



# Chemické

# listy

# 7



Využití pokročilých metod NMR spektroskopie

Biologická syntéza nanočástic

Epigenetické modifikace v rostlinách

Bulletin

Ročník 116

CHLSAC 116 (7) 393 - 468 (2022) ISSN 0009 - 2770 <http://www.chemicke-listy.cz>

# Metrohm demonstrační laboratoř na Univerzitě Karlově



# Please join us in congratulating Chemistry Europe Fellows Class 2020/2021

**Chemistry Europe** – a partnership of 16 European chemical societies – established this fellowship to honor extraordinary contributions.



Lutz  
Ackermann



Carlos A. M.  
Afonso



Angela  
Agostiano



Nicola  
Armaroli



Pablo  
Ballester



Tatiana  
Besset



Vlasta  
Brezová



Radek  
Cibulka



Ivana  
Cisařová



Fernando P.  
Cossío



Jeanne  
Crassous



Damien  
Debecker



Célia  
Fonseca Guerra



Sonja  
Herres-Pawlis



Patrik  
Johansson



Péter  
Kele



Christoforos  
Kokotos



Janusz  
Lewiński



Stefan  
Matile



Belén  
Martín-Matute



Nuno  
Maulide



Tatjana  
Parac-Vogt



Floris  
Rutjes



David  
Spichiger



Anabela A.  
Valente



Peter Göllitz  
Honorary Fellow



Eva E. Wille  
Honorary Fellow



# PŘIDEJ SE K NÁM!

Jsme jedna z nejmodernějších farmaceutických firem v Evropě

- Vlastní vývojové centrum na účinné farmaceutické látky
- Laboratoře se špičkovými technologiemi
- Výzkumné projekty, zahraniční workshopy a stáže
- Bakalářské a diplomové práce
- Placený trainee program

## KOHO HLEDÁME?

- Absolventy oborů chemie, farmacie nebo přírodních věd



Jsme český farmaceutický výrobce s více než 130letou historií průmyslové farmaceutické výroby. Jsme součástí izraelské farmaceutické korporace Teva, celosvětově vůbec největšího producenta generických léčivých přípravků.



**45 000**  
zaměstnanců



**74**  
výrobních závodů  
ve třech desítkách zemí



**25**  
pracovišť výzkumu, vývoje  
a klinického hodnocení



**120 mld.**  
miliard tablet  
a kapslí/ročně

[www.teva.jobs.cz](http://www.teva.jobs.cz)

#### Stáže a praxe

Teva Czech Industries s.r.o.  
Školící středisko  
Ostravská 29, 747 70 Opava

T: +420 553 646 105, E: [recepce.trainee@tevapharm.cz](mailto:recepce.trainee@tevapharm.cz)

#### Trainee program

Teva Czech Industries s.r.o.  
Oddělení lidských zdrojů  
Ostravská 29, 747 70 Opava

T: +420 721 027 750, E: [petr.dudek@tevapharm.cz](mailto:petr.dudek@tevapharm.cz)

#### Náborové centrum

Teva Czech Industries s.r.o.  
Oddělení lidských zdrojů  
Ostravská 29, 747 70 Opava

T: +420 553 642 424, E: [aneta.skowronkova@tevapharm.cz](mailto:aneta.skowronkova@tevapharm.cz)

## Nahradíme lithiium vodíkem?

Nezpochybnitelné oteplování planety vedlo v posledních letech k řadě opatření, směřujících ke snížení emisí oxidu uhličitého, který je významným původcem skleníkového efektu. S cílem snížit emise  $\text{CO}_2$  o 37,5 % u nových osobních automobilů do roku 2030 byl v roce 2020 zaveden limit 95 gramů  $\text{CO}_2$  na kilometr, který musí automobilky dodržet jako průměr emisí ze všech svých nově prodaných aut<sup>1</sup>, jinak budou pokutovány. Protože většina klasických automobilů tento limit ani v testu nespĺňuje a automobilky kvůli zisku nechtějí omezovat výrobu luxusních limuzín a velkých SUV s velkou spotřebou, musí nabízet stále více elektromobilů, aby v průměru celkového prodeje aut stanovený emisní průměr dodržely. Všechny elektromobily potřebují pro svůj provoz baterie s dostatečnou kapacitou. Důležitým prvkem pro jejich konstrukci je lithiium. Lithiové baterie již prošly dlouhým vývojem, jsou nyní lehčí i výkonnější, takže umožňují elektromobilům přijatelný dojezd. Světová spotřeba lithia během několika let několikrát vzrostla, ale v nejbližší době vyčerpání jeho dostupných zdrojů nehrozí. Ovšem u bateriových elektromobilů nebyly zatím uspokojivě vyřešeny všechny výrobní i provozní problémy. Proto se hledají i další možnosti bezemisního provozu automobilů. Zajímavou možností je využití vodíku, neboť jeho spalováním vzniká pouze vodní pára.

Využití vodíku jako motorového paliva má dlouhou historii. Už roku 1806 François Isaac de Rivaz sestavil pístový motor spalující směs plynného vodíku a vzduchu<sup>2</sup>. Z novodobé české historie je možno zmínit autobus na vodíkový pohon vyvinutý odborníky z Ústavu jaderného výzkumu v Řeži, který pracoval od roku 2009 ve zkušebním provozu v Neratovicích<sup>3</sup>. Nejnovější událostí je, že v České republice vloni odstartoval prodej prvního osobního auta s pohonem na vodíkové palivové články Toyota Mirai II (cit.<sup>4</sup>). Toto auto bylo odborníky v provozu podrobně otestováno<sup>5–7</sup> a s jeho detailním popisem je možno se seznámit i v české verzi firemního katalogu<sup>8</sup>. Vodíková mobilita tak i k nám (zatím nesměle) vstoupila.

Vodík jako palivo má velký potenciál, protože některé jeho vlastnosti jsou velikou výhodou. Největší plusy (+) vodíkového paliva jsou následující:

+ Vodík má vysoký energetický obsah. Jeden kilogram vodíku poskytuje teoreticky energii 39,4 kWh, což je ve srovnání s ropnými palivy, které vykazují zhruba 12,5 kWh  $\text{kg}^{-1}$ , více než trojnásobek<sup>9</sup>.

+ Plynný vodík lze do automobilu tankovat podobným způsobem jako zemní plyn (CNG) a potřebné množství je možno načerpat v krátké době (několika minut) ve srovnání se zdlouhavým dobíjením baterií.

+ U vodíkového pohonu automobilů lze dosahovat účinnosti až 60 %, což slibuje úspornější provoz ve srovnání se spalovacím motorem, kde se dosahuje účinnosti 20–30 %.

+ Největší výhodou vodíku z ekologického pohledu je fakt, že při jeho spalování je jedinou zplodinou vodní pára.

Kdybychom posuzovali vodíkový pohon jen podle uvede-  
ných plusových faktorů, byl by jasnou volbou. Ke všem plusům je ale třeba uvést také minusy (–), které nelze pominout:

– Vysoká energetická kapacita vodíku je ale objemově velice zředěná – 1 kg vodíku zaujímá za normálních podmínek asi 11 m<sup>3</sup>. To znamená, že do běžné automobilové nádrže (45litrové) se vejdu jen asi 4 g vodíku. Splnou nádrží benzínu může auto ujet až 900 km, stejný objem vodíku by stačil tak na dojetí na nejbližší křižovatku. Lepší energetickou hustotu má kapalný vodík (přibližně 2,78 kWh v litru), ten je ale nutno skladovat při teplotě pod –250 °C, což ho pro pohon běžných automobilů vylučuje<sup>9</sup>. Plynný vodík se proto musí v nádržích extrémně stlačovat, nejčastěji se používá tlak 700 barů, tj. 70 MPa. Je technologicky náročné takové tlakové nádrže vyrobit, a i když se použijí moderní materiály jako jsou uhlíková vlákna, mají nádrže značnou hmotnost. Přitom je obtížné vybavit automobil takovou nádrží, aby její náplň zajistila dostatečný dojezd (automobil Mirai II je vybaven třemi nádržemi o celkovém objemu 141 litrů, do nichž se dá při tlaku 700 barů natankovat 5,6 kg vodíku, což umožňuje podle firemních údajů dojezd 650 km).

– Vzhledem k nutným vyšším tlakům jsou vodíkové čerpací stanice technologicky náročnější než čerpací stanice na zemní plyn. Neveřejná stanice v Neratovicích používaná pro různé testy pracuje s podstatně nižším plnicím tlakem (350 barů, tedy 35 MPa). V současné době není v ČR v běžném provozu žádná veřejná vodíková stanice, i když bylo už v loňském roce plánováno otevření čerpacích stanic v Praze na Barrandově a v Litvinově<sup>10</sup>. Pro naše motoristy je zatím nejbližší možnost natankovat vodík v Drážďanech.

– Často uváděná vysoká účinnost vodíkového pohonu není dosahována při použití vodíku jako paliva v upraveném spalovacím motoru. Vysoká účinnost pohonu se vztahuje na elektromotor napájený elektrickým proudem produkovaným v sérii vodíkových palivových článků. Reálná konstrukce vodíkového pohonu je ale o něco složitější, protože vodíkové články nejsou schopny poskytnout špičkový proud, potřebný například pro rychlou akceleraci. Proto je mezi palivovými články a elektromotorem vřazena ještě sekundární baterie (lithium-iontová), která navíc absorbuje energii získávanou při brzdění. Všechny součásti vodíkového pohonu jsou velice hmotné a objemné, a proto mají významný vliv na užitečný pro-



stor automobilu. Například u vozu Mirai II, který váží skoro 2 tuny a má délku téměř 5 metrů, je pod protáhlou přední kapotou umístěno 330 palivových článků (typu s polymerním elektrolytem), pod kabinou cestujících jsou umístěny dvě z vodíkových nádrží, vzadu je třetí nádrž, sekundární baterie a elektromotor, takže tam zůstane už jen skromný zavazadlový prostor o obsahu 272 litrů (i malá Fabia IV poskytuje 380 litrů).

– Je pravdou, že jedinou zplodinou vodíkového pohonu je vodní pára. Fakt jeho bezemisního provozu je ale možno rozporovat stejným způsobem, jaký používají odpůrci elektromobilů. Ti tvrdí, že výfuk těchto aut je vlastně v komínech elektráren. A mají zatím poloviční pravdu, protože v ČR se dosud polovina elektrické energie vyrábí v tepelných elektrárnách (52,5 % v roce 2020, cit.<sup>11</sup>). U vodíku je současná situace ještě mnohem horší, v celosvětové bilanci výroby vodíku připadají pouze 4 % na tak-zvaný „zelený“ vodík, tedy na vodík vyráběný bezemisním způsobem (elektrolýzou)<sup>12</sup>.

Současné porovnání výhod a nevýhod vodíkového pohonu ukazuje, že doba jeho širokého uplatnění v osobních automobilech ještě nenastala. Vodík bude pravděpodobně v blízké budoucnosti sloužit pro výhodné skladování energie. Do „zeleného“ vodíku bude možno uložit momentální i trvalé přebytky elektrické energie z jaderných elektráren a obnovitelných zdrojů (OZE)<sup>13,14</sup> a po vybudování potřebné infrastruktury pak tuto energii sítí vodíkových čerpacích stanic účelně distribuovat. Zdá se, že rychleji vyrostou firemní čerpací stanice pro autobusy a nákladní auta. Pokud budou brzy následovat veřejné čerpací stanice, bude vodíkový pohon i pro osobní auta zajímavou volbou. Je ale důležité, že už nyní je tato eventualita technicky zvládnutá. Toyota Mirai II není v tomto ohledu ojedinělý automobil, podobné parametry má například vodíkový Hyundai Nexo<sup>15</sup>. Vůz Mirai II si ale český zájemce už může v praxi vyzkoušet, pokud ho ovšem neodradí cena 1,7 milionu Kč za model v základní výbavě a obtížné tankování. To by se ale mělo postupně zlepšit. Například podle posledních zpráv<sup>16,17</sup> čeští řidiči už nemusejí jezdit pro vodík do Německa, ale mohou ho načerpat i v Česku. Koncem června Společnost Vítkovice, a. s. uvedla do provozu první českou veřejnou vodíkovou plnicí stanici v Ostravě-Vítkovicích. Tato vodíková plnička je nyní ve zkušebním provozu, pracuje zatím pouze v pracovních dnech od 7 do 17 hodin. Za natankování osobního vozidla řidiči zaplatí zaváděcí jednotnou cenu 2500 korun nebo 100 eur bez ohledu na objem nádrže. Do plánovaného rozšíření stanice je její kapacita okolo deseti aut denně. Společnost Orlen Unipetrol a.s. slibuje letos na podzim otevřít veřejnou vodíkovou čerpací stanici v Praze na Barrandově a další v Litvínově. Pražská čerpací stanice má být bezobslužná, volně přístupná a vhodná pro čerpání vyššího počtu osobních i nákladních vozidel a autobusů<sup>16</sup>.

Petr Holý

## LITERATURA

1. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/HTML/?uri=LEGISSUM:4396542>, staženo 16. 2. 2022.
2. [https://cs.wikipedia.org/wiki/Vod%C3%ADkov%C3%BD\\_automobil](https://cs.wikipedia.org/wiki/Vod%C3%ADkov%C3%BD_automobil), staženo 8. 2. 2022.
3. <https://elektrickevozy.cz/clanky/prvni-vodikovy-autobus-v-cr-trihybus-vyjel-do-ulic-pred-12-lety>, staženo 8. 2. 2022.
4. <https://www.hybrid.cz/prvni-vodi-kove-auto-toyota-mirai-pr-iji-z-di-na-c-esky-trh-cena-zacina-na-17-mil-kc/>, staženo 8. 2. 2022.
5. <https://www.novinky.cz/auto/automoto-testy/clanek/za-volantem-vodikove-toyota-mirai-nove-generace-skvela-limuzina-s-jedinou-nevyhodou-40380017>, staženo 8. 2. 2022.
6. <https://smartmania.cz/proc-nas-neceka-vodikova-budoucnost-aneb-lesk-a-bida-noveho-modelu-toyota-mirai/>, staženo 15. 2. 2022.
7. <https://www.garaz.cz/clanek/testy-nova-auta-toyota-mirai-fascinujici-technicke-cviceni-ale-to-je-vse-21007344>, staženo 15. 2. 2022.
8. <https://www.toyota.cz/new-cars/mirai/ebrochure>, staženo 22. 2. 2022.
9. <https://oenergetice.cz/vodik/vodik-nejlehci-prvek-nejvetsi-vyzva>, staženo 8. 2. 2022.
10. <https://www.ceskenoviny.cz/zpravy/vodikove-cerpaci-stanice-v-cesku-nabiraji-dalsi-zpozdeni/2122528>, staženo 8. 2. 2022.
11. <https://www.ote-cr.cz/cs/statistika/narodni-energeticky-mix>, staženo 8. 2. 2022.
12. [https://www.idnes.cz/technet/technika/jak-se-vyrabi-palivo-budoucnosti-vodik-pro-auta-i-elektroniku.A080127\\_234744\\_tec\\_technika\\_vse](https://www.idnes.cz/technet/technika/jak-se-vyrabi-palivo-budoucnosti-vodik-pro-auta-i-elektroniku.A080127_234744_tec_technika_vse), staženo 8. 2. 2022.
13. Tocháčková A., Laciok A., Šilhan M.: Chem. Listy 115, 623 (2021).
14. <https://www.teslafan.cz/clanky/proc-vodik-neni-spravna-cesta>, staženo 15. 2. 2022.
15. <https://fdrive.cz/clanky/test-hyundai-nexo-fcev-je-vodik-budoucnosti-osobni-dopravy-6706>, staženo 15. 2. 2022.
16. <https://www.novinky.cz/auto/clanek/cesko-ma-prvni-verejnou-stanici-k-cerpani-vodik-stoji-v-ostrove-40401553>, staženo 22. 7. 2022.
17. <https://www.ceskenoviny.cz/zpravy/vitkovice-uedly-do-provozu-1-verejnou-vodikovou-plnici-stanici-v-cr/2225630>, staženo 22. 7. 2022.

● Holý P.: Chem. Listy 116, 393–394 (2022).

● <https://doi.org/10.54779/chl20220393>

## VYUŽITÍ POKROČILÝCH METOD NMR SPEKTROSKOPIE PRO STUDIUM STRUKTURY A VLASTNOSTÍ MALÝCH MOLEKUL

*Autorka je laureátkou Prémie Otto Wichterleho za rok 2021. Článek vznikl na pozvání šéfredaktora při příležitosti udělení této ceny.*

**ELIŠKA PROCHÁZKOVÁ**

*Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, Flemingovo náměstí 2, 160 00 Praha 6  
prochazkova@uochb.cas.cz*

Došlo 18.2.22, přijato 11.5.22.

**Klíčová slova:**  $^{31}\text{P}$  NMR, fotopřepínače, konformační analýza, NMR spektroskopie, polymorfismus, stereochemie

• <https://doi.org/10.54779/chl20220395>

### Obsah

1. Úvod
2. NMR spektroskopie *in situ* ozařováním
  - 2.1. Strukturní a kinetická informace
  - 2.2. Ozařování při nízkých teplotách
  - 2.3. Sledování velmi rychlých fotochemických reakcí
3.  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopie
  - 3.1. Rozlišení hydrolyzy vs. self-imolace – detekce cyklického intermediátu pomocí  $^{31}\text{P}$  NMR spekter
  - 3.2.  $^{31}\text{P}$  NMR spektra jako sonda pro pozorování enzymové reakce v reálném čase
  - 3.3. Stereochemická analýza využívající  $^{31}\text{P}$  NMR parametry
4. NMR spektroskopie v pevné fázi
  - 4.1. Polymorfni přeměna indukovaná enkapsulací do glykopolymerických váčků
  - 4.2. Fotopřepínání azopyrimidinových sloučenin v pevné fázi
5. Závěr

### Úvod

Spektroskopie nukleární magnetické rezonance (NMR spektroskopie) je jednou z nejvýznamnějších analytických metod používaných pro studium chemické struktury látek. Princip metody je založen na využití vlastností magneticky aktivních jader, tedy těch, které mají nenulový jaderný spin a chovají se tak jako magnetické dipóly. Vektory magnetického momentu jádra se orientují paralelně či antiparalelně vůči externímu magnetickému poli a zároveň vykonávají precesní pohyb s kruhovou frekvencí, tzv. Larmorovou precesní frekvencí. Mírný přebytek spinů s paralelní orientací lze pozorovat jako makroskopickou magnetizaci, se kterou lze manipulovat pomocí radiofrek-

venčních pulzů uspořádaných do tzv. pulzních sekvencí<sup>1</sup>. NMR spektra se měří pro daný typ jader, např.  $^1\text{H}$  nebo  $^{13}\text{C}$ , která jsou v organické chemii nejběžnější. V molekulách jsou atomová jádra stíněná elektrony, které determinují jejich okolí. Ovlivnění jader elektrony se zrcadlí v hodnotě chemického posunu – tedy poloze NMR signálu ve spektru. To společně s dalšími NMR parametry poskytuje klíčovou strukturní informaci, jak konektivitu atomů, tak i jejich prostorové uspořádání.

Pro systémy obsahující strukturně podobné fragmenty se obvykle měří dvoudimenzionální (2D) spektra<sup>2</sup>, ve kterých jednotlivé krosníky představují interakci těch jader, které spolu mají nepřímou spin-spinovou interakci přes chemické vazby, jejíž velikost vyjadřuje interakční konstanta  $J$  ( $J$ -coupling). Jako příklad lze uvést homonukleární  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  korelace (COSY spektrum) nebo heteronukleární  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  korelace (HSQC, HMBC spektra).  $J$ -coupling je navíc úzce spjat s dihedrálním úhlem mezi interagujícími jádry, jak popisují Karplusovy křivky, čehož lze využít při studiu stereochemie (konformace/konfigurace)<sup>3</sup>. Dalším poměrně běžně používaným typem spektra je  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY/ROESY, které je založené na nukleárním Overhauserově efektu (NOE)<sup>4</sup>. Tato spektra poskytují krosníky v případech interakce jader přes prostor (cca do 500 pm).

Využití NMR spektroskopie v organické chemii se neomezuje jen na jádra  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$ , ale často se měří i další jádra přítomná v molekule, jako např.  $^{11}\text{B}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  (cit.<sup>5</sup>). Tato jádra mají stejně jako  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  specifické chemické posuny pro dané funkční skupiny a interagují se sousedními magneticky aktivními jádry (např. izotopy  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$ ). Příslušné interakční konstanty tak poskytují klíčovou strukturní informaci. Tato jádra lze také využít pro



**RNDr. Eliška Procházková, Ph.D.** je absolventkou Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Již od střední školy spolupracovala s prof. Antonínem Holým. Jako postdoktorandka sbírala zkušenosti v Německu, Austrálii a Japonsku. V současné době působí jako vědecká pracovníce v oddělení NMR spektroskopie na Ústavu organické chemie a biochemie Akademie věd ČR. Od roku 2020 je školitelkou doktorského studijního programu Fyzikální chemie na PřF UK. Publikovala 46 prací v odborných časopisech. Autorka získala v roce 2021 Prémii Otto Wichterleho v oblasti věd o živé přírodě a chemických věd.

studium reaktivity/kinetiky přeměn látek, protože jsou jejich spektra jednodušší na interpretaci oproti  $^1\text{H}$  a zároveň citlivější než  $^{13}\text{C}$ .

Cílem tohoto referátu je představit zajímavé aplikace pokročilých metod NMR spektroskopie, které byly nezbytné pro popis struktury a fyzikálně-chemických vlastností studovaných systémů, ať už v kapalně či pevné fázi. Experimentální NMR data lze často vhodně doplnit kvantově-chemickými výpočty.

V následujících kapitolách bude představeno několik vybraných příkladů využití NMR spektroskopie pro řešení strukturních a syntetických problémů nebo studium fyzikálně-chemických vlastností molekulárních systémů, kterými jsme se zabývali v průběhu posledních 7 let.

## 2. NMR spektroskopie s *in situ* ozařováním

NMR spektroskopie kombinovaná se zdrojem UV/Vis záření<sup>6,7</sup> je unikátním zařízením vhodným pro studium fotochemických reakcí, ať už reverzibilních izomerací či ireverzibilních fotoaktivací<sup>8</sup>. Jako zdroje záření byly použity LED lampy, které pokrývají část UV a celé viditelné spektrum o vlnových délkách 365, 405, 470, 505 a 660 nm. Toto portfolio je možné rozšířit dle specifických požadavků studovaného systému. Světlo je vedeno optickým vláknem přímo do NMR kvarty umístěné uvnitř NMR spektrometru (obr. 1A). Toto zapojení má hned několik výhod: 1) není nutné pořizovat speciální NMR sondy a zdroj záření, je možné použít v jakémkoli spektrometru (i elektronové paramagnetické rezonance<sup>9</sup>, obr. 1B); 2) LED lampa nevyžaduje žádná bezpečnostní opatření, jako je tomu např. u laserů; 3) kontinuálním ozařováním lze většinou akumulovat dostatečně vysokou koncentraci metastabilního produktu a měřit tak i časově náročnější NMR spektra, např.  $^{13}\text{C}$  nebo dvoudimenzionální (2D); 4) jednotlivé LED lampy (vlnové délky) se dají jednoduše měnit, aniž by se muselo manipulovat se vzorkem uvnitř spektrometru, což významně minimalizuje experimentální chyby. Tato metoda byla implementována na mateřském pracovišti (ÚOCHB) v roce 2017 (po návratu z první postdoktorátské stáže autorky, TU Darmstadt, Německo).

V následujících kapitolách budou uvedeny tři příklady, ve kterých NMR s *in situ* ozařováním sehrála důležitou roli a poskytla tak klíčové strukturní a kinetické informace.

### 2.1. Strukturní a kinetická informace

Unikátní kombinace NMR spektroskopie a *in situ* ozařování vzorku je vhodná zejména pro studium fotochemických přeměn. Výhodou oproti optickým metodám je to, že lze průběžně kontrolovat strukturu intermediátů a produktů a odhalit tak včas případné bočné reakce (rozkladné reakce), které by komplikovaly stanovení kinetických parametrů. Dále umožňuje stanovení koncentrace jednotlivých forem i v případě, že se jejich absorpční pásy překrývají. Reakce mohou být monitorovány pomocí měření NMR parametrů různých NMR aktivních jader přítomných v molekule. Nejčastěji se využívá  $^1\text{H}$  NMR spekter, která se měří zpravidla kvantitativně a signály pak lze integrovat. Je možné použít i další jádra, jako např.  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  či  $^{31}\text{P}$ . Příkladem využití  $^1\text{H}$  spekter snímaných během kontinuálního ozařování UV zářením může být fotopřepínání azopyrimidinů.

Azopyrimidiny podobně jako azobenzeny<sup>10</sup> podléhají fotoizomeraci z termodynamicky stabilního planárního *trans* izomeru (obr. 2 červeně) na neplanární *cis* izomer (obr. 2 modře).<sup>11</sup> Tato výrazná změna geometrie molekuly je v  $^1\text{H}$  NMR spektrech jasně patrná (obr. 2A). Po ozáření *trans* izomeru se objeví druhá sada signálů, která odpovídá vzniklému *cis* izomeru. Integrace ploch jednotlivých  $^1\text{H}$  signálů poskytne informaci o zastoupení obou izomerů, což pak slouží k sestrojení kinetických křivek (obr. 2B).

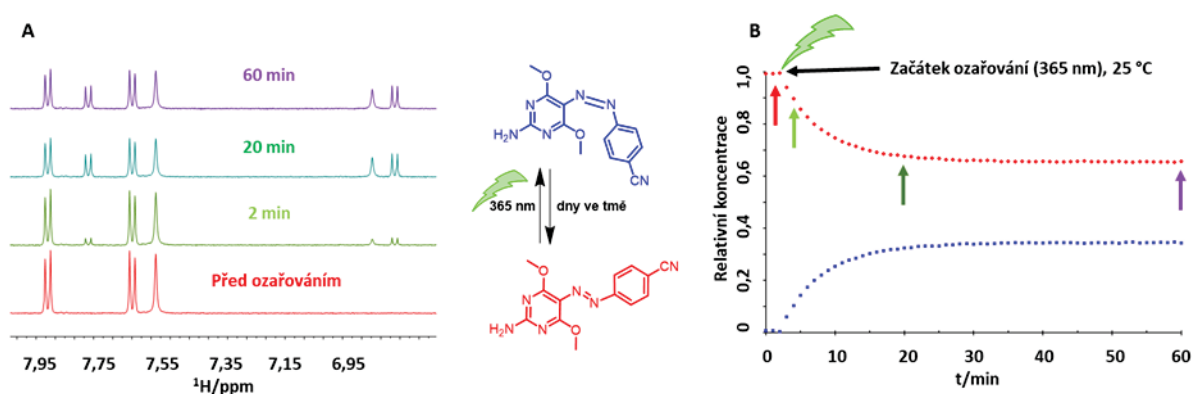
### 2.2. Ozařování při nízkých teplotách

Aparaturu na *in situ* ozařování je možné použít v široké škále teplot, která je zpravidla limitována technickými parametry sondy NMR spektrometru a zvoleného rozpouštědla, při nízkých teplotách pak také rozpustností analytu. Snížení teploty lze výhodně využít např. ke zpomalení zpětné reakce během fotoizomerace. To je případ skupiny azopyrimidinů obsahujících dva donory intramolekulární vodíkové vazby.



Obr. 1. Aparatura pro *in situ* ozařování pro měření (A) NMR spekter v roztoku a (B) EPR spekter během kontinuálního ozařování UV/Vis světlem



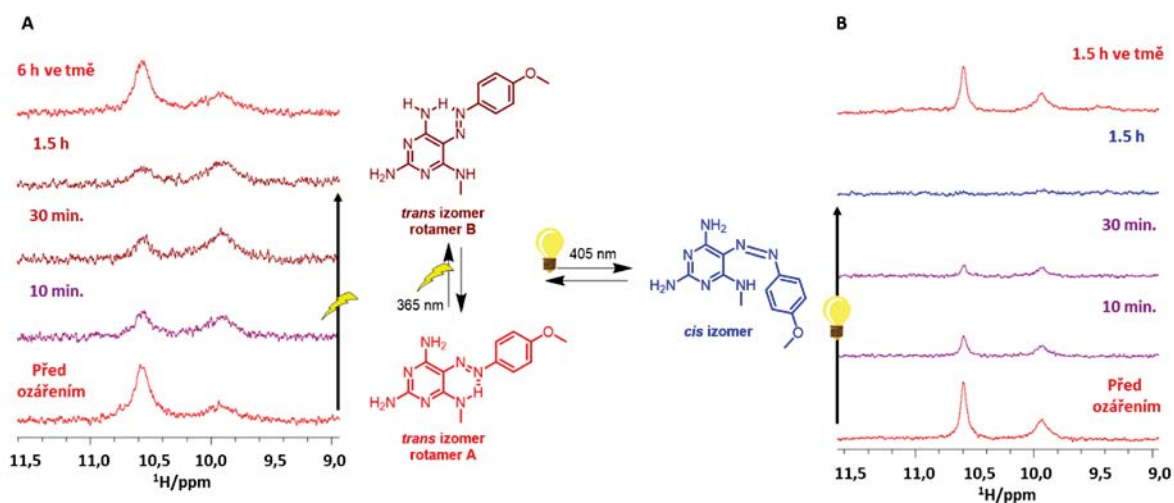


Obr. 2. (A) Aromatická oblast  $^1\text{H}$  spekter nasnímaná v  $\text{DMSO-}d_6$  při  $25\text{ }^\circ\text{C}$  během kontinuálního ozařování UV světlem ( $365\text{ nm}$ ) a (B) kinetické křivky získané integrací  $^1\text{H}$  NMR signálů

Azopyrimidiny se dvěma donory intramolekulární vodíkové vazby umožňují vznik dvou rotamerů (A a B) od *trans* izomeru, které se liší orientací fenylozskupiny (obr. 3)<sup>12</sup>. Směs dvou rotamerů je jasně patrná v  $^1\text{H}$  NMR spektrech, kde jsou detekovatelné dvě sady signálů. Jako příklad lze uvést NH oblasti  $^1\text{H}$  NMR spektra (obr. 3), kde je pozorován jeden signál odpovídající NH skupině rotameru A (majoritní) a jeden odpovídající rotameru B (minoritní). Tyto sloučeniny se za laboratorní teploty jeví jako fotoneaktivní, tzn. žádná strukturální změna nebyla během ozařování viditelná. To mohlo být způsobeno buď tím, že se vzniklý *cis* izomer tvoří, ale velmi rychle se přeměňuje zpět na *trans* izomer nebo tím, že intramolekulární vodíková vazba blokuje vznik *cis* izomeru. Kvantově-chemické výpočty ukazovaly, že vlivem intramolekulární vodíkové vazby dochází k významnému snížení energetické bariéry *cis*→*trans*, což vede k velmi rychlému návratu

do počátečního stavu<sup>13</sup>. Snížení teploty by tudíž mělo zpomalit izomeraci zpět na *trans* izomer a odhalit signály *cis* izomeru.

Překvapivě, ozařování UV světlem ( $365\text{ nm}$ ) za velmi nízkých teplot ( $< -100\text{ }^\circ\text{C}$ ) vedlo k reverzibilnímu zvýšení koncentrace rotameru B (obr. 3A) a *cis* izomer nebyl pozorován. Na druhou stranu, ozařování viditelným světlem ( $405\text{ nm}$ ) vedlo k vymizení NMR signálů v oblasti NH protonů ( $9\text{--}12\text{ ppm}$ ), což lze vysvětlit tak, že při vzniku neplanárního *cis* izomeru se intramolekulární vodíkové vazby přerouší, a signály odpovídající rotamerům A a B zaniknou (obr. 3B), resp. se objeví nové signály s nižšími chemickými posuny. Toto unikátní chování, kdy lze dvěma různými vlnovými délkami vyvolat odlišné strukturální změny, lze využít při vývoji nových ortogonálních foto-*prepínačů*.



Obr. 3. NH oblast  $^1\text{H}$  spekter snímáních během ozařování (A) UV ( $365\text{ nm}$ ) a (B) viditelným světlem ( $405\text{ nm}$ ) ve směsi  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{DMF-}d_7$  při  $-105\text{ }^\circ\text{C}$

### 2.3. Sledování velmi rychlých fotochemických reakcí

NMR *in situ* ozařováním je také velmi užitečné pro sledování rychlých fotochemických přeměn, které by nebylo možné sledovat *ex situ*. To lze demonstrovat na případu nových derivátů diarylethenů nedávno připravených na ÚOCHB, kde bylo možné pozorovat fotochemické otevírání cyklu v řádu sekund<sup>14</sup>. Diaryletheny mohou přepínat mezi termodynamicky stabilní otevřenou formou a světlem indukovanou uzavřenou formou, která navíc fluoreskuje. Tyto látky se používají jako fluorofory pro mikroskopii s vysokým rozlišením k zobrazování buněčných systémů či organel. Na obr. 4 jsou vidět dvě série <sup>1</sup>H NMR spekter snímaných během ozařování viditelným světlem (405 nm) v řádech desítek sekund. Integrace <sup>1</sup>H signálů sloužila k sestrojení kinetických křivek. Stejná kinetická data lze pro tyto sloučeniny získat z analogicky měřených <sup>19</sup>F NMR spekter, což by významně pomohlo v případě překryvů signálů obou forem v <sup>1</sup>H NMR spektru.

### 3. <sup>31</sup>P NMR spektroskopie

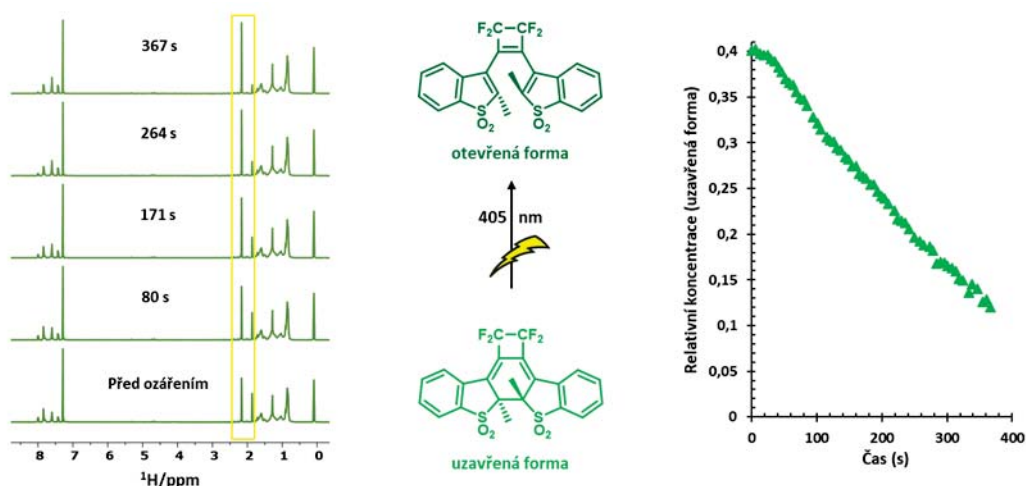
<sup>31</sup>P izotop je magneticky aktivní jádro vhodné pro využití v NMR spektroskopii: má jaderný spin ½, přirozené zastoupení 100 %, širokou škálu chemických posunů (1000 ppm), přijatelnou citlivost (15× menší než <sup>1</sup>H) a dostatečně vysokou Larmorovu frekvenci, což umožňuje měření <sup>31</sup>P NMR spekter na běžných NMR sondách. Chemický posun jader <sup>31</sup>P je velmi citlivý na sebemenší strukturní změny (např. solvatace, redox změny atd.)<sup>15,16</sup>, což je ideální pro studium chemické struktury a sledování chemických i enzymových reakcí v reálném čase<sup>17</sup>. <sup>31</sup>P jádro také interaguje s okolními magneticky aktivními jádry, např. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F.<sup>18</sup> Např. <sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P *J*-couplingy významně

přispěly k určení struktury intermediátů *in situ* (bez nutnosti jejich izolace)<sup>15,19</sup> a byly také úspěšně použity pro konformační analýzu, díky tzv. Karplusovským závislostem mezi *J*-couplingem a dihedralním úhlem, který svírají interagující atomy<sup>18,20</sup>.

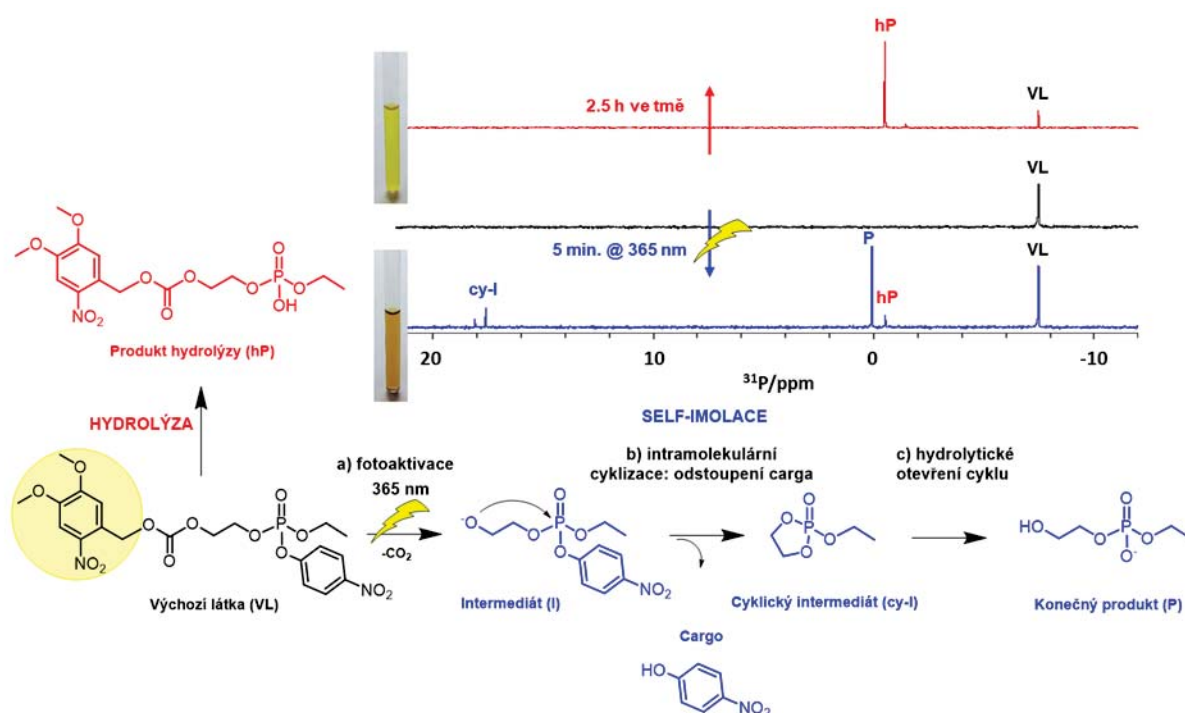
V následujících třech kapitolách budou uvedeny tři vybrané případy, kdy <sup>31</sup>P spektroskopie významně přispěla k vyřešení strukturních či mechanistických otázek.

#### 3.1. Rozlišení hydrolyzy vs. self-imolace – detekce cyklického intermediátu pomocí <sup>31</sup>P NMR spekter

<sup>31</sup>P NMR spektroskopie byla využita pro studium struktury a vlastností nových fosfátových self-imolačních spojek<sup>15,19,21,22</sup>, které byly navrženy jako nové systémy pro cílené doručení léčiv. Po externím impulzu (světlo, enzym, chemická reakce s externí sloučeninou) dojde k intramolekulární cyklizaci a následnému odštěpení cílové molekuly – carga, kterým může být buď biologicky aktivní látka či fluorescenční reportér, který slouží k vizualizaci místa doručení (např. daná buněčná organela). Kromě spojek na bázi aminokyselin byly připraveny i další analogy, které poskytovaly stabilnější cyklické intermediáty detekovatelné v <sup>31</sup>P NMR spektru. Toho bylo využito pro studium mechanismu odštěpení *para*-nitrofenolu jako modelového carga. Z obr. 5 je patrné, že po externí aktivaci UV světlem (365 nm) došlo k intramolekulární cyklizaci a následnému odštěpení carga na výsledný produkt **P**. Naproti tomu, ve vzorku bez ozařování byl po 2,5 h detekován produkt hydrolyzy **hP**, který jednoznačně potvrdil samovolné odštěpení *para*-nitrofenolu. To by nebylo možné jednoznačně určit optickými metodami, protože obě reakční směsi absorbují světlo ve stejné oblasti spektra (oba roztoky jsou žluté), jak je patrné na obr. 5.



Obr. 4. <sup>1</sup>H spektra vybraných diarylethenů snímaná během *in situ* ozařování viditelných světlem (405 nm) v CDCl<sub>3</sub> při 25 °C



Obr. 5. Důkaz odštěpení *para*-nitrofenolu během intramolekulární cyklizace detekci cyklického meziproduktu. <sup>31</sup>P NMR spektra výchozí sloučeniny (VL) ve směsi kakodylátového pufru a DMSO-*d*<sub>6</sub> (1:1 v/v) při laboratorní teplotě 2,5 h ve tmě (červeně) nebo 5 min ozařování UV světlem (365 nm), modře

### 3.2. <sup>31</sup>P NMR spektra jako sonda pro pozorování enzymové reakce v reálném čase

<sup>31</sup>P NMR spektroskopie významně přispěla ke studiu enzymové aktivace nově připravených fosforamidátových proléčiv<sup>17,23</sup>. Celá řada biologicky aktivních látek špatně prochází přes buněčnou membránu, proto je chemická struktura těchto molekul (léčiv) dále modifikována (na proléčiva). Jako příklad lze uvést fosforamidátová proléčiva připravená od biologicky aktivních nukleosidů (ProTides), u kterých je nutné nejen zvýšit lipofilitu molekuly, ale také je žádoucí obejít první fosforylační krok metabolismu této látky<sup>24</sup>. Po aktivaci intramolekulárními esterami by mělo dojít k odštěpení esteru na intermediát a následnému ataku fosforu volnou karboxylovou funkcí za vzniku nestabilního cyklu a současného odštěpení fenolu. Enzymové reakce se klasicky sledují radiochemicky, což vyžaduje nejen syntézu substrátu značeného radioaktivním izotopem, ale také velmi striktní bezpečnostní opatření při manipulaci s radioaktivním materiálem. Naproti tomu <sup>31</sup>P NMR spektroskopie nevyžaduje žádné další strukturální modifikace a manipulace se vzorkem nepředstavuje žádná bezpečnostní rizika.

<sup>31</sup>P NMR spektroskopie sehrála klíčovou roli při studiu aktivace dvou fosforamidátových proléčiv (obr. 6), které byly neaktivní v biologických testech, přestože příslušné volné nukleosidy aktivní byly. Byla nalezena alter-

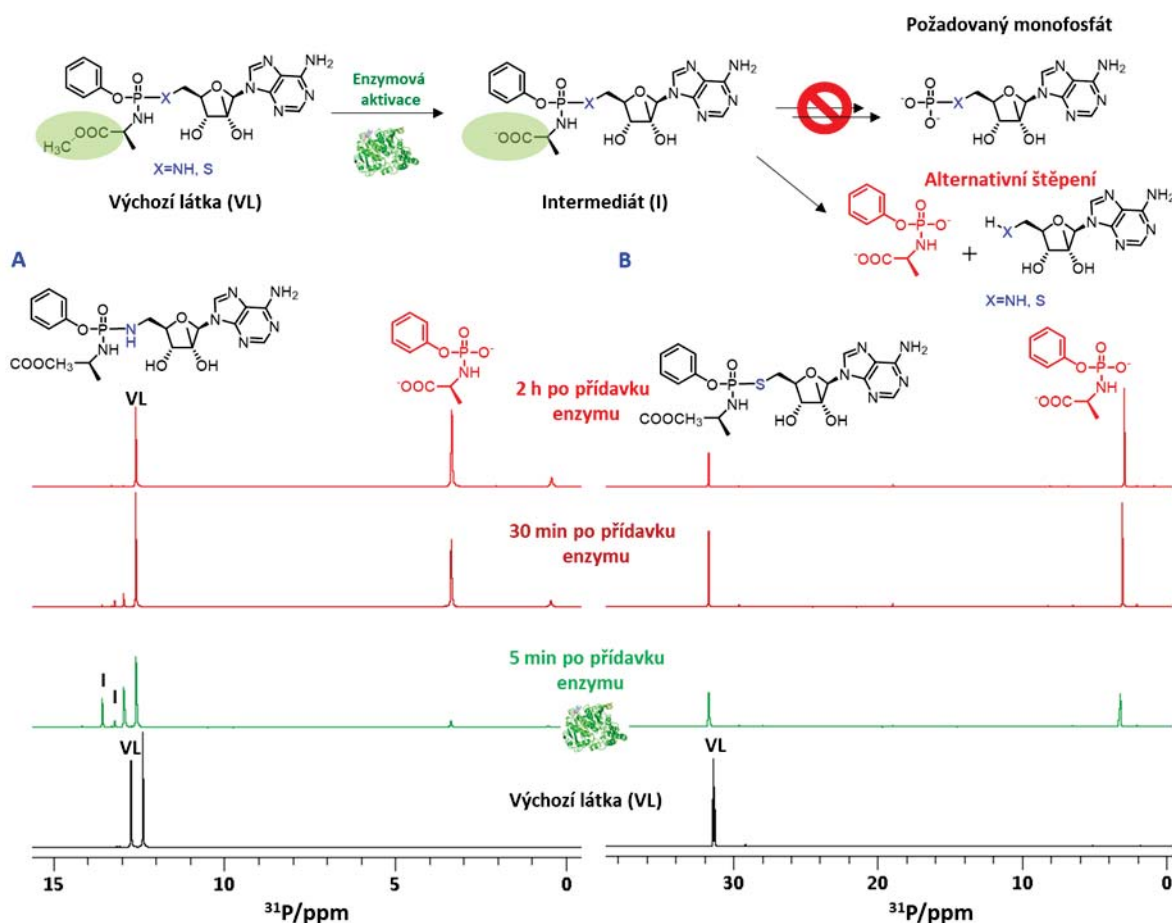
nativní cesta fragmentace molekul proléčiva, byl detekován produkt alternativního rozkladu s <sup>31</sup>P chemickým posunem 3,3 ppm (obr. 6).

Výchozí látka obsahovala dvě stereogenní centra, proto vznikly dva diastereomery, které se lišily konfigurací na fosforu, a vykazovaly tedy rozdílné spektroskopické vlastnosti. V NMR spektru jsou pak přítomny dva <sup>31</sup>P signály odpovídající právě těmto dvěma diastereomerům. Po enzymové aktivaci, odštěpení methanolu z esteru, vznikly dva diastereomery intermediátu (I). Po odštěpení nukleosidu stereogenní centrum na fosforu zaniklo, a proto byl ve spektru detekován právě jeden <sup>31</sup>P signál odpovídající produktu.

Další užitečnou strukturální informaci o struktuře intermediátu přináší <sup>13</sup>C NMR spektrum. Pokud je fenol stále připojen k fosforamidátové části, jsou příslušné <sup>13</sup>C signály štěpeny na dublety s interakčními konstantami *J*<sub>C-P</sub> do 10 Hz. To jednoznačně určuje strukturu intermediátu *in situ*, bez nutnosti jeho izolace z reakční směsi. Pomocí *J*<sub>C-P</sub> couplingů byla potvrzena struktura produktu alternativního rozkladu, a tím objasněna neaktivita v biologických studiích.

### 3.3. Stereochemická analýza využívající <sup>31</sup>P NMR parametry

Při NMR studii nově připravených nukleosidových proléčiv (kapitola 3.2.) se ukázalo, že je enzymem aktivo-



Obr. 6. Sledování průběhu enzymové reakce dvou připravených proléčiv (A a B) v NMR kyvetě pomocí  $^{31}\text{P}$  NMR spekter

ván jen jeden z diastereomerů (obr. 6A). Bylo by velmi užitečné vědět, o který diastereomer se jedná. To byla motivace pro vznik další studie, zda by mohly parametry  $^{31}\text{P}$  NMR spekter pomoci tuto otázku vyřešit.

Pro tento záměr byly připraveny modelové sloučeniny, směsi diastereomerů, které se liší relativní konfigurací. Interakční konstanty  $J_{\text{C-P}}$  lze odečíst z  $^{13}\text{C}$  spekter sloučenin měřených v roztoku. Jak je patrné z obr. 7, kombinací s kvantově-chemickými výpočty<sup>25,26</sup> lze určit relativní konfiguraci na základě  $J_{\text{C-P}}$  (cit.<sup>27</sup>).

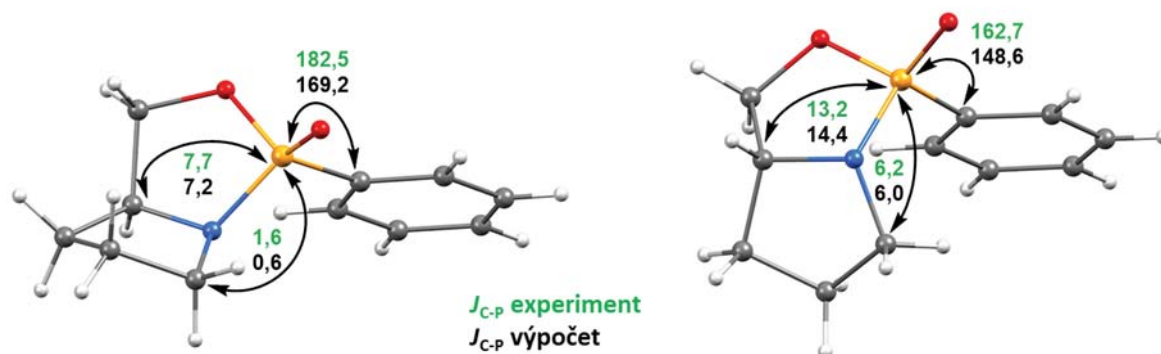
Dalším NMR parametrem, který by mohl být užitečný pro studium prostorového uspořádání látek, jsou dipolární couplings, přímé spin-spinové interakce zprostředkované přes prostor. Velikost těchto interakcí popisují interakční konstanty  $D$  ( $D$ -couplings). Ty se uplatňují hlavně v pevné fázi, kde jsou molekuly uspořádány. V kapalině se vlivem Brownova pohybu molekul  $D$ -couplings průměrují k nule, a proto není možné pozorovat je v roztoku. Jejich reziduální hodnoty (reziduální dipolární couplings, RDC) lze odečíst po částečném zorientování molekul působením kapalných krystalů či polymerů<sup>28–30</sup>. RDC se řadí mezi anizot-

ropní parametry poskytující strukturální informaci komplementární k pozorovaným NOE, které ale poskytují pouze lokální informaci. Proto mohou RDC významně přispět při studiu stereochemie molekul<sup>30</sup>.

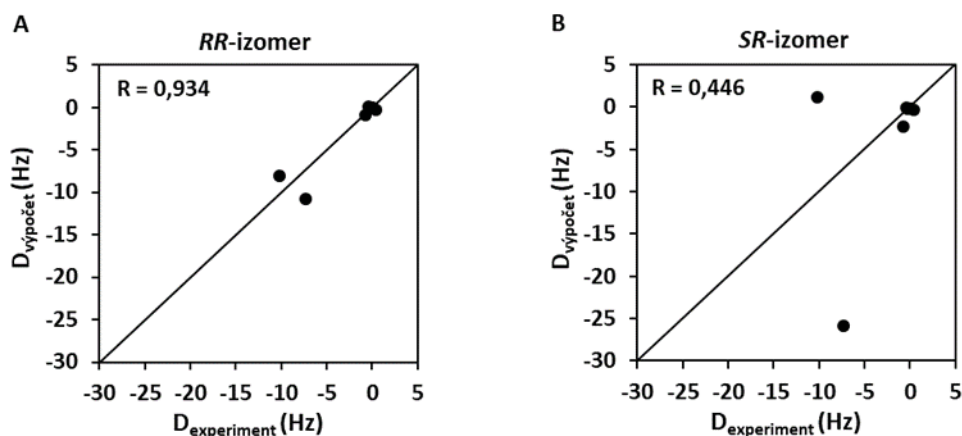
$^{31}\text{P}$  izotop může také vykazovat RDC s okolními atomy v molekule, což umožní provést analýzu RDC i u molekul s nedostatečným počtem C-H interakcí. Experimentální data je nutné kombinovat s kvantově-chemickými výpočty. Obr. 8 ukazuje korelace mezi experimentálními a vypočtenými RDC, které určují relativní konfiguraci  $RR$  izomeru<sup>27</sup>.

#### 4. NMR spektroskopie v pevné fázi

NMR spektra lze získat nejen v kapalině, ale také v pevné fázi. Izotopy se dají měřit stejně jako v případě kapalných vzorků, je však nutná speciální měřicí NMR sonda. Ta umožňuje rotaci vzorku pod tzv. magickým úhlem ( $54,7^\circ$ ), což do určité míry simuluje izotropní prostředí. V pevné fázi totiž nedochází k rychlé reorientaci



Obr. 7. Porovnání experimentálních (zeleně) a vypočtených (černě)  $J_{C-P}$ -couplingů umožnilo určit relativní konfiguraci jednotlivých diastereomerů



Obr. 8. Korelace mezi experimentálními reziduálními  $D$ -couplingy získanými pro  $RR$  izomer a vypočtenými pro (A)  $RR$  a (B)  $SR$  izomer. Vyšší Pearsonův koeficient pro  $RR$ -izomer  $R = 0,934$  označuje korelaci s lepší shodou mezi experimentálními a vypočtenými hodnotami  $D$ -couplingů

molekul, a proto jsou signály ve spektrech měřených bez rotace pod magickým úhlem velmi široké a spektra obtížně interpretovatelná. Z toho důvodu se pro měření používá malých kyvet (rotorů) vyrobených ze  $ZrO_2$ , které mohou rotovat vysokou rychlostí, v závislosti na průměru rotoru, např. rotor o průměru 1 mm může rotovat i rychlostí vyšší než 100 kHz (cit.<sup>31</sup>).

NMR spektroskopie v pevné fázi kombinovaná s kvantově-chemickými výpočty a krystalografickými daty se označuje jako NMR krystalografie<sup>32</sup> a je vhodná pro studium polymorfismu sloučenin a mezimolekulárních interakcí<sup>33</sup>. Molekuly mohou v závislosti na krystalizačních podmínkách krystalovat v různých krystalových formách (polymorfech). Polymorfy pak mohou vykazovat různé fyzikálně-chemické vlastnosti (např. rozpustnost či spektrální vlastnosti). Polymorfismus sloučenin se monito-

ruje ve farmakochemii, protože významně ovlivňuje biodostupnost a farmakokinetiku. V krajním případě se tak může stát, že pouze jeden polymorf bude biologicky aktivní<sup>34</sup>.

V následujících dvou kapitolách jsou ukázány příklady využití NMR spektroskopie v pevné fázi pro popis jejich struktury a fyzikálně-chemických vlastností.

#### 4.1. Polymorfni přeměna indukovaná enkapsulací do glykopolymerních váčků

NMR spektroskopie v pevné fázi v kombinaci s kvantově-chemickými výpočty byla použita pro studium struktury a vlastností bioaktivních molekul uvnitř glykopolymerních váčků (glycopolymeric vesicles), které byly navrženy a připraveny jako nosiče pro cílené doručování protirakovinných léčiv<sup>35</sup>. Jako modelové molekuly byly

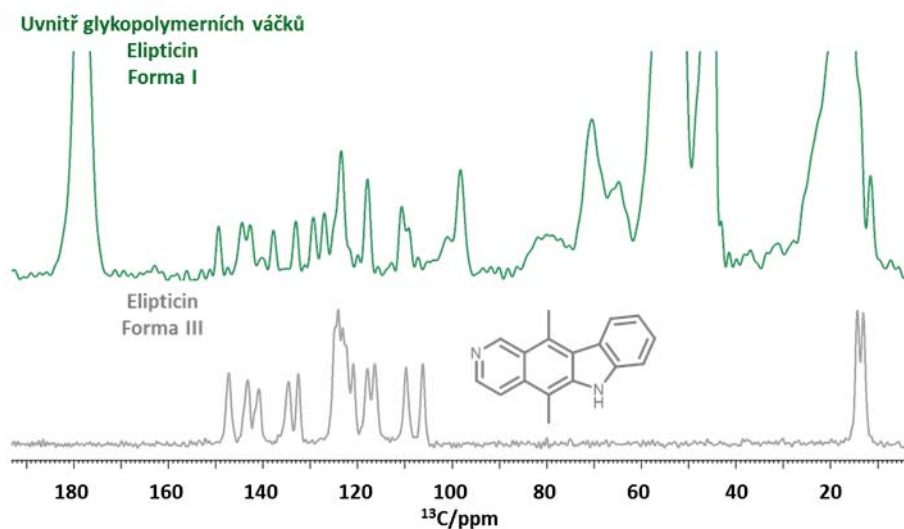
zvoleny elipticin a kurkumin. Elipticin je inhibitor topoi-zomerasy II, interkaluje se do DNA a má protirakovinné vlastnosti. Kurkumin má antioxidační vlastnosti. Struktura polymerních váčků i samotných modelových molekul byla detailně prozkoumána již v minulých pracích, ale struktura asociátů polymer-aktivní látka dosud nebyla popsána. Např. nebylo doposud zjištěno, ve které části váčku je látka lokalizovaná, či v jaké polymorfni formě se nachází.

NMR spektroskopie v pevné fázi jednoznačně prokázala, že modelové molekuly se opravdu enkapsulují do glykopolymerního váčku a vyskytují se v hydrofobní polymethylmethakrylátové (PMMA) vrstvě. Ve 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  experimentech byly nalezeny klíčové krospektry potvrzující interakci mezi elipticinem a methoxyskupinami PMMA.  $^{13}\text{C}$  NMR spektra v pevné fázi navíc odhalila, že obě modelové látky po enkapsulaci do glykopolymerních váčků mění svou polymorfni strukturu. Jako příklad jsou na obr. 9 uvedena  $^{13}\text{C}$  spektra pro elipticin. Elipticin samotný

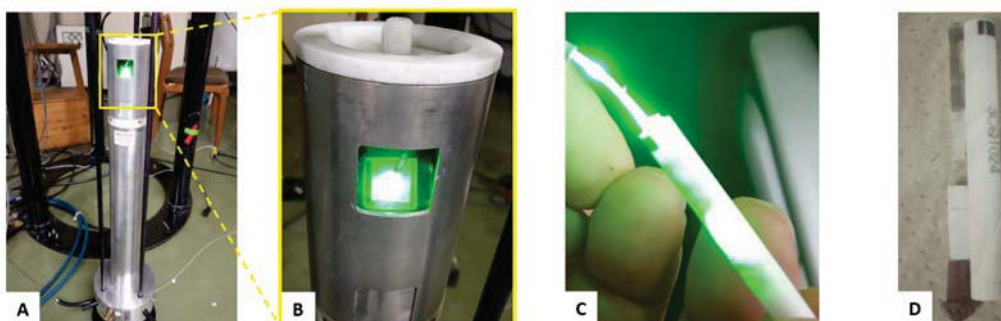
se vyskytuje v polymorfni formě III (obr. 9, šedé spektrum) a vykazuje tak jiné  $^{13}\text{C}$  spektrum než po enkapsulaci do glykopolymerních váčků (obr. 9, zelené spektrum). Fakt, že mohou nosiče léčiv měnit polymorfni strukturu, by měl být brán v úvahu při vývoji nových systémů pro cílené doručování léčiv.

#### 4.2. Fotopřepínání azopyrimidinových sloučenin v pevné fázi

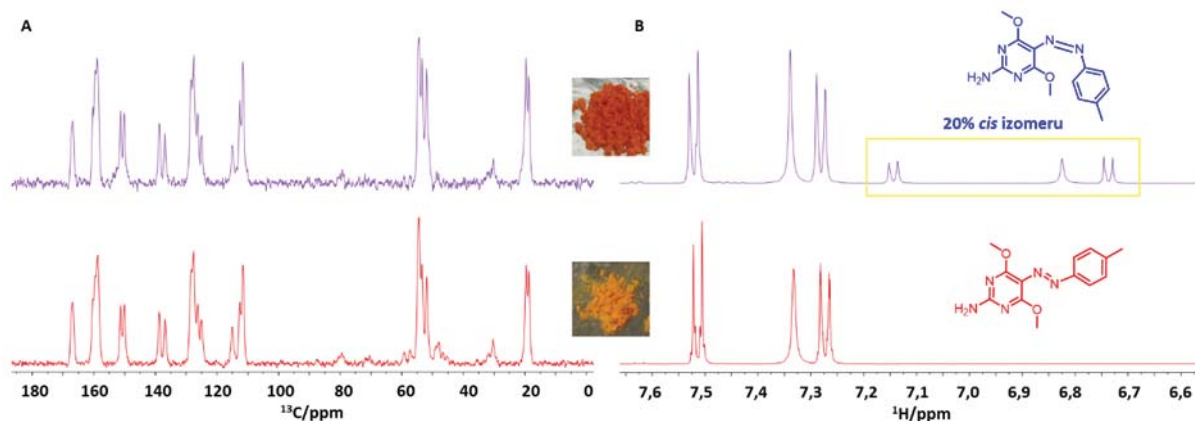
Kombinaci *in situ* ozařování a NMR spektroskopie je možné využít i pro měření v pevné fázi<sup>36</sup>. Aparatura je však složitější vzhledem k tomu, že vzorek musí rotovat vysokou rychlostí (v řádech kHz) sklopený pod magickým úhlem, jak je popsáno v úvodu kapitoly 4. Optické vlákno se zavádí nad rotor a světlo prochází dovnitř rotoru přes skleněné víčko. Taková aparatura je k dispozici na Národní univerzitě v Jokohamě v Japonsku (obr. 10), kde autor-



Obr. 9.  $^{13}\text{C}$  NMR spektra elipticinu (šedé spektrum) a elipticinu vázaného v glykopolymerním váčku (zelené spektrum) měřená v pevné fázi při rychlosti rotace 6,5 kHz pod magickým úhlem



Obr. 10. Zařízení pro měření vzorků v pevné fázi za kontinuálního ozařování, které sestrojil na Národní univerzitě v Jokohamě prof. Akira Naito. (A, B) Měřicí NMR sonda; (C) zavedení optického vlákna nad rotor, světlo prochází přes skleněné víčko dovnitř rotoru; (D) rotor z  $\text{ZrO}_2$  o průměru 4 mm, ve kterém probíhá samotné měření



Obr. 11. (A)  $^{13}\text{C}$  NMR spektra v pevné fázi před ozařováním (červeně) a po ozařování pevného vzorku (fialově) UV světlem (365 nm). (B) Aromatická oblast  $^1\text{H}$  spekter měřených v  $\text{DMSO}-d_6$  na počátku (červeně) a po rozpuštění ozářeného prášku (fialově)

ka studovala fotopřepínání azopyrimidinových derivátů v pevné fázi. V krystalech je ozařování méně účinné, protože působí strukturální změny pouze na povrchu krystalu. Celková koncentrace ozářené formy ve vzorku tak může být pod limitem detekce.

Kombinací poznatků z NMR spekter v pevné fázi a v roztoku se podařilo prokázat a popsat fotopřepínání azopyrimidinových derivátů v pevné fázi<sup>37</sup>. Fotopřepínání v pevné fázi je důležité pro vývoj „chytrých“ materiálů, molekulárních motorů či optoelektroniky<sup>38,39</sup>. Významná změna barvy po ozáření UV světlem byla nejprve prozkoumána optickou spektroskopií (difuzní reflektancí), která naznačovala vznik *cis* izomeru. V některých případech však přicházelo v úvahu i světlem indukovaný přenos protonu (azo/hydrazo formy),<sup>40</sup> který probíhá na azoskupině. Přírozené zastoupení izotopu  $^{15}\text{N}$  je však nízké (0,37 %), a proto bylo nutné připravit deriváty značené izotopem  $^{15}\text{N}$  na azoskupině.

Obr. 11 ukazuje, jak důležité je kombinovat informace získané z NMR spekter v pevné fázi a roztoku. Přestože je vidět jasná barevná změna po ozáření prášku, žádný zásadní rozdíl v  $^{13}\text{C}$  spektrech v pevné fázi nebyl pozorován (obr. 11A). Až po rozpuštění ozářeného prášku bylo v  $^1\text{H}$  spektrech v  $\text{DMSO}-d_6$  detekováno 20 % *cis* izomeru (obr. 11B). Po fotoizomeraci na *cis* izomer dochází k porušení krystalové struktury a vzniklý *cis* izomer je amorfní (bez uspořádané struktury). NMR signály amorfní formy jsou výrazně rozšířené, proto nebyla pozorována druhá sada signálů *cis* formy ve  $^{13}\text{C}$  spektru měřeném v pevné fázi, ale byla jasně prokázána  $^1\text{H}$  NMR spektry v roztoku<sup>37</sup>.

## 5. Závěr

Pokročilé metody NMR spektroskopie v kombinaci s kvantově chemickými výpočty poskytují klíčové informace o struktuře a fyzikálně-chemických vlastnostech molekul. Jedinečná kombinace NMR spektroskopie s *in*

*situ* ozařováním odhalila fotopřepínatelné vodíkové vazby či umožnila popsat rychlé fotochemické reakce, což by s *ex situ* ozařováním nebylo možné.  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopie výrazně zjednodušila a urychlila sledování průběhu enzymových reakcí, ve kterých dochází k přeměnám látek obsahujících fosfor. Na rozdíl od klasického radiochemického přístupu je samotná manipulace se vzorkem bezpečná.  $^{31}\text{P}$  spektra jsou výrazně jednodušší na interpretaci a NMR parametry  $^{31}\text{P}$  izotopu mohou významně přispět k určení prostorového uspořádání látek, např. relativní konfigurace či konformace. NMR spektroskopie v pevné fázi odhalila polymorfni transformaci způsobenou glykopolymérem, který byl navržen jako nosič pro cílené doručování látek s protirakovinným účinkem.

Na závěr autorka děkuje všem kolegům, kteří se aktivně podíleli na výše uvedených publikacích, jmenovitě pak vedoucímu Oddělení NMR spektroskopie na ÚOCHB doc. RNDr. Martinu Dračínskému, Ph.D.; Ing. Lucii Mužikové Čechové za syntézu azopyrimidinů, Ing. Ondřeji Baszczyňskému, Ph.D. (Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy) za spolupráci v oblasti fosfátových spojek, prof. Dr. Christině Thiele (TU Darmstadt) za možnost NMR měření s *in situ* ozařováním během autorčiny stáže v její laboratoři, dále fotochemikům z Přírodovědecké fakulty Univerzity Komenského v Bratislavě, RNDr. Marku Cigáňovi, Ph.D. a RNDr. Juraji Filovi, Ph.D. za dlouhodobou spolupráci.

## LITERATURA

- Günther H.: *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry*, 3. vyd. Wiley-VCH, Weinheim 2013.
- Friebolin H.: *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, 5. vyd. Wiley-VCH, Weinheim 2010.
- Altona C., Geise H. J., Romers C.: *Tetrahedron* 24, 13 (1968).
- Noggle J. H., Schirmer R. E.: *The Nuclear Overhauser Effect*. Academic Press, New York 2012.

5. Silva M. S.: *Molecules* 22, 247 (2017).
  6. Feldmeier C., Bartling H., Magerl K., Gschwind R. M.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 1347 (2015).
  7. Wolff C., Kind J., Schenderlein H., Bartling H., Feldmeier C., Gschwind R. M., Biesalski M., Thiele C. M.: *Magn. Reson. Chem.* 54, 485 (2016).
  8. Klán P., Wirz J.: *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*. Wiley, Chichester 2009.
  9. Goldfarb D., Stoll S.: *EPR Spectroscopy: Fundamentals and Methods*. Wiley-VCH, Weinheim 2018.
  10. Bandara H. M., Burdette S. C.: *Chem. Soc. Rev.* 41, 1809 (2012).
  11. Čechová L., Kind J., Dračínský M., Filo J., Janeba Z., Thiele C. M., Cigáň M., Procházková E.: *J. Org. Chem.* 83, 5986 (2018).
  12. Procházková E., Čechová L., Kind J., Janeba Z., Thiele C. M., Dračínský M.: *Chem. Eur. J.* 24, 492 (2018).
  13. Čechová L., Filo J., Dračínský M., Slavov C., Sun D., Janeba Z., Slanina T., Wachtveitl J., Procházková E., Cigáň M.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 59, 15590 (2020).
  14. Sysoiev D., Procházková E., Semenenko A., Pohl R., Shishkina S., Klepetářová B., Shvadchak V., Yushchenko D. A.: *ChemPlusChem* 85, 2084 (2020).
  15. Procházková E., Navrátil R., Janeba Z., Roithová J., Baszczyński O.: *Org. Biomol. Chem.* 17, 315 (2019).
  16. Naito A., Nagao T., Norisada K., Mizuno T., Tuzi S., Saito H.: *Biophys. J.* 78, 2405 (2000).
  17. Procházková E., Hřebáček H., Dejmek M., Šála M., Šmídková M., Tloušťová E., Zborníková E., Eyer L., Růžek D., Nencka R.: *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 30, 1 (2020).
  18. Benda L., Sochorová Vokáčová Z., Straka M., Sychrovský V.: *J. Phys. Chem. B* 116, 3823 (2012).
  19. Procházková E., Filo J., Cigáň M., Baszczyński O.: *Eur. J. Org. Chem.* 2020, 897 (2020).
  20. Quin L. D., Gallagher M. J., Cunkle G. T., Chesnut D. B.: *J. Am. Chem. Soc.* 102, 3136 (1980).
  21. Šimon P., Tichotová M., Gallardo M. G., Procházková E., Baszczyński O.: *Chem. Eur. J.* 27, 12763 (2021).
  22. Dud M., Tichotová M., Procházková E., Baszczyński O.: *Molecules* 26, 5160 (2021).
  23. Hřebáček H., Procházková E., Šála M., Plačková P., Tloušťová E., Barauskas O., Lee Y. J., Tian Y., Mackman R., Nencka R.: *Org. Biomol. Chem.* 13, 9300 (2015).
  24. Slusarczyk M., Serpi M., Pertusati F.: *Antivir. Chem. Chemother.* 26, 29792071 (2018).
  25. Fukal J., Páv O., Buděšínský M., Rosenberg I., Šebera J., Sychrovský V.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21, 9924 (2019).
  26. Fukal J., Páv O., Buděšínský M., Šebera J., Sychrovský V.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 31830 (2017).
  27. Tichotová M., Ešnerová A., Tučková L., Bednárová L., Císařová I., Baszczyński O., Procházková E.: *J. Magn. Reson.* 336, 107149 (2022).
  28. Gil R. R., Gayathri C., Tsarevsky N. V., Matyjaszewski K.: *J. Org. Chem.* 73, 840 (2008).
  29. Thiele C. M.: *Concepts Magn. Res.* 30A, 65 (2007).
  30. Thiele C. M., Schmidts V., Bottcher B., Louzao I., Berger R., Maliniak A., Stevansson B.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 6708 (2009).
  31. Müller K., Geppi M.: *Solid State NMR: Principles, Methods, and Applications*, 1. vyd. Wiley-VCH, Weinheim 2021.
  32. Harris R. K., Wasylishen R. E., Duer M. J.: *NMR Crystallography*. John Wiley & Sons, Chichester 2012.
  33. Harris R. K.: *J. Pharm. Pharmacol.* 59, 225 (2007).
  34. Halebian J., McCrone W.: *J. Pharm. Sci.* 58, 911 (1969).
  35. Procházková E., Cao C., Rawal A., Dračínský M., Bhattacharyya S., Císařová I., Hook J., Stenzel M.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 28278 (2019).
  36. Yomoda H., Makino Y., Tomonaga Y., Hidaka T., Kawamura I., Okitsu T., Wada A., Sudo Y., Naito A.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 6960 (2014).
  37. Procházková E. a 11 spoluautorů: *Dyes Pigm.* 199, 110066 (2022).
  38. Amimoto K., Kawato T.: *J. Photochem. Photobiol., C* 6, 207 (2005).
  39. Gonzalez A., Kengmana E. S., Fonseca M. V., Han G. G. D.: *Mater Today Adv.* 6, 100058 (2020).
  40. Filo J., Tisovský P., Csicsai K., Donovalová J., Gáplovský M., Gáplovský A., Cigáň M.: *RSC Adv.* 9, 15910 (2019).
- E. Procházková** (*Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Czech Academy of Sciences, Prague*): **Advanced NMR Spectroscopy Methods for Study of Structure and Properties of Small Molecules**
- NMR spectroscopy is the key analytical method for determination of chemical structure and investigation of physico-chemical properties, such as non-covalent interactions, tautomeric equilibria or polymorphism. In this work, selected examples of using advanced NMR methods in structural analysis are discussed. (1) NMR spectroscopy with *in situ* irradiation useful to monitor photochemical processes, (2) <sup>31</sup>P NMR spectroscopy for reaction monitoring and probing stereochemistry and (3) solid-state NMR spectroscopy to investigate polymorphism.
- Keywords: <sup>31</sup>P NMR, photoswitches, conformational analysis, NMR spectroscopy, polymorphism, stereochemistry
- Procházková E.: *Chem. Listy* 116, 395–404 (2022).
  - <https://doi.org/10.54779/chl20220395>



# BIOLOGICKÁ SYNTÉZA NANOČASTÍC: RASTLINNÉ BIONANOČASTICE NA BÁZE ŽELEZA PRE REMEDIÁCIU KONTAMINOVANÉHO ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

HANA HORVÁTHOVÁ<sup>a,b</sup>, KATARÍNA DERCOVÁ<sup>c</sup>, MARCELA TLČÍKOVÁ<sup>c</sup> a MARIANNA HURBANOVÁ<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Katedra geochémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Ilkovičova 6, 841 04 Bratislava, <sup>b</sup> Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., Kutlíkova 17, 852 50 Bratislava, <sup>c</sup> Ústav biotechnológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava  
katarina.dercova@stuba.sk

Došlo 14.4.21, prijaté 1.3.22.

Kľúčové slová: bionanočastice, nanoremediácia, nanoželezo, zelená syntéza

• <https://doi.org/10.54779/chl20220405>

## Obsah

1. Úvod
2. Fytogénna syntéza nanočastíc železa z extraktov bioaktívnych látok rastlín – tzv. zelená syntéza
  - 2.1. Reakcie vedúce k vzniku nanočastíc
  - 2.2. Príprava rastlinných extraktov
3. Kľúčové parametre pre rastlinnú syntézu nanočastíc
4. Aplikácia (bio)nanočastíc železa pri dekontaminácii znečisteného životného prostredia
5. Osud (bio)nanočastíc železa v životnom prostredí
6. Záver

## 1. Úvod

Nanotechnológie sú v súčasnosti čoraz častejšie skloňovaný pojem nielen v spojení s najmodernejšími výskumami z oblasti vedy a techniky, ale najmä s ich praktickou aplikáciou v bežnom živote. V súvislosti s integráciou nanotechnológií do technickej praxe možno hovoriť ako o nástupe novej priemyselnej revolúcie. Nanomateriály sa v súčasnosti uplatňujú v medicíne, farmácii, elektronike, automobilovom, potravinárskom a textilnom priemysle, ale aj v dekontaminačných technológiách životného prostredia pri remediácii, teda sanácii kontaminovaných území, najmä podzemných vôd. Konvenčné spôsoby prípravy nanočastíc majú rôzne limitácie, nakoľko počas chemickej syntézy často dochádza k vzniku toxických vedľajších produktov a je náročná na spotrebu energie<sup>1</sup>. Z týchto dôvodov sa výskum zameriava na vývoj ekologicky prijateľ-

ných postupov syntézy nanočastíc a do popredia sa dostáva práve biologická, tzv. „zelená“ syntéza<sup>2,3</sup>. Vo všeobecnosti môžu byť nanočastice vyrobené dvoma spôsobmi: tzv. zhora nadol, teda rozkladom bloku materiálu do požadovaného tvaru (napr. mletie, vákuové rozprašovanie, rozklad v organických rozpúšťadlách); a zdola nahor, resp. zhromažďovaním menších jednotiek (atómov, molekúl) za vzniku väčšej štruktúry. Druhý spomínaný prístup je akceptovateľnejší a efektívnejší, pretože nanočastice „rastú“ z jednoduchších molekúl, tzv. reakčných prekurzorov. V rámci uvedených spôsobov teda rozlišujeme tri stratégie syntézy: fyzikálnu, chemickú a biologickú<sup>4</sup>. Konkrétne spôsoby syntézy, ich kladné stránky a slabé miesta sumarizuje tab. I. Nanočastice majú obvykle rozmer 1 až 100 nm a disponujú veľkým špecifickým povrchom (30–35 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Vďaka veľkému pomeru povrchu k objemu majú v porovnaní s mikro- a makroskopickými materiálmi oveľa viac aktívnych miest, na ktorých môžu prebiehať chemické reakcie<sup>16</sup>. Transformácia materiálov z makrorozmerov na nanorozmery vedie k zmene, prípadne k zvýrazneniu fyzikálnych, chemických aj biologických charakteristík, čím materiál získava úplne nové vlastnosti<sup>17</sup>. Nanočastice vyrobené „zelenými“ spôsobmi sú perspektívnym remedičným nástrojom, pretože ich syntéza nevyžaduje energeticky náročné podmienky (vysoká teplota, tlak, spotreba elektrickej energie), nebezpečné chemikálie, ani prídavok externých stabilizačných alebo cappingových činidiel<sup>4</sup>. Hlavnú úlohu pri biologickej syntéze zohrávajú bioaktívne látky prítomné v rastlinách, ale aj v baktériách a hubách, ktoré zároveň obohacujú vzniknuté nanočastice o nové pozitívne vlastnosti, napr. o stabilitu. Pre biologickú syntézu nanočastíc sú v porovnaní s mikroorganizmami preferovanejším materiálom rastliny, a to najmä vďaka ich ľahkej dostupnosti v prírode<sup>8</sup>. Nasledujúci prehľad bude zameraný práve na fytogénnu (rastlinnú) syntézu nanočastíc železa a ich aplikáciu pri remediácii kontaminovaných území.

## 2. Fytogénna syntéza nanočastíc železa z extraktov bioaktívnych látok rastlín – tzv. zelená syntéza

Fytonanotechnológia poskytuje nové možnosti na syntézu nanočastíc a predstavuje v porovnaní s chemickými prístupmi jednoduchú, rýchlejšiu, stabilnejšiu a lacnejšiu metódu. Výhodou použitia rastlín je najmä biokompatibilita a možnosť použitia univerzálneho rozpúšťadla – vody, ako redukčného média. Nanočastice pochádzajúce z rastlín sú vďaka ich netoxickej povahe vhodné na uspokojenie vysokého dopytu po nanočasticiach s aplikáciami v biomedicínskej a environmentálnej oblasti.

Tabuľka I  
Porovnanie rôznych prístupov syntézy nanočastíc železa

Metóda	Proces	Výhody	Nevýhody	Lit.
<i>Zhora nadol</i>				
Mechanická syntéza	brúsenie, mletie, drvenie kompaktných alebo sypkých železných materiálov, napr. pomocou guľového/planetárneho mlyna	nízke prevádzkové náklady, rýchly proces syntézy, bez použitia toxických reagentov, nízka spotreba energie	vysoké vstupné náklady na zariadenia, limitovaná kontrola nad tvarom a veľkosťou častíc	5,6, 7
Termická redukcia	rozklad častíc goetitú alebo hematitu pri zvýšenej teplote (200–600 °C) vo vodíkovej atmosfére	ľahko dostupný vstupný materiál	použitie H <sub>2</sub> , ktorý je výbušný, potreba vybavenia pre vyvinutie vysokej teploty	8
Chemický rozklad	rozklad materiálu chemickým leptaním alebo pyrolýzou pri vysokej teplote	rýchla metóda	použitie škodlivých a agresívnych chemikálií, potreba vybavenia pre vyvinutie vysokej teploty	8
<i>Zdola nahor</i>				
Chemická redukcia	redukcia solí železa vo vodnom prostredí a inertnej atmosfére s použitím redukčných činidiel (napr. NaBH <sub>4</sub> , hydrazín, ditioničitan sodný)	jednoduchá realizácia	používanie toxických redukčných činidiel, vysoká cena redukčných činidiel, vznik nebezpečných medziproduktov	5,8, 9,10
Karbotermická redukcia	redukcia Fe <sup>2+</sup> na Fe <sup>0</sup> pri vysokých teplotách (>500 °C) v prítomnosti plynných redukčných činidiel	lacné a dostupné redukčné činidlá – H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	vysoká spotreba energie	11
Syntéza pomocou plazmy	prekurzor – napr. Fe(CO) <sub>5</sub> je pyrolyzovaný v plazmovom mikrovlnnom generátore za vzniku Fe <sup>0</sup> a 5 CO (g)	rýchly proces syntézy	vysoká cena vstupného materiálu, vysoká spotreba energie	12
Syntéza s použitím ultrazvuku	aplikácia ultrazvuku a redukčných činidiel (napr. NaBH <sub>4</sub> )	vznik malých nanočastíc Fe <sup>0</sup> , nízka polydisperzita, veľký špecifický povrch	použitie toxických reagentov, simultánne môže dochádzať k oxidácii Fe <sup>0</sup> na Fe <sup>2+</sup>	13
Elektrochemická metóda	redukcia solí železa (Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ) pomocou elektrického prúdu, dochádza k ich zhromažďovaniu na katóde	jednoduchá a rýchla metóda	tendencia k vzniku klastrov nanočastíc – nutný prídavok surfaktantov, potreba odstránenia nanočastíc z elektródy ultrazvukom, vysoká spotreba energie	14
Zelená syntéza pomocou mikroorganizmov	Biologická syntéza nanočastíc kultiváciou baktérií, vlákňitých húb či kvasiniek v roztoku s prekurzorom železa	bez potreby toxických reagentov a vzniku toxických produktov, nízke náklady, nízka spotreba energie	potreba kultivácie a udržiavania mikrobiálnych kmeňov, obmedzená aplikovateľnosť, ak je použitý kmeň patogén	15

Tabuľka I  
Pokračovanie

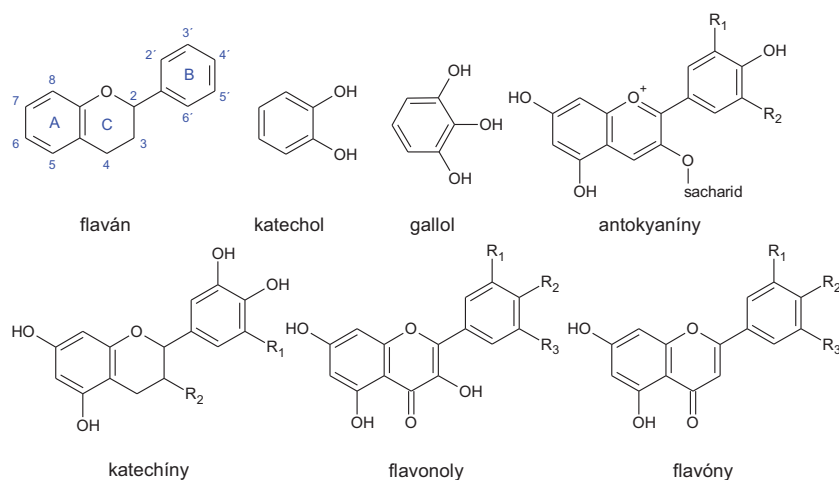
Metóda	Proces	Výhody	Nevýhody	Lit.
Zelená syntéza – rastliny	Biologická syntéza nanočastíc interakciou prekursorov železa s rastlinnými extraktami bohatými na bioaktívne látky (najmä polyfenoly)	jednoduchá a rýchla metóda, bez potreby toxických reagentov, stabilizácia nanočastíc rastlinnými polyfenolmi, široké spektrum vhodných rastlinných zdrojov, možnosť využitia rastlinných odpadov ako vstupného materiálu, možnosť ďalšieho spracovania rastlinného odpadu	nepravideľný tvar, obtiažna redukcia solí železa až na Fe <sup>0</sup>	1,5,8

Príprava nanočastíc pomocou rastlín môže prebiehať nasledovnými metódami – intracelulárne (vnútri rastliny), extracelulárne (s použitím rastlinných extraktov), alebo s použitím individuálnych fytochemikálií. Viaceré rastliny disponujú schopnosťou akumulovať kovy a postupne ich intracelulárne konvertovať na nanočastice. Prítomnosť biomolekúl ako aminokyseliny, alkaloidy, aldehydy, flavóny, ketóny, proteíny, fenoly, polysacharidy, saponíny, taníny, terpenoidy a vitamíny v rastline hrajú kľúčovú úlohu pri redukcii kovov<sup>1</sup>. Analýzami sa zistilo, že nanočastice sa v rastlinách môžu distribuovať do xylémového parenchýmu, v menšej miere do pokožky, kortexu, či vezikúl<sup>18,19</sup>. Na podobnom princípe je založená aj rastlinná bioakumulácia kovov – známa fyto-remediačná metóda, pomocou ktorej dochádza k extrakcii a zakonzentrovaniu kontaminantov (kovov) zo znečisteného horninového prostredia<sup>20</sup>. Otázkou ostáva, akým spôsobom rastlinu s bioakumulovanou redukovanou formou kovu využiť pri remediačných procesoch. Vhodným postupom by bolo napríklad vysušenie rastliny, mletie a pyrolýza<sup>21</sup>. Takýto

práškový produkt by následne mohol byť pridávaný do kontaminovanej matrice priamo, prípadne po vytvorení disperzie. Bežnejším spôsobom biologickej syntézy nanočastíc býva extracelulárna rastlinná syntéza založená na redukcii solí železa pomocou bioaktívnych látok prítomných v rastlinnom extrakte, preto bude väčšia pozornosť upriamená práve na túto metódu.

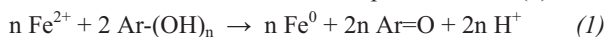
### 2.1. Reakcie vedúce ku vzniku nanočastíc

Schopnosť rastlinných extraktov redukovať soli kovov súvisí najmä s prítomnosťou (poly)fenolov. Ide o sekundárne metabolity, ktorých hlavnou úlohou je ochrana rastliny pred potenciálnym nebezpečenstvom a vonkajšími vplyvmi, chránia rastliny pred hmyzom, hubami, baktériami a vírusmi. Typická štruktúra, ktorú zdieľa viacero polyfenolov, je tzv. flaván – derivát benzopyrónu s naviazaným fenylom. Ide o trojkruhový systém, ktorý tvorí kostru stoviek bioaktívnych zlúčenín (obr. 1). Najvýznamnejšie podskupiny polyfenolov sú katechíny, flavonoly, flavanoly,

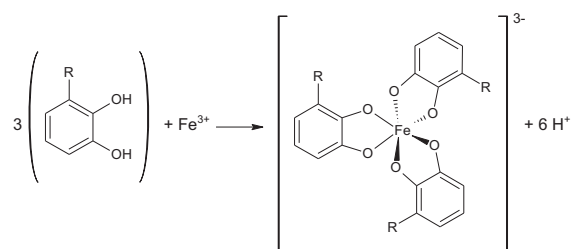
Obr. 1. Chemická štruktúra základných skupín polyfenolov (upravené podľa<sup>22</sup>)

flavóny, antokyaníny, proantokyaníny a fenolické kyseliny<sup>22</sup>. Rastlinný fenolický systém, najmä flavonoidy, vystupujú ako bioredukčné a antioxidantné činidlá, ktoré chránia rastlinu pred oxidáciou spôsobenou voľnými radikálmi – reaktívnymi formami kyslíka (ROS), alebo dusíka (RNS). Fenoly, resp. flavonoidy sú zodpovedné za vznik nanočastic prostredníctvom oxidačno-redukčných reakcií. Rastliny disponujú efektívnym enzymatickým aj neenzymatickým antioxidantným ochranným mechanizmom, ktorý zabráňuje toxickým účinkom voľných radikálov. Enzymatický systém zahŕňa superoxid dizmutázu (SOD), katalázu (CAT), glutatión peroxidázu (GPx) a glutatión reduktázu (GR), zatiaľ čo neenzymatický obranný systém je založený práve na fytochemikáliách (kyselina askorbová, glutatión, prolín, karotenoidy, fenolové kyseliny, flavonoidy, taníny a i.)<sup>23</sup>. Tieto látky obsahujú funkčné skupiny (najmä hydroxylové a karbonylové), vďaka ktorým vytvárajú komplex s kovovou zlúčeninou.

Pre environmentálne účely sa často používa síran železnatý  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a následne sa iniciuje jeho redukcia na nanočastice nulmocného  $\text{Fe}^0$  podľa rovnice (1)<sup>24</sup>:



Pri redukcii kovových solí môžu mať významnú úlohu okrem vyššie spomenutých sekundárnych metabolitov aj proteíny, aminokyseliny, organické kyseliny, terpenoidy<sup>25</sup>, či vitamíny, ktoré môžu pôsobiť aj ako ochranné a stabilizačné činidlá pre syntetizované bionanočastice<sup>26</sup>. Pri syntéze nanočastic železa pomocou tanínového prášku bolo zistené, že oxidačno-redukčných reakcií sa zúčastňujú najmä fenolické –OH skupiny a *ortho*-dihydroxyfenyly, ktoré tvoria komplexy so železom. Taníny sú oxidované na chiníny, zatiaľ čo je soľ železa redukovaná na nanočastice oxidu železa<sup>3</sup>. Na podobnom princípe funguje syntéza nanočastic pomocou antioxidantných vitamínov. Ich hydroxylové skupiny sa oxidujú na karbonylové, zatiaľ čo ióny kovov sa redukujú na nulmocné kovy<sup>23</sup>. Poznatky naznačujú, že v rôznych druhoch rastlín existujú rôzne mechanizmy na syntézu nanočastic<sup>27</sup>. Mnohé štúdie potvrdzujú vznik nulmocných nanočastic železa  $\text{Fe}^0$  – nZVI (nanoscale zerovalent iron), časť autorov uvádza, že reakciou polyfenolov s iónmi železa dochádza prioritne k vzniku komplexov, najmä polyfenol- $\text{Fe}^{3+}$ , ktorý je z hľadiska elektrónovej konfigurácie stabilnejší ako komplex polyfenol- $\text{Fe}^{2+}$ . Ióny kovu preferujú oktahedrálne geometriu, teda ióny  $\text{Fe}^{2+/3+}$  sa môžu koordinovať s tromi catecholátovými alebo gallátovými molekulami (deprotonovaná molekula catecholu, resp. gallátu). Očakáva sa, že polyfenoly s catecholátovými alebo gallátovými skupinami sa budú viazať so železom v pomere 3:1 (obr. 2). Deprotonované polyfenoly sa správajú ako silné Lewisove zásady (majú voľný elektrónový pár, ktorý môžu zdieľať) a  $\text{Fe}^{3+}$  zasa ako silná Lewisova kyselina (má voľný väzbový orbitál a môže prijať voľný elektrónový pár). Catecholátové komplexy železa majú extrémne vysokú stabilitu.  $\text{Fe}^{2+}$ , na rozdiel od  $\text{Fe}^{3+}$ , je hraničná Lewisova kyselina a neviaže sa na atómy kyslíka z polyfenolových ligandov s takou silnou afinitou. Konštanta stability pre  $\text{Fe}^{2+}$ -monocatecholát je 7,95, čo je oveľa nižšia hodnota ako pri

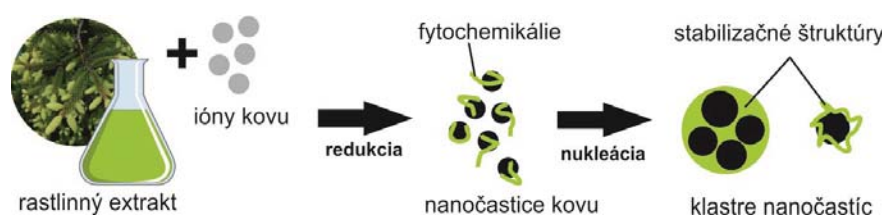


Obr. 2. Jedna z možných reakcií vzniku komplexov polyfenol- $\text{Fe}^{3+}$  (cit.<sup>22</sup>)

$\text{Fe}^{3+}$ -monocatecholáte (20,01). Keďže polyfenolové ligandy silno stabilizujú  $\text{Fe}^{3+}$  nad  $\text{Fe}^{2+}$ , catecholátové a gallátové komplexy s  $\text{Fe}^{2+}$  rýchlo oxidujú v prítomnosti kyslíka za vzniku  $\text{Fe}^{3+}$  komplexov, čo je proces známy ako autooxidácia. Väzba s polyfenolom znižuje redukčný potenciál železa a zvyšuje rýchlosť jeho oxidácie. Autooxidácia  $\text{Fe}^{2+}$  nie je pri polyfenoloch výnimočná, deje sa v prítomnosti rôznych aniónov ako napr. hydroxidový, pyrofosfátový, fosfátový, chloridový, sulfátový, perchlorátový, pričom rýchlosť autooxidácie  $\text{Fe}^{2+}$  závisí od protijónu v železnatej soli<sup>22</sup>. Nanočastice železa pripravené z extraktu listov eukalyptu mali taktiež štruktúru komplexu Fe-polyfenol. Eukalyptový extrakt mal redukčný potenciál dostatočný na redukciiu  $\text{Fe}^{3+}$  na  $\text{Fe}^{2+}$ , avšak k redukcii až na  $\text{Fe}^0$  nedošlo.  $\text{Fe}^{2+}$  ióny boli silno stabilizované z dôvodov väzby na polyfenoly, ale v prítomnosti kyslíka rýchlo dochádzalo k oxidácii na  $\text{Fe}^{3+}$ , teda sa aj v tomto prípade sledoval mechanizmus autooxidácie<sup>28</sup>. Pri interakcii rastlinných polyfenolov a prekursorov kovov teda môže dochádzať ku sietovaniu kondenzačnými reakciami, najmä v prípade, ak je prekursorom  $\text{FeCl}_3$  (cit.<sup>3</sup>). Interakciu polyfenolov zeleného čaju s prekursorom železa dochádzalo k vzniku organických komplexov, zatiaľ čo vznik oxidov/hydroxidov železa bol inhibovaný. Zároveň sa nesledoval vznik  $\text{Fe}^0$  (cit.<sup>29</sup>). Interakcie medzi polyfenolmi a železom sú extrémne komplexné, vytvárajú vysoko heterogénne zmesi, a sú náchylné na zmeny už pri miernej modifikácii reakčných podmienok. Z toho dôvodu je náročné prebiehajúce procesy generalizovať.

## 2.2. Príprava rastlinných extraktov

Rastlinné extrakty môžu byť pripravené rôznymi metódami – extrakciou za horúca, za studena, či použitím Soxhletovej extrakčnej aparatury. Táto metóda syntézy je v porovnaní s intracelulárnou syntézou vhodnejšia, najmä z dôvodu jednoduchších optimalizačných a downstreamových procesov. Schématický postup extracelulárnej prípravy bionanočastic je zhrnutý na obr. 3. Vo väčšine prípadov sa na syntézu nanočastic využívajú buď celé rastliny, alebo ich časti (koreň, list, kôra, plody, šupka, semená, atď.), ktoré sa dôkladne premyjú destilovanou vodou, nakrájajú na malé kúsky a extrahujú pri teplote (spravidla) nižšej ako je teplota varu vody. Výskumy naznačujú, že sušené listy poskytujú extrakty s vyššou antioxidantnou kapacitou ako



Obr. 3. Schéma prípravy nanočastíc železa z rastlinných extraktov

čerstvé<sup>24</sup>. Taktiež pri extraktoch z plodov a šúp výťažok bioaktívnych látok dôležitých pre prípravu nanočastíc závisí od stupňa zrelosti. Ďalej sa extrakt môže čistiť filtráciou a odstredením. Syntéza rastlinných nanočastíc začína pridaním rastlinného extraktu k roztoku kovového prekursoru – v prípade prípravy nanočastíc železa ide najmä o  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (cit.<sup>30</sup>),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , či  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (cit.<sup>31</sup>). Na syntézu sa používajú rôzne pomery rastlinného extraktu a vodného roztoku kovovej soli, v závislosti od druhu rastliny a jej použitých častí. V prvom štádiu dochádza ku komplexácii polyfenolov so soľami železa<sup>31</sup>, redukcii iónov kovu a ich následnej nukleácii (spájaniu). V druhom štádiu sa susediace malé nanočastice spájajú do väčších zhlukov, čo je sprevádzané simultánnym zvýšením termodynamickej stability. Táto reakčná zmes sa ďalej inkubuje za účelom redukcii kovovej soli a monitoruje sa zmena

farby, ktorá môže nastať v priebehu sekúnd, ale aj dní<sup>4</sup>. Nanočastice vytvorené pôsobením rastlinných bioaktívnych látok sa formujú do nanokryštálov cez nukleačné, kolízne, fúzne a zrecie procesy, pri ktorých dochádza k interakcii jednotlivých nanočastíc. Svoju úlohu pri týchto procesoch hrá ich rozpustnosť v médiu, v ktorom prebieha syntéza<sup>23</sup>. V treťom štádiu dochádza k ustáľovaniu finálneho tvaru nanočastíc. Prítomnosť rôznych aktívnych biomolekúl v rastlinných extraktoch je kľúčová pri redukcii a stabilizácii iónov kovov v roztoku, avšak z dôvodu vysokej rozmanitosti týchto zlúčenín nie je možné špecifikovať, ktoré látky konkrétne pôsobia ako redukčné, či stabilizačné činidlá<sup>4</sup>. Viaceré štúdie potvrdzujú, že nanočastice môžu byť syntetizované aj v bimetalickej forme, simultánnym prídavkom prekursorov rôznych kovov k rastlinnému extraktu<sup>32–35</sup>. Podrobný skríning vlastností

Tabuľka II

Analytické metódy používané na charakterizáciu nanočastíc

Metóda	Účel	Lit.
UV-VIS spektroskopia	Stanovenie absorpčného maxima za účelom charakterizácie rôznych kovových nanočastíc; nanočastice rôznych kovov majú absorpčné maximum pri rôznej vlnovej dĺžke.	36, 37,38, 39
Mössbauerova spektroskopia	Určenie valenčného a oxidačného stavu atómov, gradient elektrického poľa, fázové zloženie študovaných materiálov. Služi napríklad na stanovenie distribúcie $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^0$ .	29, 37
Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS)	Identifikácia prvkového zloženia a oxidačného stavu prvkov na povrchu a vo vnútornej štruktúre nanočastíc. Prítomnosť C na povrchu môže indikovať prítomnosť polyfenolovej stabilizácie.	40, 41
Fourierova transformácia v infračervenej oblasti (FTIR)	Identifikácia funkčných skupín a charakterizácia chemickej štruktúry nanočastíc.	38, 39, 42
Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM)	Zistenie veľkosti, morfológie a mikroštruktúry nanočastíc.	38, 40, 43, 44
Rastrovací elektrónová mikroskopia (SEM)		
Energetická disperzná spektroskopia (EDS)	Identifikácia špecifických prvkov, ktoré môžu byť súčasťou nanočastíc. Poskytuje údaje o chemickom zložení vzorky, často sa používa kombinovane ako SEM-EDS.	40, 44
Röntgenová kryštalografia (XRD)	Sledovanie kryštalických fáz a štruktúr materiálov – polohy atómov, väzobnej dĺžky a uhlov v kryštalovej mriežke, rozlíšenie medzi kryštalickou a amorfnou štruktúrou.	38, 42, 44
Dynamický rozptyl svetla (DLS)	Stanovenie polydisperzity – rozsahu veľkostí nanočastíc meraním Brownovho pohybu.	38, 44

rastlinných matric, ich extraktov a vytvorených nanočastíc je dôležitým krokom nielen k úspešnej syntéze nanočastíc, ale aj k efektívnosti pri ich následnej aplikácii. Techniky, ktoré sa najčastejšie používajú na charakterizáciu syntetizovaných (bio)nanočastíc sumarizuje tab. II.

### 3. Kľúčové parametre pre rastlinnú syntézu nanočastíc

Napriek spomínaným výhodám biologickej syntézy nanočastíc, výzvou zostáva najmä čo najnižšia polydisperzita. Cieľom štúdií je vytvorenie stabilného systému na výrobu nanočastíc s homogénnou veľkosťou a morfológiou. Práve tvar a veľkosť sú parametre, ktoré limitujú efektívnosť nanočastíc pri aplikácii<sup>45</sup>. Úprava reakčných podmienok (pH, teploty, inkubačnej doby, oxidačno-redukčných podmienok a zmiešavacích pomerov) patrí medzi základné optimalizačné kroky, ktoré môžu viesť k vysokému výťažku biokompatibilných nanočastíc s nízkou polydisperzitou<sup>46</sup>.

**Rastlinný materiál.** Vhodné je použitie akéhokoľvek rastlinného materiálu bohatého na bioaktívne látky. Podľa dostupnej literatúry bolo na syntézu nanočastíc železa použité celé spektrum rastlín, no používajú sa najmä dvojkľúčolité rastliny<sup>23,47</sup>. Pred samotnou biologickou syntézou je vhodné analyticky overiť prítomnosť, typ a koncentráciu polyfenolov. Základným úkonom je meranie fyzikálno-chemických vlastností extraktu, ako je pH a oxidačno-redukčný potenciál. Stanovenie jednotlivých typov polyfenolov môže byť realizované spektrofotometricky pomocou všeobecne známeho testu s činidlom Folin-Ciocalteu. Na identifikáciu bioaktívnych látok je vhodné využiť LC/MS/MS, či LC-ESI-MS/MS (cit.<sup>48</sup>). Perron a Brumaghim<sup>22</sup> sumarizujú potraviny/rastliny s najväčšou antioxidantnou aktivitou vzťahnutou na jednu porciu: zelený čaj, cvikla, kukurica, káva, biele víno, brokolica, mrkva, paradajky, brusnice, hrušky, hrozno, jablko, čerešne, melón, čučoriedky, banán, jahody, slivka, broskyňa, pomaranč, ananás a citrón.

**Obsah polyfenolov a zmiešavacie pomery.** Výťažok bionanočastíc závisí od obsahu bioaktívnych látok, preto sú prvou voľbou pri syntéze rastliny známe svojim antioxidantným potenciálom či vysokým obsahom polyfenolov<sup>49</sup>. Tvar a veľkosť budúcich častíc závisí aj od koncentrácie soli železa pridanej k rastlinnému extraktu. Čím menší bol pomer medzi objemom extraktu a roztokom  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , tým menšie nanočastice vznikali. Pri pomere extraktu k roztoku  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  10:1 ml sa sledoval vznik sférických častíc, pri opačnom pomere, 1:10 ml, zasa vznik doštičiek/tyčiek<sup>31</sup>. Ukázalo sa, že redukčná efektívnosť nanočastíc sa zvyšovala s rastúcou koncentráciou prekursora železa pri príprave nanočastíc<sup>29</sup>, no v inom prípade sa sledovala inhibícia tvorby nanočastíc, ak koncentrácia polyfenolov presiahla 1 % (cit.<sup>50</sup>).

**pH.** Tvar a veľkosť nanočastíc sa dá regulovať zmenami pH média, no tiež platí, že optimum sa líši od rastliny k rastline. Zmeny pH vedú k zmenám v náboji prírodných fytochemikálií, čo ďalej ovplyvňuje ich väzobnú schop-

nosť a schopnosť redukcie kovových iónov počas syntézy nanočastíc, a teda aj morfológiu, výťažok nanočastíc a polydisperzitu<sup>40</sup>. Príliš nízke pH vedie k vzniku väčších nanočastíc, pretože je počas nukleácie k dispozícii menej aktívnych funkčných skupín ako pri vyššom pH (cit.<sup>4</sup>). Aby mohli dochádzať k väzbe kovu, hydroxylové skupiny polyfenolov musia byť deprotonované. Polyfenoly sú ľahko deprotonovateľné pri fyziologickom pH v prítomnosti železa a tvoria veľmi stabilné komplexy. Keď dochádza k znižovaniu pH,  $\text{H}^+$  ióny ovplyvňujú protonačný stav polyfenolových ligandov a znižujú ich schopnosť chelatovať kov. Pri čajovom extrakte s pH 5 bola stechiometria reakcie medzi železom a kyselinou gallovou 1:2, pri pH 7 1:3 a pri pH 1 reakcia neprebíhala vôbec. Po prídavku síranu železnatého do čaju sa viac ako 90 % železa komplexovalo s polyfenolmi<sup>51</sup>. Tvorba nanočastíc pri nízkom pH tiež môže viesť k neželanej klastracii, no stabilné nanočastice železa boli pripravené aj z extraktu jačmeňa (*Hordeum vulgare*) prídavkom 40 mmol citrátového pufru s pH 3,0 (cit.<sup>52</sup>). V opačnom prípade, pri alkalickom pH, môže byť v roztoku vyšší podiel záporne nabitých funkčných skupín, ktoré sú schopné účinne viazať a redukovať ióny a tým dochádza k syntéze väčšieho množstva nanočastíc<sup>53</sup>.

**Inkubačná doba.** Dôkazom priebehu reakcie medzi polyfenolmi a prekursorom železa je rýchlosť, v niektorých prípadoch okamžitá zmena farby reakčného média zo svetlej na čiernu, tmavohnedú, či tmavofialovú. K tvorbe nanočastíc a ich uštalovaniu však môže dochádzať aj v priebehu niekoľkých hodín či dní. Závisí to predovšetkým od použitej rastlinnej matrice, koncentrácie a charakteru bioaktívnych látok podieľajúcich sa na reakcii<sup>37</sup>, pričom platí, že železo je limitujúci reaktant<sup>51</sup>. V čase sa môže meniť napríklad absorpčné maximum nanočastíc či percentuálna distribúcia  $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$  (cit.<sup>37</sup>).

**Teplota.** Ďalším dôležitým parametrom je teplota. Všeobecne platí, že so zvyšovaním reakčnej teploty sa znižuje veľkosť syntetizovaných nanočastíc<sup>53</sup>. Solmošiová a spol.<sup>30</sup> syntetizovali bionanočastice železa z extraktu listov magnólie pri rôznych hodnotách pH (3, 7 a 11) a rôznej teplote extrakcie (80 a 100 °C). Najväčší výťažok bionanočastíc bol dosiahnutý pri neutrálnom pH a nižšej extrakčnej teplote (80 °C). Väčšina štúdií uvádza prípravu extraktu pri teplote nižšej ako bod varu vody, aby nedošlo k volatilizácii biologicky aktívnych látok.

**Stabilizácia.** Aktuálny výskum potvrdzuje, že fytogénne nanočastice sú oveľa stabilnejšie ako konvenčne syntetizované nanočastice<sup>54</sup>. Výhodou rastlinnej syntézy nanočastíc je, že hydroxyskupiny polyfenolov nevystupujú len ako redukčné činidlo, ale tiež obaľujú vznikajúce nanočastice, čím sa značne predlžuje ich reaktívny polčas<sup>31</sup>. Vzniknutý „povlak“ slúži ako bariéra a zabraňuje zhukovaniu častíc elektrostatickou a/alebo sférickou repulziou, tie sú následne mobilnejšie a reaktívnejšie. Bez stabilizácie by prevládli iónové sily medzi časticami a dochádzalo by ku vzniku mikroagregátov. Síce pridanou hodnotou bionanočastíc je práve stabilizácia polyfenolmi, ale aj bionanočastice možno modifikovať za účelom ešte väčšej stability. Vo všeobecnosti sa na stabilizáciu používajú (a) syntetické

polyméry – polyvinylidén fluorid (PVDF), polyvinylpyrolidón (PVP), karboxymetyl celulóza (CMC), kyselina polyakrylová (PAA); (b) prírodné materiály a polyméry – xantánová guma, guarová guma, guma karaya, škrob, íly (montmorillonit), chitozan; a (c) surfaktanty – dodecylsírnan sodný (SDS), Tween-80, či dodecylbenzénsulfonát (SDBS)<sup>3,55,56</sup>. Rastlinné polyfenoly možno využiť ako stabilizačné činidlo pri bórhydridovej syntéze. Jednokrokovou syntézou nanočastíc z bórhydridu draselného v prítomnosti extraktu z hroznových semien sa získali stabilizované nanočastice, ktoré sa v porovnaní s nanočasticami bez extraktu agregovali a oxidovali pri aplikácii na degradáciu priemyselného farbiva v oveľa menšej miere<sup>56</sup>.

**Ekonomické zhodnotenie.** Doteraz zosumarizované informácie naznačujú, že zelená syntéza je ekologicky prijateľnejšia a lacnejšia. Pri posudzovaní životného cyklu syntézy nanočastíc – tzv. LCA analýzy (cena syntézy a jej vplyv na životné prostredie) sa porovnávala zelená syntéza nanočastíc s tradičnou, bórhydridovou metódou. Sledovali sa štyri kategórie: vplyv na klimatickú zmenu, kvalitu ekosystémov, ľudské zdravie a prírodné zdroje, pričom vo všetkých kategóriách mala o viac ako 50 % nižší environmentálny dopad práve zelená syntéza. Pri zelenej syntéze je kritickým bodom extrakčný proces, ktorý je najnáročnejší na spotrebu energie – najčastejšie sa realizuje pri 80 °C, avšak je pravdepodobné, že aj pri nižších extrakčných teplotách by sa dosahovali dostatočné výťažky bioaktívnych látok. Pri tradičnej syntéze je kritickým použitie bórhydridu sodného, a to najmä kvôli jeho vysokej cene. Zároveň sa potvrdilo, že zelená syntéza je ekonomicky oveľa výhodnejšia. Cena na produkciu 1 g nanočastíc bola pri zelenej syntéze vyčíslená na 0,11 eur, pri bórhydridovej na 0,95 eur, pričom najdrahší je práve substrát – NaBH<sub>4</sub> (cit.<sup>57</sup>). Porovnávajúc bórhydridovú syntézu s ďalšími metódami syntézy nanočastíc – s mletím a chemickou redukciovú plynným vodíkom – vychádza bórhydridová syntéza ako environmentálne najneprijateľnejšia, no napriek tomu ide z hľadiska udržateľnosti o neutrálnu metódu<sup>58</sup>.

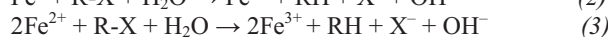
#### 4. Aplikácia (bio)nanočastíc železa pri dekontaminácii znečisteného životného prostredia

Nanotechnologické aplikácie sa podieľajú na vytváraní udržateľného životného prostredia. Synteticky pripravené nanočastice sú už aj v súčasnosti hojne využívané pri remediácii podzemných vôd kontaminovaných alifatickými chlórovanými uhľovodíkmi, ropnými látkami a pod.<sup>42,59,60</sup>. Použitie nanočastíc rozširuje rozsah dostupných technológií a poskytuje konkrétne výhody – nedochádza iba k degradácii, transformácii a imobilizácii kontaminantov, ale nanočastice prenikajú aj do nedostupných miest a podporujú biotickú degradáciu<sup>55</sup>. Podľa US EPA (Environmental Protection Agency) je nZVI najpoužívanejší nanomateriál pri *in situ* aplikácii<sup>61</sup>. Zhromaždením dos-

tatočného množstva poznatkov z úspešných dekontaminácií v mikrokozme a mezokozme použitím bionanočastíc bude možné zvažovať náhradu syntetických nanočastíc za bionanočastice aj pri aplikácii *in situ*. Bionanočastice železa pripravené fytoogennou syntézou sa v mikrokozme aplikovali za účelom odstránenia priemyselných farbív, ťažkých kovov, chlórovaných uhľovodíkov, či dekontamináciu odpadových vôd – samostatne, alebo ako katalyzátor Fentonovej reakcie s peroxidom vodíka<sup>3</sup>. Nezávisle od spôsobu prípravy, nanočastice ako remediálny nástroj môžu mať tri mechanizmy pôsobenia, vďaka ktorým sa dá cieľiť na takmer všetky skupiny kontaminantov<sup>55</sup>:

(1) *fyzikálny spôsob* zahŕňa adsorpciu a imobilizáciu vďaka ich veľkému povrchu a vysokej reaktivite. Adsorpcia môže prebiehať ako chemisorpcia závislá na povahe väzby medzi adsorbátom a adsorbentom (van der Waalsove sily, kovalentné väzby, alebo elektrostatická príťažlivosť); používa sa najmä pri ťažkých kovoch, ktoré sa efektívne adsorbujú na oxidy a hydroxidy železa vznikajúce počas oxidácie železného nanomateriálu<sup>4,43</sup>.

(2) *detoxifikačný spôsob* je založený na katalyzovaní chemického rozkladu, ktorý vedie k transformácii na menej škodlivé produkty, pričom dominantným mechanizmom sú oxidačno-redukčné reakcie (uplatňuje sa najmä pri nZVI a remediácii halogenovaných kontaminantov). Reaktivita nZVI je determinovaná koróziou Fe<sup>0</sup> vo vodnom prostredí, pri ktorej vzniká Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> (reakcie (2) a (3)). Dehalogenačná schopnosť závisí na oxidačnej kinetike jadra Fe<sup>0</sup> a elektrónovom transfere z jadra na halogenované organické zlúčeniny (R-X). Navyše, vznikajúce železnaté ióny (Fe<sup>2+</sup>) sú schopné pomaly dehalogenovať alkyly s halogenovými substitúciami. Tieto reakcie sa uplatňujú aj pri iných zlúčeninách, napríklad nitroarómatoch a iónoch ťažkých kovov. Keďže životnosť nZVI je limitujúcim parametrom ich efektivity pri remediácii, zvyknú sa používať simultánne s činidlami, ktoré sprostredkujú výmenu elektrónov, napr. s humínovými kyselinami, riboflavínom, a granulovaným aktívnym uhlím<sup>55</sup>.



(3) *v súčinnosti s biotou* – nanočastice asistujú biotickým degradáciám zvyšovaním biodostupnosti kontaminantov a ich transformáciou na látky dostupnejšie pre bioremediáciu. Korózia oxidov železa poskytuje postačujúce množstvo Fe<sup>2+</sup> nevyhnutného pre mikrobiálnu proliferáciu. Vodivé a polovodivé nanočastice môžu slúžiť ako donor elektrónov na uľahčenie medzidruhového elektrónového transferu, fenoménu známeho ako elektrická syntropia<sup>55</sup>.

Nanoremediácia tvorí iba segment celkovej remediáčnej stratégie, ktorá môže obsahovať chemické, fyzikálne či biologické techniky aplikované synergicky, alebo sekvenčne; použitie jedinej remediáčnej technológie totiž málokeddy postačuje na splnenie sanačných limitov<sup>55</sup>. Vývoj remediáčnych technológií v posledných rokoch smeruje najmä k zeleným, cirkulárnym technológiám, medzi ktoré spadajú aj rôzne hybridné či integrované prístupy. Tie môžu byť z hľadiska mechanizmu účinku založené napr. na kombinácii fyzikálno-chemických degradačných prístupov

s biologickými. Konkrétnym príkladom je sekvenčná aplikácia nanočastíc nulmocného železa a špecializovaných bakteriálnych kmeňov za účelom odstránenia halogénovaných organických kontaminantov<sup>62</sup>. Baktérie majú pre svoje pôsobenie pomerne úzke optimum pH, preto je pri príprave nanočastíc dôležité brať do úvahy aj ich následné využitie vzhľadom na možnú kombináciu s ďalším, omnoho citlivejším systémom (Horváthová a spol., pripravované). Jedným z hlavných nedostatkov fyto-genézy je spotreba rastlín alebo ich častí a ich likvidácia. Zabrániť sa tomu dá využitím rôznych potravinárskych, poľnohospodárskych či farmaceutických vedľajších produktov/odpadov, ktoré stále obsahujú bioaktívne látky aj po ich primárnom spracovaní<sup>57,63</sup>. Nadizajnovanie technológie, ktorá by dokázala spracúvať veľké objemy takýchto vedľajších produktov a pripravovať z nich bionanočastice ako dekontaminačný nástroj, je ďalším perspektívnym pilierom cirkulárnej ekonomiky. Navyše, rastlinné zvyšky po extrakcii možno kompostovať, prípadne spracovať na biochar<sup>64</sup>, či hydrochar<sup>65</sup>, čo sú materiály taktiež využiteľné pri rôznych remedičných technikách. Na prípravu rastlinných bionanočastíc sa v posledných rokoch intenzívne sústreďuje pozornosť mnohých výskumných tímov. Konkrétne príklady spolu s potenciálom k environmentálnej aplikácii sú sumarizované v prehľadových štúdiách<sup>3,54,63</sup>.

## 5. Osud (bio)nanočastíc železa v životnom prostredí

Zlúčeniny železa majú v životnom prostredí bohaté zastúpenie a považujú sa za prirodzené a neškodlivé. Avšak po prevedení do nanorozmerov ide o extrémne reaktívny materiál (najmä nZVI), a to hlavne v prostredí bez prístupu kyslíka. Platí nepriama úmera – čím menšie sú nanočastice, tým je vyššia koncentrácia aktívnych miest na ich povrchu a aj efektívnosť odstraňovania kontaminantov. Je potrebné brať do úvahy aj ďalšie premenné – zloženie, povrchovú modifikáciu, resp. stabilitu nanočastíc, ich dávku, mobilitu v sanovanom prostredí, či tendenciu k agregácii. Čím väčší je rozmer nanočastíc alebo ich agregátov, tým nižšia je ich mobilita, pretože sa ľahšie zachytávajú v malých póroch horninového prostredia. Ich upchávanie môže spôsobiť zvýšené preferenčné prúdenie vo väčších póroch, čoho dôsledkom môže byť zvýšený transport. Vzhľadom na komplexnú a heterogénnu povahu pôd a sedimentov neexistujú v súčasnosti dostatočné modely na predpovedanie transportu a distribúcie nanočastíc, štúdie sa skôr zameriavajú na jednoduchšie modelové prostredia<sup>65</sup>. Transport nanočastíc v poréznom prostredí môže byť popísaný tromi mechanizmami: (a) priamy kontakt nanočastíc s pôdnymi časticami; (b) gravitačná sedimentácia; (c) difúzia ako dôsledok Brownovho pohybu<sup>55</sup>. Na transport a distribúciu nanočastíc vplyva aj ich tvar, veľkosť, zeta potenciál  $\zeta$ , bod nulového náboja  $pH_{PZC}$  a povrchová energia. Ďalšie vlastnosti sa odvíjajú od toho, či je povrch nanočastíc modifikovaný spôsobom, ktorý by mohol viesť k zmene povrchového správania<sup>65</sup>. Znižovanie mobility spôsobujú aj nasledovné javy: (a) iónová sila roztoku – ak

prevládajú van der Waalove sily nad odpudivými silami medzi časticami, dochádza k ich agregácii; (b) prítomnosť  $Ca^{2+}$  a  $Mg^{2+}$ , ktoré napomáhajú pri vytváraní väzieb medzi nanočasticami navzájom, ale aj medzi nanočasticami a organickými látkami; zároveň neutralizujú  $\zeta$  potenciál, čím dochádza k vzniku agregátov v širšom rozsahu pH (cit.<sup>65</sup>). K agregácii dochádza najmä krátko po aplikácii nanočastíc, keď je ich koncentrácia lokálne vysoká a prevláda homoagregácia (zhlukovanie nanočastíc navzájom) nad heteroagregáciou (zhlukovanie nanočastíc s inými štruktúrami horninového prostredia). Efektívnosť nanoremediácie do veľkej miery ovplyvňuje aj sklon nanočastíc k rozpúšťaniu. Profil rozpúšťania závisí od veľkosti 20–30 nm dominujú medzi fázové, tzv. Gibbs-Thomsonove efekty, čo znamená, že menšie častice sa rozpúšťajú pri nižšej teplote<sup>55</sup>. Po injektácii nastáva pomerne rýchla oxidácia nanočastíc za vzniku štruktúry tzv. jadro-obal, kedy v prípade nZVI je jadro tvorené  $Fe^0$  a obal vrstvou oxidov/hydroxidov železa, ktorá postupne narastá v čase. Uvoľňovanie  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  je sprevádzané následnou postupnou oxidáciou na nerozpustné železné druhy, ako maghemit, magnetit a lepidokrokit a i. Ak sú nanočastice povrchovo modifikované, postupom času bude dochádzať k biotickej a abiotickej degradácii stabilizačných molekúl. Pri dizajnovaní remedičnej technológie sa úsilie sústreďuje najmä na doručenie nanočastíc do kontaminovanej zóny predtým, ako vytvoria klastre tak veľké, že nebudú schopné transportu v podzemnej vode, a na elimináciu ich reakcie s vodou a/alebo kyslíkom<sup>55</sup>. Nanočastice sa môžu akumulovať v živých organizmoch, migrovať na veľké vzdialenosti a sedimentovať na dne vodných nádrží, prípadne byť nosičmi iných kontaminantov<sup>5</sup>. Zvýšenú pozornosť je preto potrebné venovať potenciálnej toxicite nanočastíc. Po ich aplikácii dochádza k modifikácii vlastností prostredia – indukujú silno redukčnú atmosféru a anoxiu produkciu ROS v prítomnosti kyslíka, čo môže vyvolať oxidatívny stres. Sprievodným javom môže byť zvýšenie koncentrácie iónov železa a zníženie koncentrácie rôznych zlúčenín esenciálnych pre prítomné mikrobiálne populácie. Napríklad vo vodnom systéme môže ísť o tvrdosť vody, biochemickú spotrebu kyslíka, pH, alkalinitu a podiel organickej hmoty. Redukcia niektorých polutantov môže viesť k vzniku toxickejších materiálov, ako bola pôvodná kontaminácia. Príkladom je redukčná dechlorácia perchlóretánu (PCE) na vinylchlorid, ktorý je toxickejší ako pôvodný polutant. Zmena mikrobiálneho zloženia však nemusí byť zásadne negatívna. Mnoho dôležitých faktorov musí byť posúdených už pred samotnou aplikáciou nanočastíc, preto je dôležitá realizácia pilotných testov<sup>10</sup>. Auffan a spol.<sup>66</sup> skúmali cytotoxicitu rôznych oxidačných stavov nanočastíc železa (nZVI, magnetit, hematit) voči  $G^-$  baktérii *Escherichia coli*. Toxicita nZVI bola vyššia ako v prípade oxidov, a to z dôvodu, že pri oxidácii nZVI dochádza k oxidatívnejmu stresu kvôli prítomnosti ROS. Medzi ne patria nestabilné superoxidové radikály, hydroxylové radikály a voľne rozptýlený peroxid vodíka s dlhou životnosťou, ktorý sa adsorbuje na bunkovej membráne a narúša funkčnosť bunky. nZVI spôsobujú neustále narušenie bunkových membrán, čo vedie k podpore biocídnych efektov



$\text{Fe}^{2+}$  (cit.<sup>3</sup>). So zvyšujúcou sa koncentráciou nZVI pri expozícií bakteriálneho kmeňa *Pseudomonas putida* F1 sa sledovalo znižovanie počtu baktérií, pričom pri najvyššej koncentrácii nZVI ( $5 \text{ g l}^{-1}$ ) bola viabilita baktérií kompletne inhibovaná. Po expozícii nZVI sa sledovali zmeny v bunkovej membráne, dochádzalo najmä k znižovaniu jej priepustnosti konverziou *cis*-mastných kyselín na *trans*-izoméry, čím sa bunky snažili kompenzovať fluidizačný vplyv nZVI. Opakovaná expozícia nízkou koncentráciou nZVI ( $0,1 \text{ g l}^{-1}$ ) indukovala bunkové procesy vedúce k vzniku perzistentného fenotypu *P. putida* F1, čo sa prejavovalo menšími kolóniami, pevnejšou membránou a vyššou toleranciou k prítomnosti nZVI (cit.<sup>67</sup>). Z uvedeného vyplýva, že (mikro)organizmy sú schopné aktivovať mechanizmy na kompenzáciu potenciálne negatívneho vplyvu nanočastíc a na zmenené prostredie sa adaptovať. To je výhodné najmä pri opakovanej aplikácii nanočastíc do životného prostredia, prípadne pri cielelom použití bakteriálnych kmeňov a nanočastíc v rámci jednej remediácie technológie. Výskumy naznačujú, že na to, aby sa znížilo riziko plynuce z prítomnosti nanočastíc železa v životnom prostredí, je vhodné orientovať sa pri sanačných zásahoch na biogénne nanočastice. Viaceré experimenty potvrdzujú, že bionanočastice sú menej toxické v porovnaní so syntetickými. Nadagouda a spol.<sup>31</sup> porovnávali toxicitu bionanočastíc (nZVI) pripravených z extraktu zeleného čaju s nZVI pripravenými tradičnou bórhidridovou redukciou. Na porovnanie ich toxicity sa použili dva ekotoxikologické testy – laktátovo dehydrogenázový (LDH) a test s metyltetrazóliom (MTS) za účelom vyhodnotenia mitochondriálnej funkcie a membránovej integrity v ľudských keratinocytoch *in vitro*. Bionanočastice v porovnaní so syntetickými nevykazovali žiadnu toxicitu, dokonca indukovali proliferáciu buniek ešte pri takej koncentrácii nZVI ( $100 \mu\text{g ml}^{-1}$ ), kedy už pri syntetickom nZVI dochádzalo k inhibícii. Markova a spol.<sup>37</sup> porovnávali vplyv rastlinných nanočastíc železa ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) na rôzne testované organizmy, konkrétne cyanobaktérie (*Synechococcus nidulans*), zelené riasy (*Pseudokirchneriella subcapitata*) a bezstavovce (*Daphnia magna*). Výsledky toxikologických testov preukázali v rozpore s predošlými zisteniami negatívny vplyv nanočastíc zo zeleného čaju. Štúdie naznačujú, že bionanočastice môžu byť bezpečnejšie pre ľudí a živočíchov ako syntetické nanočastice, no v literatúre stále nie je dostatok poznatkov na dôkladné vyhodnotenie.

## 6. Záver

Výskum z posledných rokov naznačuje a je aj všeobecne uznávané, že extrakty rastlín s obsahom polyfenolov sa môžu použiť na úspešnú syntézu bionanočastíc železa. Pridanou hodnotou rastlinných bionanočastíc v porovnaní so syntetickými je okrem jednoduchej prípravy aj stabilizácia naviazaním niekoľkých biologicky aktívnych skupín, ktoré poskytujú ochrannú vrstvu a môžu zvýšiť ich účinnosť pri aplikácii. Fytogénna syntéza nanočastíc je ekonomicky výhodná a environmentálne prijateľná s poten-

ciálnym využitím širokého spektra rôznych rastlinných matric, pričom najperspektívnejšie je orientovať sa na rastlinné odpady, resp. vedľajšie produkty výroby z rôznych priemyselných odvetví. Účinnosť syntetických nanočastíc železa pri dechlorácii organických kontaminantov, ako aj rozklade napr. ropných uhľovodíkov v podzemných vodách, je už potvrdená a takýto typ nanoremediácie sa používa aj priamo v kontaminovanom prostredí. Bionanočastice sa overujú zatiaľ v mikrokozme, napr. v reálne kontaminovaných sedimentoch, ale za definovaných laboratórnych podmienok. Najväčšou výzvou pri práci s nanočasticami však naďalej ostáva optimalizácia ich veľkocapitnej produkcie a úprava do takej podoby, ktorá by umožnila čo najefektívnejšiu aplikáciu v reálnych *in situ* podmienkach, teda priamo na mieste kontaminácie.

## LITERATÚRA

1. Chatterjee A., Kwatra N., Abraham J., v knihe: *Phytonanotechnology, Challenges and Prospects* (Thajuddin N., Mathew S., ed.), kap. 8, str. 143, Elsevier, Amsterdam 2020.
2. Kaushik N. T., Snehit S. M. M. S., Rasesh Y., Parikh M. S.: *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 10, 1 (2009).
3. Saif S., Tahir A., Chen Y.: *Nanomaterials* 6, 209 (2016).
4. Dikshit P. K., Kumar J., Das A. K., Sadhu S., Sharma S., Singh, S., Gupta P. K., Kim B. S.: *Catalysts* 11, 902 (2021).
5. Stefaniuk M., Oleszcuk P., Ok Y.S.: *Chem. Eng. J.* 287, 618 (2016).
6. Shan G., Yan S., Tyagi R., Surampalli R., Thang T.: *Pract. Period. Hazard., Toxic, Radioact. Waste Manage.* 13, 110 (2009).
7. Li S., Yan W., Zhang W.: *Green Chem.* 11, 1618 (2009).
8. Monga Y., Kumar P., Sharma R. K., Filip J., Varma R. S., Zbořil R., Gawandle M. B.: *ChemSusChem* 13, 3288 (2020).
9. Wang C.-B., Zhang W.: *Environ. Sci. Technol.* 31, 2154 (1997).
10. Pasinszki T., Krebsz M.: *Nanomaterials* 10, 917 (2020).
11. Hoch L. B., Mack E. J., Hydutsky B. W., Hershman J. M., Skluzacek J. M., Mallouk T. E.: *Environ. Sci. Technol.* 42, 2600 (2008).
12. Zhang B., Wang Q., Zhang G., Liao S., Wang Z., Li G.: *Plasma Sci. Technol.* 17, 876 (2015).
13. Jamei M. R., Khosravi M. R., Anvaripour B.: *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 8, 767 (2013).
14. Chen S.-S., Hsu H.-D., Li C.-W.: *J. Nanopart. Res.* 6, 67 (2013).
15. Dorchech S. K., Vahabi K.: v knihe: *Fungal Metabolites* (Mérillon J. M., Ramawat K., ed.), str. 395, Springer, Cham 2016.
16. Ebrahiminezhad A., Zare-Hoselnabadi A., Berenjian A., Ghasemi Y.: *Green Process Synth.* 6, 469 (2017).
17. Sharma G., Kumar A., Sharma S., Naushad M., Dwivedi R. P., Al Othman Z. A., Mola G. T.: *J. King*

- Saud Univ., Sci. 31, 257 (2017).
18. Gardea-Torresdey J. L., Parsons J. G., Gomez E., Peralta-Videa J., Troiani H. E., Santiago P., Yacamán M. J.: Nano Lett. 2, 397 (2002).
  19. Bali R., Harris A. T.: Ind. Eng. Chem. Res. 49, 12762 (2010).
  20. Usman K., Al-Ghouti M. A., Abu-Dieyeh M. H.: Sci. Rep. 9, 5658 (2019).
  21. Parker H. L., Rylott E. L., Hunt A. J., Dodson J. R., Taylor A. F., Bruce N. C., Clark J. H.: PLoS One 9, e87192 (2014).
  22. Perron N. R., Brumaghim J. L.: Cell Biochem. Biophys. 53, 75 (2009).
  23. Nasrollahzadeh M., Sajjadi M., Sajjadi S., Atarod M., Issaabadi Z., v kniže: *Introduction to Green Nanotechnology* (Ersoz M., ed.), kap. 5, str. 145, Elsevier, Amsterdam 2019.
  24. Sunardi A., Rahardjo S. B., Inayati: J. Environ. Earth Sci. 7, 8 (2017).
  25. Shankar S. S., Rai A., Ahmad A., Sastry M.: J. Colloid Interface Sci. 275, 496 (2004).
  26. Duan H., Wang D., Li Y.: Chem. Soc. Rev. 44, 5778 (2015).
  27. Baker S., Rakshith D., Kavitha K. S., Santosh P.: Bioimpacts 3, 111 (2013).
  28. Wang Z.: ACS Sustainable Chem. Eng. 1, 1551 (2013).
  29. Okaes J. S.: *Investigation of Iron Reduction by Green Tea Polyphenols for Application in Soil Remediation, Master's Thesis*, University of Connecticut, Storrs, Connecticut, USA, 2013.
  30. Solmošiová M., Hrdličková L., Proušek J.: *Celoslovenská študentská vedecká konferencia Aplikované prírodné vedy 9. 11. 2016*, str. 47, Bratislava 2016.
  31. Nadagouda M. N., Castle A. B., Murdock R. C., Husain S. M., Varma R. S.: Green Chem. 12, 114 (2010).
  32. Shankar S. S., Rai A., Ahmad A., Sastry M.: J. Colloid Interface Sci. 275, 496 (2004).
  33. Nam K. T., Kim D. W., Yoo P. J., Chiang C. H. Y., Meethong N., Hammond P. T.: Science 312, 885 (2006).
  34. Singh P., Kim Y. J., Wang Ch., Mathiyalagan R., Yang D. Ch.: Artif. Cells Nanomed. Biotechnol. 44, 1469 (2015).
  35. Singh P., Kim Y. J., Wang Ch., Mathiyalagan R., Yang D. Ch.: Artif. Cells Nanomed. Biotechnol. 4, 1949 (2015).
  36. Mittal A. K., Chisti Y., Banerjee U. Ch.: Biotechnol. Adv. 31, 346 (2013).
  37. Markova Z., Novak P., Kaslik J., Plachtova P., Brazdova M., Jancula D., Machalova Siskova K., Machala L., Marsalek B., Zboril R.: ACS Sustainable Chem. Eng. 2, 1674 (2014).
  38. Abdelfatah A. M., Fawzy M., Eltaweil A. S., El-Khouly M. E.: ACS Omega 6, 25397 (2021).
  39. Batool F., Iqbal M. S., Khan S.-U.-D., Khan J., Ahmed B., Qadir M. I.: Sci. Rep. 11, 22132 (2021).
  40. Desalgen B., Megharaj M., Chen Z., Naidu R.: Heliyon 5, e01750 (2019).
  41. Guo B., Li M., Li S.: Sci. Rep. 10, 7382 (2020).
  42. Murgueitio E., Cumbal L., Abril M., Izquierdo A., Debut A., Tinoco O.: J. Nanotechnol. 2018, 4184769.
  43. Ahamed I. N., Anbu S., Vikraman G., Nasreen S., Muthukumari M., Munish Kumar M.: Life Sci. Arch. 2, 549 (2016).
  44. Liu J., Peng Ch., Shi X.: Environ. Pollut. 293, 118565 (2022).
  45. Singh P., Kim Y. J., Singh H., Wang Ch., Hwang K. H., El-Agamy Farh M., Yang D. Ch.: Int. J. Nanomed. 10, 2567 (2015).
  46. Gurunathan S., Han J., Park J. H., Kim J.-H.: Nanoscale Res. Lett. 9, 248 (2014).
  47. Singh P., Kim Y.-J., Zhang D., Yang D.-Ch.: Trends Biotechnol. 34, 588 (2016).
  48. Bibi I., Nazar N., Ata S., Sultan M., Ali A., Abbas A., Jilani K., Kamal S., Sarim F. M., Khan M. I., Jalal F., Iqbal M.: J. Mater. Res. Technol. 8, 6115 (2019).
  49. Kharisova O. V., Dias H. V. R., Kharisov B. I., Perez B. O.: Trends Biotechnol. 31, 240 (2013).
  50. Jaén J. A., González L., Vargas A., Olave G.: Hyperfine Interact. 148, 227 (2003).
  51. Dueik V., Chen B. K., Diosady L. L.: J. Food Qual. 2017, 1805047.
  52. Makarov V. V., Love A. J., Sinitsyna O. V., Makarova S. S., Yaminsky I. V., Taliany M. E., Kalinina N. O.: Acta Nat. 6, 35 (2014).
  53. Kaviya S., Santhanalakshmi J., Viswanathan B., Muthumary J., Srinivasan K.: Spectrochim. Acta, Part A 79, 594 (2011).
  54. Priya N., Kaur K., Sidhu A. K.: Front. Nanotechnol. 3, 655062 (2021).
  55. Marcon L., Oliveras J., Puentes V. F.: Sci. Total Environ. 791, 148324 (2021).
  56. Gao J. F., Li H., Pan K., Si Ch.: RSC Adv. 6, 22526 (2016).
  57. Martins F., Machado S., Albergaria T., Delerue-Matos C.: Int. J. Life Cycle Assess. 22, 707 (2017).
  58. Visentin C., da Silva Trentin A. W., Braun A. B., Thomé A.: Environ. Pollut. 268 B, 115915 (2021).
  59. Mueller N. C., Braun J., Bruns J., Černík M., Rissing D.: Environ. Sci. Pollut. Res. 19, 550 (2012).
  60. Fu F., Dionysiou D. D., Liu H.: J. Hazard. Mater. 267, 194 (2014).
  61. Ahamed I. N.: J. Crit. Rev. 1, 36 (2014).
  62. Horváthová H., Lászlová K., Dercová K.: Water Air Soil Pollut. 230, 204 (2019).
  63. Mondal P., Anweshan A., Kumar Purkait M.: Chemosphere 259, 127509 (2020).
  64. Pradhan S., Abdelaal A. H., Al-Ansari T., Mackey H. R., McKay G.: Biochar 2, 439 (2020).
  65. Šebesta M., Kolenčík M., Matuš P., Kořenková L.: Chem. Listy 111, 322 (2017).
  66. Auffan M., Achouak W., Rose J., Roncato M.-A., Chanéac C., Waite D. T., Masion A., Woicik J. C., Wiesner M. R., Bottero J.-Y.: Environ. Sci. Technol. 42, 6730 (2008).
  67. Kotchaplai P., Khan E., Vangani A. S.: Environ. Sci. Technol. 51, 7804 (2017).

**H. Horváthová<sup>a,b</sup>, K. Dercová<sup>c</sup>, M. Tlčíková<sup>c</sup>, and M. Hurbanová<sup>c</sup>** (<sup>a</sup> *Department of Geochemistry, Faculty of Natural Science, Comenius University, Bratislava, Slovakia*, <sup>b</sup> *The Centre of Environmental Services, Ltd., Bratislava, Slovakia*, <sup>c</sup> *Institute of Biotechnology, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovakia*): **Biological Synthesis of Nanoparticles: Iron-based Plant Bionanoparticles and Their Use for Remediation of the Contaminated Environment**

It is known that nanoiron has a high reducing activity, due to which it can effectively dechlorinate organic pollutants and reduce toxic metals. Presently, nanoparticles are being synthesized by physical and chemical methods that use toxic substances and require high energy supply. The increasing global demand for sustainable and green tech-

nologies drives the development of biological methods that might overcome those limitations. In the case of nanoparticles, phytogenic synthesis using plants or plant tissues can be carried out. The key role is played by bioactive substances present in plants and their interaction with iron precursors (ferric/ferrous salt). The present article provides a current insight into the process of the „green“ synthesis of nanoparticles, with the focus on the key parameters that should be taken into account during both the synthesis and environmental application.

Keywords: bionanoparticles, nanoremediation, nanoiron, green synthesis

● Horváthová H., Dercová K., Tlčíková M., Hurbanová M.: Chem. Listy 116, 405–415 (2022).

● <https://doi.org/10.54779/chl20220405>

## EPIGENETICKÉ MODIFIKÁCIE V RASTLINÁCH – VÝZNAM VO FOSFOLIPIDOVEJ SIGNALIZÁCIÍ A SEKUNDÁRNYM METABOLIZME

EMA BALAŽOVÁ, ANDREA BALAŽOVÁ  
a MAREK OBLOŽINSKÝ

*Katedra bunkovej a molekulárnej biológie liečiv, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava, Slovensko  
oblozinsky@fpharm.uniba.sk*

Došlo 27.9.21, prepracované 8.2.22, prijaté 8.3.22.

Kľúčové slová: epigenetika, fosfolipidová signalizácia, sekundárny metabolizmus, environmentálny stres

● <https://doi.org/10.54779/chl20220416>

### Obsah

1. Úvod
2. Epigenetické modifikácie
  - 2.1. Metylácia DNA
  - 2.2. Modifikácie histónov
3. Fosfolipidová signalizácia v sekundárnom metabolizme rastlín
  - 3.1. Signálne fosfolipidy
  - 3.2. Metabolizmus fosfatidylinozitolu vo vyšších rastlinách
4. Špecifiká epigenetickej regulácie v rastlinách
  - 4.1. Regulačná úloha epigenetiky v sekundárnom metabolizme
  - 4.2. Epigenetický výskum sekundárneho metabolizmu rastlín
5. Závěry

### 1. Úvod

Rastliny ako sesilné organizmy nedokážu zmeniť svoju lokalitu v prípade nepriaznivých podmienok prostredia. Klimatické zmeny spolu s biologickými faktormi vytvárajú komplex stresových stimulov, s ktorými sa musí rastlinný organizmus vyrovnat' v danom čase a priestore. Rastliny vykazujú vysoký stupeň vývojovej plasticity, aby zvládli neustále sa meniace environmentálne podmienky. Kým vývojová plasticita rastlín je do značnej miery riadená geneticky, súčasný výskum v tejto oblasti preukázal dôležitosť epigenetických mechanizmov pre reguláciu génov v reakcii na stále sa meniace prostredie. Epigenetické modifikácie sa podieľajú nielen na riadení viacerých aspektov vývinových procesov rastlín, ale významnou

mierou prispievajú aj k formovaniu fenotypových variácií adaptovaných na podmienky lokálneho prostredia (fenotypová plasticita) bez toho, aby došlo k zmene sekvencie DNA a môžu byť potomstvom dedené počas viacerých generácií (transgeneračná epigenetická dedičnosť)<sup>1-3</sup>.

Dôležitú úlohu v interakcii rastlín s biotopom zohrávajú sekundárne metabolity. Hoci priamo neprispievajú k rastu, vývinu a reprodukcii rastlín, zohrávajú významnú úlohu v obranných procesoch pred faktormi životného prostredia a ich tvorba sa často obmedzuje na špeciálne diferencované bunky<sup>4</sup>. Široká štruktúrna variabilita sekundárnych metabolitov vyplýva z veľkého počtu interakcií rastlín s okolitým prostredím<sup>5</sup>. Pri reakcii rastlín na meniace sa environmentálne podmienky je nutné tiež zohľadniť úlohu epigenetických mechanizmov v tvorbe sekundárnych metabolitov a v ich prepojení so signálnymi dráhami.

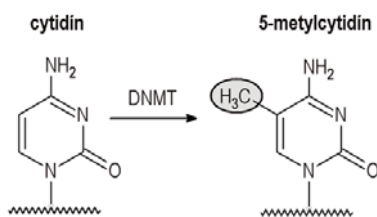
### 2. Epigenetické modifikácie

Je známe, že viaceré aspekty vývinu rastlín sú priamo alebo nepriamo regulované prostredníctvom epigenetických modifikácií<sup>6</sup>. Tieto modifikácie sa uplatňujú aj pri meniacich sa podmienkach životného prostredia. Za udržateľnosť procesu ontogenézy v iných ako optimálnych podmienkach sú zodpovedné ciele zmeny na úrovni epigenómu, ktoré ovplyvňujú expresiu génov<sup>7,8</sup>. Mnohé z epigenetických zmien vyvolaných faktormi prostredia zaniknú počas gametogézy a neprenášajú sa na potomstvo. Avšak nie vždy dochádza k zániku epigenetických znakov a niektoré gény sa u rastlín dedia aj s neporušenou epigenetickou informáciou, ako je to napr. pri paramutácii<sup>9</sup>. V prípade potomstva vzniknutého vegetatívnym rozmnožovaním je predpoklad zachovania epigenetických zmien vysoký a tieto zmeny môžu byť udržateľné počas viacerých generácií<sup>10,11</sup>.

Rastliny využívajú všetky hlavné epigenetické mechanizmy v takej miere, ktorá nie je prekonaná inými organizmami z dôvodu náchylnosti rastlinného epigenómu na vplyvy životného prostredia. Medzi najvýznamnejšie epigenetické zmeny na úrovni DNA patria metylácia DNA a modifikácie histónov s následnou remodeláciou chromatinu<sup>8</sup>. Ďalšími komponentmi epigenetických mechanizmov sú nekódujúce RNA (ncRNA), ktoré menia génovú expresiu prostredníctvom RNA interferencie<sup>12</sup>.

#### 2.1. Metylácia DNA

Metylácia DNA je chemická modifikácia katalyzovaná DNA-metyltransferázami, ktorá spočíva v naviazaní metylovej skupiny na cytozín v reťazci DNA (cit.<sup>13,14</sup>). Metylácia cytozínu nastáva v polohe C-5 heterocyklu



Obr. 1. Metylácia DNA je katalyzovaná DNA-metyltransferázou (DNMT) a spočíva v naviazaní metylovej skupiny na C5 cytozínového heterocyklu

a vedie k tvorbe 5-metylcytozínu (5-mC) (obr. 1). Táto epigenetická modifikácia reguluje procesy, ako sú génová expresia či stabilita genómu a jej narušenie môže viesť k vývojovým abnormalitám<sup>15</sup>.

Na rozdiel od živočíchov, v rastlinách sa metylácia DNA vyskytuje vo všetkých troch kontextoch; CG a CHG a CHH (H = A, C alebo T)<sup>16</sup>, a to predovšetkým v sekvenciách transpozónov. Metylácia cytozínu v transpozónoch či promótorovej oblasti génu vedie k umlčaniu expresie génov. V sekvenciách kódujúcich proteín je metylácia cytozínu obmedzená predovšetkým na CG oblasti, avšak jej význam nie je do dnešného dňa objasnený<sup>17</sup>. V niektorých prípadoch bolo dokázané, že metylácia DNA môže expresiu génov aj indukovať<sup>18,19</sup>.

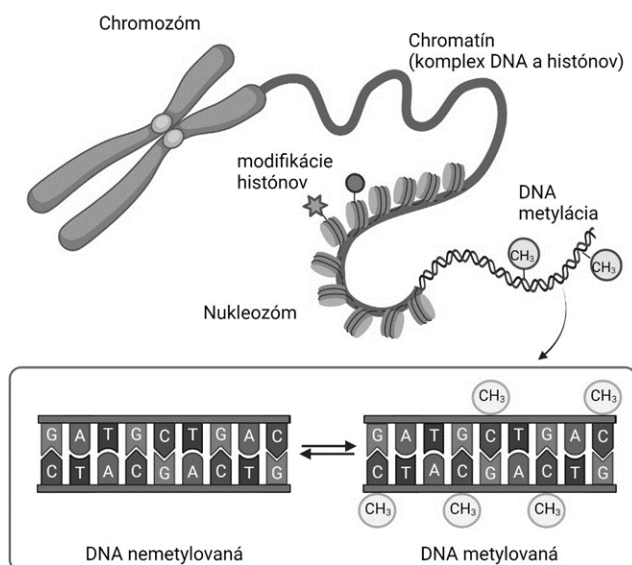
## 2.2. Modifikácie histónov

Okrem metylácie DNA predstavujú aj histónové N-terminálne modifikácie atraktívnu oblasť epigenetiky<sup>20</sup>. V eukaryotických jadrách je DNA organizovaná vo forme

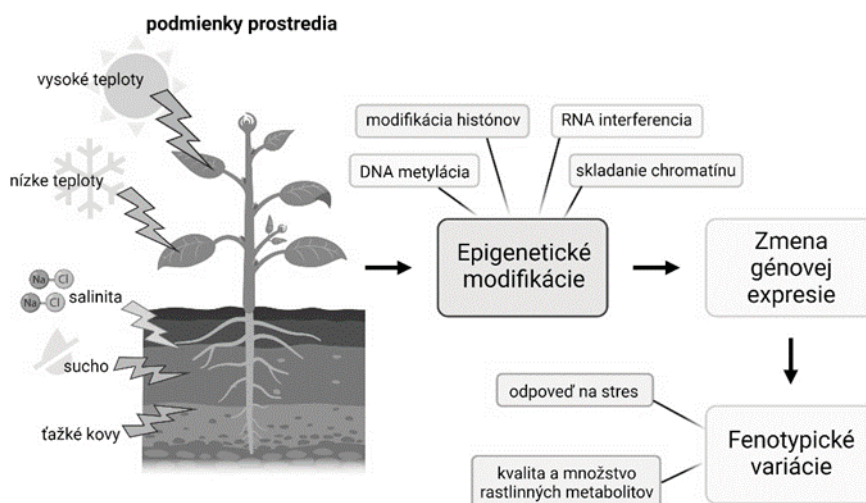
nukleozómov, v ktorých je DNA navinutá na osem histónových proteínov. N-terminálne konce histónov sú orientované smerom k povrchu nukleozómového oktaméru a ponúkajú priestor pre posttranslačné modifikácie<sup>21</sup> (obr. 2). Rovnako ako iné eukaryotické organizmy, aj rastliny obsahujú viaceré enzýmy, ktoré posttranslačne modifikujú históny a ovplyvňujú génovú reguláciu. Tieto enzýmy modifikujúce históny sú v rastlinách, v porovnaní s inými organizmami, častokrát kódované relatívne veľkými rodinami génov<sup>22,23</sup>.

Kovalentné modifikácie histónových proteínov, predovšetkým acetylácia, metylácia, ubikvitinácia a fosforylácia, ovplyvňujú štruktúru chromatinu a transkripčnú aktivitu génov<sup>24</sup>. Kým acetylácia, ubikvitinácia a fosforylácia histónov vedie k transkripčnej aktivácii, metylácia resp. sumoylácia môžu viesť buď k transkripčnej aktivácii alebo represii, v závislosti od miesta ich výskytu a úrovne metylácie/sumoylácie<sup>25,26</sup>.

Rastliny uvedené mechanizmy používajú na obranu proti patogénom, ale aj na prežitie a reprodukciu v prítomnosti rôznych stresových faktorov v prostredí<sup>7</sup>. Epigenetické modifikácie meniace úroveň gébovej expresie v rastlinách vedú k tvorbe fenotypových variácií, ktoré sú odolnejšie voči environmentálnym podnetom aj vďaka zmenám na úrovni produkcie sekundárnych metabolitov<sup>27</sup> (obr. 3). Význam rastlinných sekundárnych metabolitov spočíva nielen v ich účasti na obranných a adaptačných procesoch rastlín, ale mnohé z nich si svoju biologickú aktivitu zachovávajú aj mimo rastlinného organizmu. Preto sa niektoré rastliny resp. z nich izolované sekundárne metabolity využívajú v terapii rôznych ochorení. Mnohé z nich sa v súčasnosti pripravujú chemickou syntézou, ale u niektorých komplexnosť ich štruktúry neumožňuje využiť túto cestu, preto sa na ich získavanie využívajú bio-



Obr. 2. Epigenetické modifikácie chromatinu sprostredkované prostredníctvom modifikácií histónov a metylácie DNA. Obrázok bol vytvorený v BioRender<sup>58</sup>



Obr. 3. Rôzne environmentálne podmienky menia epigenetický status rastlín, čo vedie k pozmenenej génovej expresii a k následným zmenám fenotypu, vrátane rozdielov v procesoch tvorby sekundárneho metabolizmu. Obrázok bol vytvorený v BioRender<sup>58</sup>

technologické postupy. Takýmto príkladom sú predovšetkým protinádorové liečivá ako vinblastín, vinkristín, taxol, kamptotecín a podofylotoxín<sup>28</sup>.

### 3. Fosfolipidová signalizácia v sekundárnom metabolizme rastlín

Sekundárne metabolity rastlín hrajú dôležitú úlohu pri adaptácii na prostredie a pri prekonávaní stresových podmienok. Rastliny ich využívajú na boj proti environmentálnemu stresu a chorobám, ale aj na lákanie opeľovačov, či na interakcie s rôznymi organizmami v danom biotope. Mnohé z týchto zlúčenín sa využívajú vo farmaceutickom priemysle, napríklad morfin ako analgetikum, hypericín sa používa ako antidepresívum a kardenolidy ako kardioprotektíva<sup>29</sup>. Sekundárne metabolity našli tiež využitie v oblasti poľnohospodárstva ako biopesticídy alebo v potravinárskom priemysle ako farbivá (antokyaníny, karotenoidy, polyfenoly, napr. kurkumín), arómy, či príchuť, napríklad vanilín alebo mentol<sup>30</sup>. Preto možnosť zvýšenia rastlinnej produkcie sekundárnych metabolitov predstavuje stále atraktívnu oblasť výskumu.

Vplyv fosfolipidovej signalizácie na produkciu a akumuláciu sekundárnych metabolitov nebol doteraz plne objasnený. Je však preukázané, že metabolizmus fosfatidylinozitolu generuje konštitutívne aj signálne molekuly, ktoré sú rozhodujúce vo viacerých procesoch vyšších rastlín, vrátane adaptácie na abiotické a biotické výkyvy prostredia, ako je sucho, teplotný alebo osmotický stres<sup>31</sup>.

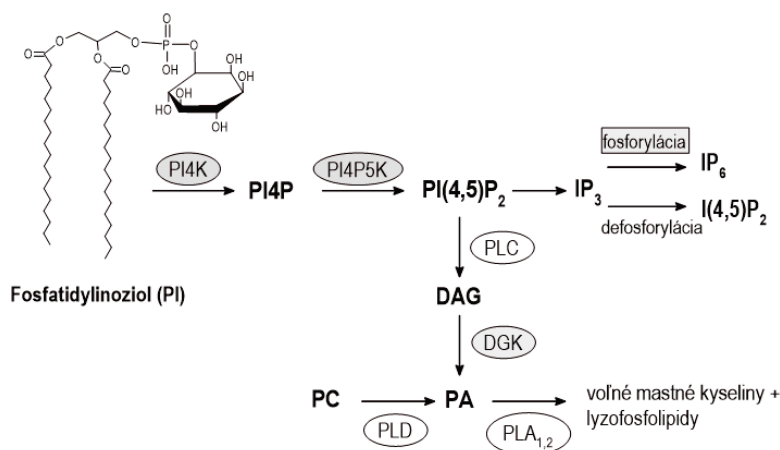
#### 3.1. Signálne fosfolipidy

Lipidy predstavujú majoritné komponenty plazmatickej membrány, ktorá je rozhraním medzi bunkou a prostredím, a slúžia aj ako substráty na tvorbu signálnych molekúl, ako napr. kyselina fosfatidová (PA), fosfoinozítidy, lyzofosfolipidy, oxylipíny, *N*-acyletanolamíny, voľné mastné kyseliny a ďalšie<sup>32</sup>. Tvorba a metabolizmus biologicky aktívnych fosfolipidov sú prísne regulované, pričom môžu byť rýchlo aktivované na základe rôznych podnetov prostredia prostredníctvom lipidových kináz alebo fosfolipáz<sup>33</sup>. Tie sú klasifikované podľa miesta štiepenia fosfolipidov a podľa svojich produktov na fosfolipázy A1, A2, C a D (PLA1, PLA2, PLC a PLD)<sup>34</sup>.

#### 3.2. Metabolizmus fosfatidylinozitolu vo vyšších rastlinách

Fosforylácia inozitolového kruhu fosfatidylinozitolu je uskutočnená pomocou špecifických kináz, za vzniku fosfatidylinozitol-4,5-bisfosfátu, ktorý sa pomocou PLC hydrolyzuje na inozitol-1,4,5-trifosfát a diacylglycerol (DAG)<sup>35</sup>. Inozitolpolyfosforečnany môžu byť fosforylované za vzniku *myo*-inozitol-hexakisfosfátu (IP<sub>6</sub>) alebo defosforylované a DAG môže byť pôsobením kináz zmenený na PA. Okrem toho PLD hydrolyzuje fosfolipidy ako napríklad fosfatidylcholín na terminálnej fosfodiesterovej väzbe a generuje vznik PA (cit.<sup>33</sup>, obr. 4).

Fosfolipidová signalizácia sa podieľa na bunkových odpovediach na stresové stimuly vrátane osmotických, teplotných a patogénnymi spôsobených stresov a predpokladá sa, že viaceré biologicky aktívne molekuly fosfatidylinozitolovej metabolickej dráhy sprostredkovávajú rôznymi mechanizmami reakcie na tieto podnety<sup>31</sup>.



Obr. 4. **Metabolická dráha fosfatidylinozitolu vo vyšších rastlinách.** DAG – diacylglycerol, DGK – diacylglycerol-kináza, IP<sub>3</sub> – inozitoltrifosfát, I(4,5)P<sub>2</sub> – inozitol-4,5-bisfosfát, IP<sub>6</sub> – *myo*-inozitol-hexakisfosfát, PA – kyselina fosfatidová, PC – fosfatidylcholín, PI4K – fosfatidylinozitol-4-kináza, PI4P – fosfatidylinozitol-4-fosfát, PI(4,5)P<sub>2</sub> – fosfatidylinozitol-4,5-bisfosfát, PI4P5K – fosfatidylinozitol-4-fosfát-5-kináza, PLA – fosfolipáza A, PLC – fosfolipáza C, PLD – fosfolipáza D. Obrázok bol modifikovaný podľa Ruelland a spol.<sup>36</sup>

Je známe, že abiotický stres, ako je nedostatok vody, teplotný, či osmotický stres, ovplyvňuje epigenetickú reguláciu a tiež spúšťa signálne kaskády závislé od lipidov, ktoré vedú k aktivácii obranných a adaptačných procesov rastlín<sup>32,36</sup> s dosahom na produkciu sekundárnych metabolitov. V práci Mousavi a spol. bola zistená pozitívna korelácia medzi mierou metylácie DNA a expresiou génu pre fosfatidylinozitol-4-kinázu v rôznych kultivaroch *Olea europea* v podmienkach salinického stresu<sup>37</sup>. Štúdia Zhao a spol. popisuje vzťah medzi modifikáciami na histónoch a expresiou génov zapojených do obrannej odpovede sprostredkovanej jasmonátovou signálnou dráhou pri biotickom strese<sup>38</sup>. Avšak vzájomný vzťah medzi epigenetickými modifikáciami, signálnymi fosfolipidmi a produkciou sekundárnych metabolitov v rastlinách je v súčasnosti málo zdokumentovaný a následky biotického/abiotického stresu v uvedenom kontexte komplexne hodnotené neboli.

#### 4. Špecifiká epigenetickej regulácie v rastlinách

Pre všetky živé organizmy platí, že ich fenotyp nie je výsledkom výlučne genetických procesov, ale je ovplyvňovaný a modifikovaný podmienkami, životným prostredím a jednotlivými interakciami<sup>39</sup>. Epigenetické zmeny môžu teda viesť k fenotypovej variácii vo vlastnostiach rastlín nezávislej od genotypu<sup>40</sup>. Pojem „fenotyp“ nereprezentuje iba morfológiu rastlín, ale aj bunky, ich veľkosť a štruktúru, počet a štruktúru chromozómov, ale aj zloženie a množstvo sekundárnych metabolitov, ktoré sú práve predmetom nášho záujmu.

Princípy rastlinnej fytotherapie sú založené na metabolitoch produkovaných rastlinami, z ktorých sa niektoré využívajú ako účinné liečivá. Epigenetické štúdie demon-

štrujú význam environmentálnych faktorov v epigenetických reguláciách génových expresií a popisujú metyláciu DNA ako pravdepodobne najvýznamnejší epigenetický mechanizmus, ktorý sa podieľa na vzniku farmaceuticky zvýhodnených fenotypov liečivých rastlín<sup>41</sup>. Tradičná čínska medicína už dávno potvrdzuje, že účinnosť a kvalita jedného typu liečivých rastlín nie je jednotná, pričom do značnej miery záleží na lokalite výskytu. Dokonca existujú prípady, kedy liečivé vlastnosti mali iba konkrétne jedince (napr. len určité stromy). Tieto rozdiely boli pozorované v tradičných medicínach v Afrike a v Číne (napr. *Panax ginseng* CA Mey v severovýchodnej časti Číny je jediný svojho druhu oficiálne uznaný v Číne za liečivo)<sup>42</sup>. V ďalšom výskume sa navyše ukázalo, že aj produkty sekundárneho metabolizmu sú významnou mierou ovplyvnené environmentálnymi faktormi<sup>43</sup>, ktoré sú implikované do procesov metabolických dráh fosfatidylinozitolov<sup>31</sup>.

Jedným z alternatívnych zdrojov rastlinných sekundárnych metabolitov sú *in vitro* kultúry liečivých rastlín. Paklitaxel je jedným z komerčne získavaných biologicky aktívnych zložiek produkovaných *in vitro* kultúrami *Taxus* spp. v bioreaktoroch. S pokrokom v oblasti molekulovej biológie a vývojom metód na detekciu epigenetických modifikácií bola zistená priama korelácia medzi produkciou taxánov a úrovňou metylácie DNA v bunkových líniiach rôzneho veku. Bolo zistené, že pokles produkcie taxánov v desaťročnej bunkovej línii je spôsobený hypermetyláciou promótorovej oblasti regulujúcej expresiu génu pre 13-*O*-3-amino-3-fenylpropanoyltransferázu<sup>44</sup>. Epigenetické regulácie biosyntézy sekundárnych metabolitov v *in vitro* kultúrach otvárajú novú kapitolu v stratégii genetického inžinierstva smerom k stabilným a vysoko-produkčným bunkovým líniiam.

#### 4.1. Regulačná úloha epigenetiky v sekundárnom metabolizme

Pri štúdiu súčasnej literatúry je nemožné nepovšimnúť si, že väčšina poznatkov o vplyve epigenetickej regulácie na sekundárny metabolizmus bola nadobudnutá práve pri skúmaní húb<sup>45</sup>. Huby, podobne ako rastliny, produkujú veľké množstvo biologicky aktívnych sekundárnych metabolitov, ktoré je možné použiť vo farmaceutickom priemysle. Najznámejší z nich je penicilín – antibiotikum produkované druhmi rodu *Penicillium*. Pfannenstiel a Keller<sup>46</sup> nedávno napísali komplexný prehľad o epigenetickej regulácii sekundárneho metabolizmu húb, pričom ďalšie literárne prehľady sa zameriavali na reguláciu biosyntézy sekundárnych metabolitov húb závislú od chromatinu<sup>47,48</sup>. Štúdie zameriavajúce sa na chemickú alternáciu epigenetickej regulácie húb preukázali, že biosyntéza sekundárnych metabolitov sa môže rýchlo zmeniť pomocou inhibítorov DNA-metyltransferáz alebo históndeacetylázy<sup>49</sup>. Napríklad výskum na endofytických hubách rastlín (*Pestalotiopsis crassiuscula*) preukázal, že pridanie 5-azacytidínu, inhibítora DNA-metyltransferázy, narušilo rovnováhu medzi hypometylovanou a hypermetylovanou DNA, čo výrazne pozmenilo metabolický profil endofytickej huby a viedlo k produkcii nového kumarínu, ktorý bol izolovaný a identifikovaný ako 4,6-dihydroxy-7-formyl-3-metylkumarín<sup>50,51</sup>. Tieto zistenia, spolu s mnohými ďalšími<sup>52</sup>, poskytujú neustále narastajúce množstvo dôkazov o význame epigenetiky v regulácii biosyntézy sekundárnych metabolitov.

Napriek skutočnosti, že väčšina doteraz uskutočnených výskumných prác bola uskutočnená na hubách, niektoré nové štúdie začali v poslednej dobe zhromažďovať poznatky o úlohe epigenetických mechanizmov a ich regulácii pri biosyntéze a akumulácii sekundárnych metabolitov aj v rastlinách<sup>53</sup>.

V spojitosti s odpoveďou rastlín na environmentálny stres zostáva otvorená otázka, akým spôsobom sa epigenetické modifikácie môžu implementovať do cieľových génov a ako sú kontrolované/regulované prostredníctvom signálnych dráh spúšťajúcich obrannú odpoveď rastliny.

#### 4.2. Epigenetický výskum sekundárneho metabolizmu rastlín

Epigenetické štúdie monitorujúce rastliny potvrdili, že jednotlivé epigenetické modifikácie korelujú s odchýlkami vo fenotypových vlastnostiach rastlín<sup>54</sup>. Okrem toho sa ukázalo, že tieto epigenetické alternácie sú zväčša lokalizované v transpozónoch. Bolo zistené, že tlak environmentálnych stresov v lokusoch transpozónov ovplyvňuje génovú expresiu, a teda spôsobuje rozdiely vo fenotype. Spolu s variáciami vo fenotype dochádza aj k zmene fytochemického profilu rastlín<sup>55</sup>, čo v niektorých prípadoch môže mať za následok rozdiely v účinnosti rastlinných produktov. Molekuloví biológovia a ekológovia už dávnejšie dokumentovali účinky rôznych biotopov na sekundárne metabolity produkované v rastlinách. Peñuelas a Llusia<sup>56</sup>

ukázali, že určité rastlinné metabolity môžu byť syntetizované iba v konkrétnych biotopoch a za určitých podmienok, a teda že ich obsah a podmienky rastu rastliny sú od seba závislé.

V štúdií vykonanej Guptom a spol. bola preukázaná nezanedbateľná úloha metylácie DNA pri regulácii biosyntézy a akumulácie izoflavonoidov<sup>57</sup>. Izoflavonoidy v sóji sa považujú za veľmi hodnotné molekuly s niekoľkými liečivými vlastnosťami, ich obsah v semenách je však zanedbateľný. Štúdia naznačuje spôsob, akým by pestovatelia mohli v budúcnosti kultivovať sóju obohatenú o izoflavonoidy. Výsledky demonštrovali pozitívnu úlohu 5-mC v kódujúcej oblasti génu, čo viedlo k jeho zvýšenej expresii a následnej syntéze izoflavonoidov<sup>57</sup>. Výsledky tejto štúdie nepochybne zvyšujú pochopenie epigenetickej regulácie biosyntetickej dráhy izoflavonoidov prostredníctvom metylácie cytozínu a môžu pomôcť získať genotypy sóje so zlepšeným výťažkom účinných metabolitov.

V inom výskume bol panel epigenetických rekombinantov *Arabidopsis thaliana* v šľachtených línách použitý na vyhodnotenie vplyvu epigenetických variácií na zmeny v produkcii sekundárnych metabolitov. Výsledky prezentované v štúdií naznačujú, že epigenetické mechanizmy sa aspoň čiastočne podieľajú na kontrole sekundárneho metabolizmu rastlín v listoch a kvetoch *Arabidopsis*<sup>27</sup>.

## 5. Závery

Na základe dostupných informácií možno konštatovať, že epigenetické mechanizmy a ich regulačné funkcie v rastlinách sú ovplyvňované biotopom a podmienkami prostredia. Rozdielne podmienky môžu viesť k epigenetickým modifikáciám, následkom ktorých dochádza k zmene vo fenotype rastlín, čo okrem iných zmien zahŕňa aj variácie v biosyntéze sekundárnych metabolitov. Presná súvislosť medzi epigenetickými modifikáciami a sekundárnym metabolizmom nebola dodnes objasnená a mohla by byť cieľom záujmu budúcich štúdií, nakoľko sa zdá byť prínosné priniesť viac svetla do spomínanej problematiky. Predmetom záujmu by mohlo byť tiež objasnenie súvislostí medzi epigenetickej reguláciou a fosfolipidovou signalizáciou rastlín v kontexte sekundárneho metabolizmu a nielen v ňom.

Doterajšie štúdie naznačujú, že existuje súvislosť medzi epigenetickými modifikáciami a lipidovou signalizáciou v nádorových bunkách, ale ako je to v rastlinách, zatiaľ známe nie je. V tom všetkom vidíme priestor pre mladých vedeckých pracovníkov, ktorí by svojimi výskumami pomohli priniesť viac porozumenia do vplyvu epigenetiky na fosfolipidovú signalizáciu a sekundárny metabolizmus rastlín.

*Vypracované s finančnou podporou Vedeckej grantovej agentúry (VEGA) Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky (1/0394/18, 1/0226/22) a grantu Univerzity Komenského pre mladých vedeckých pracovníkov (UK/242/2021, Nr. UK/272/2022).*



## Zoznam skratiek

5-mC	5-metylcytozín
DAG	diacylglycerol
IP <sub>6</sub>	myo-inozitol-hexakisfosfát
PA	kyselina fosfatidová
PLA	fosfolipáza A
PLC	fosfolipáza C
PLD	fosfolipáza D

## LITERATÚRA

- Miryeganeh M., Saze H.: *Popul. Ecol.* **62**, 17 (2020).
- Thiebaut F., Hemery A. S., Ferreira P. C. G.: *Front. Plant Sci.* **10**, 246 (2019).
- Gallusci P., Dai Z., Génard M., Gauffretau A., Leblanc-Fournier N., Richard-Molard C., Vile D., Brunel-Muguet S.: *Trends Plant Sci.* **22**, 610 (2017).
- Yang L., Wen K. S., Ruan X., Zhao Y. X., Wei F., Wang Q.: *Molecules* **23**, 762 (2018).
- Kooke R., Keurentjes J. J. B.: *J. Exp. Bot.* **63**, 3353 (2012).
- Feng S., Jacobsen S. E.: *Curr. Opin. Plant Biol.* **14**, 179 (2011).
- Pikaard C. S., Scheid O. M.: *Cold Spring Harbor Perspect. Biol.* **6**, a019315 (2014).
- Lämke J., Bäurle I.: *Genome Biol.* **18**, 124 (2017).
- Haring M., Bader R., Louwers M., Schwabe A., van Driel R., Stam M.: *Plant J.* **63**, 366 (2010).
- Baulcombe D. C., Dean C.: *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* **6**, a019471 (2014).
- Rendina González A. P., Preite V., Verhoeven K. J. F., Latzel V.: *Front. Plant Sci.* **9**, 1677 (2018).
- Wang J., Meng X., Dobrovolskaya O., Orlov Y., Chen M.: *Genomics, Proteomics Bioinf.* **15**, 301 (2017).
- Bewick A. J. a 18 spoluaurov: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **113**, 9111 (2016).
- Niederhuth C. E., Schmitz R. J.: *Biochim. Biophys. Acta, Gene Regul. Mech.* **1860**, 149 (2017).
- Zhang H., Lang Z., Zhu J.-K.: *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **19**, 489 (2018).
- Miura A., Yonebayashi S., Watanabe K., Toyama T., Shimada H., Kakutani T.: *Nature* **411**, 212 (2001).
- Bewick A. J., Schmitz R. J.: *Curr. Opin. Plant Biol.* **36**, 103 (2017).
- Harris C. J. a 20 spoluaurov: *Science* **362**, 1182 (2018).
- Xiao X., Zhang J., Li T., Fu X., Satheesh V., Niu Q., Lang Z., Zhu J.-K., Lei M.: *J. Integr. Plant Biol.* **61**, 110 (2019).
- Berger S. L., Kouzarides T., Shiekhhattar R., Shilatifard A.: *Genes Dev.* **23**, 781 (2009).
- Kouzarides T.: *Cell* **128**, 693 (2007).
- Berr A., Shafiq S., Shen W.-H.: *Biochim. Biophys. Acta, Gene Regul. Mech.* **1809**, 567 (2011).
- Deal R. B., Henikoff S.: *Curr. Opin. Plant Biol.* **14**, 116 (2011).
- Zhao T., Zhang Z., Jiang D.: *J. Genet. Genomics* **46**, 467 (2019).
- Kumar S.: *Epigenomes* **2**, 6 (2018).
- Han D., Chen C., Xia S., Liu J., Shu J., Nguyen V., Lai J., Cui Y., Yang C.: *Plant Commun.* **2**, 100091 (2021).
- Kooke R., Morgado L., Becker F., van Eekelen H., Hazarika R., Zheng Q., de Vos R. C. H., Johannes F., Keurentjes J. J. B.: *Genome Res.* **29**, 96 (2019).
- Verpoorte R., Contin A., Memelink J.: *Phytochem. Rev.* **1**, 13 (2002).
- Wink M.: *Medicines* **2**, 251 (2015).
- Jacobo-Velázquez D. A., González-Aguero M., Cisneros-Zevallos L.: *Sci. Rep.* **5**, 8608 (2015).
- Xue H.-W., Chen X., Mei Y.: *Biochem. J.* **421**, 145 (2009).
- Hou Q., Ufer G., Bartels D.: *Plant, Cell Environ.* **39**, 1029 (2016).
- Meijer H. J. G., Munnik T.: *Annu. Rev. Plant Biol.* **54**, 265 (2003).
- Wang G., Ryu S., Wang X.: *Methods Mol. Biol.* **861**, 123 (2012).
- Munnik T., Irvine R. F., Musgrave A.: *Biochim. Biophys. Acta, Lipids Lipid Metab.* **1389**, 222 (1998).
- Ruelland E., Kravets V., Derevyanchuk M., Martinec J., Zachowski A., Pokotylo I.: *Environ. Exp. Bot.* **114**, 129 (2015).
- Mousavi S. a 11 spoluaurov: *Sci. Rep.* **9**, 1093 (2019).
- Zhou C., Zhang L., Duan J., Miki B., Wu K.: *Plant Cell* **17**, 1196 (2005).
- Hsieh H.-Y., Chiu P.-H., Wang S.-C.: *Evid.-Based Complement. Alternat. Med.* **2011**, 816714 (2011).
- Richards C. L., Schrey A. W., Pigliucci M.: *Ecol. Lett.* **15**, 1016 (2012).
- Hao D.-C., Xiao P.-G.: *Chin. Herb. Med.* **10**, 239 (2018).
- China Pharmacopoeia Committee: *Chinese Pharmacopoeia of People's Republic of China*. Chemical Industry Press, Beijing 2010.
- Latzel V., Allan E., Bortolini Silveira A., Colot V., Fischer M., Bossdorf O.: *Nat. Commun.* **4**, 2875 (2013).
- Sanchez-Muñoz R., Bonfill M., Cusidó R. M., Palazón J., Moyano E.: *Plant Cell Physiol.* **55**, 2255 (2018).
- Cichewicz R. H.: *Nat. Prod. Rep.* **27**, 11 (2010).
- Pfannenstiel B. T., Keller N. P.: *Biotechnol. Adv.* **37**, 107345 (2019).
- Collemare J., Seidl M.-F.: *FEMS Microbiol. Rev.* **43**, 591 (2019).
- Strauss J., Reyes-Dominguez Y.: *Fungal Genet. Biol.* **48**, 62 (2011).
- Aldholmi M., Wilkinson B., Ganesan A.: *J. Antibiot.* **73**, 410 (2020).
- Yang X. L., Huang L., Ruan X.-L.: *J. Asian Nat. Prod. Res.* **16**, 412 (2014).

51. Yang X. L., Huang L., Li H. Y., Yang D. F., Li Z. Z.: *J. Asian Nat. Prod. Res.* 17, 333 (2015).
52. Pfannenstiel B. T., Greco C., Sukowaty A. T., Keller N. P.: *Fungal Genet. Biol.* 120, 9 (2018).
53. Lindermayr C., Rudolf E. E., Durner J., Groth M.: *Mol. Metab.* 38, 100951 (2020).
54. Reinders J., Wulff B. B. H., Mirouze M., Marí-Ordóñez A., Dapp M., Rozhon W., Bucher E., Theiler G., Paszkowski J.: *Genes Dev.* 23, 939 (2009).
55. Dubin M. J., Mittelsten Scheid O., Becker C.: *Curr. Opin. Plant Biol.* 42, 23 (2018).
56. Peñuelas J., Llusià J.: *J. Chem. Ecol.* 23, 979 (1997).
57. Gupta O. P., Dahuja A., Sachdev A., Jain P. K., Kumari S., Vinutha T. V., Praveen S.: *DNA Cell Biol.* 38, 510 (2019).
58. <https://biorender.com/>

**E. Balažová, A. Balažová, and M. Obložinský**  
*(Department of Cell and Molecular Biology of Drugs, Faculty of Pharmacy, Comenius University Bratislava, Slovakia): Epigenetic Modifications in Plants – Impact on Phospholipid Signaling and Secondary Metabolism*

Plants are considered as the "masters" of epigenetic regulation. Being exposed to many environmental factors

during the vegetation period, they have developed mechanisms on the molecular level that help them rapidly and reversibly change their epigenetic status and survive environmental stress. Recent studies document the importance of epigenetic control in plant responses to environmental stress through changes in gene activity and expression, resulting in metabolic pathways modifications as well. This brief review focuses on epigenetic modifications induced by an abiotic stress and on the effects of changes in phospholipid signalling, especially concerning the formation of secondary metabolites in plants.

**Keywords:** epigenetics, secondary metabolites, phospholipid signalling, environmental stress

- Balažová E., Balažová A., Obložinský M.: *Chem. Listy* 116, 416–422 (2022).
- <https://doi.org/10.54779/chl20220416>

#### *Acknowledgements*

*This work was supported by the Scientific Grant Agency (VEGA) of the Ministry of Education, Science, Research and Sport of the Slovak Republic (Nr. 1/0394/18, Nr. 1/0226/22) and by the Grant of Comenius University (Nr. UK/242/2021, Nr. UK/272/2022).*

# SPOJENIE EXTRAKCIE S VYUŽITÍM TEPLoty ZÁKALU MICELÁRNYCH ROZTOKOV S ELEKTROTERMICKOU ATÓMOVOU ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU

INGRID HAGAROVÁ

Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovensko  
ingrid.hagarova@uniba.sk

Došlé 2.2.22, prijaté 19.4.22.

**Kľúčové slová:** elektrotermická atómová absorpčná spektrometria, extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov, analýza ultrastopových prvkov, environmentálne vzorky, biologické tekutiny, potravinové vzorky

• <https://doi.org/10.54779/chl20220423>

## Obsah

1. Úvod
2. Princíp extrakcie s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov
3. Postup extrakcie s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov
4. Spojenie extrakcie s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov a elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie
5. Parametre elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie
  - 5.1. Dávkovanie vzorky a kalibrácia
  - 5.2. Teplotný program
  - 5.3. Chemická modifikácia
  - 5.4. Spektrálne interferencie
6. Analyzované vzorky
  - 6.1. Environmentálne vody
  - 6.2. Biologické tekutiny
  - 6.3. Potravinové vzorky
  - 6.4. Tuhé environmentálne materiály
  - 6.5. Zaujímavé aplikácie
7. Záver

## 1. Úvod

Separáčne techniky majú v analytickej chémii určite nezastupiteľné miesto. Tento fakt je spojený so snahou kvantifikovať často ultrastopové koncentrácie sledovaného analytu v značne komplexných rôznorodých matriciach. V súčasnosti možno v dostupnej literatúre nájsť nemalé množstvo rôznych separačno-prekoncentračných postupov, ktoré boli využité v spojení s rôznymi kvantifikačnými

metódami pri analýze širokej škály analytov, pričom k najpreferovanejším možno zaradiť techniky extrakčné. V prípade kvapalných matric a v závislosti od použitej extrakčnej fázy možno extrakcie rozdeliť na dve základné skupiny, a to na extrakcie v systéme tuhá fáza-kvapalina a v systéme kvapalina-kvapalina. Obidva typy extrakcií prešli od svojich začiatkov mnohými a často až radikálnymi úpravami. Okrem hlavného cieľa, ktorý separáčne techniky sledujú v prípade selektívnej separácie určitého (ultra)stopového cieľového analytu, a to vypracovanie spoľahlivého separačno-prekoncentračného postupu, nemožno opomenúť ani ďalšie kritériá, ktoré musia spĺňať, a to bezpečnosť, rýchlosť, finančnú nenáročnosť a v neposlednom rade sa do popredia dostávajú kritériá zohľadňujúce princípy zelenej chémie<sup>1</sup>. V prípade extrakčných techník je pozornosť v tomto smere zameraná na redukciiu používania koncentrovaných kyselín a organických činidiel, minimalizáciu času potrebného na úpravu vzorky a efektívne využitie energie. Mnohé z týchto požiadaviek bolo možné dosiahnuť s využitím miniaturizácie a automatizácie navrhovaných extrakčných postupov<sup>2</sup>. Snaha vynechať organické činidlá pri extrakciách v systéme kvapalina-kvapalina viedla k návrhu rôznych nových postupov s využitím širokej škály extrakčných činidiel. Jednou z alternatív je použitie netoxických a neprchavých tenzidov. V prípade využitia neiónových tenzidov, kde k preskupeniu micelotvorných zložiek a vzniku ďalšej fázy dochádza po zahriatí nad určitú teplotu, hovoríme o extrakcii s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (Cloud Point Extraction, CPE).

## 2. Princíp extrakcie s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov

Princíp fázovej separácie v CPE spočíva v tom, že po pridaní neiónového tenzidu (ktorého koncentrácia musí byť vyššia ako kritická micelárna koncentrácia) k vodnému roztoku a následnom zahriatí nad určitú teplotu (ktorá je charakteristická pre každý tenzid), dochádza k vytvoreniu zákalu v dôsledku preskupenia micelotvorných zložiek a vzniku ďalšej fázy. Získavajú sa tak dve fázy, a to tenzidom obohatená fáza (ktorá obsahuje hydrofóbne a nepolárne zlúčeniny zachytené najčastejšie v nepolárnych jadrách micel) a vodná fáza (kde je koncentrácia tenzidu blízka kritickej micelárnej koncentrácii)<sup>3</sup>. Štúdie venované objasneniu mechanizmu tejto separácie poukazujú na to, že takáto fázová separácia je výsledkom súťaženia medzi entropiou (ktorá uprednostňuje miešateľnosť micel vo vode) a entalpiou (ktorá uprednostňuje separáciu)<sup>4</sup>, takže vytvorenie zákalu a fázová separácia je dej reverzibilný a po nastolení pôvodných podmienok dochádza k opätovnému vzniku homogénneho systému<sup>5</sup>.

### 3. Postup extrakcie s využitím teploty zákalu micelárných roztokov

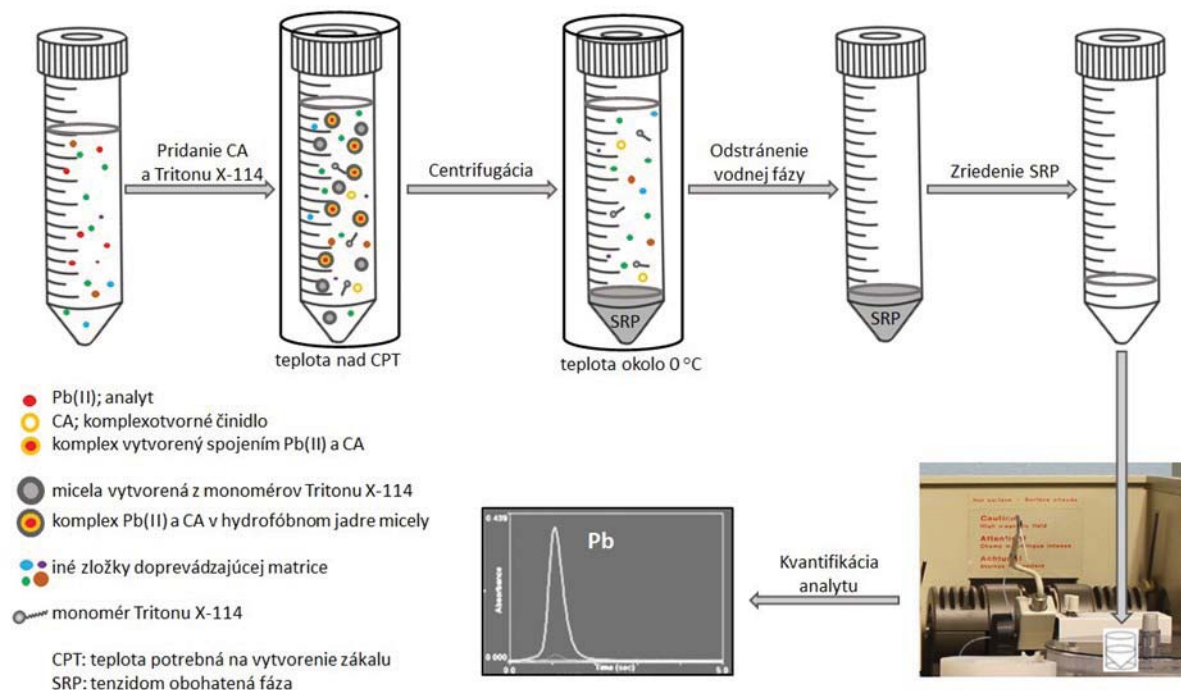
Detailne bol postup CPE (vhodný na separáciu a prekoncentráciu iónových analytov) opísaný v článku publikovanom v Chemických listoch v roku 2009 (cit.<sup>6</sup>). Tu si ho však dovoľm načrtnúť opäť, a to z dôvodu lepšej predstavy toho, čo všetko je potrebné v CPE postupe optimalizovať.

Prvým krokom CPE postupu je často vytvorenie vhodného hydrofóbného komplexu sledovaného analytu, ktorý môže byť následne zachytený najčastejšie v hydrofóbnom jadre micely. S tým súvisí výber vhodného komplexotvorného činidla a optimalizácia jeho koncentrácie. Po pridaní zvoleného komplexotvorného činidla sa ku kvapalnej vzorke pridá neiónový tensid s určitou optimálnou koncentráciou. Po dôkladnom premiešaní sa roztok zahreje nad teplotu potrebnú na vytvorenie zákalu. Po určitom inkubačnom čase nasleduje separácia fáz (najčastejšie urýchlená centrifugáciou). Hydrofóbné a nepolárne zlúčeniny najčastejšie zachytené v nepolárnych jadrách miciel sa nachádzajú v tenzidom obohatenej fáze, objem ktorej sa pohybuje často v stovkách mikrolitrov, čím dochádza k nakoncentrovaniu analytu. Pre dokonalejšiu separáciu tenzidom obohatenej fázy od vodnej fázy je vhodné zvýšiť jej viskozitu (najčastejšie s využitím ľadového kúpeľa). Po ochladení nasleduje odstránenie vodnej fázy a následne mierne zriedenie vysokoviskózneho tenzidom obohatenej fázy pridaním činidla, ktoré je vhodné

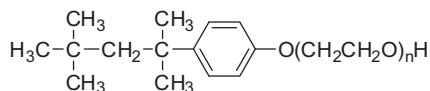
pre zvolený detektor. Pri vypracovávaní spoľahlivého CPE postupu je každému jednému kroku venovaná značná pozornosť. Väčšina publikovaných prác uprednostňuje tzv. jednorozmernú analýzu dát pri optimalizácii experimentálnych parametrov. Práce, v ktorých sú použité multivariačné schémy pre vypracovanie spoľahlivého CPE postupu, vysoko vyzdvihujú úsporu času, energie, chemikálií a financií; čo je samozrejme spojené so znížením počtu experimentov.

Cieľom tohto príspevku je uviesť detailnejší pohľad na spojenie CPE a elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie (ETAAS) s uvedením nedávno publikovaných prác.

Schématické znázornenie CPE v spojení s ETAAS kvantifikáciou sledovaného analytu je uvedené na obr. 1. Na obrázku je ako tensid uvedený Triton X-114, pretože vo väčšine publikovaných prác, ktoré sú venované vypracovaniu CPE postupu na separáciu (ultra)stopových prvkov, možno nájsť práve tento neiónový tensid (štruktúrne znázornený na obr. 2). Je to vďaka jeho optimálnym fyzikálochemickým vlastnostiam, ktorými sú nízka teplota potrebná na vytvorenie zákalu 23–25 °C (čo je zvlášť dôležité pri extrakcii termálne nestabilných kovových chelátov) a vysoká hustota 1,052 g ml<sup>-1</sup> (čo uľahčuje fázovú separáciu)<sup>7</sup>. Tento tensid možno nájsť vo viac ako 80 % publikovaných prác venovaných separácii a prekoncentracii (ultra)stopových prvkov<sup>8</sup>.



Obr. 1. Schématické znázornenie CPE postupu na separáciu a prekoncentráciu iónových analytov pred ich kvantifikáciou metódou ETAAS. Ilustračný analyt v tomto prípade je Pb(II)

Obr. 2. Štruktúrny vzorec pre Triton X-114 ( $n = 7-8$ )

#### 4. Spojenie extrakcie s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov a elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie

Začiatky CPE možno nájsť uprostred sedemdesiatych rokov 20. storočia, kedy Hiroto Watanabe a jeho spolupracovníci experimentovali s výmenou bežne používaných organických činidiel za tenzidy, pri separácii stopových kovov Co(II), Ni(II) a Zn(II) po ich prevedení na hydrofóbne komplexy reakciou s 1-(2-pyridylazo)-2-naftolom (cit.<sup>9-13</sup>). Od tohto svojho uvedenia sa CPE stala využívaná nielen pri separácii a prekoncentracii rôznych (ultra) stopových prvkov vo forme ich hydrofóbných komplexov, ale aj pri purifikácii proteínov a separácii rôznych organických polutantov, predovšetkým z environmentálnych, potravinových a biologických kvapalných vzoriek.

Prvé spojenie CPE a ETAAS je z roku 2001, kedy bol prezentovaný CPE postup využívajúci neiónový tenzid Triton X-100 na selektívnu separáciu Fe(III) z riečnej vody<sup>14</sup>. V roku 2002 Constantine Stalikas vypracoval prehľadný článok, v ktorom zosumarizoval existujúce práce venované predovšetkým CPE postupom, ktoré poslúžili na separáciu a prekoncentraciu stopových kovov<sup>15</sup>. V tomto prehľade, v časti venovanej ETAAS, nie je uvedená žiadna praktická práca. V ďalších dvoch rokoch bolo možné nájsť po dve práce. V roku 2003 boli obidve práce venované separácii stopových kovov z biologických vzoriek<sup>16,17</sup>. V roku 2004 je jedna práca venovaná separácii Cd(II) z morskej vody<sup>18</sup> a druhá práca je venovaná stanoveniu celkového Cr, ale aj selektívnemu stanoveniu jeho špécii (Cr(III) a Cr(VI)) vo vzorkách cigariet ako aj v ich popole<sup>19</sup>. V období rokov 2005–2021 možno nájsť postupný nárast počtu prác, ktoré sú venované spojeniu CPE a ETAAS. Niektoré z prác, ktoré boli publikované za uplynulých šesť rokov, sú uvedené v tab. I.

Zatiaľ čo vo svojich začiatkoch boli jednotlivé kroky CPE postupov takmer identické a aplikované väčšinou na environmentálne vody (často sa líšili iba sledovaným analytom a použitým komplexotvorným činidlom), v súčasnosti možno nájsť v literatúre niekoľko typov inovovaných CPE postupov<sup>8</sup>, ktoré sú často využívané pri analýze komplexnejších matric, a to biologických tekutín<sup>30</sup>, potravinových vzoriek<sup>31</sup> alebo rôznych tuhých environmentálnych materiálov (buď po výluhu alebo po rozklade)<sup>32</sup>. Niektoré zaujímavé aplikácie inovovaných CPE postupov budú uvedené v časti 6.5.

#### 5. Parametre elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie

Optimalizácia parametrov pre spoľahlivú kvantifikáciu sledovaného analytu s využitím ETAAS je rovnako dôležitá ako optimalizácia parametrov pre vypracovanie spoľahlivého CPE postupu. V prípade spojenia CPE a ETAAS je hlavná pozornosť venovaná: (1) dávkovaniu vzorky a kalibrácii, (2) teplotnému programu, (3) použitiu chemických modifikátorov a (4) spektrálnym interferenciam.

##### 5.1. Dávkovanie vzorky a kalibrácia

V prípade použitia ETAAS kvantifikácie, väčšina laboratórií využíva spektrometre vybavené grafitovými kvyetami. V súčasnosti sú stále najčastejšie využívané pyrolyticky pokryté priečne vyhrievané grafitové kvety s vloženou platformou. Z mnohých publikovaných prác je zrejmé, že správanie organických činidiel pri injektovaní do grafitovej kvety a následnej atomizácii v ETAAS nie je uniformné<sup>33</sup>. Zovšeobecnené zistenia však vedú k záveru, že kontaktný uhol medzi molekulami vody a povrchovým uhlíkom grafitovej kvety je 85,7° a uhol medzi molekulami organických činidiel a povrchovým uhlíkom grafitovej kvety sa často pohybuje medzi 0–10° (cit.<sup>15</sup>). Týmto zisteniami možno odôvodniť určité znaky nestability systému voda/grafit a značnú kompatibilitu systému organické činidlo/grafit. Aj prítomnosť tenzidov v analyzovaných roztokoch môže viesť k zmenšeniu kontaktného uhla, čo môže taktiež napomôcť pri rovnomernom dávkovaní vzorky na grafitový povrch. Tieto zistenia viedli k zavedeniu používania tenzidov (predovšetkým zo série Triton X) práve na zvýšenie zrnčavosti grafitového povrchu v ETAAS.

V publikovanej literatúre nemožno nájsť CPE postupy s priamym dávkovaním vysokoviskózneho tenzidom obohatenej fázy do grafitového atomizátora. ETAAS kvantifikácia sa deje až po nariadení tejto fázy. Najčastejšie sú používané metanolicke alebo etanolicke roztoky zriedenej kyseliny dusičnej (príklady možno nájsť v tab. I). V prípade dávkovania týchto roztokov do grafitovej kvety neboli opísané žiadne problémy. Aj napriek tomu, že v literatúre možno naraziť na poznámky o možnosti ručného dávkovania extraktov do grafitovej kvety, takmer vo všetkých publikovaných prácach sú využívané automatické dávkovače s dávkovacou kapilárou. V prípade automatického dávkovania možno nájsť dávkované objemy v rozmedzí od 5 do 40  $\mu\text{l}$ , väčšinou to však býva 10 alebo 20  $\mu\text{l}$ . V prípade automatického dávkovania metanolicke alebo etanolicke roztokov zriedenej kyseliny dusičnej neboli zistené žiadne straty analytu, ktoré by mohli byť spôsobené adsorpciou na steny dávkovacej kapiláry.

V prípade využitia atómovej absorpcie vykazujú organické činidlá miešateľné s vodou absorpčné píky podobné absorpčným píkom, ktoré sú získavané pre vodné roztoky<sup>33</sup>. Organické činidlá nemišateľné s vodou vykazujú nižšie a širšie absorpčné píky<sup>33</sup>. Pri použití metanolicke a etanolicke roztokov zriedenej kyseliny dusičnej je tak

Tabuľka I

Príklady nedávno publikovaných prác, v ktorých bolo využité spojenie CPE a ETAAS

Analyt	Komplexotvorné činidlo	Tenzid	Činidlo na riedenie tenzidom obohatenej fázy	LOD <sup>a</sup> [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]	PF <sup>b</sup>	Lit.
V(V)	5-Br-PADAP	TX-114	1% (v/v) HNO <sub>3</sub> v C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,130	13	20
As(III)	APDC	TX-114	0,1M HNO <sub>3</sub> v CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	0,028	20	21
Pb(II)	APDC	TX-114	0,2M HNO <sub>3</sub> v CH <sub>3</sub> OH	0,060	32	22
Sb(III)	APDC	TX-114	0,05M HNO <sub>3</sub> v CH <sub>3</sub> OH	0,060	12	23
Rh(III)	5-I-PADMA	TX-114	0,1M HNO <sub>3</sub> v CH <sub>3</sub> OH	0,023	200	24
Ni(II)	5-Br-PADMA	TX-114	0,1M HNO <sub>3</sub> v CH <sub>3</sub> OH	0,031	200	25
Tl(III)	DTPA	TX-114	2% (v/v) HNO <sub>3</sub> v CH <sub>3</sub> OH	0,015	25	26
Cu(II)	H <sub>2</sub> Dz	TX-114	1% (v/v) HNO <sub>3</sub> v C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,030	18	27
Cd(II)	H <sub>2</sub> Dz	TX-114	1% (v/v) HNO <sub>3</sub> v C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,120	11	27
Te(IV)	APDC	TX-114	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,0011	87	28
Pd(II)	5-Br-4-CH <sub>3</sub> -PADMA	TX-114	0,1M HNO <sub>3</sub> v CH <sub>3</sub> OH	0,050	200	29

<sup>a</sup> Medza dôkazu; <sup>b</sup> prekoncentračný faktor; 5-Br-PADAP: 2-(5-brómo-2-pyridylazo)-5-dietylaminofenol; APDC: pyrolidín ditiokarbamát amónny; 5-I-PADMA: 2-(5-iódo-2-pyridylazo)-5-dimetylaminoanilín; 5-Br-PADMA: 2-(5-brómo-2-pyridylazo)-5-dimetylaminoanilín; DTPA: kyselina dietyléntriámín pentaocetová; H<sub>2</sub>Dz: difenylditiokarbazón; 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA: 2-(5-brómo-4-metyl-2-pyridylazo)-5-dimetylaminoanilín; TX-114: Triton X-114

možné v prípade ETAAS kvantifikácie sledovaného analytu použiť bežne zaužívanú kalibráciu s kalibračnými roztokmi pripravenými iba v zriedenej kyseline dusičnej.

## 5.2. Teplotný program

Teplotný program v ETAAS má štyri základné kroky: (1) sušenie, (2) termický rozklad, (3) atomizáciu a (4) čistenie. V mnohých publikovaných prácach sú často optimalizované všetky štyri kroky teplotného programu, spolu s optimalizáciou času potrebného na dosiahnutie požadovanej teploty ako aj času, počas ktorého je nastavená teplota zachovaná. Čo sa týka optimalizácie teplotných programov, v publikovanej literatúre nie je zriedkavosťou sušenie vo viacerých krokoch. V prípade spojenia CPE a ETAAS boli opísané teplotné programy, kde sa sušenie vzorky uskutočnilo v dvoch krokoch<sup>22,26,27,34–36</sup>, no možno nájsť aj prípady, kedy bolo sušenie uskutočnené až v troch krokoch<sup>23,37,38</sup>. Možno to pripísať snahe o reprodukovateľné sušenie vzorky, kde je hlavným cieľom zabránenie prudkému varu použitého činidla, s čím môže byť následne spojené nežiadúce rozptýlenie vzorky po povrchu grafitovej kvety.

Aj napriek tomu, že výrobcovia atómových absorpčných spektrometrov odporúčajú určité teploty termického rozkladu ako aj teploty atomizácie pre stanovované prvky, optimalizácia týchto parametrov je v prípade analýzy metanolických a etanolických roztokov nevyhnutnosťou.

Ďalším dvom krokom teplotného programu je tak venovaná naozaj značná pozornosť. V nejednej publikovanej práci sa optimálne teploty termického rozkladu a teploty atomizácie zisťujú experimentálne z kriviek termického rozkladu a kriviek atomizácie. Pre sledovaný analyt ide často o porovnanie kriviek pre kalibračné roztoky pripravené v zriedenej kyseline dusičnej a kriviek pre metanolické alebo etanolické roztoky získané po CPE separácii. Nastavenie vhodných teplôt pre obidva typy roztokov vedie k možnosti kalibrovať bežne zaužívaným spôsobom.

Ďalším faktorom, ktorý zohráva dôležitú úlohu pri nastavení optimálnych teplôt je použitie chemických modifikátorov. Značný rozdiel v optimálnych teplotách termického rozkladu, ale aj atomizácie možno zdokumentovať v prípade analýzy predovšetkým prchavých analytov (napr. As, Sb, Se), kedy pri použití vhodného modifikátora analytu možno zaznamenať posun k vyšším teplotám až o niekoľko stoviek stupňov Celzia (cit.<sup>39–41</sup>).

## 5.3. Chemická modifikácia

Použitie chemických modifikátorov v ETAAS má za úlohu buď modifikáciu analytu (kde ide o snahu termicky stabilizovať prchavé prvky) alebo modifikáciu matrice (kde je snaha zvýšiť prchavosť doprevádzajúcej matrice). V literatúre nie sú zriedkavosťou ani zmesné chemické modifikátory, ktoré majú za úlohu oboje, ako modifikáciu analytu, tak aj modifikáciu matrice.

Pri použití chemických modifikátorov sa možno stretnúť s dvomi základnými stratégiami, a to buď s injektovaním kvapalného modifikátora pred injektovaním alebo po injektovaní vzorky do grafitovej kvety (prípadne injektovaním súčasne kvapalnej zmesi modifikátora a vzorky) alebo použitie tzv. permanentných modifikátorov, ktoré tvoria určitý kompaktný povlak na stene grafitovej kvety alebo na vlozenej platforme. V ojedinelých prípadoch možno v literatúre natrafiť aj na kombináciu oboch prístupov.

Z kvapalných chemických modifikátorov, ktoré možno nájsť v prípade spojenia CPE a ETAAS, patrí k najpoužívanejším  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ . Možno sa s ním stretnúť pri kvantifikácii Sb (cit.<sup>42</sup>), Cd a Pb (cit.<sup>35</sup>), Hg (cit.<sup>38</sup>) a Te (cit.<sup>28</sup>). Zmesný modifikátor obsahujúci  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  a  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  bol úspešne využitý pri kvantifikácii Cu (cit.<sup>27</sup>), Cd (cit.<sup>27</sup>) a As (cit.<sup>21</sup>). Použitie  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  bolo súčasťou meraní pri kvantifikácii Pb (cit.<sup>22</sup>). Permanentný modifikátor (Ir) bol úspešne využitý pri kvantifikácii Cd, Hg, Bi (cit.<sup>37</sup>) a Tl (cit.<sup>26,37</sup>).

#### 5.4. Spektrálne interferencie

Absorpcia žiarenia, ktorá môže byť spôsobená doprevádzajúcimi zložkami analyzovanej matrice, vedie k vzniku spektrálnych interferencií. V prípade spojenia CPE a ETAAS sú spektrálne interferencie, ktoré by mohli byť spôsobené doprevádzajúcimi zložkami analyzovanej matrice, značne zredukované práve vďaka separácii sledovaného analytu od matrice vzorky. Interferenčné štúdie v publikovaných prácach sú tak často zamerané na prvky, ktoré majú tendenciu byť spoluextrahované so sledovaným analytom (to hlavne v prípadoch použitia menej selektívnych komplexotvorných činidiel, ktoré sú schopné tvoriť hydrofóbne komplexy s viacerými prvkami). Tieto obavy sa strácajú v prípade použitia vysoko selektívnych komplexotvorných činidiel. V prípade použitia skupinových komplexotvorných činidiel musí byť dôkladná pozornosť venovaná úprave pH, kde je potrebné zvoliť pH, pri ktorom tvorí stabilný hydrofóbny komplex práve sledovaný analyt. Ak ani úprava pH nevedie k extrakcii len sledovaného analytu, tu zohráva dôležitú úlohu vysoká selektivita ETAAS, vďaka ktorej v publikovaných prácach nie sú opisované žiadne závažné interferencie spôsobené možnými spoluextrahovanými prvkami.

Spektrálne interferencie spôsobené nešpecifickou absorpciou pozadia v AAS (v čom je obsiahnutá absorpcia žiarenia molekulami alebo ich fragmentami a rozptyl svetla na nevyparených tuhých časticičkách) možno korigovať s využitím tzv. korektora pozadia. V súčasnosti takmer nemožno natrafiť v publikovaných prácach na merania bez použitia korektora pozadia. Odhadom možno zhrnúť, že obidva typy korekcie pozadia, a to kontinuálny zdroj žiarenia využívajúci deutériovú výbojku ako aj korektor pozadia, pri ktorom je využitý Zeemanov jav, sú v publikovaných prácach venovaných spojeniu CPE a ETAAS zastúpené pomerne rovnako (50:50).

## 6. Analyzované vzorky

Zatiaľ čo vo svojich začiatkoch boli CPE postupy aplikované prevažne na environmentálne vody, v súčasnosti nie sú zriedkavosťou postupy aplikované na komplexnejšie matrice. Často sú to predovšetkým biologické tekutiny, kvapalné potravinové vzorky a výluhy tuhých environmentálnych materiálov. V prípade stanovenia celkových koncentrácií sledovaných ultrastopových analytov možno v literatúre nájsť aj postupy aplikované na tuhé potravinové alebo environmentálne matrice, čomu predchádza použitie optimálneho rozkladu analyzovaného materiálu.

### 6.1. Environmentálne vody

Snaha kvantifikovať ultrastopové prvky v environmentálnych vodách s využitím spojenia CPE a ETAAS jednoznačne dominuje. V publikovaných prácach možno nájsť analýzy environmentálnych vôd rôznej komplexity (pitné<sup>24,26,28,38,43</sup>, rôzne povrchové<sup>20,22,24–26,28,29,43</sup>, podzemné<sup>20,22,26,28</sup>, morské<sup>27,28</sup>, minerálne<sup>23,38,43</sup>), ale úspešne sa podarilo aplikovať vypracované CPE postupy aj na separáciu a prekoncentráciu sledovaného analytu vo vodách vypúšťaných z čističiek odpadových vôd<sup>22</sup>, vo vodách použitých v petrochemickom priemysle<sup>37</sup> alebo v odpadových vodách z domácností<sup>37</sup>.

Aj v prípade vypracovávaní CPE postupov, pri ktorých je cieľom kvantifikácia ultrastopového analytu v biologických tekutinách, potravinových vzorkách alebo v rôznych tuhých environmentálnych materiáloch, sú často vypracované postupy aplikované aj na environmentálne vody.

Úprava environmentálnych vôd po odbere je relatívne jednoduchá a často zahŕňa filtráciu a úpravu pH (cit.<sup>20,22,27</sup>). Pitné vody sú často použité na CPE postup bez predchádzajúcej úpravy<sup>28,38</sup>.

### 6.2. Biologické tekutiny

Z biologických tekutín sú najčastejšie analyzované moč, krv, krvné sérum alebo krvná plazma<sup>30</sup>. Z dôvodu prítomnosti rôznych organických zlúčenín si tento typ vzoriek vyžaduje pred použitím CPE postupu vhodnú predúpravu. V prípade vzoriek moču síce možno natrafiť na postupy, kde boli vzorky iba jednoducho nariadené deionizovanou vodou<sup>44</sup>, ale častejšie boli vo vzorkách najskôr vyžrážané proteíny kyselinou trichlóroctovou a až následne boli vzorky nariadené<sup>45</sup>. Často sú však vzorky moču rozložené, s využitím  $\text{HNO}_3$  (cit.<sup>46</sup>), alebo jej zmesi s  $\text{HClO}_4$  (cit.<sup>47</sup>), alebo s  $\text{H}_2\text{O}_2$  (cit.<sup>48</sup>). Po kyslom rozklade vzoriek nasleduje často neutralizácia s využitím  $\text{NH}_4\text{OH}$  (cit.<sup>49</sup>) alebo  $\text{NaOH}$  (cit.<sup>50</sup>).

Aj postupy prípravy vzoriek krvného séra alebo plazmy často zahŕňajú v prvom kroku vyžrážanie proteínov kyselinou trichlóroctovou, po ktorej nasleduje zriedenie vzoriek deionizovanou vodou<sup>44,51</sup> alebo neutralizácia s využitím  $\text{NaOH}$  (cit.<sup>50</sup>). V publikovanej literatúre nie sú zriedkavosťou ani kyslé rozklady s využitím zmesi  $\text{HNO}_3$

a  $\text{HClO}_4$  (cit.<sup>52</sup>),  $\text{HNO}_3$  spolu s  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{HClO}_4$  (cit.<sup>53</sup>) alebo zmesi  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  (cit.<sup>54</sup>). V publikáciách, kde boli analyzované vzorky celej krvi, bola použitá na rozklad vzoriek zmes  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  (cit.<sup>48,55</sup>).

Po získaní homogénneho roztoku je časť vzorky použitá na CPE postup, po ktorom nasleduje kvantifikácia sledovaného analytu metódou ETAAS.

### 6.3. Potravinové vzorky

Z potravinových vzoriek boli CPE postupy využité pri analýze piva, vína, plechovkových nealkoholických nápojov, paradajkovej pasty, čerstvého ovocia a zeleniny, obilnín, strukovín, ryže, kukurice, rôznych konzervovaných potravín, ale aj potravín predávaných v práškovej forme.

Kvapalné potravinové vzorky zvyčajne vyžadujú menej krokov predúpravy v porovnaní s tuhými vzorkami potravín<sup>56</sup>. V niektorých prípadoch postačuje jednoduché nariadenie, no možno nájsť postupy, kde bola použitá evaporácia alebo destilácia<sup>57</sup>. Tuhé vzorky potravín sa zvyčajne premyjú deionizovanou vodou, vysušia do konštantnej hmotnosti, pomelú na jemný prášok a preosejú. Po homogenizácii sa alikvotná časť práškovej vzorky použije na rozklad, ale možno nájsť aj postupy, kde bolo použité suché spolpolnenie<sup>57</sup>. Pri kyslom rozklade vzoriek je opäť často využívaná  $\text{HNO}_3$  (cit.<sup>58</sup>) alebo jej zmes s  $\text{HClO}_4$  (cit.<sup>59</sup>), alebo s  $\text{H}_2\text{O}_2$  (cit.<sup>60</sup>). V publikovanej literatúre možno nájsť aj na špeciálne kombinácie, ako napríklad zmes  $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$  (cit.<sup>61</sup>), zmes  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  (cit.<sup>62</sup>) alebo zmes  $\text{HCl}/\text{HClO}_4$  (cit.<sup>62</sup>). V prípade neprchavých prvkov je možné použiť suché spolpolnenie pri vysokých teplotách (v rozmedzí 500–600 °C), po ktorom nasleduje zvlhčenie zmesou kyselín<sup>60</sup>. Po získaní číreho roztoku nasleduje jeho zriedenie na konečný požadovaný objem deionizovanou vodou. Nakoniec sa časť takto pripraveného roztoku preniesie do extrakčnej nádoby a použije sa na CPE postup.

### 6.4. Tuhé environmentálne materiály

Úprava tuhých environmentálnych materiálov (najmä pôdy, sedimenty, horniny) si pred samotnou analýzou vyžaduje zvýšenú pozornosť. Značná rôznorodosť medzi vzorkami vedie k tomu, že častokrát je potrebné optimalizovať postup prevedenia vzorky do kvapalného stavu s ohľadom na predpokladané zloženie vzoriek. Často sú využívané rozklady so zmesou kyselín<sup>63,64</sup>.

Po odbere tuhých environmentálnych materiálov nasleduje rad krokov vedúci k získaniu tuhej homogénnej reprezentatívnej vzorky, ktorej časť je následne prevedená do roztoku. Ak ide o kyslé rozklady, častokrát sa používa zmes troch a viac kyselín, ktoré nasledujú v určitom poradí. Aj v tomto prípade platí, že po získaní homogénneho roztoku je jeho časť použitá na CPE postup.

V niektorých publikovaných prácach, kde nebol záujem sústredený na získanie informácie o celkovej koncentrácii sledovaného analytu, ale išlo o zistenie mobilnej, prípadne potenciálne mobilnej časti analytu, je pre CPE postup použitý výluh v určitom vhodnom činidle. Často

možno naraziť na analýzu výluhov pripravených v deionizovanej vode<sup>28</sup>. V takomto prípade je využitie prekoncentračného kroku nevyhnutnosťou, pretože koncentrácie záujmových analytov (často toxických prvkov) sa v takomto type výluhov pohybujú na ultrastopových úrovniach. Takže po získaní výluhu často nasleduje filtrácia, doplnenie objemu na požadovanú hodnotu a časť z takto získaného roztoku je použitá na CPE postup a následnú kvantifikáciu sledovaného analytu metódou ETAAS.

### 6.5. Zaujímavé aplikácie

Klasický CPE postup sa skladá z niekoľkých za sebou nasledujúcich krokov, čo spolu môže trvať 30–45 minút (cit.<sup>65</sup>). Zahrievanie vzoriek a vytvorenie zákalu sa v takýchto postupoch uskutočňuje najčastejšie v termostatovaných vodných kúpeľoch. Snaha urýchliť celý postup a snaha využiť iné typy energie viedli k návrhu rýchlo synergetickej CPE (RS-CPE), ultrazvukom podporovanej CPE (UA-CPE) a mikrovlnami podporovanej CPE (MW-CPE). Snaha vynechať metanolické roztoky viedla k návrhu duálnej CPE (d-CPE), kde sa používajú dva klasické CPE postupy za sebou a analyt je spätne extrahovaný do vodnej fázy.

Príklady zaujímavých aplikácií publikovaných v posledných rokoch, v ktorých boli využité modifikované CPE postupy, možno nájsť aj v spojení s ETAAS kvantifikáciou sledovaného analytu.

Postupy pre selektívne stanovenie  $\text{Hg(II)}$ , metylortuti a celkovej  $\text{Hg}$  vo vodách a sladkovodných rybách opísali Thongshaw a spol.<sup>38</sup>. Selektívnu extrakciu  $\text{Hg(II)}$  zo vzoriek rýb uskutočnili s použitím hydroxidu tetrametylamónneho (TMAH). Celkovú  $\text{Hg}$  stanovili po rozklade vzoriek rýb s použitím zmesi koncentrovanej  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Optimalizovali d-CPE postup, kde pre spätnú extrakciu sledovaného analytu použili zmes tiomočoviny a zriedenej  $\text{HNO}_3$ .

Selektívne stanovenie  $\text{Cr(III)}$  v extraktoch zo žuvacieho tabaku s využitím umelých slín a d-CPE postupu opísali Akhtar a spol.<sup>66</sup>. Pre spätnú extrakciu použili zriedenú  $\text{HNO}_3$ . Celkový  $\text{Cr}$  stanovili po rozklade žuvacieho tabaku a následnej redukcii  $\text{Cr(VI)}$  na  $\text{Cr(III)}$  s využitím  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Umelé sliny použili vo svojej práci aj Arain a spol.<sup>21</sup>, v tomto prípade na extrakciu  $\text{As}$  zo žuvacieho tabaku (mawa). Klasický CPE postup optimalizovali tak, aby bolo možné selektívne kvantifikovať  $\text{As(III)}$ . Špeciálnu pozornosť venovali celkovému anorganickému arzénu ( $\text{iAs}$ ), ktorý dokázali selektívne odseparovať za pomoci minikolóny naplnenej  $\text{TiO}_2$ .

Postupy pre selektívne stanovenie  $\text{Tl(I)}$ ,  $\text{Tl(III)}$  a stanovenie celkového  $\text{Tl}$  opísali Krishna a spol.<sup>26</sup>. V ich práci bola ako extrakčné činidlo využitá zmes tenzidov. V tomto prípade sa možno v literatúre stretnúť so skratkou MM-CPE (mixed micelle CPE). Využili zmes obsahujúcu Aliquat-336 a Triton X-114. Vypracované postupy využili pri analýze banských vôd, ale aj výluhov z uhoľného popolčeka.



Zmes tenzidov možno nájsť aj v ďalšej práci Hana a spol.<sup>25</sup>. V tomto prípade bol optimalizovaný MM-CPE postup využívajúci zmes dodecylsiranu sodného (SDS) a Tritonu X-114. Vypracovaný postup bol využitý v spojení s ETAAS na kvantifikáciu Ni v prírodných vodách.

Postup bez použitia komplexotvorného činidla, s vytvorením zákalu indukovaného pridaním soli (KI) a kyseliny ( $H_2SO_4$ ), s využitím MM-CPE postupu so zmesou bromidu cetypyridínium amónneho (CPAB) a Tritonu X-114 pre simultánne stanovenie Cd, Hg, Bi, Tl vo vodách použitých v petrochemickom priemysle, ale aj v odpadových vodách z domácností opísali Kumar a spol.<sup>37</sup>.

Zistenie koncentrácií Cr(VI) v inhalovateľných prachových čistočkách bolo hlavným cieľom práce Naftiho a spol.<sup>67</sup>. Vzorky prachových častíc získali zo závodov na výrobu nábytku, a to z pracovných staníc, na ktorých bola vykonávaná úprava povrchov pochrómovaním. Nimi navrhnutý CPE postup umožnil odseparovať Cr(III) v tenzidom obohatenej fáze a vodnú fázu použili na kvantifikáciu Cr(VI). Na dvoch zo štyroch monitorovaných staníc zistili prekročenie maximálneho povoleného limitu pre Cr(VI), ktorý je  $0,2 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Zaujímavú maticu využili vo svojej štúdií Souza a spol.<sup>27</sup>. Autori analyzovali morské vody odobraté z okolia vrtných ropných plošín, pričom ich záujem bol zameraný na zistenie koncentrácií Cu a Cd. Analýzami zistili, že limitné dovolené koncentrácie pre sledované analyty neboli prekročené.

Iónové kvapaliny (IL) sa v súčasnosti uplatňujú stále častejšie pri vypracovávaní rôznych efektívnych separačno-prekoncentračných postupov. Ich využitie v CPE postupoch je však zatiaľ zriedkavosťou. Štúdium mechanizmu včlenenia IL do micelárnych štruktúr možno nájsť v práci Llavera a Wuillouda<sup>28</sup>. Autori využili 1-oktyl-3-metylimidazolium chlorid ( $[C_8\text{mim}][Cl]$ ) pri vypracovávaní IL-CPE postupu pre selektívne stanovenie Te(IV) v rôznych typoch vôd, ale aj vo vodných výluhoch pôd a sedimentov. Záverom ich štúdie bolo zistenie, že včlenenie IL do micel prispelo k zlepšeniu extrakčnej účinnosti sledovaného analytu.

Zaujímavý typ špeciálnej analýzy vo vzorkách ropy, v ktorej bola použitá kombinácia ultracentrifugácie a CPE postupu s Tritonom X-100, opísali Luz a Oliveira<sup>36</sup>. Optimalizovali niekoľko postupov, ktoré viedli k získaniu štyroch rôznych ropných frakcií. Ich cieľom bola kvantifikácia metaloporfyrínov v analyzovaných vzorkách. Záujmovými analytmi, ktoré boli kvantifikované metódou ETAAS, boli Fe, Ni a V.

Postup CPE, v ktorom bola využitá kombinácia ultrazvuku a rýchlo synergického pôsobenia oktanolu (UA-RS-CPE), opísali Chen a spol.<sup>43</sup>. Publikovaný postup možno zaradiť medzi najrýchlejšie CPE postupy (do 10 minút). Kvantifikáciu vykonali s použitím prenosného spektrometra s atomizátorom, ktorý obsahoval wolfrámovú cievku vloženú v kremennej kyvete. Vykonanie extrakcie na mieste odberu vzoriek spolu s kvantifikáciou sledovaného analytu taktiež na mieste odberu vzoriek je príkladom aplikácie vypracovaného postupu priamo v teréne.

Nanokompozit, ktorý obsahoval kovové striebro nanesené na zredukovanom oxide grafénu ( $Ag@rGO$ ) využili vo svojej práci López-García a spol.<sup>35</sup>. Nanokompozit poslužil ako sorbent pre Pb(II) a Cd(II) (princíp disperznej mikroextrakcie tuhou fázou, SPDME). Po sorpcii nasledoval CPE postup, kde bol nanokompozit spolu s analytmi odseparovaný v tenzidom obohatenej fáze. Bez desorpcie analytov a bez riedenia bola tenzidom obohatená fáza zhomogenizovaná intenzívnym premiešaním a zahriata na  $50^\circ\text{C}$ , čím došlo k zníženiu jej viskozity, a takto pripravená bola injektovaná do ETAAS.

Práce uvedené v tejto časti dokumentujú to, že smerovanie vo vypracovávaní CPE postupov vedie k návrhu rýchlejších postupov (RS-CPE), efektívnejších postupov s využitím zmesi tenzidov (MM-CPE), s využitím iónových kvapalín (IL-CPE) alebo s využitím dvoch rôznych extrakčných prístupov (SPDME-CPE). Aplikovaním vypracovaných CPE postupov na rôzne komplexné matrice možno poukázať na značný analytický potenciál týchto postupov aj v prípade analýzy komplikovaných matric obsahujúcich rôznerodé zložky. Využitie vypracovaných postupov nielen na stanovenie celkových koncentrácií sledovaných analytov, ale aj ich využitie v špeciálnej analýze možno taktiež hodnotiť pozitívne.

## 7. Záver

Vypracovanie spoľahlivého CPE postupu nie je jednoduchou a ani rýchlou záležitosťou. Častokrát si jeho optimalizácia vyžaduje nemálo experimentov. Je to spojené s tým, že sa postupy skladajú z niekoľkých za sebou nasledujúcich krokov (inkubácia vzoriek pri požadovanej teplote, ich následná centrifugácia a chladenie; s čím súvisí optimalizácia teplôt a časov v týchto krokoch), v ktorých sa využíva niekoľko rôznych činidiel (komplexotvorné činidlo, extrakčné činidlo, činidlo na riedenie tenzidom obohatenej fázy; s čím súvisí optimalizácia ich koncentrácií).

Tento fakt však nemení nič na tom, že po optimalizácii experimentálnych podmienok je možné získať spoľahlivé CPE postupy na separáciu a prekoncentráciu sledovaného analytu, ktoré spolu s optimalizáciou teplotného programu ako aj ostatných experimentálnych parametrov pre ETAAS kvantifikáciu sledovaného analytu vedú k dosiahnutiu vysokých prekoncentračných faktorov, s čím je spojené značné zníženie medze stanovenia (LOQ) tejto kvantifikačnej metódy. Presnosť vypracovaných postupov, vyjadrená pomocou relatívnych smerodajných odchýlok (RSD, ktoré sú často uvádzané v rozmedzí 5–10 %) a kvantitatívne extrakčné výťažnosti (často dosahované v rozmedzí 90–110 %) vedú k záveru, že spojenie CPE a ETAAS je využiteľná alternatíva pri kvantifikácii mnohých prvkov nachádzajúcich sa na ultrastopových koncentračných úrovniach v maticiach rôznej komplexity. Tento záver je podporený príkladmi publikovaných prác, v ktorých boli spoľahlivo kvantifikované ultrastopové prvky v rôznych reálnych environmentálnych, potravinových, či klinických vzorkách.

Práca vznikla v rámci riešenia projektu, ktorý je finančne podporovaný grantom Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied VEGA 1/0135/22.

## LITERATÚRA

- Galuszka A., Migaszewski Z., Namieśnik J.: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 50, 78 (2013).
- Sarafraz-Yazdi A., Amiri A.: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 29, 1 (2010).
- Hagarová I.: *Chem. Listy* 109, 269 (2015).
- Liu C. L., Nikas Y. J., Blankschtein D.: *Biotechnol. Bioeng.* 52, 185 (1996).
- Rosen M. J. (ed.): *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley-Interscience, New York 1978.
- Hagarová I.: *Chem. Listy* 103, 712 (2009).
- Hagarová I.: *Chem. Listy* 108, 949 (2014).
- Hagarová I., Urík M.: *Curr. Anal. Chem.* 12, 87 (2016).
- Watanabe H.: *Talanta* 21, 295 (1974).
- Watanabe H., Sakai Y.: *Bunseki Kagaku* 23, 396 (1974).
- Watanabe H., Matsunaga H.: *Bunseki Kagaku* 25, 35 (1976).
- Miura J., Ishii H., Watanabe H.: *Bunseki Kagaku* 25, 808 (1976).
- Watanabe H., Tanaka H.: *Talanta* 25, 585 (1978).
- Ohashi K., Ougiyangi J., Choi S. Y., Ito H., Imura H.: *Proceedings of the Workshop on Evaluation of Speciation Technology*, str. 203. Atomic Energy Research Institute, Tokai-Mura 2001.
- Stalikas C. D.: *TrAC Trends Anal. Chem.* 21, 343 (2002).
- Nan J., Jiang Y., Yan X. P.: *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 946 (2003).
- Borges D. L. G., da Veiga M. A. M., Frescura V. L. A., Welz B., Curtius A. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 501 (2003).
- Yuan C. G., Jiang G. B., Cai Y. Q., Liu J. F.: *At. Spectrosc.* 25, 170 (2004).
- Zhu X. S., Hu B., Jiang Z. C.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 84, 927 (2004).
- Souza V. S., Teixeira L. S. G., Bezerra M. A.: *Microchem. J.* 129, 318 (2016).
- Arain S. S., Kazi T. G., Afridi H. I., Naeemullah, Brahman K. D., Talpur F. N., Panhwar A. H., Ali J., Shah F.: *Microchem. J.* 124, 290 (2016).
- Hagarová I., Kudrík I.: *Chem. Listy* 110, 504 (2016).
- de Andrade J. K., de Andrade C. K., Felsner M. L., Quinaia S. P., dos Anjos V. E.: *Microchem. J.* 133, 222 (2017).
- Han Q., Huo Y., Wu J., He Y., Yang X., Yang L.: *Molecules* 22, 487 (2017).
- Han Q., Huo Y. Y., Yang L. H., Yang X. H., He Y. P., Wu J. Y.: *Molecules* 23, 2597 (2018).
- Krishna D. S., Meeravali N. N., Kumar S. J.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 100, 1079 (2019).
- Souza V. S., Teixeira L. S. G., Santos Q. O., Gomes I. S., Bezerra M. A.: *J. Braz. Chem. Soc.* 31, 1186 (2020).
- Llaver M., Wuilloud R. G.: *Talanta* 212, 120802 (2020).
- Han Q., Huo Y. Y., Yang X. H., Yao X.: *J. Chem. Res.* 45, 883 (2021).
- Hagarová I.: *Chem. Pap.* 71, 869 (2017).
- Arya S. S., Kaimal A. M., Chib M., Sonawane S. K., Show P. L.: *J. Food Sci. Technol.* 56, 524 (2019).
- Bosch Ojeda C., Sánchez Rojas F.: *Microchim. Acta* 177, 1 (2012).
- de la Calle I., Pena-Pereira F., Lavilla I., Bendicho C.: *Anal. Chim. Acta* 936, 12 (2016).
- López-García I., Marín-Hernández J. J., Hernández-Córdoba M.: *Spectrochim. Acta, Part B* 143, 42 (2018).
- López-García I., Marín-Hernández J. J., Hernández-Córdoba M.: *Anal. Methods* 11, 635 (2019).
- Luz M. S., Oliveira P. V.: *Talanta* 199, 147 (2019).
- Kumar K. R., Madhavi K., Shyamala P., Meeravali N. N., Kumar S. J.: *At. Spectrosc.* 39, 118 (2018).
- Thongsaw A., Sananmuang R., Udnan Y., Ross G. M., Chaiyasith W. C.: *Spectrochim. Acta, Part B* 160, 105685 (2019).
- Baig J. A., Kazi T. G., Arain M. B., Afridi, H. I., Mahar K. P.: *J. AOAC Int.* 95, 1755 (2012).
- Hagarová I., Kubová J., Matúš P., Bujdoš M.: *Acta Chim. Slov.* 55, 528 (2008).
- Sounderajan S., Kiran Kumar G. K., Udas A. C.: *J. Hazard. Mater.* 175, 666 (2010).
- Hagarová I., Bujdoš M., Matúš P., Čanecká L.: *Chem. Listy* 106, 136 (2012).
- Chen L., Lei Z., Yang S., Wen X.: *Microchem. J.* 130, 452 (2017).
- Ghambarian M., Yamini Y., Saleh A., Shariati S., Yazdanfar N.: *Talanta* 78, 970 (2009).
- Mortada W. I., Hassanien M. M., El-Asmy A. A.: *J. Trace Elem. Med. Biol.* 27, 267 (2013).
- da Silva M. A. M., Frescura V. L. A., Curtius A. J.: *Spectrochim Acta, Part B* 56, 1941 (2001).
- Shemirani F., Baghdadi M., Ramezani M., Jamali M. R.: *Anal. Chim. Acta* 534, 163 (2005).
- Mortada W. I., Hassanien M. M., Donia A. F., Shokeir A. A.: *Biol. Trace Elem. Res.* 168, 303 (2015).
- Donati G. L., Pharr K. E., Calloway C. P., Nóbrega J. A., Jones B. T.: *Talanta* 76, 1252 (2008).
- Shokrollahi A., Tavallali H., Montaseri Z., Niknam K.: *J. Chil. Chem. Soc.* 57, 1134 (2012).
- Sun M., Wu Q. H.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 60, 14 (2012).
- Sun M., Wu Q.: *J. Hazard. Mater.* 192, 935 (2011).
- Altunay N., Gürkan R.: *Food Chem.* 175, 507 (2015).
- Giné M. F., Patreze A. E., Silva E. L., Sarkis J. E. S., Kakazu M. H.: *J. Braz. Chem. Soc.* 19, 471 (2008).
- Borges D. L. G., da Veiga M. A. M. S., Frescura V. L. A., Welz B., Curtius A. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 501 (2003).
- Hagarová I.: *J. Food Eng. Technol.* 10, 1 (2021).
- Capar S. G., Mindak W. R., Cheng J.: *Anal. Bioanal. Chem.* 389, 159 (2007).

58. Lemos V. A., Santos M. S., David G. T., Maciel M. V., Bezerra M. A.: *J. Hazard. Mater.* 159, 245 (2008).
59. Rahnama R., Eram S., Jamali M. R.: *J. Braz. Chem. Soc.* 25, 658 (2014).
60. Filik H., Aksu D.: *Food Anal. Methods* 5, 359 (2011).
61. Temel N. K., Sertakan K., Gürkan R.: *Biol. Trace Elem. Res.* 186, 597 (2018).
62. Temel N. K., Kuş B., Gürkan R.: *Microchem. J.* 150, 104139 (2019).
63. Fan Z. F., Bai F.: *At. Spectrosc.* 28, 30 (2007).
64. Jalbani N., Soyak M., Munshi A. B., Kazi, T. G.: *Fresenius Environ. Bull.* 23, 2304 (2014).
65. Hagarová I.: *Chem. Listy* 112, 79 (2018).
66. Akhtar A., Kazi T. G., Afridi H. I., Khan M., Bilal M., Khan N.: *J. Ind. End. Chem.* 59, 320 (2018).
67. Nafti M., Hannachi C., Hsaini J., Hamrouni B., Nouaigui H.: *Sep. Sci. Technol.* 55, 2772 (2020).

**I. Hagarová** (*Institute of Laboratory Research on Geomaterials, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovakia*): **Cloud Point Extraction Combined with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry**

Nowadays, a considerable number of various separation/preconcentration procedures coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) can be found in the published literature. Among separation techniques, cloud point extraction (CPE) has found its regular use in ultratrace analysis of elements. This review offers a more detailed look to the coupling of CPE and ETAAS, especially to the parameters affecting ETAAS quantification of a selected element. Publications, where this combination of separation technique and quantification method is used, describe an achievement of quantitative extraction recoveries, an acceptable precision and low limits of quantification (LOQs) for different (ultra)trace elements in various complex matrices. These results lead to the conclusion that the developed procedures have a great analytical potential for reliable quantification of (ultra)trace elements, even when complicated matrices containing various components are to be analyzed, which is supported by papers mentioned in this review.

**Keywords:** electrothermal atomic absorption spectrometry, cloud point extraction, analysis of ultratrace elements, environmental samples, biological fluids, food samples

- Hagarová I.: *Chem. Listy* 116, 423–431 (2022).
- <https://doi.org/10.54779/chl20220423>

*Acknowledgements*

*The work was supported by the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education, Science, Research and Sport of the Slovak Republic and the Slovak Academy of Sciences under the contract VEGA 1/0135/22.*

## CHEMICKÝ PRŮMYSL

### OCENĚNÍ INOVAČNÍHO POTENCIÁLU NOVÝCH MATERIÁLŮ

JAN VLACHÝ

Ústav ekonomiky a managementu, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Jankovcova 23, 170 00 Praha 7, Česká republika  
jan.vlachy@vscht.cz

Došlo 8.4.22, přijato 3.5.22.

Klíčová slova: oceňování technologií, inovační management, průmysl nanotechnologií, statistické simulace, reálné opce

• <https://doi.org/10.54779/chl20220432>

#### 1. Úvod

Významným prvkem produktové inovace v řadě odvětví je využívání nově vyvinutých materiálů s odlišnými vlastnostmi oproti tradičním výrobkům. Klasickým příkladem jsou Wichterleho měkké kontaktní čočky<sup>1</sup>, v současnosti je možné sledovat zvýšený zájem o inovace v materiálovém složení elektrických článků<sup>2</sup>. Další perspektivní oblasti vývoje, kterou mezi své priority v oblasti „Key Enabling Technologies“<sup>3</sup> zařadila i Evropská unie v programu Horizon 2020, jsou nanotechnologie, obecně – i když ne zcela ustáleně – charakterizované<sup>4</sup> využitím materiálů s obsahem částic a struktur s minimálně jedním z prostorových rozměrů v rozpětí 1 až 100 nm. Nanotechnologie mají velmi široký záběr, jak z hlediska materiálového, tak aplikačního, sahající od textilního průmyslu<sup>5</sup> až po medicínu<sup>6</sup>.

Z ekonomického pohledu představuje využití nanomateriálů zajímavý – a do určité míry zobecnitelný – případ inovace, kde je nutné rozhodovat o značných počátečních investicích do výzkumu, vývoje a výroby, načež bude kvalitativně odlišný výrobek vstupovat na trh s dosud neznámými poptávkovými a cenovými parametry. Jde tedy o situaci, kdy není produkt umístěn do existujícího tržního prostoru, ale produkt si musí svůj trh vytvořit<sup>7</sup>. Současně s tím se dynamicky vyvíjí i stav a využití výrobních kapacit nanomateriálů, které jsou v těchto produktech využívány. Meziroční odhady růstu globální poptávky po nanomateriálech se pohybují nad 20 procenty; ani zdaleka však nejde o sourodý trh, jedná se o stovky různých materiálů, lišících se kromě chemického složení i tvarem, členi-

ností nebo homogenitou nanosložky<sup>8</sup>, přičemž každý z těchto detailů může mít dramatický dopad na funkční charakteristiku konečného výrobku, ale současně i na cenu daného nanomateriálu. V červenci 2020 tak například jediný výrobce (Merck) nabízel různé formy nanočástic stříbra v cenovém rozmezí od 95 do 7100 € (v přepočtu na objem 25 ml)<sup>9</sup>.

V tradičních odvětvích se rozhodování o zásadních investicích nebo oceňování zpravidla<sup>10,11</sup> odvíjí od prognóz klíčových ekonomických ukazatelů včetně cen vstupů a výstupů nebo poptávky, založených především na extrapolaci historických dat<sup>12</sup>. Jiná je ovšem situace v inovativních odvětvích<sup>13</sup>, kde jsou predikce zatížené značnou mírou nejistoty vnitřních i vnějších procesů, a často ani není možné vycházet z relevantních etalonů hodnoty, protože odpovídající zdroj nebo výrobek se dosud na trhu nenachází.

Cílem článku je proto představit řešení problému investičního rozhodování v inovačním odvětví pomocí komplexního ekonomického modelu. Je založeno na unikátní kombinaci několika analytických metod. V principu jde o problém optimální strategie produktového portfolia z pohledu výrobce nanomateriálu, přičemž dochází k odhadu vstupních poptávkových parametrů kombinací simulace vývoje konkurenčních tržních cen a rekurzivního výpočtu etalonových hodnot pomocí modelu oceňování nákladů životního cyklu.

Článek vychází z výsledků řešení projektu Sustainable Hydrothermal Manufacturing of Nanomaterials<sup>14</sup>, realizovaného v rámci 7. Rámcového programu pro výzkum a technologický rozvoj EU, který se zabýval výzkumem, vývojem a využitím nových materiálových technologií, a jmenovitě jeho 6. pracovního balíčku zaměřeného na komplexní hodnocení ekonomických dopadů, přičemž výzkum v této oblasti pokračoval i po skončení projektu. Ve zkrácené a předběžné podobě byl výsledek formou abstraktu prezentován na konferenci ICCT 2019.

#### 2. Vymezení problému a jeho řešení

Je posuzována udržitelnost investice do výrobního zařízení, které umožní průmyslovou produkci širokého spektra nanomateriálů. Jeho patentovaná, ale dosud nevyužívaná technologie<sup>15</sup> je charakteristická jedinečnou mírou flexibility na výstupu a ekonomik z rozsahu. Bez zásadních technologických změn má být zařízení schopné vyrábět sloučeniny různého složení i charakterizace, a to včetně materiálů s vysokou přidanou hodnotou, které se jinak vyrábějí poměrně neefektivními laboratorními postupy<sup>16</sup>. Jiné z těchto látek se naopak běžně nakupují u průmyslových dodavatelů od výrobců, využívajících různé jednocelové technologie, a dají se proto považovat za komodity<sup>17</sup>.

Kromě provozních rizik, daných novostí technologie v průmyslovém využití, je jakákoliv prognóza zatížena velmi významnými nejistotami na straně poptávky. Ta je způsobena jednak potenciální dostupností materiálových substitutů vyrobených investičně méně náročnými technologiemi, a jednak tržním uplatněním a funkčností konečných nově vyvíjených výrobků, využívajících nanomateriály.

Použitý model vychází z následujících komponent: Kalkulační model slouží k optimalizaci a ocenění produktového portfolia ve výrobě nanomateriálů (v původním projektu byl určen i k algoritmickejšímu objednávkovému postupu ve výrobě), LCC (Life Cycle Cost) model slouží k odhadu hodnot nanomateriálů na základě cen výrobních substitutů. Ke kvantitativnímu řešení modelu pak slouží dva nástroje: citlivostní analýza a statistický simulační model. Každý z těchto prvků zde popíšeme podrobněji.

### 2.1. Aplikace kalkulačního modelu

Průmyslové výrobní zařízení má být schopno produkovat určitou množinu chemických sloučenin v libovolné struktuře. Výroba je sekvenční, reagující na aktuální objednávky, z technologických důvodů se nedrží zásoby finálního produktu. Náklady na změnu produkce předpokládáme nepatrné (vyčištění zařízení průtokem vody, kontrola, časový prostoj). Maximální celková roční výrobní kapacita  $V$  je daná konstrukčním návrhem a bez výrazných dodatečných investičních nákladů ji nebude možné dodatečně měnit.

Z ekonomického hlediska lze každý z možných vyráběných nanomateriálů (produktů) charakterizovat jedním z typů, ilustrovaných na obr. 1.

Pro každý produkt  $i$  známe výši přímých nákladů  $C_i$  (jde zejména o cenu surovin a energie), nepřímé náklady  ${}^F C$  jsou alokovány na plnou kapacitu výrobního zařízení. Parametr tržní ceny  $P_i$  kalibrujeme vůči skutečným tržním cenám konkurenčních výrobců daného nanomateriálu, případně – pokud takové ceny neexistují – jako etalonové hodnoty, odvozené z modelu LCC, popsáno v části 2.2.

Při rozhodování o výrobě konkrétních nanomateriálů používáme standardní kalkulační kritéria<sup>18</sup>: Výroba produktu typu A je – za předpokladu odpovídající tržní po-

ptávky – efektivní vždy, a to až do výše celkové výrobní kapacity. Výroba produktu typu C není efektivní nikdy. Produkt B může být efektivní vyrábět, ale pouze tehdy, pokud se tím dosáhne naplnění výrobní kapacity v kombinaci s produktem A, (tzn.  $V = V_A + V_B$ ), a to minimálně v poměru, který zajistí krytí nepřímých nákladů; musí tedy být splněna nerovnost (I).

$$(P_B - C_B) V_B + (P_A - C_A) V_A > {}^F C \quad (I)$$

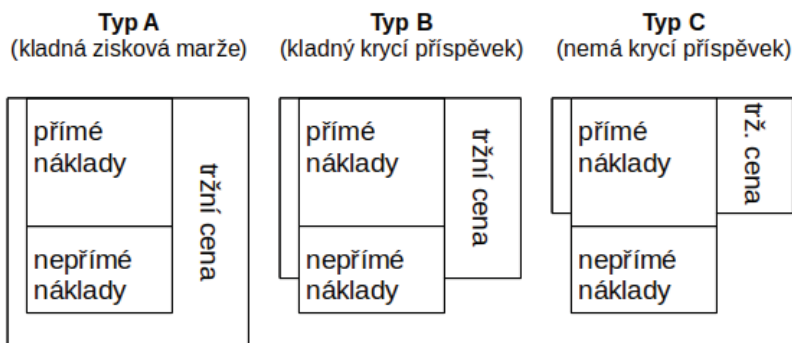
Při řešení modelu je dále nutné pracovat s poptávkovými omezeními, protože projektovaná výrobní kapacita posuzovaného zařízení u některých z potenciálně vyráběných materiálů i velmi výrazně převyšuje aktuální celosvětovou spotřebu. Tato omezení jsou stanovena přímo, odhadem poptávky, nebo je jejich relevance testována hraničními předpoklady, vyplývajícími z citlivostních analýz (viz část 2.3.).

### 2.2. Aplikace modelu LCC

U materiálů s inovačním potenciálem někdy není možné kalibrovat tržní cenu vůči relevantním tržním cenám konkurenčního produktu, ať už proto, že se na trhu v dané specifikaci vůbec nenachází, nebo proto, že se dosud nabízí v řádově nižších objemech, daných možnostmi odlišných výrobních technologií. I tehdy je ale nutné posuzovat jejich výhledový tržní potenciál, daný nově vyvíjenými aplikacemi.

Lze předpokládat, že takové aplikace budou – přinejmenším dočasně – vyvíjeny v synergii s vývojem materiálů samých (s touto vizí bylo složeno i konsorcium původního výzkumného projektu<sup>14</sup>), a pracovně je tedy jejich ocenění v modelu možné chápat i jako transferovou cenu<sup>17</sup>. Kalibraci pak provádíme pomocí specifické aplikace modelu oceňování nákladů životního cyklu konečného výrobku, využívajícího danou materiálovou inovaci.

Modely oceňování nákladů životního cyklu (LCC) jsou v praxi využívány v řadě různých souvislostí<sup>19–21</sup> a obecně je pro ně charakteristický převod nákladů na funkční jednotku<sup>22</sup>, což je pro řešení tohoto problému obzvlášť výhodné. Inovativní výrobky se totiž od tradičních zpravidla neodlišují jen dobou životnosti nebo strukturou nákladů na údržbu, ale například i účinností.



Obr. 1. Charakteristika produktových typů

Aplikaci LCC představuje třístupňový model, zahrnující fázi výroby nanomateriálu (ve které používáme kalkulační model, popsáný v části 2.1.), fázi výroby inovativního konečného výrobku a fázi používání tohoto výrobku, jak ukazuje obr. 2. Funkční jednotku je přitom možné vztáhnout k existujícímu (tradičnímu) výrobku, splňujícímu stejný nebo obdobný účel, ale i k jakékoliv jiné ocenitelné formě uspokojování dané potřeby. Na obrázku je takový etalon označen jako výrobek E.

Cenový etalon pro každý z uvažovaných nanomateriálů pro výrobu pak může být stanoven přímo z trhu (jako  $^X P$ ) nebo rekurzivně z ceny alternativního výrobku (jako  $^Y P$ ). Konkrétní posuzované případy se vyznačují různými strukturami nákladů a hodnoceného užítka ve fázích výroby i užití konečného výrobku. Obecně jde o rozdíly ve výrobních nákladech, době životnosti, míře užítosti a nákladech na provoz (energie, údržba apod.), včetně jejich časové struktury. Ty je nutné posuzovat za normalizovanou jednotku času, což řešíme kalkulací ekvivalentní anuity s využitím spojitého úročení<sup>23</sup>.

Výsledný vzorec pro odhad tržní ceny na základě etalonu v jednom z použitých případů uvádíme pro ilustraci jako vztah (2).

Hledáme zde mezní tržně uplatnitelnou hodnotu inovativního výrobku  $^N P$  na základě ceny etalonu  $^E P$ , přičemž  $T(N)$  a  $T(E)$  jsou jejich očekávané životnosti,  $S$  je náklad na substituci výrobku u koncového uživatele,  $dC$  je rozdíl ve výrobních nákladech mezi  $N$  a  $E$ ,  $m$  hmotnost nanomateriálu, potřebného pro produkci výrobku  $N$ ,  $^N R$  je poměr výkonnosti výrobku  $N$  oproti  $E$  a  $r$  je diskontní míra (ve spojitém vyjádření).

### 2.3. Aplikace citlivostní analýzy

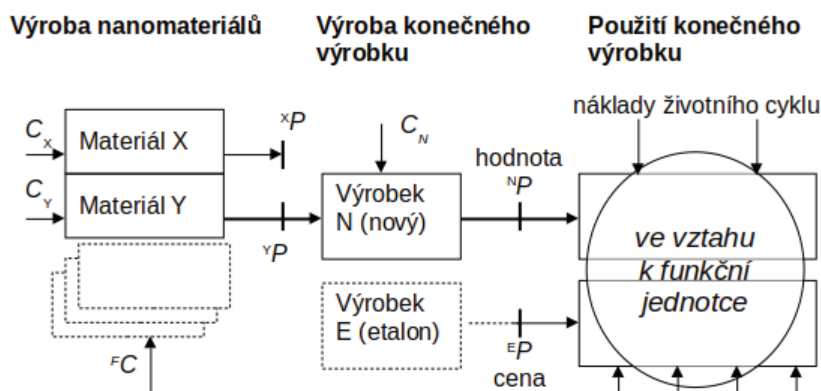
Hlavním rizikovým faktorem uvažovaného výrobního zařízení je tržní poptávka po jednotlivých nanomateriálech, přičemž proměnnou, která v modelu poptávku vyjadřuje, je očekávaná tržní cena (srov.<sup>24</sup>). Pokud by se model řešil deterministicky, tzn. s využitím konstantních hodnot odhadnutých cen, výsledkem by bylo zjištění, zda existuje nebo neexistuje produktové portfolio nanomateriálů, při kterém dosahuje čistá současná hodnota výrobního zařízení bodu zvratu. To by mohlo být za určitých okolností triviální zjištění (zejm. pokud by byl identifikován alespoň jeden nanomateriál typu A s agregátní poptávkou pokrývající kapacitu výrobního zařízení, nebo pokud by naopak neexistoval žádný nanomateriál typu A).

Systém, obsahující značnou míru cenové nejistoty, jak na straně ocenění nanomateriálů, tak koncových výrobků, se ovšem takto deterministicky nechová. Jednotlivé nanomateriály si nemusejí v čase podržet své výchozí ekonomické charakteristiky, typ A se tak může změnit na typ B nebo i C, a naopak. Toto chování vyjadřuje v modelu matice citlivostních průběhů, charakterizující možné budoucí změny tržních cen konkurenčních materiálů  $^X P_i$  a koncových produktů  $^E P_j$ .

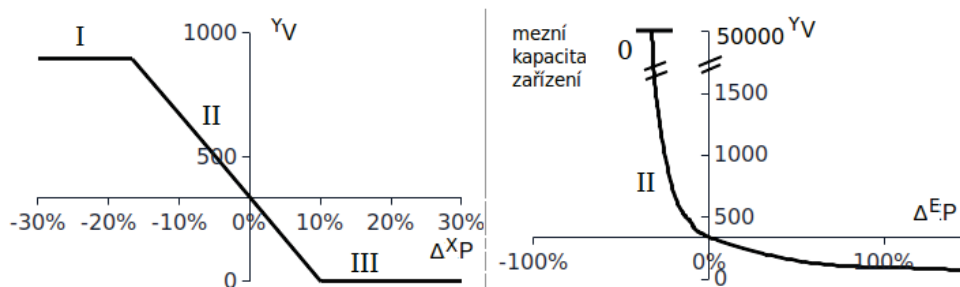
Charakteristický výsledek citlivostní analýzy znázorňují grafy na obr. 3. Jde o řešení problému algoritmicke využití výrobního zařízení, pokud je v určitém okamžiku třeba volit mezi výrobou komoditního nanomateriálu X (aktuálně typu B, se známou tržní cenou  $^X P$ ) a výrobou nanomateriálu Y typu A, jehož poptávka je omezena na speciální využití a je oceněn hodnotou  $^Y P$  implicitně pomocí modelu LCC.

Obě funkce, které jsou v daném znázornění kolmými řezy třírozměrné funkce v počátečním bodě, vyplývají z iterativního řešení rovnic (1) a (2) a jejich výsledkem je

$$^N P \geq [(^E P + S e^{-T(E)r}) (1 - e^{-T(N)r}) (1 + ^N R) / (1 - e^{-T(E)r}) - ^E P - dC - S e^{-T(N)r}] / m \quad (2)$$



Obr. 2. Schéma odvození hodnoty vyráběného materiálu v modelu LCC



Obr. 3. Citlivostní analýza objemu výroby v závislosti na cenách materiálů

vždy bod zvratu pro minimální objem výroby nanomateriálu Y. Ten v intervalu, blízkém počátečnímu stavu a označeném II, roste při růstu ceny  $X_P$ , ale i hodnoty  $Y_P$ . Mimo něj (a v rámci poptávkového omezení) se však charakteristika mění. Rostoucí tržní cena materiálu X (který se posléze stává typem A) může v intervalu III zcela vyloučit potřebu výroby materiálu Y. Klesající cena do intervalu I z něj naopak udělá výrobně zcela neefektivní typ C, načež by se vyráběl pouze materiál Y a nebyla by využita celá výrobní kapacita zařízení. Současně ovšem působí faktor, patrný z druhé funkce. Nižší cena etalonového výrobku E snižuje disponibilní krycí příspěvek materiálu Y, kterého tak musí být na úkor materiálu X vyráběno stále více, dokud není vyčerpána kapacita výrobního zařízení nebo poptávkové omezení materiálu Y, čímž se zařízení stane v intervalu 0 nerentabilním.

### 3. Výsledky a diskuse

Uvedené komponenty jsou součástí statistického simulačního modelu, který pro každý nanomateriál generuje vývoj tržní ceny nebo etalonové hodnoty výrobního

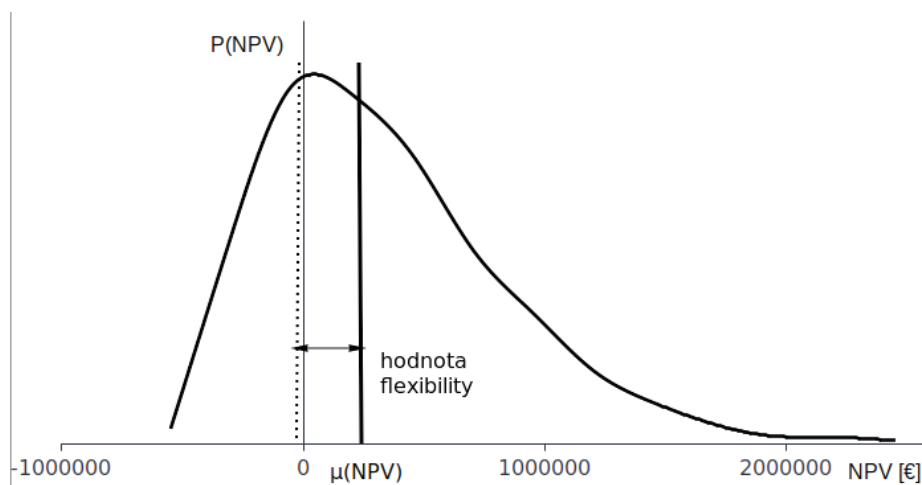
substitutu v čase. V každém scénáři dochází k alokaci výrobní kapacity tak, aby byl v čase  $t$  optimalizován čistý peněžní tok  $CF_t$ , což pro každý simulační běh umožní stanovit čistou současnou hodnotu ( $NPV$  – Net Present Value) ze vztahu (3).

$$NPV = \sum CF_t e^{-rt} \quad (3)$$

Výsledkem simulace je empirické rozdělení hodnot  $NPV$  (obr. 4), představující odhad pravděpodobnostní funkce, jejíž střední hodnota  $\mu(NPV)$  je zvýrazněna plnou čarou.

Analýza tohoto rozdělení umožňuje posoudit hodnotu projektu (a tedy i jeho přijatelnost podle kritéria  $NPV > 0$ ), včetně její rizikovosti. Zajímavé je především srovnání s mnohem nižší hodnotou  $NPV$ , zjištěnou deterministicky a v grafu vyznačenou čárkovaně.

Zjištěný rozdíl ve prospěch střední čisté současné hodnoty výrobního zařízení zjištěné simulačním modelem lze interpretovat hodnotou flexibility substituce ve výrobě. Jedná se o jev, běžně označovaný jako reálná opce, přičemž parametrická statistická simulace je vhodnou metodou jeho oceňování<sup>25,26</sup>. Obecně lze říci, že hodnotu reálných opcí zvyšuje nejistota budoucího vývoje hodnoto-



Obr. 4. Výsledek statistické simulace ocenění výrobního zařízení

tvorných faktorů investičního záměru (zde cen nanomateriálů), a současně míra flexibility projektu reagovat (zde produktovou strukturou) na budoucí změny. Navržené technologické řešení výrobního zařízení je tedy pro daný účel velmi vhodné, a příčinou je právě vysoká hodnota reálné opce v projektu.

Analýza pravděpodobnostního rozdělení funkce *NPV* také demonstruje jeho velmi výraznou pozitivní šikmost. To je příznivý a vysoce žádoucí jev z hlediska řízení rizika, protože extrémní zisky jsou mnohem pravděpodobnější než extrémní ztráty<sup>27</sup>.

#### 4. Závěr

Tvorba a kvantifikace oceňovacího modelu za podmínek velmi vysoké míry nejistoty, obsažené v dynamickém investičním a inovačním prostředí, jakou představuje například oblast vývoje a užití nanotechnologií, vyžaduje komplexní a uvážlivé využití pokročilých analytických nástrojů. V tomto příspěvku jsme ukázali řešení, využívající kombinaci oceňování nákladů životního cyklu, sloužícího k odhadu hodnotových etalonů pro dosud tržně neuplatněné výrobky, a statistické simulace, umožňující uchopit nejistotu budoucího vývoje, a také ocenit vysokou míru produkční flexibility, charakteristickou pro zvolenou výrobní technologii. Analogický postup lze doporučit i pro řešení jiných problémů obdobného charakteru, tedy investičního rozhodování nebo optimalizace v nových a inovačních odvětvích.

#### LITERATURA

1. Wichterle O., Lím, D.: *Nature* 185, 117 (1960).
2. Borah R., Hughson F. R., Johnston J, Nann T.: *Mater. Today Adv.* 6, 100046 (2020).
3. Kučera Z., Vondrák T.: *Ergo* 10(1), 3 (2015).
4. Nanomaterials Definition Matters. *Nat. Nanotechnol.* 14, 193 (2019).
5. Rivero P. J., Urrutia A., Goicoechea J., Arregui F. J.: *Nanoscale Res. Lett.* 10, 501 (2015).
6. Soares S., Sousa J., Pais A., Vitorino C.: *Front. Chem.* 6, 360 (2018).
7. Anderson E., Gatignon H., v knize: *Handbook of New Institutional Economics. Firms and the Creation of New Markets.* (Ménard C., Shirley M. M., ed.). Springer, Berlin 2008.
8. Inshakova E., Inshakov O.: *World Market for Nanomaterials: Structure and Trends. MATEC Web of Conferences* 129, 02013 (2017).
9. <https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=119143966>, staženo 15. 7. 2020
10. Alkaraan F., Northcott D.: *The British Accounting Review* 38(2), 149 (2006).
11. Wnuk-Pel T.: *Procedia – Social and Behavioral Sciences* 156, 612 (2014).
12. Drury C., Tayles M.: *Management Decision* 35(2), 86 (1997).
13. Buganza T., Verganti R.: *Journal of Product Innovation Management* 23(5), 393 (2006).
14. [http://cordis.europa.eu/projects/rcn/103330\\_en.html](http://cordis.europa.eu/projects/rcn/103330_en.html), staženo 2. 9. 2020.
15. Munn A. S., Dunne P. W., Tang S. V. Y., Lester E. H.: *Chem. Commun.* 51, 12811 (2015).
16. Mato F., Sierra J. B., Alonso E., Cocero M. J., Navarrete A.: *Hydrothermal Manufacturing of Nanomaterials: Reactor Computational Fluid Dynamic Modeling. Proceedings of III. Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids, Cartagena de Indias, 2013.*
17. Charitidis C. A., Georgiou P., Koklioti M. A., Trompeta A., Markakis V.: *Manuf. Rev.* 1, 11 (2014).
18. Drury C.: *Management and Cost Accounting.* Cengage, Boston 2007.
19. Dhillon B. S.: *Life Cycle Costing for Engineers.* CRC Press, Boca Raton 2010.
20. Opuku A.: *Int. J. Architecture, Engineering and Construction* 2, 35 (2013).
21. Vlachý J.: *LogForum* 16, 75 (2020).
22. Carlsson B., Taylor D., Hogland W., Marques M.: *Design of Functional Units for Products by a Total Cost Accounting Approach.* University of Kalmar, VINNOVA Report VR 2007:01 (2007).
23. Hastings N. A. J.: *Physical Asset Management.* Springer, London 2010.
24. Fuss C., Vermeulen P.: *Appl. Economics* 40, 2337 (2008).
25. Mun J.: *Modelling Risk.* John Wiley, Hoboken 2006.
26. Vlachý J.: *Contemporary Economics* 10, 153 (2016).
27. Taleb N. N., Douady R.: *Quantitative Finance* 13, 1677 (2013).

**J. Vlachý** (*University of Chemistry and Technology Prague*): **Valuing the Innovation Potential of New Materials**

In this paper we address the topic of capital budgeting in highly dynamic and innovative industries, featuring major uncertainties with respect to the future development and acceptance of technologies and end-user products in the market. Focusing on the nanomaterials industry, a model has been developed using empirical data and integrating features of life cycle costing (LCC) and parametric simulation (Monte Carlo). A recursive solution of LCC allows an end-product benchmark costing for the materials, which currently lack commodity market pricing, while the simulation provides a valuation utility for the technology-specific flexibility to switch production. The underlying research offers a broad scope of applications in potentially high-value-added environments.

**Keywords:** technology valuation, innovation management, nanotechnology industry, statistical simulations, real options

- Vlachý J.: *Chem. Listy* 116, 432–436 (2022).
- <https://doi.org/10.54779/chl20220432>



## DISKUSE

Vážená redakce!

V dubnovém čísle Chemických listů byl otištěn obšířlý článek „O českých názvech prvků a jejich značkách“<sup>1</sup>. Je jistě namístě si připomínat historii české chemie a práci českých „chemických buditelů“, kam samozřejmě vývoj názvů prvků a také názvosloví patří, ne všechna tvrzení v uvedeném článku ale považuji za zcela korektní a mám k němu i několik zásadních připomínek.

Legenda k obr. 1 „Středověké symboly pro kovy, respektive pro nebeská tělesa“ není správná: ve středověku se tyto symboly používaly, ale nejsou to symboly středověké, nýbrž antické; přiřazení kovů k tehdy známým pohyblivým nebeským tělesům provedl Olympiodoros ve 4. stol. n. l.

Rovněž není správná věta: „Do těchto „živlů“ patřily vedle čtyř základních (oheň, vzduch, voda, země) i tehdy známé prvky...“ Alchymické „živly“, ať šlo o Aristotelovu a Empedokleovu tetrasomiální teorii (oheň, vzduch, voda, země), sulfomerkurovou teorii Jabira ibn Hayyana (filosofická rtuť a síra) nebo trojlátkovou Paracelsovou teorii (přidal ke rtuti a síře ještě sůl), představovaly vždy jen a pouze abstraktní kategorie nebo principy přidělující hmotě určité vlastnosti (teplo, sucho, vlhko, chladno, spalitelnost, těkavost atd.). Tyto kategorie alchymisté nikdy nepovažovali za konkrétní látky, tedy mezi ně neřadili ani tehdy známé substance, včetně existujících prvků; pojem prvku v dnešním smyslu samozřejmě alchymisté neznali. Zřejmě zde došlo k záměně významu: alchymisté „živly“ nazývali elementy, což je současným cizojazyčným označením chemického prvku.

V článku bohužel není uvedena významná osobnost Filipa Stanislava Kodyma, který rovněž česky pojmenoval řadu prvků a vytvořil názvoslovný systém. Na rozdíl od poněkud příliš rozmáchlého Amerlinga působí Kodymovy spisy (především *Navedení k lučebnictví*<sup>2</sup>) seriózněji a lze předpokládat i jejich větší rozšíření. Podobně jako Amerling pojmenovává „buditelskými“ názvy třídy prvků (luhovci, palužci, solodějci apod.) a i některé prvky, ale v řadě případů se přidržuje mezinárodních názvů prvků (jod, uran, tellur, brom, chlor, titan, wolfram oproti Amerlingovým řasík/chaluzík, nebesník, zemník/župel, brudík, solík, chasoník, chvořík).

Pokud je v článku uvedeno, že Amerling správně zařadil prvky do čeledí, odpovídajícím dnešním skupinám „řadu let před vznikem Mendělejevovy tabulky“, pak je třeba dodat, že v podstatě totéž provedl Döbereiner již v roce 1829 (cit.<sup>3</sup>). Nepovšimnuta zůstala chyba v Amerlingově *mlunním pořadí prvků* (obr. 4c), kde je prvek zirkon pod dvěma různými jmény, cirkonik a lalík. Pokud je v článku zmínka o české chemické nomenklatuře, pak se této problematice mělo věnovat podstatně více místa, neboť je nepochybně důležitější než pouhé názvy prvků. Nadto je v této stručné části i několik prohřešků. Jsou

zmněny Preslovy valenční přípony (zde i dále jsou užity dnes již neužívané výrazy), ale nejsou vyjmenovány. Bylo jich pět: -natý, -itý, -ný, -ový, -elý. Je patrné, že tyto přípony nestačily k popisu všech osmi valenčních stupňů: názvosloví na nich postavené bylo relativní (podobně jako např. anglické cuprous/cupric a ferrous/ferric). Je velkou zásluhou Šafaříka, že zavedl názvosloví absolutní, popisující všech osm valenčních stupňů (v Anglii nebo Německu si museli na absolutní Stockovu nomenklaturu počkat do roku 1919). V článku jsou tyto přípony vyjmenovány (-ičnatý, -natý, -itý, -ičitý, -ový, -ičelý, -ičný, -istý) s komentářem, že „v nich byla později pozměněna pouze první přípona“. To je sice pravda, ale především bylo ze zásadních důvodů změněno pořadí přípon ve vztahu k valenci, neboť Šafaříkovo názvosloví bylo založeno na ekvivalentech (ekvivalentových vahách), které v řadě případů jsou poloviční oproti dnešním atomovým hmotnostem. Ekvivalentové váhy byly postupně, i když po celé řadě sporů, nahrazeny atomovými vahami (hmotnostmi), zejména přičiněním Canizzara (např. cit.<sup>4</sup> a jeho vystoupení na kongresu v Karlsruhe (1860)), ovšem v české chemické literatuře zůstaly staré názvy: Na<sub>2</sub>O byl kysličník sodnatý, BiBr<sub>3</sub> bromid vizmutový, AgCl chlorid stříbrnatý atd. Na to upozornil Sommer Batěk ve svém článku „Návrh k opravě českého názvosloví chemického“<sup>5</sup>, ale bez větší pozornosti. Svoje výtky k nomenklatuře opakoval v roce 1908 na IV. sjezdu českých přírodopýtců a lékařů, což konečně vedlo k vytvoření názvoslovné komise při České chemické společnosti pro vědu a průmysl (např. cit.<sup>6</sup>), která své výsledky předložila V. sjezdu českých přírodopýtců a lékařů v roce 1914 ke schválení. Oficiálně bylo nové názvosloví prezentováno ve 12. ročníku Chemických listů<sup>7</sup>; jeho detaily zpracoval E. Votoček ve „Slovníku sloučenin anorganických“<sup>8</sup>, kde jsou také uvedeni jednotliví chemikové, kteří se na vytvoření názvosloví podíleli. Tvrzení uvedené v článku, že Šafaříkova nomenklatura reforma sjednotila české chemické písemnictví, viditelně platí ne zcela bez pochyb: k sjednocení došlo až zavedením současné podoby chemické nomenklatury.

S pozdravem

Miroslav Novák  
VŠCHT Praha

## LITERATURA

- Holý P.: Chem. Listy 116, 242 (2022).
- Kodym F. S.: *Navedení k lučebnictví pro hospodáře, řemeslníky, nastávající lékárníky i vůbec pro každého, kdo cestou vlastního zkoušení snadno i lacině v přeužitečné této vědě vzděláti se chce*. Vlastním nákladem, Praha 1853.
- Döbereiner J. W.: Ann. Phys. Chem. 15, 301 (1829).

4. Canizzaro S.: *Il Nuovo Cimento* 7, 321 (1858).
5. Sommer Batěk A.: *Listy Chem.* 24, 225 (1900).
6. Mašek F.: *Časopis Pěst. Mat. Fys.* 48, 337 (1919).
7. *Chem. Listy* 12, 17 (1918).
8. Votoček E.: *Slovník sloučenin anorganických dle názvosloví sjezdového zavedeného oficiálně roku 1918*, 2. vyd. Česká chemická společnost pro vědu a průmysl, Praha 1919.

● <https://doi.org/10.54779/chl20220437>



# BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 53

Číslo 3



Printed at London, by Peter Short. 1599.

*Peter Short 1599*



Český komitét  
ČKCH  
pro chemii

ČSCHI

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ  
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING



## Obsah – Chemické listy 2022, číslo 5 a 6

### ČÍSLO 5/2022

#### ÚVODNÍK

- Květen – měsíc lásky a vědy** 285  
P. Šmejkal

#### REFERÁTY

- Vitamin E – známý či neznámý?** 287  
J. Fišnar a Z. Réblová
- Kurkuma, žlutý zázrak z Východu** 293  
M. Jurášek a P. Drašar
- Normy jako informační zdroj pro laboratoře** 296  
J. Kratochvíla, Z. Plzák a J. Vilímeč
- Limonén a jeho oxidované deriváty: vlastnosti, aplikace a biotechnologická produkce** 301  
K. Kaniaková, H. Hronská, D. Šilhárová a M. Rosenberg
- Bakteriální nanocelulosa a její medicínské využití** 308  
A. Kutová a V. Švorčík
- Mnohonásobné nezávislé straty schopnosti fotosyntézy v evolucii eukaryotů a metabolismus nefotosyntetických plastidů** 316  
A. Lukáčová a M. Vesteg

#### PŮVODNÍ A METODICKÉ PRÁCE

- Testování sorbentů pro odstranění kyselých plynů ze zplyňování biomasy** 324  
M. Martinec a P. Machač

### ČÍSLO 6/2022

#### ÚVODNÍK

- 100 let od první publikace o polarografii v Chemických listech** 333  
J. Barek

#### REFERÁTY

- Možnosti inhibice mikrobiálního biofilmu** 335  
Z. Kodeš, A. Čejková a I. Kolouchová
- Metody slinování za asistence elektrického pole/proudu** 343  
T. Wangle, M. Vilémová a V. Tyrpekl
- Marcel Proust: Hledání chemie v jeho díle. Autor a jeho velký chemický román** 348  
K. Nesměrák a R. Chalupa
- Enzymové biosenzory pro stanovení pesticidů v životním prostředí** 358  
O. Keresteš a M. Pohanka
- Fytosteroly a sterylglykozidy v post-fermentačnom kukuričnom oleji a ich vplyv na kvalitu biopalív** 365  
M. Holíčková, P. Ondrejčíková, V. Kafková, a V. Cyprichová
- Návrh štruktúry, syntéza a biologická aktivita nových karbamátových inhibítorov cholinesteráz** 372  
L. Ungvarská Maľučká a J. Csöllei

#### PŮVODNÍ A METODICKÉ PRÁCE

- Hodnocení stability PVC knižních desek** 381  
R. Kalousková, L. Malinová, V. Benešová a J. Brožek

## PĚT ANALYTICKÝCH CENTENARIÍ PŘÍRODOVĚDECKÉ FAKULTY UK

KAREL NESMĚRÁK<sup>a</sup> a RADEK CHALUPA<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Hlavova 8, 128 43 Praha 2, <sup>b</sup> Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Hlavova 8, 128 43 Praha 2, <sup>c</sup> RCC Europe, Václavské nám. 66, 110 00 Praha 1  
karel.nesmerak@natur.cuni.cz

Došlo 7.3.22, přijato 19.4.22.

Klíčová slova: analytická chemie, dějiny vědy, identita chemiků, historie chemie

• <https://doi.org/10.54779/chl20220441>

Výročí, zejména kulatá, jsou vhodnou příležitostí vzpomenout na osobnosti, které se významně zasloužily o rozvoj svého vědního oboru, nebo na události, které, byť se staly v minulosti, podstatně ovlivňují naši přítomnost i budoucnost. V roce 2022 si připomínáme hned pětici stoletých výročí týkajících se české analytické chemie, u nichž se spojují *genius temporis* a *genius loci*. Místem, které tato výročí propojuje, je Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, přesněji řečeno její Chemický ústav. Tři výročí jsou osobní, vztahující se k vědcům, kteří svojí činností rozvíjeli tradici výuky a výzkumu analytické chemie na naší nejstarší univerzitě<sup>1</sup>. Dvě zbývající centenaria se vztahují k objevu polarografie, jednomu z nejzásadnějších českých příspěvků k analytické chemii. Připomínka těchto jedinečných výročí je vhodným prostředkem jak pro posílení identity nás chemiků, tak při proaktivní komunikaci chemie ve vztahu k veřejnosti, k zvyšování povědomí o významu chemie pro lidstvo<sup>2</sup>.

V časovém pořadí prvním je 100. výročí narození českého analytického chemika Jaroslava Zýky (obr. 1), který přišel na svět 9. února 1922 v Ústí nad Orlicí<sup>3,4</sup>. Během II. světové války byl totálně nasazen v Drážďanech, kde pracoval v místní lékárně, a jen s velkým štěstím přečkal osudové bombardování města v únoru 1945 (cit.<sup>5</sup>). Lékárenská zkušenost ho po ukončení války přivedla ke studiu farmacie, které se v té době realizovalo na Přírodovědecké fakultě UK<sup>6</sup>. Už v září 1946 byl promován magistrem farmacie, o dva roky později doktorem přírodních věd a zároveň se stal odborným asistentem Katedry analytické chemie této fakulty. V roce 1953 se po předčasné smrti profesora Oldřicha Tomíčka stává v pořadí třetím vedoucím této katedry, kterou pak vede po dalších sedmáct let. Zýkovým odborným zaměřením se kromě elektrochemie staly především oxidačně-redukční rovnováhy



Obr. 1. Jaroslav Zýka

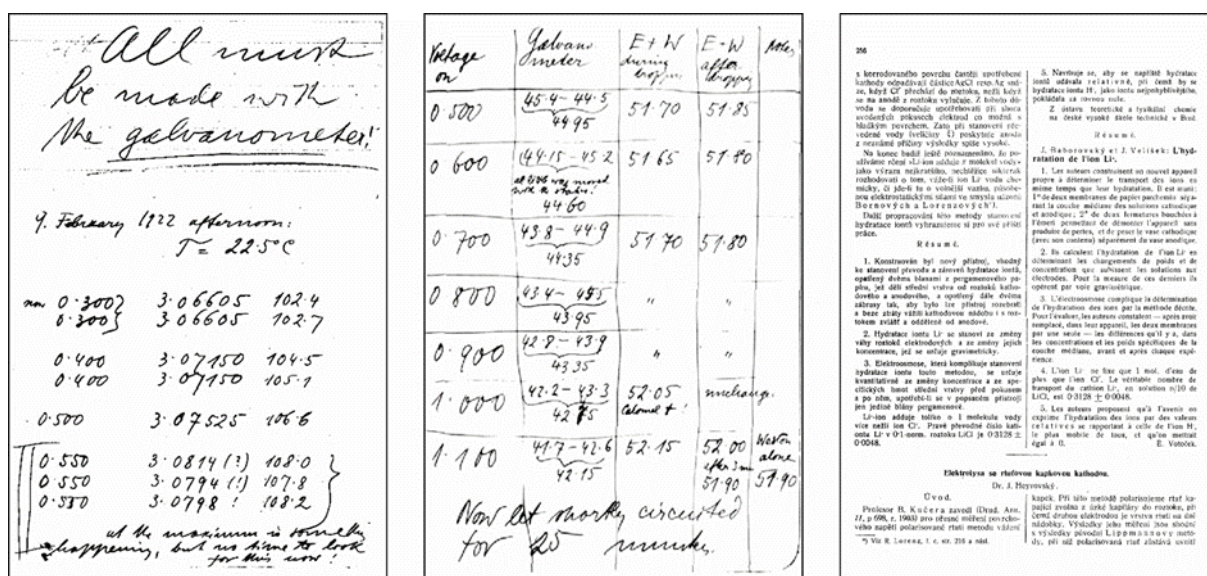
a jejich využití v odměrných stanoveních. Vedle mnoha časopiseckých prací vyniká především monografie *Vybrané oxidačně-redukční odměrné metody* z roku 1961 (spoluautoři Antonín Berka a Jaroslav Vulterin), která se dočkala i překladu do němčiny, angličtiny a ruštiny. Dalším polem Zýkovy vědecké činnosti byla farmaceutická analýza, kde, kromě časopiseckých prací, byl v roce 1957 jedním ze spoluautorů rozsáhlé příručky *Kvantitativní analýza léčiv*. Nelze pominout ani jeho působení jako hlavního editora oblíbené *Analytické příručky* (vydání 1966, 1972, 1979, 1988), která byla vydána i v anglickém překladu pod názvem *Instrumentation in Analytical Chemistry* (1994). Jako editor působil při vzniku a rozvíjení sborníku *Nové směry v analytické chemii*, vycházejícího v letech 1983–1989. Zajímavou je i jedna z jeho posledních časopiseckých prací, týkající se definice samotné analytické chemie<sup>7</sup>. Vedle vědecké činnosti se Zýka věnoval i pedagogickému působení jak na mateřské fakultě, tak v zahraničí. V oboru analytické chemie se habilitoval roku 1956, profesorem byl jmenován v roce 1961. V letech 1957–1959 byl děkanem Matematicko-fyzikální fakulty UK, na níž se v té době chemie vyučovala. Na světovém poli se účastnil organizace XXI. mezinárodního kongresu IUPAC v Praze v září 1967. V letech 1968 až 1970 byl ředitelem projektu UNESCO po modernizaci výuky a výzkumu v chemii pro jihovýchodní Asii, včetně dlouhodobého pobytu v Thajsku. Následovalo organizování postgraduálních kurzů UNESCO na mateřské Přírodovědecké fakultě UK v 70. až 90. letech 20. století. Tyto mezinárodní aktivity se rovněž přetavily do Zýkových literárních děl, ať již cestopisu *V zemi bílého slona* (1975) nebo povídek z oblasti science-fiction vydaných ve sbírkách *Nejistoty* (1969), *Dusno* (1970) a *Černé mýry snů* (1975). I po odchodu na odpočinek navštěvoval po dlouhá léta svoji milovanou katedru. Zesnul v Praze 10. prosince 2010.

Druhým stoletým výročím v pořadí tohoto roku je zrod polarografie, připadající hrou *genii temporis* rovněž na 9., resp. 10. února 1922 (obr. 2). Události se podrobně věnuje literatura<sup>8–11</sup>, uvedeme zde tedy jen základní fakta. Poté co se v roce 1918 stal Heyrovský asistentem Chemického ústavu UK, zabýval se z podnětu prof. Bohumila Kučery měřením elektrokapilarity rtuti pomocí rtuťové kapající elektrody, přičemž si všiml anomálií na křivkách získávaných z experimentálních dat. Na počátku roku 1922 zapojil do elektrického obvodu galvanometr, ale pro jeho malou citlivost nemohl změnit procházející proud. Ve středu 9. února 1922 odpoledne měří Heyrovský elektrokapilární křivku rtuti v prostředí 1 mol dm<sup>-3</sup> roztoku chloridu sodného, přičemž v laboratorním deníku (psaným od dob londýnských studií v angličtině) nejen zdůrazňuje „All must be made with the galvanometer.“ (Vše se musí dělat s galvanometrem), ale pro pokročilou hodinu si poznamenává „At the maximum is something happening, but no time to look for this now!“ (V maximu [křivky] se něco děje, ale teď není čas to prozkoumat!). Druhého dne, ve čtvrtek 10. února 1922, experiment opakuje, přičemž do obvodu zařazuje citlivý galvanometr a získává první polarografický záznam na světě. Brzy se ukázalo, že nově objevená metoda má ohromný potenciál v chemické analýze, zejména pro možnost stanovení velmi nízkých koncentrací, v té době nedosažitelných žádnou jinou metodou. Navíc za pouhé tři roky po objevu principu polarografie sestrojili Heyrovský a Masuzó Šikata (1895–1964) polarograf pro samočinný záznam polarografických křivek, který se stal prvním automatickým registrujícím přístrojem v analytické chemii<sup>12</sup>. Z polarografie se posléze vyvinuly četné další elektroanalytické metody, které dodnes zasahují do mnoha oborů lidské činnosti od průmyslu, přes potravinářství, až k farmacii a lékařství – zde připomeňme nesčetné ampero-

metrické senzory zachraňují včasnou diagnostikou lidské životy a chránící jejich zdraví.

Porušíme nyní časový sled událostí, protože s objevem polarografie je spojeno ještě jedno centenarium – v pořadí roku páté, totiž jedno sto let od otištění první publikace o novém objevu. Období po odhalení principu polarografie naplnil Heyrovský velkým množstvím experimentální práce: za pouhých sedm týdnů popsal více než dvě stě stran laboratorních deníků. Jeho činnost vrcholí publikací otištěnou v říjnu 1922 v *Chemických listech*<sup>13</sup>, která je první publikací o polarografii vůbec (obr. 2). Můžeme ji zároveň označit za počátek cesty, která o třicet sedm let později, 26. října 1959, vyústila v udělení Nobelovy ceny „za objev a rozpracování analytické polarografické metody“ (převzal ji ve Stockholmu 10. prosince 1959), tedy s přihlédnutím k významu, který Heyrovského objev měl, a stále má, pro analýzu<sup>14</sup>.

Zbývající dvě centenaria uveďme opět v časovém sledu roku. Na únor připadá i třetí stoleté výročí, protože 16. února 1922 se v Berouně narodil český analytický chemik Václav Suk (obr. 3)<sup>3</sup>. Na Přírodovědecké fakultě UK vystudoval, jak bylo tehdy poměrně obvyklé, nejprve v roce 1946 farmacii, o čtyři roky později pak i analytickou chemii. Tématem jeho disertační práce byly fluorescenčních indikátory a problematické využití organických barviv především v chelatometrii a molekulové spektrometrii se věnoval po celou svou vědeckou dráhu. Kromě řady časopiseckých publikací (z nichž je dosud citována základní práce o pyrokatechinové violeti<sup>15</sup>) se stal spoluautorem několika monografií, přičemž největší proslulosti dosáhl *Handbook of Triarylmethane and Xanthene Dyes: Spectrophotometric Determination of Metals* z roku 1985 (spoluautory byli Oldřich Valcl a Irena Němcová). V praxi byla oblíbená *Příručka měření pH* z roku 1975, na níž



Obr. 2. „Rodné listy polarografie“: Faksimile stránek z laboratorního deníku Jaroslava Heyrovského z 9. února 1922 a z 10. února 1922. Faksimile první stránky první publikace o polarografii z říjnového čísla *Chemických listů* 1922



Obr. 3. Václav Suk

participoval s Jaroslavem Čihalíkem a Jiřím Dvořákem. Na své mateřské Katedře analytické chemie PřF UK působil Václav Suk i jako pedagog a vedl nejrůznější přednášky a praktika z analytické chemie. V tomto oboru se v roce 1965 habilitoval prací *Studium chemických indikátorů*, profesorem byl jmenován roku 1979. V letech 1971–1982 zastával funkci vedoucího katedry. Zesnul v Praze 28. června 2003.

Další analytické centenarium, spojené s Přírodovědeckou fakultou UK, připadne na 3. srpen 2022. Toho dne uplyne sto let od narození českého analytického chemika Miroslava Maláta (obr. 4)<sup>3</sup>. Pražský rodák vystudoval na zmíněné fakultě roku 1946 farmacii, o čtyři roky později obhájil disertační práci z oboru analytické chemie. Po absolvování vojenské služby se na fakultu vrátil a zahájil zde svoji vědeckou i pedagogickou dráhu. Odborně se zaměřo-



Obr. 4. Miroslav Malát

val na komplexotvorné rovnováhy a jejich uplatnění nejprve v odměrné analýze a posléze v molekulové spektrometrii. Dodnes cennou je jeho rozsáhlá monografie *Absorpční anorganická fotometrie* z roku 1973, čítající bezmála 900 stran – přičemž, jak vzpomínají pamětníci, všechna z literatury převzatá stanovení se svými spolupracovníky experimentálně ověřil. V roce 1988 ji následovala kniha *Extrakční spektrofotometrie kovů a nekovů*, s přibližně polovičním rozsahem. Jako pedagog se věnoval kromě přednášek i vedení kvalifikačních prací a v roce 1964 se v oboru analytické chemie habilitoval. Zesnul 4. července 1992.

Obraz chemie ve společnosti je přímo úměrný naší schopnosti učinit ho atraktivním pro veřejnost<sup>16</sup>. Jednu z možností představuje komunikace lidské tváře chemie. Povědomí o konkrétních lidských osudech chemiků minulosti, tak jak je tomu i v případě tohoto článku, má proto „nejenom“ komemorativní účel, není tedy pouhou reverencí těm, kteří to v chemii „někam dotáhli“, ale má mít i významný didaktický dopad<sup>17</sup>. Umožňuje pedagogům představovat chemii jako méně abstraktní a odtažitou a přidává ji ryzí lidskost, onen tak často vzývaný *human touch*, lidský dotek. Taková chemie zároveň vyzývá k následování chemické talenty dneška. Ostatně dobrá znalost dějin chemie a těch, kteří ji utvářeli, ukazuje, že v případě jejich zásadních úspěchů nešlo ani tak o věc náhody a štěstí, jako o výsledek pilné a trpělivé práce vzdělaných lidí, připravených k neustále kultivaci znalostí a dovedností v učené konfrontaci s myšlenkami světového společenství chemiků. Takových lidí není ve společnosti nikdy nadbytek. Vhodnou motivací a kreativním poukazováním na příklady z kolektivní paměti i současnosti chemie je proto třeba kultivovat jejich zájem a probouzet jejich zapálení pro naši vědu, aby na místo chemie nedávali přednost jiným oborům, které se snad v očích neznalé společnosti těší větší vážnosti a prestiži.

## LITERATURA

1. Chalupa R., Nesměrák K.: *Monatsh. Chem.* 151, 1659 (2020).
2. Chalupa R., Nesměrák K.: *Monatsh. Chem.* 152, 1045 (2021).
3. Chalupa R., Babica J., Nesměrák K.: *Chem. Listy* 114, 635 (2020).
4. Štulík K.: *Chem. Listy* 96, 61 (2002).
5. <https://www.cesky-dialog.net/clanek/347-veda-je-podivuhodne-dobrodruzstvi-80-let-vedce-pedagoga-a-spisovatele-jaroslava-zyky/>, staženo 6. 3. 2022.
6. Chalupa R., Babica J., Nesměrák K.: *Chem. Listy* 114, 578 (2020).
7. Štulík K., Zýka J.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 343, 832 (1992).
8. Koryta J.: *J. Electroanal. Chem.* 296, 293 (1990).
9. Koryta J.: *J. Chem. Educ.* 49, 183 (1972).
10. Koryta J.: *Chem. Listy* 66, 113 (1972).
11. Barek J.: *Chem. Listy* 116, 97 (2022).
12. Lubert K.-H., Kalcher K.: *Electroanalysis* 22, 1937 (2010).

13. Heyrovský J.: Chem. Listy 16, 256 (1922).
14. Jindra J.: Electroanalysis 22, 1933 (2010).
15. Malát M., Suk V., Ryba O.: Chem. Listy 48, 203 (1954).
16. Chalupa R., Nesměrác K.: Monatsh. Chem 151, 1193 (2020).
17. Bowden M. E.: *Chemical Achievers: The Human Face of the Chemical Sciences*. Chemical Heritage Foundation, Philadelphia 1997.

**K. Nesměrác<sup>a</sup> and R. Chalupa<sup>b,c</sup>** (<sup>a</sup> Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague, <sup>b</sup> Department of Teaching and Didactics of Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague, <sup>c</sup> RCC Europe, Ltd, Prague): **Five Analytical Centenaries of Faculty of Science, Charles University**

The article commemorates five centenaries of Czech analytical chemistry associated with the Faculty of Science, Charles University. Above all, a hundred years

passed since the discovery of polarography by Jaroslav Heyrovsky. The method, the principle of which he discovered in February 1922, subsequently gave rise to many electroanalytical methods, which still affect many fields of human activity. The second centenary is closely connected with the name of Prof. Heyrovsky, namely, the first publication of this discovery ever, in *Chemické listy* journal in October 1922. The remaining anniversaries are personal, being associated with a hundred years since the birth of three outstanding Czech analytical chemists, Jaroslav Zýka, Václav Suk, and Miroslav Malát. Their most important contributions to the development of chemistry are reviewed.

Keywords: analytical chemistry, history of science, identity of chemist, history of chemistry

- Nesměrác K., Chalupa R.: Chem. Listy 116, 441–444 (2022).
- <https://doi.org/10.54779/chl20220441>



## PO 111 LETECH: ELEKTRICKÁ SUPRAVODIVOST ZA (PRAKTICKY) POKOJOVÉ TEPLoty

ZDENĚK SLANINA

Tara centrum, Cukubská univerzita, Japonsko  
fromzdenek\_s@yahoo.com

**Klíčová slova:** elektrická supravodivost, supravodivé keramiky, C<sub>60</sub> dopované alkalickými kovy, supravodivé materiály na bázi H<sub>2</sub>S, Heike Kamerlingh Onnes (1853–1926) – život a dílo

• <https://doi.org/10.54779/chl20220445>

Před 111 léty, přesněji 8. 4. 1911 ve čtyři odpoledne, holandský fyzik Heike Kamerlingh Onnes<sup>1</sup> zjistil, že při teplotě 4,2 K (tedy teplotě vroucího kapalného helia) se elektrický odpor rtuti stává nulovým. Tehdy byla i první pozorována supratekutost helia, leč nebyl tomu přikládán význam. Po několika měsících byla elektrická supravodivost (tehdy anglicky *superconductivity*, zatímco dnes se používá termín *superconductivity*) prokázána i pro olovo při teplotě kolem 6 K a pro cín při teplotě kolem 4 K. A již za rok 1913 byla Kamerlinghu Onnesovi udělena Nobelova cena za fyziku – za „výzkumy vlastností hmoty při nízkých teplotách, které mimo jiné vedly i k produkci kapalného helia“. Taková rychlá cesta od objevu k Nobelově ceně se pak zopakovala v osmdesátých letech, kdy výzkumníci IBM Georg Bednorz a Karl Alex Müller v roce 1986 připravili<sup>2</sup> materiál obsahující oxid mědi, lanthan a baryum, s nástupem supravodivosti při teplotě 35 K, za což jim pak připadla Nobelova cena za fyziku již za rok 1987. Tyto materiály na bázi oxidů mědi a obsahující další kovy se nazývají supravodivé keramiky – vzhledem ke své přípravě i vzhledu. K jejich popisu je třeba nejen složení, ale i teplotní režim, kterým byly připraveny. Tyto keramiky posunuly teplotu nástupu supravodivosti oproti tomu, co bylo známo u kovů a kovových slitin (jako slitina niobu a titanu vykazující supravodivost při 10 K). Speciálně přechod od lanthanu k yttriu zvýšil<sup>3</sup> teplotu nástupu supravodivosti na 93 K, tedy výše, než je normální bod varu kapalného dusíku (77 K). Takových supravodivých keramik je známa řada, dosaženo<sup>4</sup> tak bylo supravodivosti již při teplotě kolem 130 K. Jsou to ale křehké, lámavé materiály, což představuje problém pro přípravu technicky použitelné formy takových vodičů. Strukturně jednodušší jsou supravodivé fullereny dopované alkalickými kovy, které jsou vmezeřeny do krystalické mřížky C<sub>60</sub>. První systém tohoto typu byl oznámen<sup>5</sup> v roce 1991, šlo o K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> vykazující supravodivost při 18 K. Supravodivost se hledá

i u metalofullerenů s atomy kovů uvnitř fullerenevé klece<sup>6</sup>.

Nedávno se však objevil zcela nový typ supravodivých materiálů. Už v roce 1935 předpověděl<sup>7</sup> Eugene Wigner a Hillard Bell Huntington, že za velmi vysokých tlaků by vodík měl přecházet do vodivé kovové formy. K tomu by mělo být potřeba tlaku 25 GPa. Obecněji se předpokládá, že kterýkoliv materiál by mohl při dostatečně vysokých tlacích přecházet na svou kovovou formu. Na tuto hypotézu o kovovém vodíku navázal v roce 1968 Neil Ashcroft<sup>8</sup>, který předpověděl, že kovový vodík by mohl být supravodivý, a to možná v blízkosti pokojové teploty. To otevřelo cestu k hledání supravodičů obsahujících i vodík. Nedávno se skutečně už objevily materiály obsahující vodík – s nástupem supravodivosti v blízkosti pokojové teploty. V roce 2015 vyšla práce z Ústavu Maxe Plancka pro chemii v Mohuči, která oznamovala supravodivost sulfanu (pro orientaci: normální bod tání 188 K, normální bod varu 214 K) při vystavení vysokým tlakům přes 100 GPa. Nejvyšší pozorovaná teplota nástupu supravodivosti činila<sup>9</sup> 203 K (při použití tlaku 155 GPa). Předpokládá se, že za těchto tlaků může docházet i k rozkladu sulfanu, spojenému se vznikem vyšších hydridů síry (jako trihydridu) a síry. Posléze v roce 2020 bylo zveřejněno<sup>10</sup>, že teplotu supravodivosti lze v podobném systému dále zvýšit na 288 K při použití tlaků 267 GPa. Jde o práci z univerzity v Rochesteru a v Las Vegas, která vycházela z práškové elementární síry a uhlíku vystavených ve vodíkové atmosféře s tlakem 4 GPa laserovému záření po několik hodin. Tak byl připraven transparentní materiál, na kterém byla měřena jeho supravodivost. Autoři věří, že postupným laděním složení této trojprvkové soustavy C-S-H by mohlo být dosaženo supravodivosti při pokojové teplotě i při nižších tlacích.

Takový robustní supravodivý materiál by nepochybně změnil transport i užívání elektrické energie, ale již dnes se dostupné supravodiče technicky využívají. Kovové supravodiče jako slitiny niobu s titanem či cínem, chlazené kapalným heliem, už slouží k dosažení vysokých intenzit magnetického pole v praktických aplikacích jako NMR spektroskopie či lékařská diagnostická technika MRI (Magnetic Resonance Imaging), nebo magnetické nádoby tokamak pro termojadernou fúzi v budoucích termojaderných elektrárnách. V mikroelektronice nachází užítí tzv. Josephsonův kontakt<sup>11</sup> tvořený dvěma supravodiči oddělenými tenkým nesupravodivým materiálem. Dnes ale nejznámějším využitím supravodivosti je magnetické vznášení nad terémem u rychlostních vlaků zvaných maglev (zkratka z magnetické levitace). Maglevy jsou někde už v provozním režimu, byť zatím na kratších tratích (rychlostní rekord maglevů činí<sup>12</sup> 603 km h<sup>-1</sup>).

## LITERATURA

1. van Delft D., Kes P.: *Phys. Today* 63, 38 (2010).
2. Bednorz J. G., Müller K. A.: *Z. Phys. B.* 64, 189 (1986).
3. Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J., Wang Y. Q., Chu C. W.: *Phys. Rev. Lett.* 58, 908 (1987).
4. Schilling A., Cantoni M., Gue J. D., Ott H. R.: *Nature* 363, 56 (1993).
5. Hebard A. F., Rosseinsky M. J., Haddon R. C., Murphy D. W., Glarum S. H., Palstra T. T. M., Ramirez A. P., Kortan A. R.: *Nature* 350, 600 (1991).
6. Liu A., Nie M., Hao Y., Yang Y., Wang T., Slanina Z., Cong H., Feng L., Wang C., Uhlík F.: *Inorg. Chem.* 58, 4774 (2019).
7. Wigner E., Huntington H. B.: *J. Chem. Phys.* 3, 764 (1935).
8. Ashcroft N. W.: *Phys. Rev. Lett.* 21, 1748 (1968).
9. Drozdov A. P., Eremets M. I., Troyan I. A., Ksenofontov V., Shylin S. I.: *Nature* 525, 73 (2015).
10. Snider E., Dasenbrock-Gammon N., McBride R., Debessai M., Vindana H., Vencatasamy K., Lawler K. V., Salamat A., Dias R. P.: *Nature* 586, 373 (2020).
11. Josephson B. D.: *Phys. Lett.* 1, 251 (1962).
12. <https://zdenekslanina.blog.idnes.cz/blog.aspx?c=619343>, staženo 5. 3. 2022.

Keywords: electrical superconductivity, ceramic superconductors, alkali-doped C<sub>60</sub>, H<sub>2</sub>S based superconductive materials, life and work of Heike Kamerlingh Onnes (1853–1926)

- Slanina Z.: *Chem. Listy* 116, 445–446 (2022).
- <https://doi.org/10.54779/chl20220445>

## Ze života chemických společností

### 25. ročník celostátní soutěže o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie „O cenu Karla Štulíka 2022“

Jubilejní 25. ročník soutěže o Cenu Karla Štulíka 2022 za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie proběhl dne 9. února 2022 na Ústavu chemie a biochemie Mendelovy univerzity v Brně (viz <https://ucb.af.mendelu.cz/vyuka/o-cenu-karla-stulika-2022/>).

Vzhledem k pandemii, která se v tomto případě nevyhnula ani některým osvědčeným členům poroty, proběhla soutěž v hybridním formátu, čehož využili nejen někteří soutěžící, ale i řada dalších zájemců o prezentované výsledky. Díky vynikající a obětavé práci místního organizačního týmu ve složení prof. RNDr. Vojtěch Adam, Ph.D., doc. Mgr. Markéta Vaculovičová, Ph.D., RNDr. Lukáš Richtera, Ph.D. a Bc. Veronika Pavlačková, proběhla soutěž bez nejmenších problémů a v tradiční příjemné atmosféře. Je proto mojí milou povinností všem těmto kolegům za dobře odvedenou práci ještě jednou vřele poděkovat. Navzdory problémům s pandemií a jejímu negativnímu dopadu na experimentální práci studentů na vysokých školách se sešlo 14 kvalitních soutěžních prací reprezentujících prakticky celé spektrum moderních analytických metod a dokumentující kvalitní vědecko-výzkumnou práci na příslušných vysokých školách v oblasti analytické chemie. Proto bych na tomto místě rád poděkoval Vysoké škole chemicko-technologické v Praze, Univerzitě Karlově, Masarykově univerzitě a Mendelově univerzitě za podporu vědecko-výzkumné práce studentů, bez které by soutěžní práce vůbec nemohly vzniknout. A můj dík je o to větší, že se tak děje v době, kdy práce se studenty není příliš zohledňována při současném scientometrickém hodnocení vysokoškolských učitelů. Jak je zvykem už 25 let, porota reprezentovala všechny zúčastněné vysoké školy a letos pracovala ve složení prof. RNDr. Přemysl Lubal, Ph.D. (předseda), prof. RNDr. Jiří Barek, CSc., Ing. Radmila Rápková, RNDr. Lukáš Richtera, Ph.D., doc. Ing. Katarína Hroboňová, Ph.D. a doc. RNDr. Dr. David Sýkora a všem jejím členům rovněž patří dík za nelehkou práci. Hlavně bych však rád poděkoval všem soutěžícím studentům za odvedenou práci a za ochotu pracovat více a lépe při vývoji nových analytických metod, bez kterých se moderní společnost nemůže úspěšně rozvíjet. A to bez ohledu na to, na jaké výsledné pozici se umístili. Je příjemné sledovat mladé zánícené analytické chemiky, kteří mají rádi svůj obor a jsou ochotní pro něj obětovat i spoustu svého volného času. A vidět, že i u nás vyrůstají mladí talentovaní analytičtí chemici schopní dobře se uplatnit i na mezinárodním fóru. Následující oceněné práce to podle mého názoru jasně dokumentují. (Vyrovnanost soutěžících dokazuje i skutečnost, že letos byly uděleny dvě druhé ceny).



**1. místo získala Bc. Eliška Macháčová** (Ústav biochemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita) za práci *Detekce proteinových biomarkerů pomocí lateral flow testů s foton-upkonverzními nanočásticemi*.



**2. místo získaly současně Bc. Monika Kocktavá** (Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita) za práci *Analýza lipidů pomocí MOLI MS v kombinaci s off-line ozonizací*.



a **Bc. Magdaléna Labíková** (Ústav organické chemie VŠCHT Praha) za práci *Chirální separace biologicky aktivních aminů v kapalinové chromatografii*.



**Zvláštní cenu poroty sponzorovanou firmou Metrohm ČR za nejlepší práci v oblasti elektroanalytické chemie získala Bc. Michaela Pejzlová** (Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova) za práci *Studium vlivu modifikace borem dopované diamantové elektrody na elektrochemické chování vybraných neurotransmiterů*.



**Zvláštní cenu poroty sponzorovanou firmou Nicolet ČR za nejlepší práci v oblasti molekulární spektroskopie získala Bc. Adéla Koryťáková** (Ústav analytické chemie VŠCHT Praha) za práci *Vliv podkladového materiálu a přídavku komplexačního činidla na galvanickou přípravu SERS-aktivních vrstev a spektra riboflavinu*.



### Zvláštní cenu poroty pro studenty bakalářského studia získal

**Jakub Harvalík** (Ústav analytické chemie VŠCHT Praha) za práci *Studium využitelnosti koloidních roztoků Au a Ag nanočástic pro povrchem zesílenou Ramanovou spektroskopii krevní plazmy*.

### Zvláštní cenu poroty dále získaly

**Bc. Eliška Birgusová** (Ústav chemie a biochemie, Agonomická fakulta, Mendelova univerzita) za práci *Elektrochemická detekce jablečno-mléčné fermentace*



Foto: Skupinové foto účastníků soutěže v Brně

a **Bc. Kateřina Hružová** (Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita) za práci *Nové možnosti dvourozměrné kapalinové chromatografie*.

Stejně jako loni se na předních místech umístily soutěžící studentky a dokázaly, že analytická chemie v žádném případě netrpí genderovou nevyvážeností. Což neznamená, že pánové by neměli dělat více pro zlepšení podmínek pro práci žen v analytických laboratořích.

Považuji za svou milou povinnost poděkovat na tomto místě Ing. Radmile Řápkové, technické redaktorce časopisu *Chemické listy*, a prof. RNDr. Vlastimilu Vyskočilovi, Ph.D., vedoucímu redaktoru našeho časopisu, za přípravu zvláštního elektronického čísla časopisu *Czech Chemical Society Symposium Series* (<http://www.ccsss.cz/>) věnovaného letošnímu ročníku této soutěže. A jistě budou všichni naši čtenáři souhlasit s mým srdečným poděkováním všem partnerům a sponzorům soutěže, jejichž loga si dále dovolujeme otisknout, za jejich podporu, bez které by tato soutěž nikdy neproběhla.

A na závěr bych rád oznámil, že v příštím roce proběhne tato soutěž 8. a 9. února 2023 na Katedře chemie Přírodovědecké fakulty Ostravské univerzity v Ostravě.

Jiří Barek  
předseda Odborné skupiny analytické chemie  
České společnosti chemické

## Cena Miloše Hudlického

Cena Miloše Hudlického byla zřízena roku 2001 jako vyznamenání Společnosti za nejlepší práci (článek) českých autorů otištěnou v jednom z „evropských“ časopisů, jichž je ČSCH spoluvlastníkem, tj. Chemistry – A European Journal, ChemBioChem, ChemPhysChem, European Journal of Organic Chemistry a European Journal of Inorganic Chemistry atd., vydávaných v rámci konsorcia EUChemSoc, přičemž bude přihlédnuto k tomu, která práce za posledních 5 let získala největší ohlas. ČSCH tím usiluje o zvýšení reflexe české chemie na půdě prestižních odborných časopisů. Cena je udělována po dohodě s prof. Tomášem Hudlickým, který souhlasil s tím, že památka jeho otce (Liška F.: Chem. Listy 96, 63 (2002)) propůjčí ceně jako atribut m.j. i výše citovaný odraz kvalitní práce českých chemiků na poli světové chemie. Cena je udělována každoročně na návrh kteréhokoliv člena, skupiny či orgánu ČSCH, analogicky k čl. 26 Stanov, na základě usnesení Hlavního výboru ČSCH. O udělení Ceny rozhoduje redakční kruh Chemických listů, rozhodnutí schvaluje předsednictvo ČSCH.

(Miloš HUDLICKÝ, Prof., Ing., Dr.techn. \*1919 Přelouč, †2001; 1938 maturita na reálném gymnáziu v Olomouci; 1940–1945 Výzkumný ústav gumárenské technologie, Zlín; Fakulta chem.-technologického inženýr-

ství ČVUT (1946 Ing. Dr.); 1948 studijní pobyt na Ohio State University, Columbus, Ohio; 1945–1957 asistent ústavu organické chemie FCHTI v Praze; 1958–1968 chemik Výzkumného ústavu pro farmacii a biochemii; 1968–1989 Visiting, Associate Professor a Professor na Virginia Polytechnic Inst., Blacksburg, VA, USA; 1989 Professor Emeritus. Autor a spoluautor 68 vědeckých prací (49 ve fluorové chemii), 19 přehledných referátů, 29 patentů, 7 knih v češtině, 11 knih v angličtině. Chemical Abstracts Service Award, Virginia Polytechnic Institute Teaching Excellence Award, Alan F. Clifford Award (VPI), medaile E. Votočka (1992).

2014

*Hexamolybdenum Cluster Complexes with Pyrene and Anthracene Carboxylates: Ultrabright Red Emitters with the Antenna Effect.* Kirakci K., Fejfarová K., Kučeráková M., Lang K.: European Journal of Inorganic Chemistry 14, 2331 (2014). 57 citací.

2015

*Artificial Flavin Systems for Chemoselective and Stereoselective Oxidations.* Cibulka R.: European Journal of Organic Chemistry 5, 915 (2015). 58 citací.

rar

---

## Odborná setkání

---

### Konference EuroFAST 2022 v Nijmegen

Série širokospektrálních konferencí EUROANALYSIS (cit.<sup>1</sup>) organizovaných Divizí analytické chemie Evropské chemické společnosti (DAC EuChemS) (cit.<sup>2</sup>) je naší analytické komunitě dobře známá a patří k tomu nejlepšímu, co dnešní poněkud překomercializované konferenční prostředí může v oblasti analytické chemie nabídnout. Ani tato konference se nevyhnula problémům souvisejícím s pandemií a místo regulární konference plánované na rok 2021 do holandského Nijmegenu proběhla 19.–22. dubna 2022 v tomto příjemném holandském městě náhradní konference pod názvem EuroFAST 2022. Použitá zkratka znamená **E**uropean **F**orum on **A**nalytical **S**ciences and **T**echnology, neboť výkonná rada (EuChemS Executive Board) nepovolila použít název EUROANALYSIS z obavy konkurence s 8. evropským chemickým kongresem plánovaným také v letošním roce (28.8.–1.9.2022) v portugalském Lisabonu (cit.<sup>3</sup>), který je nepochybně „vlajkovou lodí“ EuChemS.

Hněd v úvodu mohu s radostí konstatovat, že EuroFAST 2022 předčil má očekávání a navzdory složitě, byť už částečně postcovidové situaci příkladným způsobem reprezentoval evropskou analytickou chemii a její celospolečenské poslání. To dokazuje už použité moto konference „Societal Challenges with Analytical Chemistry Solutions“

i program, který byl v duchu tohoto mota rozdělen do tří sekcí (Environment – Health – Food), které výborně odrážejí hlavní úkoly analytické chemie z celospolečenského pohledu (a z pohledu analytického chemika i hlavní možné zdroje financí podporující jeho výzkum). Pravdou totiž zůstává, že na rozdíl od některých více teoreticky zaměřených chemických disciplín je v očích řady kolegů analytická chemie stále považována za spíše pomocnou vědu navzdory skutečnosti, že bez moderních analytických metod je rozvoj ostatních chemických disciplín nemyslitelný.

Mne osobně nejvíce zaujaly následující klíčové přednášky a jejich dále v uvozovkách uvedené klíčové myšlenky: 1. Peter Kuipers Munneke: Analytical chemistry for a sustainable world (“Analytical chemistry is indispensable in understanding past climate, in monitoring current environmental pollution, and in shaping the future of energy, materials, and food”). 2. Juliane Hollender: Analytical tools in support of a toxic-free environment (“Analytical chemists can support regulators and industry to address global challenges and improve environmental quality and human health”). 3. Emmanuel Delamarche: Portable microfluidics for bioanalysis: new concepts for reagent integration and flow control (“It is easy to make complicated devices and concepts, but much harder to find simple and elegant solutions – and this is so true with microfluidics and diagnostic devices”). 4. Jos Oomens: Infrared Ion

Spectroscopy: new opportunities for small-molecule identification in MS analysis (“Integrating mass spectrometry with IR spectroscopy brings us the best of both worlds: sensitivity, selectivity and structure”). 5. Romà Tauler: What data analysis and chemometrics methods can offer to solve environmental problems? (“The bottle neck in the study of vast environmental data is their analysis and interpretation”).

Avšak nepochybuji o tom, že všichni účastníci, bez ohledu na jejich analytickou orientaci, našli na této vynikající konferenci přednášky či postery, které potěšily jejich srdce a zaměstnaly jejich mozek. A byl bych moc rád, kdyby se analytici chemici, kteří i v Evropě představují více než dvě třetiny vysokoškolsky vzdělaných chemiků, stejným způsobem našli i na 8. evropském chemickém kongresu v Lisabonu, i když volba některých tematických celků (chemie ve vesmíru, chemie v Hollywoodu či chemie a umění) úplně nesouzní s mými osobními představami o poslání analytické chemie a i chemie obecně v dnešní společnosti. Ale rád se nechám překvapit.

Rozhodně se plně připojuji ke stanovisku řídicího výboru DAC EuChemS zaslanému prof. Buydens, předsedkyni organizačního výboru EuroFAST (cituji: „On behalf of the DAC Steering Committee I'd like to congratulate you and your team for successful organisation of EuroFAST 2022, during still very challenging time. Prof. Dr. Slavica Ražić, Chair of EuChemS-DAC“) a i já touto cestou děkuji holandským kolegům a jmenovitě Lutgarde Buydens za vynikající konferenci po stránce odborné i společenské.

A na konec bych Vás rád pozval na plánovanou konferenci EUROANALYSIS XXI ve švýcarské Ženevě ve dnech 26.–31. srpna 2023 (cit.<sup>3</sup>), která nepochybně naváže na vynikající tradici této úctyhodné série analytických konferencí.

*Jiří Barek*  
*předseda výboru Odborné skupiny analytické chemie*  
*České společnosti chemické*

## LITERATURA

1. <https://www.euchems.eu/divisions/analytical-chemistry/conferences/>, staženo 5. 4. 2022.
2. <https://www.euchems.eu/divisions/analytical-chemistry/>, staženo 5. 4. 2022.
3. <https://www.euroanalysis2023.ch/>, staženo 5. 4. 2022.

## Ohlédnutí za letošním ročníkem konference ICCT

Letošní mezinárodní chemicko-technologická konference ICCT konaná v posledních dnech dubna byla již devátým ročníkem. Po výpadku v roce 2020 a jen virtuálně organizované v roce 2021 byli organizátoři akce (Česká společnost průmyslové chemie spolu s vědeckým a organizačním výborem) zvědaví, zda se podaří navázat na předchozí ročníky. To znamená docílit toho, aby odborný i společenský program v příjemném Mikulově s profesionálním technickým zázemím v hotelu Galant oslovil k účasti přední odborníky (převážně z Česka a Slovenska) a zejména odbornou obec obou našich zemí. Dnes lze zhodnotit, že obě očekávání se naplnila. Vizually to bylo zřejmé především během prvního „plenárního“ dne, kdy plný plenární sál téměř jako vědecké dobrodružství sledoval ve vystoupeních našich „vodíkových“ expertů názory na vodíkovou budoucnost a Green Deal v našich zemích z různých – tedy politických, energetických, chemických a inženýrských – hledisek. Záměr organizátorů využít konferenci jako platformu pro přátelskou konfrontaci YES a NO vodíkářů se velice podařil. Rovněž úroveň sdělení ve třinácti odborných sekcích a zájem o prezentovaná témata byl, dle sdělení účastníků, mimořádný. Tedy chemie zde letos zvítězila nad příjemným procházkovým počasím. Nutno též ocenit, že pozornost a podpora ze strany průmyslových sponzorů byla na úrovni a patří jim proto ze strany nás chemiků a organizátorů plný dík. Na závěr něco statistiky: konference měla 263 účastníků, odeznělo 8 plenárních a ve třinácti odborných sekcích 107 přednášek. Byla možnost prohlédnout a prodiskutovat 113 posterů. Ty nejlepší dle odborné komise byly oceněny finančně a diplomem. Na této sekci „nejlepší poster mladého autora“ se již historicky uplatňuje těsná spolupráce ČSPCH a Svazu chemického průmyslu. Děkujeme. Shrnutí: 9. ročník konference ICCT se vydařil – těšme se na jubilejní 10. ročník. Na shledanou ve dnech 24. až 26. dubna 2023 v Mikulově.

*Jaromír Lederer*

---

## Akce v ČR a v zahraničí

---

Rubrika je k dispozici na webu na adrese <http://csch.cz/akce/seznam/>.

## Recenze

**Věda a jiné lásky**

Jiří Málek

Emeritní rektor Univerzity Pardubice

Vydala Univerzita Pardubice  
2020, 1. vydání, 235 stran.  
ISBN 978-80-7560-307-4

Autorem velmi zajímavého literárního díla je významná osobnost v oborech chemické technologie a fyzikální chemie, kterým

profesor Málek z Univerzity Pardubice nepochybně je. Text knihy vznikl na základě zvukového záznamu diskuse autora s kolegou Pavlem Panochem. S velmi pěknou grafickou úpravou, provedenou skvěle Lukášem Vavrečkou.

Profesor Málek měl životní příležitost výrazně přispět k rozvoji Univerzity Pardubice se současnými sedmi fakultami z dřívější Vysoké školy chemicko-technologické v Pardubicích, která spolu s místními chemickými firmami (Paramo, Synthesia-Rybitví, Semtín, VÚOS) přispěla před časem k výstižnému označení „Pardubice – město chemie“. Profesor Málek, rodák z Rohozné na Vysočině (\*1959) u Poličky, po přestěhování následně v Pardubicích úspěšně vystudoval Střední průmyslovou školu chemickou a poté pak absolvoval svá inženýrská a postgraduální studia na Vysoké škole chemicko-technologické v Pardubicích, na které pak dlouhodobě pedagogicky působil a následně byl zde pro své odborné a organizační vlohy zvolen do nejvyšších manažerských pozic. Vykonával funkci prorektora pro vnější vztahy a rozvoj a posléze byl zvolen a prezidentem ČR také jmenován rektorem Univerzity Pardubice. Při tomto svém úspěšném prvním rektorském mandátu (období 2006–2009) se jeho přispěním podařilo vybudovat nový, moderní kampus Univerzity na pravém břehu Labe a vytvořit vedle chemicko-technologické fakulty několik dalších nových fakult, pro univerzitní vzdělávání nadaných mladých studentů a studentek v pardubickém regionu. Jsou to Fakulta zdravotnických studií, Fakulta elektrotechniky a informatiky a rovněž „odloučená“ Fakulta restaurování v Litomyšli.

Recenzovaná kniha je úžasná v tom, že autor v ní vzpomíná na své mládí, zážitky studentské a samozřejmě i na ty ze své profesní pedagogicko-vědecké dráhy, včetně postřehů ze svých dlouhodobých, postgraduálních stáží, „Cest za vědou“, působil ve Španělsku (Katalánská polytechnická Univerzita, Barcelona) a v Japonsku (Ústav materiálových věd (NIMS), Tsukuba), v knize popisuje i další své zkušenosti, které získal na svých pozicích, do kterých

byl ustanoven pro řešení řady organizačních úkolů v mnoha univerzitních radách a také v úředních, společenských grémiích apod.

Autor ve své knize, vydané ke svému životnímu jubileu (s mnoha barevnými fotografiemi (cca. 100)), dokumentující jeho vlastní *Curriculum Vitae* přesvědčí čtenáře svým pěkným slohem a svou zálibou v hudbě a ve fotografování; k tomu lze poznamenat, že také uspořádal v Pardubicích dokonce svoji veřejnou výstavu fotografií ze svého studijního pobytu v Japonsku (1995).

Pečlivost prof. Jiřího Mála je v jeho díle zřetelně doložena podrobným soupisem jeho 215 vědeckých prací, publikovaných v letech 1983–2020, a také texty jeho osmi slavnostních projevů při zahájení odborných kongresů a konferencí, profesorských inaugurací, z pozice místopředsedy i v České konferenci rektorů; další zdravice přednesl při dalších slavnostních akademických obřadech, např. i na Vědecké radě Mendelovy univerzity v Brně.

Také rád konstatuji, že profesor Málek je dlouhodobě významným pedagogem Katedry fyzikální chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice, kde vedle studentů magisterského stupně vychoval 12 absolventů doktorského studia i 4 postdoktorandské stážisty. Svou vědecko-výzkumnou činnost zaměřuje zvláště na kinetické procesy v nekystalických materiálech a v podchlazených kapalinách. V roce 2000 získal vědeckou hodnost doktora chemických věd a následně byl jmenován profesorem pro obor fyzikální chemie (2002).

Profesor Málek je členem několika zahraničních vědeckých rad a odborných společností, několika vědeckých rad fakult Univerzity Pardubice i jiných vysokých škol. Dále je členem Oborových rad pro doktorský studijní program Chemie a technologie materiálů a Fyzikální chemie. Působí v mnoha komisích pro státní závěrečné zkoušky, státní doktorské zkoušky a obhajoby disertačních prací. Pracuje také jako recenzent pro několik zahraničních odborných časopisů.

Nedávno, v době svého druhého rektorského mandátu (2018–2022), se profesor Málek velmi intenzivně věnoval nelehkému tématu hodnocení výsledků vědy a výzkumu v Radě pro výzkum, vývoj a inovace. Svoje představy a názory mohl průběžně prezentovat také z titulu svého členství na výročních Komeniovských konferencích (The Comenius Academic Club) i při spolupráci se Společností věd a umění v USA.

Šťastnou cestu úžasně recenzované knihy ke všem čtenářům upřímně přeje

Jiří Hanika  
Ústav chemických procesů AV ČR

## Evropský koutek

### The 4<sup>th</sup> Cross-Border Seminar on Electro-analytical Chemistry (CBSEC 2022)

It is our pleasure to inform Czech, German, and European electroanalytical community and members of the International Society of Electrochemistry (ISE) and namely its Division 1 (Analytical Electrochemistry) that – after two years of limitations connected with Covid-19 pandemic – 4<sup>th</sup> CBSEC 2022 successfully took place on April 11–13, 2022 in Brdička lecture hall at J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry in Prague (see [https://web.natur.cuni.cz/~krizek/4th\\_CBSEC/](https://web.natur.cuni.cz/~krizek/4th_CBSEC/) where you can download both program and book of abstracts). After official opening and welcome addresses delivered by Prof. Martin Hof, director of J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Prof. Patrik Španěl, chairman of the Board of this institute, Dr. Petr Krtil, ISE Executive Secretary, Prof. Jiří Zima, dean of Faculty of Science of Charles University in Prague, Prof. Frank-Michael Matysik, University of Regensburg, and Prof. Jiří Barek, Charles University (co-chairmen of 4<sup>th</sup> CBSEC), 24 students delivered their presentations covering practically all aspects of modern electroanalytical chemistry. At the end, prof. Barek devoted his presentation to 100 years of discovery of polarography and the first paper in polarography published by Prof. Jaroslav Heyrovský in *Chemické Listy* (journal of Czech Chemical Society). Finally, student participants voted for the best presentations which were awarded by 100 EUR (sponsored by International Society of Electrochemistry) and by a travel grant for the Electrochemistry 2022 conference in Berlin ([https://veranstaltungen.gdch.de/tms/frontend/index.cfm?l=11179&sp\\_id=2](https://veranstaltungen.gdch.de/tms/frontend/index.cfm?l=11179&sp_id=2)) sponsored by the electroanalytical working group (ELACH) of GDCH. The following presenters were awarded (see diplomas on [www.chemicke-listy.cz/files/2022\\_07.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/files/2022_07.pdf)):



**Seyedehelaha Bagherimetkazini:** Study of the electrochemical behavior of L-tyrosine and its determination



**Daniel Böhm:** Novel dual detection concept (amperometric detection / mass spectrometry) for capillary electrophoresis



**Martin Koall:** Determination of neonicotinoids utilizing capillary electrophoresis hyphenated to amperometric detection/mass spectrometry



**Sofiia Tvorynska:** Construction and application of a perspective amperometric biosensing platform in flow injection analysis



Group photo of 4<sup>th</sup> CBSEC participants



As in previous seminars, all sessions were chaired by PhD students. At the end, we would like to thank the International Society of Electrochemistry, Charles University (Project of Strategic Partnership), J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, BTHA (The Bavarian-Czech Academic Agency), and Metrohm Company for kind financial support of prizes for the above-mentioned PhD students' best presentations and the whole seminar. And we also thank all participants for exciting presentations and we are looking forward to the 5<sup>th</sup> CBSEC 2023 at German side of the border which now unify not separate our students.

*Frank-Michael Matysik, Tomáš Křížek and Jiří Barek  
Principal organizers of 4<sup>th</sup> CBSEC*

**RNDr. Ivana Císařová, CSc. z Katedry anorganické chemie Přírodovědecké fakulty UK a prof. Radek Cibulka, PhD. z Ústavu organické chemie FCHT VŠCHT Praha získali nejvyšší ocenění asociace Chemistry Europe**

Ocenění je určeno pro výjimečné evropské vědce aktivně podporující asociaci a její časopisy.

Asociace Chemistry Europe sestává z 16 chemických společností z 15 evropských zemí a reprezentuje přes 75 000 chemiků. Vydává řadu vysoce kvalitních vědeckých časopisů pokrývajících nejruznější oblasti



chemie. Jednou za dva roky pak asociace jmenuje tzv. Fellows Class, kterou tentokrát tvoří 27 vědeckých osobností včetně profesora Radka Cibulky z Ústavu organické chemie VŠCHT Praha a RNDr. Ivany Císařové z Katedry anorganické chemie PřF UK v Praze. Zařazení do této skupiny je nejvyšším oceněním, jež asociace uděluje a jímž zvýrazňuje práci výjimečných evropských vědců pro Chemistry Europe a její časopisy.

„Ceny si nesmírně vážím a chápu ho zejména jako ocenění celé pracovní skupiny, kolegů a studentů a dále mých spolupracovníků z mnoha evropských zemí,“ říká profesor Cibulka.

Dr. Císařová je pak naší odborné veřejnosti dobře známá jako profilující osobnost Centra molekulových a krystalových struktur na PřF UK a jedna z nejlepších odbornic v oblasti rentgenové krystalografie v Evropě.

*Jiří Barek*

## Zprávy



**Laureátem nové ceny za chemii Via Chimica je student Roman Bushuiev. Pomocí strojového učení dokáže předpovídat biosyntetické reakce**  
*Tisková zpráva*

Cenu Via Chimica pro rok 2022 získává student Roman Bushuiev. Ocenění, které nově uděluje Nadace Experientia ve spolupráci s Učenou společností ČR vysokoškolským studentům za chemii, obdržel Bushuiev za excelentní bakalářskou práci s názvem „Machine-learning prediction of terpene biosynthesis“. V práci, kterou zpracovával na Katedře aplikované matematiky FIT ČVUT ve spolupráci s Ústavem organické chemie a biochemie AV ČR, Roman Bushuiev navrhl a popsal algoritmus, díky kterému lze předpovídat biosyntetické reakce třídy molekul zvaných seskviterpeny. Společně s oceněním obdrží



**UČENÁ SPOLEČNOST  
ČESKÉ REPUBLIKY**

mladý vědecký talent od Nadace Experientia osobní premií ve výši 50 000 Kč.

„Ocenili jsme zejména interdisciplinární zaměření a inovativnost práce Romana Bushuieva založené na aplikaci nejnovějších přístupů strojového učení na modelování funkce biosyntetických enzymů a predikci biosyntetických reakcí. K tomuto účelu byla sestavena a otestována kombinace neuronových sítí a vytvořen model predikující produkty biosyntéz přímo ze sekvencí aminokyselin enzymů“, vysvětlila prof. Jana Klánová, předsedkyně společné hodnotící komise Učené společnosti ČR a Nadace Experientia.

Přibližně čtvrtina všech v současnosti vyráběných léčiv pochází z rostlin. Základním zdrojem chemických látek pro vývoj nových léků jsou specializované metabolity, které rostliny produkují, aby zvýšily svoji plodnost nebo se chránily proti predátorům. Jelikož chemická syntéza

za specializovaných metabolitů je velmi náročná, bude v blízké budoucnosti nejudržitelnějším způsobem produkce takových molekul jejich biosyntéza v upravených mikroorganismech. „V naší práci jsme studovali terpeny, nejrozsaáhlejší skupinu specializovaných metabolitů rostlin. Porozumění procesu biosyntézy terpenů je logickým krokem směrem k nové éře designu léčiv“, vysvětluje student informatiky Roman Bushuiev.

„Vědy jako chemie a biologie jsou jedny z nejlepších, možná úplně nejlepší aplikační oblastí informatiky. To, že dostávám cenu za chemii, znamená, že do nějaké míry dokážeme skrze informatiku luštit tajemství přírody. To mi přijde absolutně fascinující!“ dodává čerstvý laureát ceny Via Chimica.

## VR School

### Výuka hodin chemie nebo přírodopisu ve virtuální realitě už není pouhé sci-fi. V dubnu vstoupila do škol po celé ČR

Tisková zpráva

Výuka chemie nebo přírodopisu ve virtuální realitě již není hubdou budoucnosti. Žáci základních škol se nyní budou vzdělávat v simulovaném virtuálním prostředí podobně jako čeští zdravotníci nebo vojenští piloti. V hodinách si ověří své znalosti při nebezpečných chemických pokusech nebo se s celou třídou přenesou do vesmíru.

Česko, přezdívané jako Silicon Valley virtuální reality, nyní chce po celosvětovém úspěchu rytmické hry Beat Saber nebo hokejového trenážeru Sense Arena dobýt i oblast školství. Do škol během letošního dubna vstoupil unikátní výukový program VR School, jehož ambicí je stát se první oficiální součástí výuky na školách po celé České republice. Za jeho vývojem stojí město Plzeň společně se společností CIE Group a Centrem robotiky Správy informačních technologií města Plzně. Ti počátkem tohoto roku úspěšně dokončili pilotní testování na vybraných plzeňských školách. Od dubna projekt vstoupil do oficiální distribuce v Česku a následně i v zahraničí. Již nyní mají tvůrci hned několik zájemců ze základních škol z Pardubického, Jihomoravského nebo Olomouckého kraje. Ozývají se také první vzdělávací instituce z Německa nebo Slovenska.

Výukový program pro letošní školní rok nabídne látku z chemie a přírodopisu, od září přibude také učivo zeměpisu, fyziky nebo biologie. „Virtuální realita otevírá zcela nové možnosti, jak si osvojit učivo, které je těžko představitelné a které si žáci nemohou v reálném světě vyzkoušet, např. cesta do vesmíru či cesta do lidského těla. Hodiny o vesmíru již nemusí znamenat pouze výklad s promítáním prezentace. Namísto toho si žáci nasadí speciální brýle pro virtuální realitu a rázem se ocitnou na dosah naší sluneční soustavy. Nejen že si jednotlivé planety zblízka prohlédnou, ale budou moci vyvodit vztahy mezi

nimi a dalšími vesmírnými objekty,“ přibližuje obsah výukových brýlí pro virtuální realitu Mgr. Adéla Turčová z Gymnázia Františka Křižíka, kde již program VR School ve svých hodinách fyziky a přírodních věd od minulého roku pravidelně využívá. „Úspěch programu u studentů, učitelů i rodičů dětí překonal veškerá naše očekávání. Ve spolupráci s našimi partnery jsme se proto rozhodli program představit i za hranicemi Plzeňského kraje. Jsme také vůbec prvním městem v Evropě, které systematicky podporuje využití virtuální reality jako standardní pomůcky pro výuku na základních školách. Věřím, že díky učení prožitkem zvýšíme zájem žáků o techniku i přírodní vědy,“ pochvaluje si Lucie Kantorová, radní města Plzně pro oblast školství.

Od začátku vývoje se také u VR School dbalo na maximální uživatelskou přívětivost a udržitelnost. Obavy z moderních technologií tedy nemusí mít ani konzervativnější pedagogové, součástí služby je úvodní instruktáž i následná technická podpora na telefonu. „Ovládání je opravdu intuitivní a problémy s technologií měla mizivá většina zapojených učitelů. Kromě metodických podkladů mají pro lepší zvládnutí výuky k dispozici také tablet, kde lze v reálném čase sledovat, jak rychle jednotliví žáci pracují a postupují výukovým modulem,“ představuje technické řešení produktová manažerka Linda Kitzbergerová z inovační skupiny CIE Group. Ta již v minulosti vyvinula virtuální realitu pro posádky Integrovaného záchranného systému ČR, strojvedoucí Českých drah nebo pro zdravotníky v oblasti bezpečnosti práce. Ve spolupráci s předními lékaři se také dlouhodobě věnuje využití virtuální reality v oblasti neurologické a ortopedické rehabilitace.

Paralelně s vývojem probíhal i výzkum vlivu audiovizuálního obsahu na učební proces a jeho dopady. „Z průběžných dat je už nyní patrné, že výuka ve virtuální realitě pomáhá žákům s dlouhodobým zapamatováním látky, soustředěním i celkovou pozorností. Jako jedna z mála moderních metod učení zároveň převádí znalost na dovednost,“ doplňuje Marek Bárda z partnerského vědecko-výzkumného pracoviště XR Institut. Při vývoji VR School byly také využity moduly minimalizující negativní projevy dětského autismu a ADHD. Potenciál této technologie kvituje i ředitelka Centra robotiky Správy informačních technologií města Plzně Martina Kupilíková: „Virtuální realita ve školách může umožnit prostředkovat





*ni vlastního zážitku kterémukoliv žákovi. Díky vlastní zkušenosti žáci dojdou k vyšší míře porozumění obsahu učiva. Dnešní mladá generace se ve svém volném čase s novými technologiemi často a ráda setkává, a proto právě virtuální realita může být ideální prostředek výuky, který zaujme, je sám o sobě motivací a navíc přiblíží učivo z naprosto nových úhlů.“*



## **ORLEN Unipetrol pokračuje ve strategii udržitelnosti. Vyrobil certifikovaný obnovitelný polypropylen z odpadního rostlinného oleje**

*Tisková zpráva*

Rafrinérská a petrochemická skupina ORLEN Unipetrol pokračuje v naplňování zveřejněné strategie 2030, ve které se zavázala investovat do rozvoje udržitelných projektů a digitalizace 35 miliard korun. V jejím rámci chce do roku 2030 mimo jiné přes 15 procent své petrochemické produkce vyrábět z recyklovatelných a obnovitelných zdrojů. Jedním z projektů, který vědci v litvínovské rafinérii řeší, že je recyklace odpadního rostlinného oleje. Po prvotních testech nyní vědci zahájili provozní test přimíchávání takzvaného hydrogenovaného rostlinného oleje (HVO) neboli biosuroviny do výrobního procesu na ethylenové jednotce.

*„Petrochemický segment je klíčovou oblastí našeho udržitelného rozvoje, jehož základem jsou nízkouhlové a bezemisní zdroje energie a dříve nevyužívané odpadní materiály. Tento projekt je jedním z příkladů našeho úsilí ke splnění těchto cílů. Jde o ukázkovou spolupráci řady expertů uvnitř naší skupiny na úrovni vývoje, výroby a obchodu včetně zapojení našich zákazníků, kteří nám poskytují cennou zpětnou vazbu,“* řekl Tomasz Wiatrak, generální ředitel skupiny ORLEN Unipetrol.

První testy využití HVO ve výrobním procesu byly provedeny v etylenové jednotce v Litvínově v letech 2020 a 2021. *„A byly úspěšné. Ověřili jsme si, že HVO je zpracovatelná, a proto jsme mohli v roce 2021 přistoupit*

*k získání certifikace pro tento výrobní postup, abychom byli schopni vyrábět tento certifikovaný obnovitelný materiál přesně dle legislativních norem. Mezinárodně uznávanou certifikaci jsme úspěšně obdrželi v listopadu loňského roku a ještě v jeho závěru jsme uskutečnili další výrobní test, již plně certifikovaný, čímž jsme vyrobili první šarži certifikovaného recyklovaného plastu, konkrétně polypropylen. Tento takzvaně bio-cirkulární materiál má naprosto stejnou kvalitu jako materiál vyráběný z fosilní suroviny. Takto jsme schopni vyrábět kromě polypropyleny také polyetylen, etylen a benzen,“* vysvětluje Martin Růžička, ředitel výzkumu a vývoje skupiny ORLEN Unipetrol.

Vyrobený polypropylen bude sloužit k dalšímu bádání a testování, tentokrát již s vybranými zákazníky, kteří poskytnou cenné připomínky. Ti totiž musí také projít certifikací, která zajistí, že celý proces bude odpovídat nastaveným legislativním normám a finální produkt, který z recyklovaných petrochemikálií ORLEN Unipetrolu bude vyroben, bude mezinárodně certifikovaným recyklovaným výrobkem.

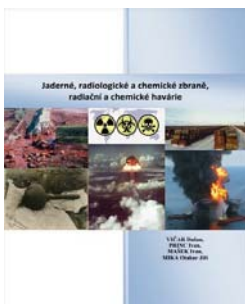
*„Jsme velmi nadšeni z této nové příležitosti ke spolupráci, zejména kvůli zcela zásadní a vysoké potřebě nových životaschopných udržitelných řešení v oblasti netkaných textilií. Se skupinou Orlen Unipetrol nás pojí dlouhodobé partnerství a jsme rádi, že toto je další produktový vývoj, který směřuje k obchodnímu využití,“* řekl Tonny de Beer, ředitel pro produkty, technologie a udržitelnost, PFNonwovens Group.

*„Ze 100 tun vstupní suroviny jsme vyrobili 95 tun certifikovaného materiálu. V tuto chvíli jsme připraveni zpracovávat až 5 tisíc tun hydrogenovaného rostlinného oleje ročně, brzy budeme schopni zpracovávat až 10 tisíc tun ročně a časem předpokládáme zpracování až 100 tisíc tun této alternativní suroviny ročně. Do budoucna chceme zapojit do zpracování další vstupní suroviny, nejlépe certifikaci je recyklát z odpadních plastů,“* uzavírá Martin Růžička.

Orlen Unipetrol je v oblasti cirkulární ekonomiky a výzkumu recyklace velmi aktivní. Kromě zpracovávání HVO firma také testuje chemickou recyklaci využívající principy pyrolýzy neboli termického rozkladu za vysokých teplot. Jde o velmi efektivní technologii pro opětovné využití odpadních surovin. Dochází při ní k vysokému vytěžení původního odpadu a jeho přeměně na uhlovodíky, které lze zpětně integrovat do petrochemické výroby. Tím dochází k efektivnějšímu využití stávajícího odpadu a k výraznému snížení uhlíkové stopy. Vědci z ORLEN Unipetrolu v roce 2021 uvedli v Litvínově do provozu testovací jednotku pyrolýzní recyklace odpadních plastů.

ORLEN Unipetrol plánuje, že do roku 2030 se recyklované a obnovitelné zdroje budou podílet až 20 procenty na výrobě jeho petrochemických produktů. Klíčovými petrochemickými produkty skupiny jsou polyetylen pod značkou Liten, jejíž název odkazuje na město Litvínov, a polypropylen pod značkou Mosten odkazující na město Most, tedy na města, mezi kterými se výrobní areál skupiny ORLEN Unipetrol nachází.

## Volně dostupná e-kniha *Jaderné, radiologické a chemické zbraně, radiační a chemické havárie*



Autoři této e-knihy se na redakci obrátili s nabídkou, vyplývající ze současné mezinárodní situace, umožňující v případě širší popularizace laické i odborné veřejnosti bližší seznámení s vybranými aspekty zbraní hromadného ničení a ochrany proti nim.

*„Ruské vyhrožování použitím jaderných zbraní, obsazení jaderné elektrárny v Černobylu v prvních dnech války, útok rus-*

*kých jednotek v noci z 3. na 4. března 2022 na největší jadernou elektrárnu v Evropě v Záporoží na Ukrajině, zničení jaderné laboratoře v charkovském Institutu fyziky a technologie v noci z 8. na 9. března 2022, útoky na objekty s chemickými látkami, kdy dne 21. března 2022 došlo následkem ostřelování ruských sil k úniku amoniaku z chemického závodu na kraji města Sumy na severovýchodě Ukrajiny, který zasáhl oblast v okruhu asi 2,5 kilometru, a zásah nádrže s kyselinou dusičnou ve městě Rubižne v Luhanské oblasti dne 5. dubna 2022, naplno ukázal, jak nebezpečný postup Vladimir Putin zvolil a že žádná pravidla a dohody pro něj neplatí.“* Byly porušeny Ženevské konvence, které obsahují i ustanovení o ochraně nebezpečných objektů nebo objektů, které by se mohly stát nebezpečnými, kdyby se ocitly pod vojenským útokem. Únik radiace z elektrárny nebo chemických toxických látek z těchto objektů by mohl ohrozit celou Evropu. Jako příklad lze uvést 90. léta minulého století, kdy v době války o Kosovo, spojené s bombardováním vybraných cílů v Jugoslávii, bylo od 24. března do 8. června 1999 napadeno 23 petrochemických závodů, ropných rafinerií a skladů pohonných hmot a 121 důležitých průmyslových závodů obsahujících chemikálie a lidskému zdraví škodlivé látky. V celém průběhu války byly tímto způsobem uvolněny do ovzduší, půdy a vod tisíce tun vysoce nebezpečných látek (včetně dioxinu), které způsobily kontaminaci plochy o více než 100 tisíc km<sup>2</sup> (překračující rozlohu České republiky).

Na základě výše zmíněných událostí se autoři vydané e-knihy s názvem *„Jaderné, radiologické a chemické zbraně, radiační a chemické havárie“* rozhodli nabídnout zmíněnou e-knihu k informování široké laické a odborné veřejnosti o této problematice. Výše uvedené skutečnosti zdůrazňují význam a využitelnost e-knihy jako komplexního materiálu v oblasti *„ochrany před účinky po použití anebo zneužití jaderných, radiologických a chemických zbraní a po radiačních a chemických haváriích.“*

Vedle odborného popisu historie vývoje a použití jaderných, radiologických a chemických zbraní a případů radiačních a chemických havárií, jejich ničivých účinků a zásad ochrany proti nim, e-kniha obsahuje i původní případové studie týkající se důsledků jaderných havárií a nehod jako například v Jaslovských Bohunicích (Slovensko, 1971), Tree Mile Island (USA, 1979), Černo-

byl (Ukrajina, 1986), Fukushima (Japonsko, 2011) a také týkající se doposud známých i potenciálních scénářů tzv. CBRN (chemického, biologického, radiologického a nukleárního) terorismu s využitím radioaktivních materiálů.

Z oblasti jaderných a radiologických zbraní obsahuje e-kniha i historický exkurz do minulých jaderných krizí v období tzv. „studené války mezi Západem a Východem“, jako byla Korejská, Karibská nebo Vietnamská jaderná krize, a následnému období snahy o jaderné odzbrojení ve světě. Autoři se ve své e-knize věnují i otázkám sekundárního působení munice s ochuzeným uranem jak na obyvatelstvo, tak i na vojáky v místech použití této munice ve válce ve státech bývalé Jugoslávie v 90. letech minulého století.

V oblasti chemických zbraní a chemických havárií obsahuje e-kniha případové studie zneužití nervově-paralytických látek typu „Novičok“ z ruského vojenského chemického projektu „Foliant“, jako je například otrava Sergeje V. Skripala v anglickém Salisbury ze dne 4. března 2018, nebo použití pesticidů americkými vojsky ve válce ve Vietnamu v letech 1962–1971, včetně jejich dopadů na obyvatelstvo a životní prostředí.

Autoři v e-knize dále hodnotí vybrané průmyslové chemické sloučeniny jak z hlediska jejich fyzikálně-chemických a toxikologických vlastností jako potenciálně zneužitelných látek na teroristické účely jako sekundární chemické zbraně, tak i z hlediska možného vzniku technologických havárií spojených s únikem těchto látek do životního prostředí. V textu uváděné vybrané chemické toxické látky vycházejí z analýzy autorů z jejich pravděpodobného výskytu v rámci infrastruktury ČR.

E-kniha je dostupná na webu univerzitní digitální knihovny Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, Česká republika v českém jazyce: <http://hdl.handle.net/10563/45934> a v anglickém jazyce: <http://hdl.handle.net/10563/50136>.

*Ivan Princ, akademický pracovník – lektor  
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta logistiky a krizového řízení  
Ústav ochrany obyvatelstva  
iprinc@utb.cz*

## Výstava „Tajemství jména“ na Přírodovědecké fakultě UK

Chemická laboratoř má za sebou dlouhá staletí vývoje, od kuchyní a dílen řemeslníků, přes dílny alchymistů a prubířů a oficíny lékárníků až po moderní chemické laboratoře. A neméně tak dlouhý vývoj má za sebou i laboratorní technika, tedy nádoby, pomůcky a přístroje určené výhradně pro chemické práce. Ty nejstarší vychází z nádob kuchyňských, jak je patrné na pojmenování například jedné z nejběžnějších laboratorních nádob, kádinky, česky doslova vyjádřeno malé kádě. Názvy laboratorního vybavení mají často eponymický základ, tedy obsahují jméno jejich objevitele či toho, kdo je zpopularizoval.

Nová výstava, právě otevřená v Knihovně chemie Přírodovědecké fakulty UK, se zaměřuje na odkrytí tajem-



ství pojmenování chemických nádob a pomůcek, na zma-  
pování osudů těch, kteří tak zanechali trvalou stopu v che-  
mické laboratoři. A díky aktivní roli, kterou sehrává jimi  
inovovaná laboratorní technika při zásadních chemických  
objevech, také v lidských dějinách. Na výstavě se setkáte  
s reakčními nádobami, pomůckami k filtraci a destilaci  
a dalšími zástupci laboratorní techniky. Dozvíte se, kdo  
byli chemikové, po nichž jsou dané pomůcky nazvány,

a co je vedlo k jejich konstrukci. Odkryjete tajemství ně-  
kterých názvů laboratorních zařízení, která překvapivě  
nenesou jméno po svém objeviteli. Zjistíte, které labora-  
torní pomůcky mají vztah k našim zeměpisným šířkám, či  
které laboratorní zařízení má nejstarší eponymické pojme-  
nování a že ho naleznete i ve své domácnosti. V expozici  
jsou kromě obrazové dokumentace vystaveny i vybrané  
předměty z laboratorní techniky, včetně rekonstrukce slav-  
ného Hippokratova rukávu.

Koncepci výstavy navrhli, texty připravili a exponáty  
vybrali oba níže podepsaní autoři. Návštěva expozice je  
vhodná jak pro studenty chemie, tak jejich pedagogy, coby  
efektivní pobídka pro zasazení běžné součásti jejich kaž-  
dodenního laboratorního života do historického kontextu  
a následného prohloubení vlastní chemické identity. Záro-  
veň je příležitostí k bližšímu pochopení mnohotvárnosti  
světa chemie a pěti tisíc let její historie pro ty, co se s ní  
postupně seznamují během studia. Jako zajímavý intelek-  
tuálně-praktický konstrukt, pohlížející na dějiny chemie  
z málo známého pohledu, může být i inspirativním pobíd-  
nutím k návštěvě pro všechny zájemce o naši vědu z řad  
široké veřejnosti. Výstavu je možné navštívit do  
31. května 2023 v prostorách Knihovny chemie PŘF UK,  
Hlavova 8, Praha 2, pondělí–čtvrtek 8:00–17:00, pátek  
10:00–12:00, vstup volný.

*Karel Nesměrák, Radek Chalupa  
Přírodovědecká fakulta UK*

## Členská oznámení a služby

### Docenti jmenovaní od 2.12.2021 do 1.5.2022

Staženo ze stránek Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy  
<http://www.msmt.cz/vzdelavani/vysoke-skolstvi/habilitacni-rizeni>

doc. Ing. Pavlína Adam, Ph.D.  
pro obor Biologická chemie

doc. RNDr. Monika Cahová, PhD.  
pro obor Biochemie

doc. Mgr. Martin Černý, Ph.D.  
pro obor Biochemie

doc. Ing. Jaromír Hnát, Ph.D.  
pro obor Anorganická chemie

doc. Mgr. Radim Hrdina, Ph.D.  
pro obor Organická chemie

doc. RNDr. Mgr. Jozef Hritz, PhD.  
pro obor Fyzikální chemie

doc. MUDr. Radomír Hyšpler, Ph.D.  
pro obor Klinická biochemie

doc. Ing. Věra Jenčová, Ph.D.  
pro obor Biotechnologie

doc. PharmDr. Andrej Kováčik, Ph.D.  
pro obor Farmaceutická technologie

doc. Ing. Petr Kudrna, Ph.D.  
pro obor Biomedicínské inženýrství

doc. RNDr. Pavlína Kušnierová, Ph.D.  
pro obor Lékařská chemie a biochemie

doc. Ing. Kateřina Mamulová Kutláková, Ph.D.  
pro obor Materiálové vědy a inženýrství

doc. Ing. Aleš Materna, Ph.D.  
pro obor Fyzikální a materiálové inženýrství

doc. Ing. Kamil Parkan, Ph.D.  
pro obor Organická chemie

doc. RNDr. Lukáš Richtera, Ph.D.  
pro obor Biologická chemie

doc. Mgr. Radka Symonová, Ph.D.  
pro obor Molekulární a buněčná biologie a genetika

doc. RNDr. Michal Šimíček, Ph.D.  
pro obor Molekulární a buněčná biologie

doc. PharmDr. Barbora Vraníková, Ph.D.  
pro obor Farmaceutická technologie

### Profesoři jmenovaní s účinností od 7. 6. 2022

Staženo ze stránek Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy  
<http://www.msmt.cz/vzdelavani/vysoke-skolstvi/rizeni-ke-jmenovani-profesorem>

prof. Ing. Martin Augustynek, Ph.D.  
pro obor Biomedicínské inženýrství  
na návrh Vědecké rady Vysokého učení technického  
v Brně

prof. Mgr. Václav Brázda, Ph.D.  
pro obor Molekulární biologie a genetika  
na návrh Vědecké rady Masarykovy univerzity

prof. Ing. Martin Černý, Ph.D.  
pro obor Biomedicínské inženýrství  
na návrh Vědecké rady Vysokého učení technického  
v Brně

prof. RNDr. Vladimír Kryštof, Ph.D.  
pro obor Farmaceutická chemie  
na návrh Vědecké rady Univerzity Karlovy

prof. Ing. Jan Merna, Ph.D.  
pro obor Makromolekulární chemie

na návrh Vědecké rady Vysoké školy chemicko-  
technologické v Praze

prof. Ing. Pavel Novák, Ph.D.  
pro obor Metalurgie  
na návrh Vědecké rady Vysoké školy chemicko-  
technologické v Praze

prof. RNDr. Roman Pantůček, Ph.D.  
pro obor Molekulární biologie a genetika  
na návrh Vědecké rady Masarykovy univerzity

prof. Mgr. Lubomír Rulišek, CSc.  
pro obor Fyzikální chemie  
na návrh Vědecké rady Univerzity Karlovy

prof. Ing. Vojtěch Spiwok, Ph.D.  
pro obor Biochemie  
na návrh Vědecké rady Vysoké školy chemicko-  
technologické v Praze

prof. Mgr. David Staněk, Ph.D.  
pro obor Genetika, molekulární biologie a virologie  
na návrh Vědecké rady Univerzity Karlovy

prof. RNDr. Jiří Vondrášek, CSc.  
pro obor Fyzikální chemie  
na návrh Vědecké rady Univerzity Karlovy

## Osobní zprávy



### Významné životní jubileum profesorky Bosákové

Prof. RNDr. Zuzana Bosáková, CSc., (rozená Tocksteinová) se narodila 6. 6. 1962 v Pardubicích. Oba její rodiče působili jako vysokoškolské učitelé chemie, a tak není divu, že se Zuzana vydala stejnou cestou. V letech 1980 až 1985 vystudovala na Přírodově-

decké fakultě Univerzity Karlovy v Praze obor analytické chemie a po tříletém studijním pobytu na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského absolvovala v letech 1988–1992 řádnou vědeckou aspiranturu na Katedře analytické chemie PŘF UK. V roce 2006 byla na základě obhájené habilitační práce jmenována docentkou analytické chemie a v roce 2020 profesorkou analytické chemie. Po celou svoji profesní kariéru na Katedře analytické chemie PŘF UK patří k nejnaktivnějším pedagogům s vysoce nadprůměrným pedagogickým nasazením. Zvláště je nutné zdůraznit její zcela mimořádné nasazení v roli garanta oboru Klinická a toxikologická analýza, který zejména její záslu-

hou patří k nejsilnějším a nejatraktivnějším chemickým oborům na naší fakultě. Její pedagogické zaměření dobře koresponduje s jejím zaměřením odborným do oblasti moderních separačních metod, zejména v kombinaci s hmotnostně-spektrometrickou detekcí. Je autorkou či spoluautorkou více než 90 publikací vesměs v renomovaných cizojazyčných časopisech s více než 1400 citacemi a H-indexem 19. Od roku 2018 je vedoucí Katedry analytické chemie na PŘF UK a zřejmě první ženou ve funkci vedoucí katedry analytické chemie v našem státě. I při svém značném administrativním zatížení si i dnes najde čas na vlastní experimentální práci a dokáže z ní mít radost a přenášet tuto radost i na své studenty, jak se sluší a patří na správného vysokoškolského učitele. A když k tomu připočteme řešitelství či spoluřešitelství řady grantových projektů, práci v Grantové agentuře UK a celou řadu dalších povinností, je obdivuhodné, že zvládá stejně příkladným způsobem i péči o rodinu, i když její tvrzení, že prakticky denně připravuje rodině teplou večeři, nebylo zatím experimentálně ověřeno. Ale i tak jménem svým i jménem všech pracovníků naší katedry přeji Zuzaně do dalších let hodně zdraví, spokojenosti, radosti z chemie i z rodinného života a občas i úlevu z domácích povinností.

*Jiří Barek*

## K osmdesátinám prof. Ing. L. Červeného, DrSc.

Jak ten čas letí. Před 20 lety jsem napsal krátkou statf do tohoto časopisu k šedesátinám profesora Červeného. Článek jsem si přečetl a nebudu opakovat Liborovy začátky v chemii a zmíním jen několik aspektů.

Profesor Červený prošel po roce 1989 mnoha funkcemi, byl předsedou AS VŠCHT Praha, 6 let byl děkanem naší Fakulty chemické technologie a dalších 6 let pak proděkanem a 18 let, až do r. 2009, byl vedoucím Ústavu organické technologie VŠCHT Praha. Mnoho lidí se bohužel do organizační práce zamiluje a k vědecké práci se již nevrátí. Nejsm pro to, aby se u jednotlivců projevil organizační talent, který pak dále rozvíjejí, nelíbí se mi však, že to zdaleka nejsou jednotlivci, stalo se to téměř pravidlem. Vyjmenoval jsem funkce profesora Červeného záměrně. Jeho ani nenapadlo zůstat u organizační práce a během funkcí a i potom byl především vědcem a dráhu vědce nikdy neopustil. Tak by měl vypadat funkcionář univerzity.

Profesor Červený se věnuje různým aspektům katalytické hydrogenace, a to jak vlastnostem katalyzátorů, tak vlivu struktury látek na průběh hydrogenace a mnoha dalších aspektům heterogenní katalýzy. Svou vědeckou práci prezentoval ve více jak 300 publikacích a také proto si ho vybralo známé vědecké nakladatelství Elsevier jako editora knihy *Catalytic Hydrogenation*.

Profesor Červený rád uvádí, že jeho působení zahrnuje i jiné než jen čistě vědecké aspekty, je aktivní i v aplikované chemii. Je autorem více než 60 patentů, z nichž mnohé realizoval především ve firmě Aroma Praha a.s. Například ve výrobě hydroskořicového alkoholu, který Aroma zavedla podle postupu prof. Červeného, byla evropským lídrem. S Aromou Praha, kde realizoval asi 20 výrobních postupů, spolupracuje již mnoho desítek let. Toho si všimla agentura Dobrý den a udělila kolektivu profesora Červeného a firmě Aroma Certifikát o vytvoření českého rekordu nejdelší nepřetržitě spolupráce akademického pracoviště a průmyslového podniku. Jeho znalosti o chemii vonných látek využívají i zahraniční firmy jako Miltitz Aromatic, Evonic, Symrise, Quest aj. Prof. Červený není parfumérem, nýbrž chemikem, nicméně sem tam přinese vonnou směs, která okouzlí mou ženu.

Profesor Červený je i významný popularizátor vědy, často vystupuje v rozhlasu nebo v televizi v pořadech o vonných látkách.

Ve svých 80 letech stále přednáší studentům předmět Organická technologie, je členem státnicových komisí na VŠCHT Praha i na STU Bratislava. V posledních letech vychoval i svého následovníka doc. Ing. E. Vyskočilovou, Ph.D., která se věnuje též výzkumu katalytických hydrogenací a v této oblasti úspěšně publikuje.

Již před 20 lety jsem se zmínil o úspěšné činnosti profesora Červeného v korespondenčním šachu. Zde stále patří k důležitým reprezentantům ČR, v současné době např. hraje v duelu ČR – Benelux.

A ještě zmíním jednu změnu v životě prof. Červeného. Před 20 lety jsem napsal, že chodí pravidelně hrát fotbal v pondělí, nyní ho hraje pravidelně ve středu.

Já i spolupracovníci Ústavu organické technologie Ti přeji ještě dlouhá léta s tvou milovanou manželkou. Těším se na další setkání na pivě U Pětníka.

Josef Pašek



## K životnímu jubileu profesora Jiřího Svobody

Profesor Ing. Jiří Svoboda, CSc., skvělý organický chemik, pedagog a propagátor chemie, oslavil 7. května 2022 své sedmdesáté narozeniny. Toto životní jubileum si jistě zaslouží krátkou bilancí jeho aktivit. Prof. Svoboda absolvoval Vysokou školu chemicko-technologickou v Praze v roce 1976. Disertační práci vypracoval na Katedře organické chemie VŠCHT Praha a obhájil v roce 1980. Na stejném místě pak působil nejprve jako vědecký pracovník a posléze jako odborný asistent. Po habilitaci v roce 1993 byl v roce 2002 jmenován profesorem organické chemie.

Ve své bohaté kariéře se prof. Svoboda rovnoměrně věnoval nejen vědecko-výzkumné a pedagogické činnosti, ale i rozvoji spolupráce VŠCHT Praha s průmyslovou sférou. Je autorem či spoluautorem více než 120 vědeckých publikací zaměřených na přípravu a studium heterocyklických sloučenin, zejména kondenzovaných aromatických heterocyklů. Mnohé z připravených látek pak ve své pracovní skupině využil při syntéze látek s kapalně krystalickými vlastnostmi a syntéze heterocyklických sloučenin pro využití v materiálové chemii. V těchto oblastech navázal spolupráci se zahraničními pracovišti, která vyústila v řešení několika mezinárodních projektů. Úspěšnou spolupráci s průmyslovou sférou pak dokladuje spoluautorství prof. Svobody na padesáti patentech i zavedení výroby farmaceutické substance piroxicamu ve Spolaně Neratovice.

Prof. Svoboda se velkou měrou zasloužil o rozvoj výuky organické chemie a organické syntézy. Byl vedoucím překladatelských týmů a editorem překladu šestého a osmého vydání učebnice *J. McMurry, Organic Chemistry* a šestého vydání příslušné cvičebnice. Tento překlad se posléze stal základním učebním textem pro výuku organické chemie v českém a slovenském jazykovém prostředí. Několika generacím studentů, organických chemiků, předával svoje znalosti a zkušenosti v oblasti organické syntézy, a to nejen v posluchárnách, ale rovněž prostřednictvím několika učebních textů využívaných jak na VŠCHT Praha, tak na dalších vysokých školách. Protože se organická syntéza rozvíjí velice rychle, svoje skriptu neustále aktualizuje a díky tomu patří tento učební text k jedněm ze základních opor při studiu. Je s podivem, že organická syntéza u prof. Svobody historicky patřila ke „strašákům“ magisterských studentů Ústavu organické chemie. Velký respekt pak tento předmět vždy vzbuzoval i u doktorských studentů z Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR a dalších vysokých škol, kteří si předmět zvolili jako cestu

k důkladnému poznání metod organické syntézy. Možná odtud pramení pověst prof. Svobody jako přísného pedagoga, který se u zkoušky s nikým příliš „nepárá“. Tato pověst se postupně rozšířila i mezi studenty základního studia a mnozí z nich, přidělení na ústní zkoušku „ke Svobodovi“, často propadali malomyslnosti. Dlužno však podotknout, že zcela zbytečně. Zkouška u prof. Svobody, především pak ta z organické syntézy, byla skvělou možností ověřit vlastní znalosti řešení syntetických problémů v kolegiální atmosféře. Z osobní zkušenosti může spoluautor tohoto příspěvku říci, že pokud zkoušený po této diskusi odešel s nedostatečnou, bylo to vždy po vzájemné shodě a s vědomím, že organická syntéza vyžaduje širší přehled v metodice i plánování syntetického postupu.

Profesor Svoboda se vždy snažil pozitivně ovlivňovat chod Ústavu organické chemie a celé VŠCHT Praha, a to především v letech 2006–2016 jako vedoucí Ústavu organické chemie. Byl dlouholetým členem vědecké rady FCHT VŠCHT Praha a VŠCHT Praha. Profesor Svoboda patří mezi velké osobnosti VŠCHT Praha a organické chemie. Vychoval celou řadu diplomantů a doktorandů, kteří dnes působí na významných pozicích v chemických a farmaceutických firmách v ČR i v zahraničí. Jak sám zdůraznil při přebírání medaile Emila Votočka za svoji celoživotní pedagogickou a vědecko-výzkumnou činnost: „Mezi svými studenty jsem nezestárl.“ A proto i dnes energicky předává své nesmírné zkušenosti další generaci budoucích organických chemiků. Jirko, přejeme Ti společně s celou velkou rodinou organiků pevné zdraví, hodně štěstí a ještě řadu nových molekul, které v Tvých baňkách vzniknou.

*Když se postavíte na okraj moře, většina lidí vám bude vyprávět o krásných ostrovech v dálce a pak vás nechá stát na břehu. Profesor Svoboda vám o nich řekne to dobré, ale i zlé. Pokud se stále chystáte odplout, pomůže vám veslovat, i když sám pluje jinam a vaše cesta ho jenom zdrží.*

*Michal Kohout, Miloslav Nič a Radek Cibulka*

## Životní jubileum prof. Zdeňka Samce

Srdečně gratuluji prof. Zdeňku Samcovi, který v srpnu oslaví 75. narozeniny, přejí mu zdraví a mnoho úspěchů a především mu vřele děkuji za všechnu skvělou práci, kterou pro Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR od roku 1970 odvádí.

Nejdůležitější vědecké výsledky Z. Samce spadají do nového oboru elektrochemie na rozhraní dvou nemísitelných roztoků elektrolytů, který spoluzaložil. Řadou originálních studií podstatně přispěl k rozvoji metodologie výzkumu procesů přenosu náboje přes tato rozhraní, zvláště k rozvoji cyklické voltametrie a impedanční spektroskopie, a jejich teorie. Jeho práce vedly k objasnění procesů na těchto rozhraních, zejména nabíjení elektrické dvojvrstvy, specifické adsorpce, kinetiky přenosu náboje, elektrodepozice kovů a elektrokatalýzy. V poslední době se prof.



Samec věnuje využití iontových kapalin a elektrochemickým procesům zahrnujících malý počet částic. Jeho vědecké výsledky jsou shrnuty ve více než 200 publikacích ve špičkových mezinárodních časopisech (*Electrochim. Acta*, *J. Electroanal. Chem.*, *Electrochem. Commun.*, *Anal. Chem.*, *J. Am. Chem. Soc.*), které získaly více než 7000 citací (h-index 50). Vědecká činnost prof. Samce byla oceněna medailí MŠMT I. stupně za soubor prací o elektrochemických a povrchových dějích na kapalných rozhraních (2002), cenou Akademie věd za dosažené vynikající výsledky velkého vědeckého významu (2006), Shikatovou medailí Polarografické společnosti Japonska za příspěvky k elektroanalytické chemii (2008), Hanušovou medailí České společnosti chemické za zásluhy o rozvoj české elektrochemie (2009), oceněním “ISE Fellow” Mezinárodní elektrochemické společnosti (ISE) za vynikající vědecké výsledky v oboru elektrochemie (2012) a čestnou oborovou medailí AV ČR Jaroslava Heyrovského za zásluhy v chemických vědách (2019).

Přestože prof. Samec byl vždy hlavně velmi kvalitním a inovativním vědcem, vzal na sebe také zodpovědnost a zapojil se do vědeckého vedení našeho ústavu. V letech 1996–2006 působil jako vedoucí Oddělení elektrochemie a poté v letech 2007–2017 jako ředitel ústavu. Jako jeho nástupce v poslední jmenované funkci jsem měl tu čest ujmout se vedení ústavu, který z velké části formoval prof. Samec. “The Heyrovsky Institute is a jewel of the CAS. It is one of the few internationally recognized scientific brands in the Czech Republic and it competes at a top European level on the worldwide stage.” To jsou úvodní slova, která formuloval předseda hodnotící komise Akademie věd pro roky 2015–2019 prof. Peter Chen (ETH Zurich). Věřím, že takto pozitivní hodnocení vyplývá z kompetentní a kolegiální manažerské práce prof. Samce, za což bych mu chtěl poděkovat a ještě jednou srdečně poblahopřát k jeho životnímu jubileu.

*Martin Hof*





### Odešel Mirek Ledvina

RNDr. Miroslav Ledvina, CSc. tragicky zahynul 2. dubna 2022. Mirek absolvoval Přírodovědeckou fakultu UK v Praze, kde se věnoval chemii cukrů. Této oblasti chemie se věnoval i v ÚOCHB ČSAV, kde v roce 1984 obhájil kandidátskou disertační práci zaměřenou na

chemii nukleosidů. V ÚOCHB zůstal po obhájení a rozvinul širokou spolupráci s VÚ veterinárního lékařství, Univerzitou Palackého, Fyzikálním ústavem AV ČR, farmaceutickou firmou Bioveta, a.s., výzkumnou firmou v oblasti chemie a farmakologie APIGENEX s.r.o., a dalšími odbornými subjekty. Díky svým organizačním schopnostem se stal úspěšným žadatelem o granty. Důkazem bylo i ocenění grantovou agenturou TAČR za spolupráci mezi výzkumnou a aplikační sférou. Tuto svoji přednost bohatě uplatnil i na VŠCHT Praha, kam v roce 2014 nastoupil do Ústavu chemie přírodních látek. Zde pokračoval v práci v oblasti chemie sacharidů, dále se věnoval využití nanodiamantů, konstrukci biosenzorů, rozvoji využití liposomů, přípravou účinných adjuvans a částečně i peptidů. Je autorem na 100 odborných sdělení a řady patentů, z nichž nejdůležitější popisuje vakcínu pro prevenci lymeské boreliózy.

Mirek nezkazil žádnou legraci. Proslul veselým a kolegiálním charakterem, laskavou a kamarádskou péčí o studenty, ale i svým mimořádným zápalom pro práci, která jej bavila a přinášela mu uspokojení.

*Roman Effenberg a Pavel Drašar*

### Vzpomínka na doc. RNDr. Miloně Tichého, DrSc. († 23.1.2022)

Doc. RNDr. Miloň Tichý, DrSc. se narodil roku 1937 v Praze. Absolvoval podskalskou Vyšší průmyslovou školu potravinářské chemie (1956) a poté Přírodovědeckou fakultu Univerzity Karlovy, kde v roce 1961 obhájil diplomovou práci na Katedře analytické chemie a později získal i titul RNDr. Po absolutoriu se rozhodl věnovat se výzkumné a vědecké práci, na které zaměřil veškeré svoje úsilí a schopnosti a které pak naplňovaly jeho život až do zralého věku. V roce 1961 nastoupil do Ústavu hygieny práce a chorob z povolání a současně zahájil externí aspiranturu v Ústavu fyzikální chemie ČSAV pod vedením doc. Ing. Rudolfa Zahradníka, kde se věnoval studiu kvantitativních vztahů mezi strukturou molekul a jejich biologickými účinky (QSAR) a stal se jedním z průkopníků tohoto směru. V něm posléze dosáhl svých největších vědeckých úspěchů a věhlasu a vydatně přispíval i k jeho popularizaci. Ústav hygieny práce a chorob z povolání byl v roce 1971 pod názvem Centrum hygieny práce a nemocí z povolání začleněn do Institutu hygieny a epidemiologie (IHE), a ten byl v roce 1992 přejmenován na Státní zdra-

votní ústav (SZÚ). Na tomto pracovišti, byť pod různými názvy, doc. Tichý působil přes 50 let. Vedle rozvoje metod QSAR a jejich využití v toxikologii a hygieně se věnoval také toxikologii těžkých kovů: jejich osudem v organismu (výzkumu metalothioneinů), možnostmi jejich imobilizace a též analytikou, kde přispěl k zavádění atomové absorpční spektrometrie do hygienických laboratoří. Zabýval se také přípravou a využitím certifikovaných referenčních materiálů a zaváděním systému akreditace hygienických laboratoří. V SZÚ dlouhodobě působil ve funkci vedoucího odborné skupiny hygienicko-toxikologické analýzy. V roce 1990 obhájil titul DrSc. na Farmaceutické fakultě UK v Hradci Králové a počátkem 90. let zahájil i pedagogické působení na své mateřské Katedře analytické chemie PřF UK, kde se v roce 1995 habilitoval. Zde zavedl základní i specializované kurzy toxikologie a vedl řadu diplomových prací zaměřených na alternativní metody toxikologického testování. Proslulým se stal zejména jím rozvíjený test „zástavy pohybu nitěnek Tubifex tubifex“. Doc. Tichý byl řešitelem četných grantů, nadšeným a neúnavným členem různých komisí, pracovních skupin a odborných společností, účastníkem a organizátorem řady setkání a konferencí. Aktivně působil mj. v České vědeckotechnické společnosti, České společnosti chemické, České společnosti biochemické, České společnosti pro klinickou a experimentální farmakologii, v poradním sboru hlavního hygienika ČR pro laboratoře a v redakčních radách řady odborných časopisů. I při tomto pracovním nasedání si dokázal najít čas na svoje záliby, mezi kterými byly především pes, chalupa, zahrada, les a myslivost. Po ukončení pracovní dráhy se stále vracel mezi bývalé kolegy a se zájmem sledoval dění v oboru. Odešel po dlouhé nemoci dne 23. 1. 2022 ve věku 85 let. Na pana docenta Miloně Tichého vzpomínáme jako na oblíbeného kolegu, velkorysého vedoucího, zarputilého diskutéra i příjemného společníka, kterému nic lidského nebylo cizí.

*Jaroslav Mráz*

### Vzpomínka na prof. Ing. Milana Kratochvíla, CSc. (20.12.1924 – 13.2.2022)



S prof. Ing. Milanem Kratochvílem, CSc., emeritním profesorem Masarykovy univerzity, jsme se rozloučili 22. 2. 2022 v brněnském krematoriu. Do posledních dnů svého života vzpomínal na své působení na fakultě a chtěl být informován o životě na ústavu a pokrocích v jeho oblíbené organické chemii.

Narodil se v obci Stařeč u Třebíče. Od narození vyrůstal v uspořádané učitelské rodině, kde prožíval krásné pohodové dětství, na které velmi rád vzpomínal, a tam také získával předpoklady a chuť k dalšímu získávání nových poznatků a ke studiu. Proto také začal studovat na reálném gymnáziu v Třebíči, které absolvoval roku 1943, a chuť

pokračovat ve studiu ho dovedla na brněnskou techniku. Tam dosáhl v roce 1949 vysokoškolského vzdělání s akademickým titulem inženýr chemie a přijal místo asistenta, které mu bylo nabídnuto hned po absolutoriu. Zakrátko však odchází vykonat povinnou vojenskou službu, kterou absolvoval na Vojenské akademii v Brně. Tam mu také po její splnění nabídli místo asistenta, a tak tam působil jako odborný asistent v oboru chemie až do roku 1961.

Vědeckou kandidaturu obhájil již v roce 1959 na Slovenské vysoké škole technické v Bratislavě. A v roce 1961 je pozván vedoucím katedry prof. Jaromírem Hadáčkem na Katedru organické chemie tehdejší Univerzity J. E. Purkyně v Brně, kde byl v roce 1963 jmenován docentem.

Tak se naplnil jeho mladický sen spojit život s chemií.

Ve vědeckovýzkumné práci se soustředil na studium reaktivity kyslíkatých heterocyklických sloučenin, zejména halogenovaných tetrahydrofuranů, a to ve spolupráci se zahraničními pracovišti a s využitím tehdy právě se rozvíjející moderní metody plynové chromatografie ve spolupráci s prof. Janákem.

Rád přednášel a snažil se vždy studenty dovést k samostatnému pochopení studované problematiky a nalezení principů chemie. Byl však vždy pohotově připraven studenta navést na řešení problematiky. Své pedagogické mistrovství dociloval nejen vzornou přípravou na přednášky a semináře, ale i uměním logicky vysvětlit principy chemické reaktivity vycházející ze struktury látek. Ke svým posluchačům se choval vždy kolegiálně a oni mu to opláceli snahou nezarmoutit ho slabým prospěchem a nevědomostí a i po letech se pak k němu vždy rádi hlásili.

V Československu se jeho zásluhou poprvé v Brně začala přednášet organická chemie na jiném principu než úzce paměťovém zvládnutí disciplíny. Milan Kratochvíl vždy důsledně vycházel ze struktury a z ní odvozoval reaktivitu. Byl často zván k přednáškám na toto téma na přátelské univerzity v tehdejší Československu. Vodítkem pro jeho výuku mu byla tehdy velmi obtížně získávaná literatura ze zahraničí (často se odkazoval na knihu autorů John D. Roberts a Marjorie C. Caserio). Svůj přístup u studentů prosazoval a studium jim usnadňoval přípravou řady učebních textů (Sešitů s návrhy na řešení dílčích problémů chemie), s vynikající odbornou grafikou, tehdy počítačově nepřístupnou, ve kterých s jistotou dovedností logicky vysvětloval principy reaktivity. Tato činnost vyústila ve vydaném studijním textu „Logická struktura chemie“.

Se znalostí literatury v oboru dovedl velmi dobře předvídat nejbližší trendy vývoje organické chemie. A to vedlo k jeho zaměření na formalizaci organické chemie a následně až k možnému využívání počítačů pro tento účel. Zde se mu podařilo v úzké spolupráci s Jaroslavem Kočou kolem sebe vytvořit skupinku mladých lidí zanícených pro řešení uvedených problematiky. Z nich je možné jmenovat alespoň Vladimíra Kvasničku, Luďka Matysku, Milana Sekaninu a Jiřího Pospíchal. Zaměřili se na problematiku počítačového plánování organických syntéz

a oblast počítačem podporované chemie vedoucí směrem k tvorbě matematických modelů v organické a biomolekulární chemii a v molekulární biofyzice. V rámci ní byl vytvořen tzv. synthonový model organické chemie a základní algoritmy, které vedly k tvorbě programového systému PEGAS pro počítačové návrhy organických syntéz jak pro akademické, tak zejména průmyslové odběratele. Celá problematika byla pak shrnuta v knize „Synthon Model of Organic Chemistry and Synthesis Design“ (Springer 1989).

Při této příležitosti nelze zapomenout a nepřipomenout tmavé období života prof. Kratochvíla. Jeho pedagogická činnost byla násilně přerušena v roce 1972 „fakultními normalizátory“, kdy mu byla nejprve zakázána výuka a styk se studenty, a nakonec v roce 1979 musel fakultu opustit. Po překonání nejrůznějších peripetií nalezl azyl ve Výzkumném ústavu čistých chemikálií – Lachema, kde se mohl ke své práci vrátit a pokračovat v ní. Teprve po roce 1990 mu bylo umožněno vrátit se zpět do učitelského sboru na Katedru organické chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v Brně. V roce 1991 byl zaslouženě jmenován vysokoškolským profesorem. Pak v roce 1994, u příležitosti životního jubilea, mu byla udělena Zlatá medaile Masarykovy univerzity a v roce 1996 také Zlatá medaile Vysokého učení technického v Brně.

Je třeba zde konstatovat, že svoje záměry a poslání nemohl prosazovat, nebýt šťastného setkání s chápavou a obětavou celoživotní partnerkou paní Jiřinou, se kterou vychoval dvě dcery. Často vzpomínal na své pohodové dětství a nápodobu se snažil realizovat také ve své rodině. Ve svém volném čase chodil s rodinou na výstavy a na výlety. Měl osobně i skvělé umělecké nadání, vytvořil několik sošek a maloval i obrazy, z nichž některé využil i v učebních textech. Rád se svěřoval a opakoval, proč byl v životě i přes malé i velké peripetie šťastný: protože neměl závidět ani nenávidět.

Dřívější úmrtí manželky mu způsobilo velkou ztrátu, se kterou se musel dlouho těžce vyrovnávat. Jeho nejbližší se mu však snažili všestranně pomoci tuto ztrátu překonat. Do posledních dní svého života se zajímal o vývoj chemie a život na katedře.

Za jeho zásluhy o rozvoj organické chemie na Masarykově univerzitě a přínos k její popularizaci a oblíbě u studentů je třeba mu také srdečně poděkovat. Jeho jméno bude stále připomínat jeho usilovnou práci ve výchově mladých chemiků a snahu o moderní přístup v syntetické chemii.

Rád bych konstatoval, že jméno prof. Milana Kratochvíla je hluboce zapsáno do historie organické chemie a my, kteří jeho milou povahu a schopnost vstupovat do přínosných odborných diskusí, jeho vysoce společenské vystupování a jednání pamatujeme, budeme na něj často vzpomínat.

Čest budiž jeho památce.

Milan Potáček



**K úmrtí pana docenta Ing.  
Jiřího Čmolíka, CSc.  
(A farewell to Jiří Čmolík)**

Docent Jiří Čmolík se narodil 21. 11. 1940 na Kladně. Dětská a středoškolská léta prožil v Karlových Varech, kde v roce 1957, tehdy na Jedenáctileté střední škole, maturoval. Po maturitě vedla přímá cesta na Vysokou školu chemicko-technologickou v Praze, Fakultu potravinářské a biochemické technologie, kterou na specializaci technologie mléka a tuků úspěšně dokončil v roce 1962.

Ihned po absolvování VŠCHT Praha, v srpnu 1962, nastupuje do tehdejších Severočeských tukových závodů v Ústí nad Labem (později Setuza a.s.). Jako technolog provozu měl možnost se seznámit s problematikou, technickou a technologickou úrovní tohoto největšího podniku tukového průmyslu. Od roku 1971 byl, jako vedoucí útvaru technického rozvoje, přímo spoluzodpovědný za technologickou úroveň a její další směřování; v 80. letech jako technický ředitel a posléze ředitel podniku. V roce 1988, po závažném onemocnění, se vrací do útvaru technického rozvoje a výzkumu, kde setrval až do odchodu do důchodu.

Jiří Čmolík patřil k osobnostem, pro které cílené celoživotní vzdělávání, sebevzdělávání, bylo nejen samozřejmostí, ale přímo životní potřebou. Nejen jeho učitelé na VŠ, ale i jeho spolužáci jej považovali za studijní typ. Vedle svého zaměstnání tak v letech 1967–1972 jako externí aspirant absolvoval vědeckou přípravu, což dnes nazýváme doktorským studijním programem, a v roce 1972 obhájil na VŠCHT Praha kandidátskou disertační práci z oblasti oleochemie – „Základní vlastnosti disperzních soustav směsí vyšších mastných kyselin a jejich význam v průmyslovém procesu výroby technické kyseliny stearové a olejové na odstředivkách“. Se svou *alma mater* byl pak v nepřetržitém odborném kontaktu do posledních chvil svého života. Odborně spolupracoval s tehdejšími Ústavem chemie a analýzy potravin a s Ústavem technologie mléka a tuků. Dovedl velmi úzce spojovat technický rozvoj průmyslového podniku s výchovou mladé generace. Řada z nás, dnes absolventů specializace technologie mléka a tuků, měla možnost pod jeho odborným vedením splnit povinnou odbornou stáž. Témata byla vždy zaměřena na řešení konkrétních technologických nebo analytických problémů, rádi na tyto stáže vzpomínáme jako bývalí studenti a později jako asistenti.

Bylo i jeho zásluhou, že technický a technologický stav tehdy největšího závodu tukového průmyslu reflektoval aktuální vývoj ve světě. Po dobu jeho působení ve firmě došlo ke dvěma kompletním modernizacím, komplexním obměnám šnekových lisů a extraktorů surovarny podniku. Podobný vývoj probíhal v rafinerii, kdy počátkem 70. let byly šaržové technologie nahrazovány nejmodernějšími kontinuálními, jako bylo kontinuální odkyselování firmy Westfalia nebo kontinuální deodorace firmy

Bernardini. Tyto technologie pak byly v 90. letech nahrazeny současnou technologií fyzikální rafinace. Podobným způsobem byly rozvíjeny technologie výroby mastných kyselin. Na problematiku separace disperzí krystalů kyseliny stearové od kapének kyseliny olejové se zaměřil i ve své disertační práci. Bylo jeho zásluhou, že v 80. letech byla uvedena do provozu moderní kontinuální technologie hydrolyzy tuků, základ výroby mastných kyselin a dalších derivátů v tehdejší Československu.

Na pozadí technického vývoje došlo kolem roku 1980 k zásadní změně ve skladbě olejnin, kdy hlavní olejninou se stává řepka olejka s nízkým obsahem kyseliny erukové a postupně přicházely nové odrůdy s klesajícím obsahem glukosinolátů. Důsledky této změny zasáhly celý sektor tukových potravin, včetně například výroby cukrovinek a výroby krmiv. S přechodem na novou surovinu bylo třeba řešit řadu problémů, které, viděno pohledem spotřebitele, se promítaly do oxidační stability oleje, z něho vyráběných ztužených tuků a do struktury a textury margarínů a pokrmových tuků. Řadu těchto otázek řešil doc. Čmolík s odborníky z akademické sféry. Oba jmenované ústavy VŠCHT Praha se spolupodílely na řešení oxidační stabilizace olejů a chemické modifikace oleje cestou hydrogenace. Problematiku struktury a textury tukových výrobků začal řešit s Ústavem pro hydrodynamiku tehdejší ČSAV. Vyústění trpělivé, pečlivé a systematické odborné práce doc. Čmolíka a jeho spolupracovníků je možné ve zkratce dokumentovat na vývoji kvality oleje, když ji promítneme do jednoho parametru – do záruční doby, která vzrostla z 3–4 měsíců v 70. letech na 5 po roce 1990 a na 12 a více měsíců po roce 2000.

Ze spolupráce s akademickou sférou vznikla řada odborných a vědeckých prací, a tak v roce 1992 podává Jiří Čmolík na VŠCHT Praha habilitační práci na téma „Získávání a využití řepkového oleje“. Na vysoké škole pak po více jak 20 let přednášel oleochemickou část z technologie tuků. Z jeho aktivit bych nejvíce vyzdvihl jeho nezastupitelnou roli oponenta, jednak závěrečných a habilitačních prací na VŠCHT Praha, jednak pro vědecké časopisy – zejména pro *European Journal of Lipid Science and Technology*, *European Food Research and Technology* a pro domácí *Czech Journal of Food Sciences*.

Jiří Čmolík byl od roku 1974 členem ČSCH a dlouholetým členem výboru Odborné skupiny pro tuky, detergenty a kosmetickou chemii, od roku 1991 pak členem American Oil Chemists Society. Odborná skupina ČSCH v roce 2000 ocenila jeho přínos udělením Pamětní medaile Vítězslava Veselého.

Jiří Čmolík odešel. Můžeme říci, že nejenom my jsme měli to štěstí, že jsme se s ním mohli setkávat při nejrůznějších pracovních a odborných příležitostech. Byl nám učitelem, mj. oponentem našich závěrečných prací, a nakonec kolegou, na kterého jsme se mohli vždy spolehnout. Budeme na něj vždy s úctou vzpomínat.

Vladimír Filip, Jan Kyselka

---

## Výročí a jubilea

---

### Jubilanti ve 4. čtvrtletí 2022

Uveřejněno se souhlasem jubilujících.

85

**prof. Ing. Mojmír Rychtera, CSc.**, (30.11.), Praha

80

**prof. MUDr. RNDr. Vilém Šimánek, DrSc.**, (12.10.),  
Univerzita Palackého v Olomouci

75

**Ing. Karel Aim, CSc.**, (16.10.), ÚCHP AV ČR Praha  
**prof. RNDr. Pavel Anzenbacher, DrSc.**, (19.10.),  
Univerzita Palackého v Olomouci

**MVDr. Ing. Martin Švigler**, (16.11.), Herbex Czechia,  
Nedašov

70

**doc. RNDr. Marta Klečková, CSc.**, (5.10.), Univerzita  
Palackého v Olomouci

**RNDr. Václav Kašička, CSc.**, (10.10.), ÚOCHB AV ČR  
Praha

**prof. RNDr. Irena Valterová, CSc.**, (15.10.), ÚOCHB  
AV ČR Praha

65

**PhMr. Karel Palát, CSc.**, (6.10.), FaF UK Praha

**prof. Ing. Pavel Hradil, CSc.**, (31.12.), Univerzita  
Palackého v Olomouci

*Srdečně blahopřejeme*

### Zemřelí členové Společnosti

**doc. Ing. Jiří Čmolík, CSc.**, zemřel 9. března 2022 ve  
věku 81 let,

**Ing. Miloslav Rotrekl**, zemřel 9. května 2022 ve věku  
74 let.

*Čest jejich památce*

## **Setkání absolventů Ústavu / Katedry organické chemie**

Vážení kolegové, veteráni bojů v zákopech organické chemie, u příležitosti 70. výročí založení samostatné VŠCHT si Vás dovoluujeme pozvat na slavnostní setkání našich absolventů, a to

**v sobotu 24. 9. 2022**

### **Program setkání:**

**9:00 – 12:00**

– příjezd účastníků, registrace v předšálí posluchárny AI, individuální návštěvy Vašich bývalých pracovišť a oblíbených školitelů, taktéž možnost organizované exkurze po Ústavu

**12:00 – 13:30**

– shromáždění účastníků v posluchárně AI, odborný program – přednášky z děl našich mistrů

**13:30 – 14:30**

– společný oběd v prostorách Respiria v budově B, dostupné nyní z budovy A pohodlně tunelem

**od 14:30**

– setkání, která jste nestihli dopoledne

**Těšíme se na Vás a doufáme v hojnou účast!**

Více informací a registrace na adrese <https://uoch.vscht.cz/>



# 74. Sjezd chemiků

4. – 7. září 2022, Olomouc

<https://sjezd74.csch.cz>



---

## Sekce:

- Anorganická a bioanorganická chemie
- Organická a bioorganická chemie
- Fyzikální chemie a materiálová chemie
- Analytická chemie
- Elektrochemie
- Chemické vzdělávání a historie chemie
- Termická analýza
- Porézní materiály
- Průmyslová chemie
- Chemie přírodních látek
- Biochemie

## Zvaní přednášející:

prof. Ing. Vladimír Křen, DrSc. (MBU AV ČR, Praha)  
RNDr. Aleš Gavenda, Ph.D. (Teva Czech Industries, Opava)  
Ing. Josef Mareš (Policie ČR, scénárista ČT, Praha)  
prof. RNDr. Jan Hlaváč, Ph.D. (UP Olomouc)  
doc. Ing. Ivan Šalitroš, Ph.D. (STU Bratislava)

---

*Vážené kolegyně, vážení kolegové,*

*dovolujeme si Vás pozvat jménem organizačního výboru na 74. sjezd chemiků, který se po deseti letech vrací do centra úrodné Hané, do Olomouce. Pevně věříme, že tak, jak je tato krajina mlékem a strdím oplývající, bude i tento sjezd zdrojem mnoha informací a inspirací pro všechny jeho účastníky. Sjezd chemiků je již tradičně příležitostí k setkávání nejen členů České nebo Slovenské společnosti chemické, ale všech chemiků, učitelů, studentů a přátel chemie. Chemie je přece jen jedna a prolíná se do mnoha odvětví lidské činnosti. A právě setkávání a sdílení toho dobrodružství vědy, které zažíváme v laboratořích nad baňkami, aparaturami nebo přístroji, je kořenem našeho chemického života. Prosím, přijměte naše pozvání na tuto akci, jejímž cílem je ukázat zajímavou vědu, pokusit se o větší propojení s průmyslem, přinést atraktivní společenský program, podpořit všechny mladé a zkusit využít moderní komunikační prostředky.*

*Těšíme se na viděnou na sjezdu!*

*Tomáš Navrátil  
předseda ČSCH, předseda organizačního výboru*

*Jan Petr  
předseda místního organizačního výboru*

---

---

**OBSAH****ÚVODNÍK**

- Nahradíme lithiium vodíkem?** 393  
P. Holý

**REFERÁTY**

- Využití pokročilých metod NMR spektroskopie pro studium struktury a vlastností malých molekul** 395  
E. Procházková
- Biologická syntéza nanočástic: Rastlinné bionanočástice na báze železa pro remediáciu kontaminovaného životného prostredia** 405  
H. Horváthová, K. Dercová, M. Tlčíková a M. Hurbanová
- Epigenetické modifikácie v rastlinách – význam vo fosfolipidovej signalizácii a sekundárnom metabolizme** 416  
E. Balažová, A. Balažová a M. Obložinský
- Spojenie extrakcie s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov s elektrotermickou atómovou absorpčnou spektrometriou** 423  
I. Hagarová

**CHEMICKÝ PRŮMYSL**

- Ocenění inovačního potenciálu nových materiálů** 432  
J. Vlachý

**DISKUSE**

- M. Novák 437

---

**CONTENTS****EDITORIAL**

- Shall We Substitute Lithium by Hydrogen?** 393  
P. Holý

**REVIEW ARTICLES**

- Advanced NMR Spectroscopy Methods for Study of Structure and Properties of Small Molecules** 395  
E. Procházková
- Biological Synthesis of Nanoparticles: Iron-based Plant Bionanoparticles and Their Use for Remediation of the Contaminated Environment** 405  
H. Horváthová, K. Dercová, M. Tlčíková, and M. Hurbanová
- Epigenetic Modifications in Plants – Impact on Phospholipid Signaling and Secondary Metabolism** 416  
E. Balažová, A. Balažová, and M. Obložinský
- Cloud Point Extraction Combined with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry** 423  
I. Hagarová

**CHEMICAL INDUSTRY**

- Valuing the Innovation Potential of New Materials** 432  
J. Vlachý

**DISCUSSION**

- M. Novák 437

## BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

## BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL SOCIETIES

<b>Pět analytických centenarií Přírodovědecké fakulty UK</b> K. Nesměrák and R. Chalupa	441	<b>Five Analytical Centenaries of Faculty of Science, Charles University</b> K. Nesměrák and R. Chalupa	441
<b>Po 111 letech: elektrická supravodivost za (prakticky) pokojové teploty</b> Z. Slanina	445	<b>After 111 Years: Electrical Superconductivity at (Practically) Room Temperature</b> Z. Slanina	445
<b>Ze života chemických společností</b>	447	<b>From the Chemical Societies</b>	447
<b>Odborná setkání</b>	449	<b>Meetings and Conferences</b>	449
<b>Akce v ČR a v zahraničí</b>	450	<b>Meetings Calendar</b>	450
<b>Recenze</b>	451	<b>Book Reviews</b>	451
<b>Evropský koutek</b>	452	<b>European Column</b>	452
<b>Zprávy</b>	453	<b>News</b>	453
<b>Členská oznámení a služby</b>	457	<b>Member Services and Announcements</b>	457
<b>Osobní zprávy</b>	458	<b>Personal News</b>	458
<b>Výročí a jubilea</b>	464	<b>Anniversaries and Jubilees</b>	464

**CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 116 (2022), čís./no. 7 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 146, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 132 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT Praha, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Rady vědeckých společností ČR, Akademie věd ČR, Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUČÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: V. Vyskočil • REDAKTOŘI/EDITORS: J. Barek, E. Benešová, P. Drašar, P. Holý, P. Chuchvalec, M. Jurášek, Z. Kolská, B. Kratochvíl, J. Masák, J. Podešva, P. Šmejkal; Bulletin: P. Drašar; Webové stránky: R. Liboska, V. Vyskočil • ZAHRAČNÍČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA) • TECHNICKÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: K. Bláha, L. Červený, E. Dibuszová, L. Grubhoffer, J. Hanika, Z. Havlas, M. Hof, Z. Hostomský, J. Káš, M. Koman, P. Konvalinka, J. Kotek, J. Koubek, J. Málek, P. Matějka, K. Melzoch, V. Pačes, M. Pospíšil, V. Růžička, P. Slavíček, I. Stibor, V. Šimánek, J. Zima, T. Zima • 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, 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. +420 221 082 383, e-mail: chem.spol@csvts.cz, chem.ekonom@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://www.chemicke-listy.cz> • TISK: TG TISK s.r.o., 5. května 1010, 563 01 Lanškroun • SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2022 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 180 Kč, roční plné předplatné 2022 (12 čísel) 1810 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 900 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 96 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 73 EUR (doručování via SCHS), 96 EUR + poštovné (individuální doručování), ceny jsou uvedeny včetně DPH • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG • 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 na <http://www.chemicke-listy.cz>, zkratky časopisů podle Chemical Abstract Service Source Index (viz <http://cassi.cas.org/search.jsp>) • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Molekulární námět na obálce: V. Spiwok • Dáno do tisku 28.6.2022.**





# Švýcarský nůž analytiky

Inspirovaný věrností a spolehlivostí – to je nová éra SFC

Superkritický fluidní chromatografický systém Nexera UC je dostupný v různých konfiguracích tak, aby poskytoval aplikačně specifické řešení zákazníkům ve farmaceutickém, chemickém a potravinářském průmyslu. Unikátní hardwarové inovace zaručují spolehlivou a stabilní analýzu, kterou lze získat ideální nástroj pro náročné separace vzorků. Díky spojení specifity MS detekce a všestrannosti SFC dosáhne tento systém nejvyšší možné citlivosti.

## **Bezprecedentní stabilita tlaku zajistí přesná a reprodukovatelná data**

pomocí unikátního nízko-objemového regulátoru zpětného tlaku

## **Rychlejší průtoky, vyšší výkon a nižší náklady na analýzu**

díky nízko-viskózní mobilní fázi, která je nejvíce přátelská k životnímu prostředí

**Automatizovaný proces vytváření metod**  
pro LC nebo SFC testování

**Kombinace se superkritickou fluidní extrakcí**  
spojuje rychlou a jednoduchou přípravu vzorku s nejmodernější chromatografickou analýzou a vysokocitlivostní detekcí



# cell monitoring EVOLVED

## The Millicell® DCI Digital Cell Imager

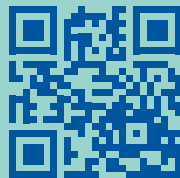
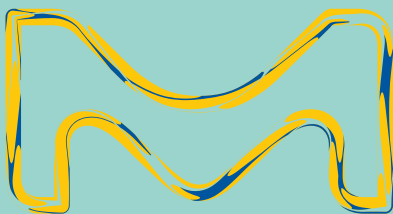
Assess your cell cultures with ease. Our Millicell® DCI instrument enables more efficient execution of the repetitive daily techniques associated with cell passaging. Quickly and objectively assess confluency, morphology, and growth trends for more consistent cell cultures.



## Taking confluency to a new level.

To learn more, visit  
[MillicellDCI.com](http://MillicellDCI.com)

Expand capabilities with off-device cloud storage and web-based application for data analysis, sorting, and smart archiving.



The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the U.S. and Canada.

# Millipore®

Preparation, Separation,  
Filtration & Monitoring Products