. – 6. september 2007
Vysoké Tatry

pod záštitou primátora mesta Vysoké Tatry
Ing. Jána Mokoša



Vážení priatelia,

v mene organizačného výboru, garantov a sponzorov je nám potešením Vás pozvať na náš spoločný chemický zjazd a to opäť do Vysokých Tatier. Centrom zjazdu bude hotelový komplex Hutník situovaný v Tatranských Matliaroch s priamym prístupom k najvýznamnejším tatranským lokalitám i s možným rozšírením ubytovacích kapacít v hoteli Odborár. Určite ste si všimli, že postupne budujeme a testujeme tradíciu tatranských zjazdov s presunom do hotelového komplexu so zaslúženým komfortom pod jednou strechou, čo predstavuje ubytovanie, plnú penziu, občerstvenie, spoločenský večierok, opekačku a využitie plavárne a minigolfu.

Náklady na osobu na celú konferenciu „all inclusive“ sú odhadované na 185 Euro.

Základom tradície je hotelový komplex poskytujúci prehĺbenie spoločensko-odborného charakteru zjazdu v tatranskom prostredí, v spojení s plejádou pozvaných prednášajúcich.

Na plenárnu prednášku by sme radi pozvali prof. Ertla z Fritz Haber inštitútu, významného kandidáta na Nobelovu cenu za chémiu.

Tešíme sa na Vašu účasť. Organizačný výbor.



Predbežný program s príspevkami vo všetkých oblastiach chémie

Hod.	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24		
Ne 2/sep	Dovoz autobusmi z Popradu, registrácia a ubytovanie Recepcia komplexu Hutník												Welcome Party Komplex Hutník					
Po 3/sep	Otvorenie zjazdu Tatranská Lomnica			Valné zhromaždenie SChS			Obed Komplex Hutník			Prednášky Komplex Hutník			Večera Komplex Hutník			Postery a Vinny večer Komplex Hutník		
Ut 4/sep	Prednášky Komplex Hutník			Obed Komplex Hutník			Výlety			Večera Komplex Hutník			Opekačka a Goralská muzika Medvedia Lúka					
St 5/sep	Prednášky Komplex Hutník			Obed Komplex Hutník			Prednášky Komplex Hutník			Večera Komplex Hutník								
Št 6/sep	Prednášky/ Panelová diskusia Ukončenie zjazdu Komplex Hutník			Obed Komplex Hutník			Odvoz autobusmi do Popradu											

Predbežná prihláška

Priezvisko :

Meno:

Titul(y):

Pracovisko :

Adresa :

Mám záujem o :

2. cirkulár, voľte len jednu možnosť

email:

fax:

adresa (prosíme, len vo výnimočných prípadoch)

aktívnu účasť

účasť ako zástupca firmy

počet sprevádzajúcich osôb : _____

iné:

Vrátiť obratom osobne, alebo najneskôr do Troch Kráľov, 6. januára 2007 a to poštou alebo cez

<http://www.schems.sk>.

OBSAH

ÚVODNÍK	861
REFERÁTY	
Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech – vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení P. Houserová, K. Janák, P. Kubáň, J. Pavlíčková a V. Kubáň	862
Elektrochemická degradácia chlórphenolov M. Gernátová a P. Janderka	877
Význam testů toxicity pro hodnocení vlivů látek na životní prostředí V. Kočí	882
Ligninolytické enzymy jako účinné nástroje pro biodegradaci obtížně rozložitelných organopolutantů M. Šušla a K. Svobodová	889
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY	
Použití kvantitativní atmogeochemie při monitorování starých ekologických zátěží P. Najmanová, P. Nyplová, M. Kubal a J. Janků	896
Stanovenie arzénu v nekontaminovaných vzorkách životného prostredia technikou FI-HGAAS I. Hagarová, M. Žemberyová, Z. Hrušovská, J. Ševc a J. Klimek	901
Vyluhovatelnost rtuti sekvenční extrakcí V. Štefanidesová a T. Trefilová	906
Analytické přístupy ke studiu redoxních vlastností umělého mokřadu J. Šíma, V. Holcová, J. Dušek a K. Diáková	911

CONTENTS

EDITORIAL	861
REVIEW ARTICLES	
Chemical Forms of Mercury in Aquatic Ecosystems – Properties, Levels, Cycle and Determination P. Houserová, K. Janák, P. Kubáň, J. Pavlíčková, and V. Kubáň	862
Electrochemical Degradation of Chlorophenols M. Gernátová and P. Janderka	877
Importance of Toxicity Tests for Assessment of Effects of Chemicals on Environment V. Kočí	882
Ligninolytic Enzymes as Useful Tools for Biodegradation of Recalcitrant Organopollutants M. Šušla and K. Svobodová	889
LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Application of Quantitative Atmogeochemistry in Monitoring Old Ecological Burdens P. Najmanová, P. Nyplová, M. Kubal, and J. Janků	896
Determination of Arsenic in Non-contaminated Environmental Samples by Flow-Injection Hydrogen-Generation AAS I. Hagarová, M. Žemberyová, Z. Hrušovská, J. Ševc, and J. Klimek	901
The Leachability of Mercury by Sequential Extraction V. Štefanidesová and T. Trefilová	906
Analytical Approach to Study of Redox Properties of Constructed Wetland J. Šíma, V. Holcová, J. Dušek, and K. Diáková	911

BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL SOCIETIES

Ohlasy k 100-ročnici Chemických listov spoza rieky Moravy Eberhard Borsig	921	Responses to 100 Years of the Journal Chemické Listy from Behind the Morava River Eberhard Borsig	921
Univerzity a výzkum Helmut Schwarz a Rudolf Zahradník	922	Universities and Research Helmut Schwarz a Rudolf Zahradník	922
České chemické společnosti Jan Vymětal	923	Czech Chemical Societies Jan Vymětal	923
Ze života chemických společností	928	From the Chemical Societies	928
Evropský koutek	929	European Column	929
Odborná setkání	933	Meetings and Conferences	933
Zákony, které ovlivní život chemiků	938	Laws that could Influence Life of Chemists	938
Akce v ČR a v zahraničí	939	Meetings Calendar	939
Aprílový klub	939	Club of Jokes	939
Bulletin představuje	940	Bulletin Presents	940
Osobní zprávy	940	Personal News	940
Výročí a jubilea	942	Anniversaries and Jubilees	942

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 100 (2006), čís./no. 10 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 130, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 116 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT v Praze, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUCÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), V. Větvicka (USA), L. Opletal (Hradec Králové), P. Tarkowski (Olomouc) • KONZULTANT/CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Mišek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel/fax +420 222 220 184, e-mail: chem.spol@csvts.cz, simanek@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://chemicke-listy.vscht.cz> • TISK: České Tiskárny, s.r.o., Ráby 14, 533 52 Staré Hradiště; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2006 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 147 Kč, roční plně předplatné 2006 (12 čísel) 1512 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 756 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 80 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 60 EUR (doručování via SCHS), 225 EUR (individuální doručování) • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2006 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Dáno do tisku 4.10.2006.