

I. Ondrejkočová - J. Hojerová - D. Hudecová
A. Kaszonyi - A. Koreňová - P. Kovařík – M. Palou

SPOLOČNÁ BUDÚCNOSŤ CHÉMIE A BIOLÓGIE



SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

2006

I. Ondrejkočová - J. Hojerová - D. Hudecová
A. Kaszonyi - A. Koreňová - P. Kovařík – M. Palou

SPOLOČNÁ BUDÚCNOSŤ CHÉMIE A BIOLÓGIE

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

2006

Príručka je určená stredoškolským učiteľom na skvalitňovanie vyučovania chémie, ako aj záujemcom o štúdium na Fakulte chemickej a potravinárskej technológie STU.

© Fakulta Chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave

Vydala Slovenská technická univerzita v Bratislave vo Vydavateľstve STU, Bratislava

ISBN 80-227-2456-4

OBSAH

Predhovor (<i>I. Ondrejkočová</i>).....	5
Študijné programy FCHPT STU v akademickom roku 2006/2007. (<i>P. Kovařík</i>)	7
Fyzikálna chémia a život (<i>P. Kovařík</i>)	21
Málorozpustné látky v prírode (<i>I. Ondrejkočová</i>)	31
Chiralita prírodných látok (<i>A. Koreňová</i>)	39
Mykotoxíny v životnom prostredí (<i>D. Hudecová</i>).....	47
Chemické technológie a životné prostredie (<i>A. Kaszonyi</i>)	57
Biokompatibilné anorganické materiály (<i>M. Palou</i>)	69
Biologicky aktívne látky v kozmetike (<i>J. Hojerová</i>).....	79
Chémia a biológia (<i>S. Jantová</i>)	91

PREDHOVOR

Príručku ***Chémia a biológia v domácnosti*** vydávame pri príležitosti XX. seminára pre stredoškolských učiteľov, ktorý sa koná v dňoch 4. – 6. 9. 2006 na Fakulte chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave. Cieľom tohtoročného seminára je priblížiť vzdelávanie k reálnemu životu. V súčasnosti obrovský rozvoj vedy a technológií spôsobuje, že vzdelávanie je čoraz viac odtrhnuté od života a mladí ľudia si zo školy odnášajú stále menej vedomostí a zručností použiteľných v reálnom svete. Príručka je určená nielen účastníkom seminára ale aj ďalším učiteľom prírodovedných predmetov na stredných školách a záujemcom o štúdium na našej fakulte.

V tomto roku je po prvýkrát do programu seminára zaradené laboratórne cvičenie z chémie, fyzikálnej chémie a biológie. Laboratórne cvičenie pozostáva z niekoľkých jednoduchých a názorných prác. Jednotlivé práce sú zostavené tak, aby bolo možné pochopiť deje, ktoré prebiehajú v domácnosti a okolo domu. Laboratórne práce z biológie sú zamerané na jednoduché dôkazy prítomnosti niektorých anorganických a organických zlúčenín v cibuli, v pečeni, v kvasniciach, v zemiakovej hľuze a slnečnicových semenách. Ich poslaním je overenie teoretických poznatkov v laboratórnej praxi. Potrebné chemikálie, biologický materiál, sklo a pomôcky boli vyberané tak, aby väčšinu z nich ich bolo možné kúpiť v bežných obchodoch (potraviny, drogeria, lekáreň, potreby pre záhradkárov a pod.).

Príručka je tematicky rozdelená na štyri časti. Prvé tri časti ***Chemické látky v domácnosti a ich reakcie***, ***Fyzikálna chémia okolo nás*** a ***Chemické zloženie živej hmoty*** sú zamerané na laboratórne cvičenia z anorganickej chémie, fyzikálnej chémie a biológie a štvrtá časť ***Chemické látky v domácnosti a riziká pri práci s nimi*** je zameraná na bezpečnosť a ochranu zdravia pri práci. Každá práca obsahuje okrem podrobného návodu aj objasnenie pozorovaných dejov. Autori príručky sú erudovaní odborníci, ktorí pracujú na Fakulte chemickej a potravinárskej technológie, konkrétne Doc. Ing. Iveta Ondrejковиčová, PhD. a Ing. Mário Izakovič, PhD. na Ústave anorganickej chémie, technológie a materiálov, Doc. Ing. Pavel Kovařík, PhD. a Ing. Erik Klein, PhD. na Ústave fyzikálnej chémie a chemickej fyziky a Doc. Ing. Soňa Jantová, PhD. na Ústave biochémie, výživy a ochrany zdravia.

Všetkým autorom sme vďační za ochotné napísanie svojich príspevkov do príručky ***Chémia a biológia v domácnosti*** a za prípravu laboratórnych cvičení.

Doc. Ing. Iveta Ondrejковиčová, PhD.
organizátorka seminára

ŠTUDIJNÉ PROGRAMY FAKULTY CHEMICKEJ A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE STU V AKADEMICKOM ROKU 2006/2007

Doc. Ing. Pavel Kovařík, PhD., prodekan FCHPT STU

V akademickom roku 2006/2007 ponúka fakulta štúdium v 8-mich bakalárskych, 9-tich inžinierskych a 19-tich doktorandských študijných programoch. Všetky ponúkané študijné programy boli akreditované v rokoch 2003-2005 a sú plne akceptované priemyselnou sférou.

V bakalárskom štúdiu okrem toho poslednýkrát dobieha v 3. ročníku pôvodný typ výučby v dvoch študijných odboroch.

Bakalárske štúdium – 1. stupeň vysokoškolského štúdia

Väčší počet bakalárskych študijných programov dáva uchádzačom väčšiu možnosť výberu vhodnej študijnej problematiky, ktorá je prispôsobená súčasným požiadavkám praxe, obchodu, riadenia, výskumu a vývoja v chemickom, potravinárskom a farmaceutickom priemysle a v organizáciách zameraných na ochranu životného prostredia.

Záujemcom o jednotlivé študijné programy sa už od prvého semestra ponúkajú predmety formujúce jeho budúcu profesionálnu orientáciu a forma radu semestrálnych projektov zabezpečuje individuálnu výchovu študenta v zvolených oblastiach chémie a chemickej a potravinárskej technológie.

Treba podotknúť, že novej organizácii výučby je prispôsobené aj prijímacie konanie. FCHPT vynaložila veľké úsilie na dostatočnú informovanosť verejnosti o súčasnom spôsobe výučby, nakoľko uchádzači sa už hlásia na vybraný študijný program.

Z tohto dôvodu pre lepšiu orientáciu v štruktúre bakalárskeho štúdia na FCHPT uvádzame v ďalšom prehľad študijných plánov jednotlivých študijných programov spolu s profilmi absolventa.

V študijných plánoch sú uvedené povinné, povinne voliteľné a výberové predmety každého študijného programu spolu s ich zaradením do jednotlivých ročníkov, so spôsobom ukončenia predmetu (skúška, klasifikovaný zápočet a zápočet) a s počtom kreditov, pridelených každému predmetu. Kreditový systém dovoľuje študentom modelovať si priebeh štúdia podľa vlastných síl a predstáv, takže zaradenie predmetov do ročníkov je len orientačné. Študent si postupne v každom semestri zapisuje predmety obvykle za 30 kreditov.

Pri zvolnenom tempe štúdia predstavuje 30 kreditov minimálny počet kreditov zapísaný za akademický rok.

Pri intenzívnom type štúdia si študent môže zapísať predmety maximálne za 90 kreditov. Prenos predmetov a zápis predmetov po nich nasledujúci samozrejme musí spĺňať podmienky predpísaných nadväzností.

Pri dodržaní štandardnej dĺžky štúdia trvá bakalárske štúdium na FCHPT 3 roky. Každý študijný program je uzavretý štátnou skúškou na ukončenie bakalárskeho štúdia a obhajobou bakalárskeho projektu. Absolventi získavajú titul „bakalár“ (Bc.).

Študijný program: 1100 Technológia polymérnych materiálov
 Študijný odbor: 5.2.18 Chemické technológie

stupeň: **bakalárske**
 forma štúdia: **denné - externé**

Predmet	1. roč.	2.roč.	3.roč.	ukončenie	Kredity
Povinné predmety					
Matematika I	ZS			z, s	6
Fyzika I	ZS			z, s	5
Anorganická chémia I	ZS			z, s	7
Informatika	ZS			kz	3
Základy environmentálnej filozofie	ZS			z	2
Materiálové bilancie	ZS			kz	2
Seminár programu I	ZS			z	2
Matematika II	LS			z, s	5
Seminár programu II	LS			z	2
Fyzika II	LS			z, s	4
Laboratórne cvičenie z fyziky II	LS			kz	1
Laboratórne cvičenie z anorganickej chémie I	LS			kz	1
Základy všeobecnej ekonomickej teórie	LS			kz	2
Makromolekulová chémia	LS			s	3
Energetické bilancie	LS			kz	2
Anorganické technológie a materiály	LS			kz	3
Lignocelulózyové materiály	LS			z, s	3
Organická a bioorganická chémia I		ZS		z, s	5
Laboratórne cvičenie z organickej a bioorganickej chémie I		ZS		kz	2
Organická technológia a petrochémia		ZS		z, s	4
Analytická chémia I		ZS		s	5
Laboratórne cvičenie z analytickej chémie I		ZS		kz	2
Fyzikálna chémia I		ZS		z, s	5
Laboratórne cvičenie z fyzikálnej chémie I		ZS		kz	2
Základy práva		ZS		kz	2
Organická a bioorganická chémia II		LS		z, s	5
Laboratórne cvičenie z organickej a bioorganickej chémie II		LS		kz	2
Analytická chémia II		LS		s	5
Laboratórne cvičenie z analytickej chémie II		LS		kz	2
Fyzikálna chémia II		LS		z, s	5
Laboratórne cvičenie z fyzikálnej chémie II		LS		kz	2
Environmentálne inžinierstvo		LS		s	3
Plasty a kaučuk		LS		z, s	4
Seminár programu III		LS		z	2
Biochémia a mikrobiológia			ZS	s	3
Laboratórne cvičenie z biochémie a mikrobiológie			ZS	kz	1
Chemické inžinierstvo I			ZS	z, s	5
Laboratórne cvičenie z chemického inžinierstva I			ZS	kz	2
Ekonomika a manažment podniku			ZS	kz	4
Základy polygrafie			ZS	z, s	4
Textilné materiály			ZS	z, s	4
Seminár programu IV.			ZS	z	4
Riadenie procesov			LS	s	3
Laboratórne cvičenie z riadenia procesov			LS	kz	2
Chemické inžinierstvo II			LS	z, s	6
Metódy počítačového spracovania dát			LS	kz	3
Základy biotechnológie			LS	z, s	4
Výberové predmety					
Základy textilnej chémie	ZS		LS	s	3
Základy spracovania polymérov	ZS		LS	s	3
Buničiny a papier	ZS		LS	s	3
Technológia povrchových vrstiev	ZS		LS	s	3
Spracovanie obrazu a textu		ZS	ZS LS	s	3
Obaly		ZS	ZS LS	s	3
Polyméry v reštaurátorstve		ZS	ZS LS	s	3
Fyziológia a komfort odievania		ZS	ZS LS	s	3
Bakalársky projekt			LS	kz	9

Študijný program: 1120 Plasty v strojárstve a technológie spracovania plastov

Študijný odbor: 5.2.18 Chemické technológie

stupeň bakalárske

forma štúdia: denné - externé

Predmet	1. roč.	2.roč.	3.roč.	ukončenie	Kredity
Povinné predmety					
Matematika I	ZS			z, s	5
Fyzika	ZS			z, s	5
Všeobecná a organická chémia I	ZS			z, s	5
Základy informatiky	ZS			kz	4
Manažérstvo podniku	ZS			kz	3
Náuka o materiáli	ZS			z, s	6
Filozofia	ZS			kz	2
Matematika II	LS			z, s	5
Laboratórne cvičenie zo všeobecnej a organickej chémie	LS			kz	2
Základy technickej estetiky	LS			kz	2
Úvod do energetiky	LS			kz	3
Základy strojárskych technológií	LS			z	3
Technická mechanika	LS			z, s	5
Základy konštruovania	LS			z, s	4
Ročníkový projekt	LS			kz	2
Makromolekulová chémia		ZS		s	4
Fyzikálna a koloidná chémia		ZS		z, s	4
Výroba a spracovanie polymérov		ZS		z, s	6
Skúšanie a testovanie polymérnych materiálov		ZS		kz	3
Analytická chémia polymérov I		ZS		z, s	4
Časti strojov		ZS		s	3
Softwarové systémy		ZS		kz	4
Právne formy podnikania		ZS		kz	2
Fyzika polymérov		LS		kz	6
Analytická chémia polymérov II		LS		kz	
Strojárske technológie		LS		kz	5
Nástroje pre spracovanie plastov I		LS		z	5
Vstrekovanie, vytlačanie a výfukov.		LS		z, s	5
Podnikové hospodárstvo		LS		z, s	2
Ročníkový projekt		LS		kz	4
Korózia a povrchové úpravy			ZS	z, s	4
Prísady do polymérov			ZS	s	4
Navrhovanie výrobkov z plastov			ZS	kz	4
Počítačové spracovanie dát I			ZS	kz	3
Konštrukcia vstrekovacích nástrojov			ZS	z, s	4
Riadenie technologických procesov			ZS	z, s	4
Stroje a zariadenia pre sprac. plastov			ZS	s	3
Výrobné cvičenie			ZS	kz	4
Recyklácia a likvidácia polymérneho odpadu			LS	s	3
Počítačové spracovanie dát II			LS	kz	3
Bezpečnostné inžinierstvo			LS	z, s	3
Modelovanie v systéme CATIA			LS	kz	3
Manažérstvo kvality			LS	s	3
Logistika			LS	s	3
Stavba cestných motorových vozidiel			LS	z, s	3
Výberové predmety					
Bakalársky projekt			LS	kz	9

Študijný program: 1200 Chemické technológie
Študijný odbor: 5.2.18 Chemické technológie

stupeň: **bakalárske**
forma štúdia: **denné - externé**

Predmet	1. roč.	2.roč.	3.roč.	ukončenie	Kredity
Povinné predmety					
Matematika I	ZS			z, s	6
Fyzika I	ZS			z, s	4
Anorganická chémia I	ZS			z, s	5
Laboratórne cvičenie z anorganickej chémie I	ZS			kz	2
Informatika	ZS			kz	3
Filozofia	ZS			kz	2
Energetické suroviny a technológie	ZS			z, s	5
Matematika II	LS			z, s	5
Fyzika II	LS			z, s	4
Laboratórne cvičenie z fyziky II	LS			kz	1
Laboratórne cvičenie z anorganickej chémie	LS			kz	4
Všeobecná ekonomická teória	LS			s	2
Základy práva	LS			kz	2
Anorganické technológie	LS			z, s	6
Anorganické materiály	LS			z, s	5
Organická chémia I		ZS		z, s	5
Laboratórne cvič. z organickej chémie I		ZS		kz	2
Fyzikálna chémia I		ZS		z, s	5
Laboratórne cvič. z fyzikálnej chémie I		ZS		kz	2
Analytická chémia I		ZS		s	4
Laboratórne cvič. z analytickej chémie I		ZS		kz	3
Organická technológia a petrochémia		ZS		s	6
Organická chémia II		LS		z, s	5
Laboratórne cvič. z organickej chémie II		LS		kz	2
Fyzikálna chémia II		LS		z, s	5
Laboratórne cvič. z fyzikálnej chémie II		LS		kz	2
Analytická chémia II		LS		s	4
Laboratórne cvič. z analytickej chémie II		LS		kz	3
Recyklácia surovín		LS		s	3
Špeciálne chemické materiály		LS		z, s	3
Biochémia a mikrobiológia			ZS	z, s	3
Laboratórne cvič. z biochémie a mikrobiológie			ZS	kz	1
Ekonomika a manažment podniku			ZS	z, s	4
Polymérne materiály			ZS	s	3
Energetické inžinierstvo			ZS	z, s	5
Počítačové spracovanie dát I			ZS	kz	4
Chemické inžinierstvo I			ZS	z, s	6
Laboratórne cvič. z chemického inžinierstva I			ZS	kz	1
Základy biotechnológie			LS	z, s	3
Riadenie procesov			LS	s	3
Laboratórne cvičenie z riadenia procesov			LS	kz	2
Počítačové spracovanie dát II			LS	kz	3
Chemické inžinierstvo II			LS	z, s	7
Výberové predmety					
Zariadenia chemickej technológie		ZS	ZS LS	s	3
Skúšobníctvo a riadenie kvality		ZS	ZS LS	s	3
Technická mineralógia		ZS	ZS LS	s	3
Korózia a povrchové úpravy		ZS	ZS LS	s	3
Keramické materiály		ZS	ZS LS	s	3
Zariadenia chemickej technológie		LS		s	3
Skúšobníctvo a riadenie kvality		LS		s	3
Technická mineralógia		LS		s	3
Korózia a povrchové úpravy		LS		s	3
Keramické materiály		LS		s	3
Bakalársky projekt			LS	kz	9

Študijný program: 1400 Chemické inžinierstvo
 Študijný odbor: 5.2.17 Chemické inžinierstvo

stupeň: **bakalárske**
 forma štúdia: **denné - externé**

Predmet	1. roč.	2.roč.	3.roč.	ukončenie	Kredity
Povinné predmety					
Matematika I	ZS			z, s	6
Fyzika I	ZS			z, s	5
Anorganická chémia	ZS			z, s	7
Chemickoinžinierske výpočty na PC I	ZS			z	1
Materiálové bilancie	ZS			kz	2
Informatika	ZS			kz	3
Základy ekológie a environmentalistiky	ZS			kz	2
Filozofia	ZS			kz	2
Matematika II	LS			z, s	5
Fyzika II	LS			z, s	5
Laboratórne cvičenie z fyziky	LS			kz	1
Laboratórne cvičenie z anorganickej chémie	LS			kz	2
Chemickoinžinierske výpočty na PC II	LS			kz	1
Tok tekutín	LS			z, s	5
Laboratórne cvičenie z toku tekutín	LS			kz	1
Energetické bilancie	LS			kz	2
Základy práva	LS			kz	2
Anorganické technológie a materiály	LS			kz	2
Základy všeobecnej ekonomickej teórie	LS			kz	2
Organická chémia I		ZS		s	4
Laboratórne cvičenie z organickej chémie		ZS		kz	3
Fyzikálna chémia I		ZS		z, s	5
Laboratórne cvičenie z fyzikálnej chémie I		ZS		kz	2
Chemickoinžinierske výpočty na PC III		ZS		z	2
Matematika III		ZS		s	4
Organická technológia a petrochémia		ZS		kz	2
Prestup tepla a látky		ZS		z, s	5
Laboratórne cvičenie z prestupu tepla a látky		ZS		kz	1
Environmentálne inžinierstvo I		ZS		kz	2
Organická chémia II		LS		s	2
Fyzikálna chémia II		LS		z, s	5
Laboratórne cvičenie z fyzikálnej chémie II		LS		kz	2
Chemickoinžinierske výpočty na PC IV		LS		kz	2
Aplikovaná štatistika		LS		kz	3
Analytická chémia		LS		z, s	6
Laboratórne cvičenie z analytickej chémie		LS		kz	3
Separačné procesy I		LS		z, s	5
Laboratórne cvičenie zo separačných metód		LS		kz	2
Environmentálne inžinierstvo II			ZS	kz	2
Ekonomika a manažment podniku			ZS	z, s	5
Biochémia			ZS	kz	2
Mikrobiológia			ZS	kz	2
Separačné procesy II			ZS	z, s	4
Laboratórne cvičenie zo separačných metód			ZS	kz	1
Zariadenia pre chemickú a potravinársku technológiu			ZS	kz	5
Environmentálne inžinierstvo III			LS	kz	2
Riadenie procesov			LS	s	3
Laboratórne cvičenie z riadenia procesov			LS	kz	2
Základy reaktorového inžinierstva			LS	z, s	5
Výberové predmety					
Bezpečnostné inžinierstvo			ZS	kz	3
Energetické inžinierstvo			ZS	z, s	6
Environmentálna chémia I			ZS	kz	3
Environmentálna toxikológia			ZS	kz	3
Odpadové inžinierstvo			ZS	s	3
Nákladové inžinierstvo			LS	kz	3
Základy biochemického inžinierstva			LS	kz	4
Základy biotechnológie			LS	kz	2
Environmentálna chémia II			LS	kz	3

Študijný program: 1600 Potravinárstvo
Študijný odbor: 5.2.24 Potravinárstvo

stupeň: **bakalárske**
forma štúdia: **denné - externé**

Predmet	1. roč.	2.roč.	3.roč.	ukončenie	Kredity
Povinné predmety					
Matematika I	ZS			z, s	6
Fyzika I	ZS			z, s	5
Anorganická chémia	ZS			z, s	7
Hygiena a ochrana zdravia	ZS			kz	2
Základy práva	ZS			kz	2
Informatika	ZS			kz	3
Materiálové bilancie	ZS			kz	2
Seminár študijného programu	ZS			z	1
Matematika II	LS			z, s	5
Fyzika II	LS			z, s	4
Laboratórne cvičenie z fyziky	LS			kz	2
Laboratórne cvičenie z anorganickej chémie	LS			kz	5
Biológia	LS			s	3
Laboratórne cvičenie z biológie	LS			kz	2
Základy všeobecnej ekonomickej teórie	LS			z, s	4
Personálny manažment	LS			kz	2
Informačné technológie v potravinárstve	LS			z	1
Organická chémia I		ZS		s	4
Laboratórne cvičenie z organickej chémie I		ZS		kz	3
Fyzikálna chémia I		ZS		z, s	5
Laboratórne cvičenie z fyzikálnej chémie I		ZS		kz	2
Mikrobiológia I		ZS		s	4
Laboratórne cvičenie z mikrobiológie I		ZS		kz	3
Biochémia I		ZS		s	3
Laboratórne cvičenie z biochémie I		ZS		kz	2
Analytická chémia I		ZS		s	2
Laboratórne cvičenie z analytickej chémie I		ZS		kz	2
Organická chémia II		LS		s	3
Laboratórne cvičenie z organickej chémie II		LS		kz	2
Fyzikálna chémia II		LS		z, s	5
Laboratórne cvičenie z fyzikálnej chémie II		LS		kz	2
Analytická chémia II		LS		s	3
Laboratórne cvičenie z analytickej chémie II		LS		kz	2
Chémia potravín		LS		s	3
Výživa človeka		LS		kz	3
Potravinárske a biotechnológie suroviny		LS		kz	2
Projekt – študijného programu I		LS		kz	5
Chemické inžinierstvo			ZS	z, s	6
Laboratórne cvičenie z chemického inžinierstva			ZS	kz	1
Ekonomika a manažment podniku			ZS	z, s	5
Analýza potravín			ZS	z, s	3
Laboratórne cvičenie z analýzy potravín			ZS	kz	3
Molekulová biológia a genetika			ZS	kz	3
Základy potravinárskej technológie			ZS	kz	3
Projekt – študijného programu II			ZS	kz	3
Potravinárske inžinierstvo			LS	z, s	5
Toxikológia			LS	kz	3
Potravinová bezpečnosť			LS	s	4
Výberové predmety					
Balenie a distribúcia potravín			ZS	s	3
Zdravotné aspekty potravín			ZS	s	3
Riadenie procesov			LS	kz	3
Laboratórne cvičenie z riadenia procesov			LS	kz	2
Zariadenia pre chemické a potravinárske technológie			LS	kz	5
Bioanalytické metódy			LS	z	2
Laboratórne cvičenie z bioanalytických metód			LS	kz	2
Senzorické hodnotenie potravín			LS	z	2
Laboratórne cvičenie zo senzorického hodnotenia potravín			LS	kz	2

Študijný program: 1710 Chémia a medicínska chémia
 Študijný odbor: 4.1.14 Chémia + 5.2.18 Chemické technológie

stupeň: **bakalárske**

forma štúdia: **denné - externé**

Predmet	1. roč.	2.roč.	3.roč.	ukončenie	Kredity
Povinné predmety					
Matematika I	ZS			z, s	7
Fyzika	ZS			z, s	5
Laboratórne cvičenie z fyziky I	ZS			kz	1
Anorganická chémia I	ZS			z, s	4
Laboratórne cvičenie z anorganickej chémie I	ZS			kz	4
Informatika	ZS			kz	3
Základy ekológie a environmentalistiky	ZS			kz	2
Filozofia	ZS			kz	2
Matematika II	LS			z, s	5
Fyzika II	LS			z, s	5
Laboratórne cvičenie z fyziky II	LS			kz	2
Anorganická chémia II	LS			z, s	4
Laboratórne cvičenie z anorganickej chémie II	LS			kz	4
Základy všeobecnej ekonomickej teórie	LS			s	2
Chemická informatika	LS			kz	2
Základy práva	LS			kz	2
Anorganická technológia	LS			s	2
Organická chémia I		ZS		z, s	6
Laboratórne cvičenie z organickej chémie I		ZS		kz	4
Fyzikálna chémia I		ZS		z, s	5
Laboratórne cvičenie z fyzikálnej chémie I		ZS		kz	3
Analytická chémia I		ZS		z, s	4
Laboratórne cvičenie z analytickej chémie I		ZS		kz	4
Bioanorganická chémia		ZS		z, s	4
Organická chémia II		LS		z, s	5
Laboratórne cvičenie z organickej chémie II		LS		kz	3
Fyzikálna chémia II		LS		z, s	6
Laboratórne cvičenie z fyzikálnej chémie II		LS		kz	4
Analytická chémia II		LS		z, s	6
Laboratórne cvičenie z analytickej chémie II		LS		kz	4
Organická technológia a petrochémia		LS		s	2
Biochémia			ZS	s	5
Základy biotechnológie			ZS	kz	2
Makromolekulová chémia			ZS	kz	2
Chemické inžinierstvo I			ZS	z, s	6
Laboratórne cvičenie z chemického inžinierstva I			ZS	kz	1
Základy spektrálnych metód			ZS	z, s	4
Chémia liečiv			ZS	z, s	4
Analytické metódy v klinickej chémii			ZS	z, s	4
Elektrónová štruktúra a vlastnosti molekúl			ZS	kz	2
Chemické inžinierstvo II			LS	z, s	5
Laboratórne cvičenie z chemického inžinierstva II			LS	kz	2
Medicínska chémia			LS	z	4
Riadenie procesov			LS	s	3
Laboratórne cvičenie z riadenia procesov			LS	kz	2
Ekonomika a manažment podnikov			LS	z, s	5
Výberové predmety					
Bakalársky projekt			LS	kz	9

Študijný program: 1720 Biotechnológia
Študijný odbor: 5.2.25 Biotechnológia

stupeň: **bakalárske**
forma štúdia: **denné - externé**

Predmet	1. roč.	2.roč.	3.roč.	ukončenie	Kredity
Povinné predmety					
Matematika I	ZS			z, s	6
Fyzika I	ZS			z, s	5
Anorganická chémia	ZS			z, s	7
Hygiena a ochrana zdravia	ZS			kz	2
Základy práva	ZS			kz	2
Informatika	ZS			kz	3
Materiálové bilancie	ZS			kz	2
Seminár študijného programu	ZS			kz	1
Matematika II	LS			z, s	5
Fyzika II	LS			z, s	5
Laboratórne cvičenie z fyziky	LS			kz	1
Laboratórne cvičenie z anorganickej chémie	LS			kz	5
Biológia	LS			s	3
Laboratórne cvičenie z biológie	LS			kz	2
Základy všeobecnej ekonomickej teórie	LS			z, s	4
Personálny manažment	LS			kz	2
Biochemické a biotechnologické informácie	LS			kz	1
Organická chémia I		ZS		s	4
Laboratórne cvičenie z organickej chémie I		ZS		kz	3
Fyzikálna chémia I		ZS		z, s	5
Laboratórne cvičenie z fyzikálnej chémie I		ZS		kz	2
Mikrobiológia I		ZS		s	4
Laboratórne cvičenie z mikrobiológie I		ZS		kz	3
Biochémia I		ZS		s	3
Laboratórne cvičenie z biochémie I		ZS		kz	2
Analytická chémia I		ZS		s	2
Laboratórne cvičenie z analytickej chémie I		ZS		kz	2
Organická chémia II		LS		s	3
Laboratórne cvičenie z organickej chémie II		LS		kz	2
Fyzikálna chémia II		LS		z, s	5
Laboratórne cvičenie z fyzikálnej chémie II		LS		kz	2
Analytická chémia II		LS		s	3
Laboratórne cvičenie z analytickej chémie II		LS		kz	2
Chémia potravín		LS		kz	3
Výživa človeka		LS		kz	2
Základy fermentačných technológií		LS		s	3
Potravinárske biotechnológie		LS		s	2
Projekt študijného programu I		LS		kz	3
Chemické inžinierstvo			ZS	z, s	6
Laboratórne cvičenie z chemického inžinierstva			ZS	kz	1
Ekonomika a manažment podniku			ZS	z, s	5
Bioanalytické metódy I			ZS	s	3
Laboratórne cvičenie z bioanalytických metód I			ZS	kz	2
Molekulová biológia a genetika			ZS	z, s	4
Farmaceutické biotechnológie I			ZS	s	3
Laboratórne cvičenie z farmaceutických biotechnológií I			ZS	kz	2
Projekt študijného programu II			ZS	kz	4
Bioinžinierstvo			LS	z, s	5
Xenobiochémia			LS	kz	3
Základy rekombinantných technológií			LS	s	3
Laboratórne cvičenie zo základov rekombinantných technológií			LS	kz	1
Základy klinickej biochémie			LS	s	3
Laboratórne cvičenie zo základov klinickej biochémie			LS	kz	1
Výberové predmety					
Bakalársky projekt			LS	kz	9
Riadenie procesov			LS	s	3
Laboratórne cvičenie z riadenia procesov			LS	kz	2
Zariadenia pre chemické a potravinárske technológie			LS	kz	5

Študijný program: 1900 Automatizácia, informatizácia a manažment v chémii

a potravinárstve

stupeň: **bakalárske**

Študijný odbor: 5.2.14 Automatizácia + 5.2.52 Priemyselné inžinierstvo

forma štúdia: **denné - externé**

Predmet	1. roč.	2.roč.	3.roč.	ukončenie	Kredity
Povinné predmety					
Matematika I	ZS			z, s	6
Anorganická chémia	ZS			z, s	7
Fyzika I	ZS			z, s	5
Informatika a algoritmy	ZS			kz	3
Materiálové bilancie	ZS			kz	2
Filozofia	ZS			kz	2
Základy práva	ZS			kz	2
Matematika II	LS			z, s	5
Laboratórne cvičenie z anorganickej chémie	LS			kz	2
Fyzika II	LS			z, s	4
Laboratórne cvičenie z fyziky	LS			kz	2
Základy všeobecnej ekonomickej teórie	LS			s	5
Optimalizácia	LS			z, s	6
Programovanie I	LS			kz	3
Metódy počítačového spracovania dát	LS			kz	2
Fyzikálna chémia I		ZS		z, s	5
Laboratórne cvičenie z fyzikálnej chémie I		ZS		kz	2
Matematika III		ZS		z, s	3
Aplikovaná štatistika		ZS		kz	2
Ekonomika a manažment podniku		ZS		z, s	5
Programovanie II		ZS		kz	4
Organická chémia I		ZS		s	4
Laboratórne cvičenie z organickej chémie I		ZS		kz	3
Základy ekológie a environmentalistiky		ZS		kz	2
Fyzikálna chémia II		LS		z, s	5
Laboratórne cvičenie z fyzikálnej chémie II		LS		kz	2
Organická chémia II		LS		s	2
Operačné systémy		LS		kz	4
Základy logistiky		LS		kz	4
Analytická chémia		LS		z, s	4
Laboratórne cvičenie z analytickej chémie		LS		kz	2
Modelovanie		LS		z, s	7
Chemické inžinierstvo I			ZS	z, s	5
Laboratórne cvičenie z chemického inžinierstva I			ZS	kz	2
Chemická a potravinárska technológia			ZS	kz	3
Podnikové financie			ZS	z, s	5
Projektovanie informačných a riadiacich systémov			ZS	kz	6
Riadenie procesov			ZS	z, s	3
Laboratórne cvičenie z riadenia procesov			ZS	kz	2
Manažment kvality			ZS	z, s	4
Chemické inžinierstvo II			LS	z, s	5
Laboratórne cvičenie z chemického inžinierstva II			LS	kz	2
Integrované riadenie v procesnom priemysle			LS	z, s	7
Personálny manažment			LS	kz	3
Výberové predmety					
Bakalársky projekt			LS	kz	9
Informatizácia a informačné systémy			LS	z, s	3
Laboratórne cvičenie z informatizácie a informačných systémov			LS	kz	1
Účtovníctvo			LS	z, s	4

Profily absolventa

Chémia a medicínska chémia

Absolvent je vysokoškvalifikovaný a kreatívny chemik, ktorý má potrebné vedomosti z analytickej, organickej, anorganickej a fyzikálnej chémie, ako aj z biochémie, medicínskej chémie a chemickej informatiky s uplatnením vo vedeckej sfére, priemyselnej praxi, v zdravotníctve a všade tam, kde sa vyžaduje kontrola finálnych výrobkov a kontrola znečistenia životného prostredia.

Automatizácia, informatizácia a manažment v chémii a potravinárstve

Študijný program je určený pre tých, ktorí majú záujem o technicko-inžinierske štúdium s prehĺbením znalostí chémie, počítačov, manažmentu a ekonomických vied. Absolventi sa uplatnia nielen v chemickom a potravinárskom priemysle, ale aj v iných odvetviach hospodárstva, vo finančných inštitúciách a v štátnej a verejnej správe.

Chemické a environmentálne inžinierstvo

Študijný program predstavuje vyváženú zostavu poznatkov o chémii a o procesoch chemických, biochemických, potravinárskych výrob a environmentálnych technológiách a o modelovaní týchto procesov s využitím výpočtovej techniky. Absolvent sa uplatní v riadení výrobných činností, riadení energetického hospodárstva, v oblasti výrobných bezpečností prevádzok a pri ochrane životného prostredia.

Chemické technológie

Absolvent je vychovávaný pre rôzne odvetvia národného hospodárstva, zaoberajúce sa výrobou chemických a farmaceutických výrobkov. Je schopný pochopiť postupy premeny prírodných surovín na chemikálie a predmety dennej potreby. Ovláda základy technológií anorganických a organických výrob, technológií polymérnych a keramických materiálov a technológií spracovania ropy a petrochémie. Nachádza uplatnenie v širokom spektre priemyselnej a podnikateľskej sféry a v štátnej správe.

Technológia polymérnych materiálov

Študijný program vychováva odborníka schopného aplikovať teoretické vedomosti pri riešení technologických problémov pri výrobe a spracovaní materiálov z plastov, kaučuku, gumy, lignocelulóзовých materiálov, buničín, papiera, chemických vlákien, textilných a obalových materiálov a ich povrchových úprav. Má mnohostranné uplatnenie najmä v plastikárskom, celulózo-papierenskom, polygrafickom, vláknaarskom a textilnom priemysle.

Plasty v strojárstve a technológia spracovania plastov

Medziodborový študijný program FCHPT a Strojníckej fakulty STU v Bratislave zahŕňa chemické, ako aj strojárne technológie a materiály, a tým výchovu absolventov v prvom rade pre potreby priemyslu spracovania plastov s orientáciou hlavne na automobilový priemysel. Okrem toho nájde absolvent uplatnenie v podnikoch zaoberajúcich sa konštrukciou a výrobou nástrojov pre spracovanie plastov a v automobilovom priemysle hlavne u subdodávateľom dielcov a výrobkov z plastov a gumárenských výrobkov.

Potravinárstvo

Obsah študijného programu vychádza z jednej z hlavných priorít EU – zabezpečiť zdravotne nezávadné potraviny. Absolvent okrem základnej chemickej, biochemickej a biologickej prípravy získa poznatky o správnej výžive, analýze potravín, potravinárskej bezpečnosti, hodnotení a balení potravín a o potravinárskej legislatíve. Uplatní sa vo sfére výroby, distribúcie a hodnotenia potravín, v kontrolných orgánoch štátneho zdravotníckeho a potravinového dozoru, ako aj v súkromných akreditovaných laboratóriách na hodnotenie potravín.

Biotechnológia

Štruktúra študijného programu vychádza z integrovanej prípravy z oblasti biochémie, molekulovej biológie, mikrobiológie a inžinierskych disciplín s cieľom prispieť k priemyselnej aplikácii mikroorganizmov, buniek, tkanivových kultúr a ich súčastí. Absolventi majú uplatnenie jednak v podnikoch využívajúcich fermentačné technológie – výroba piva, vína, biomasy, organických kyselín, antibiotík, rozpúšťadiel a pod. a ďalej v inštitúciách zabezpečujúcich racionálnu výživu ľudí a zmiernenie dopadu environmentálnych problémov na zdravie a kvalitu života.

Inžinierske štúdium – 2. stupeň vysokoškolského štúdia

Výučba v inžinierskom štúdiu prebieha v 9-tich študijných programoch, v ktorých sme v r. 2004 preakreditovali štúdium z dovtedajších študijných odborov tak, aby bakalári končiaci podľa starých bakalárskych študijných odborov mohli aj inžinierske štúdium dokončiť podľa pôvodných študijných plánov.

Doterajšie študijné zamerania boli nahradené špecializovanými modulmi, umožňujúcimi výchovu malých skupín alebo jednotlivcov priamo na objednávku priemyselnej praxe. Pri tvorbe týchto študijných programov došlo k zväčšeniu voliteľnosti zamerania výučby pre študentov a v študijnom programe Manažérstvo chemických a potravinárskych technológií aj k väčšiemu prepojeniu ekonomických a chemických predmetov.

Štúdium na inžinierskych študijných programoch je dvojročné, ukončené obhajobou diplomovej práce a štátnou záverečnou skúškou na ukončenie inžinierskeho štúdia. Absolventi získavajú titul „inžinier“ (Ing.).

Pre ďalšie dva akademické roky bude FCHPT ponúkať výučbu v 2. stupni vysokoškolského vzdelávania v týchto inžinierskych študijných programoch v dennom štúdiu:

Študijný odbor	Študijný program	Študijné moduly
4.1.14 Chémia + 5.2.18 Chemické technológie	Chémia	Analytická chémia Fyzikálna chémia Organická chémia Anorganická chémia Chemická informatika
5.2.17 Chemické inžinierstvo	Chemické inžinierstvo a Riadenie procesov	Chemické inžinierstvo Bezpečnostné inžinierstvo Riadenie procesov
5.2.18 Chemické technológie	Anorganické technológie a materiály	Keramika, sklo a cement Anorganická technológia
5.2.18 Chemické technológie	Chémia a technológia životného prostredia	
5.2.18 Chemické technológie	Organická technológia a petrochémia	Technológia palív a petroch. Organická technológia
5.2.18 Chemické technológie	Polymérne materiály	Chemická technológia vlákien a textilu Plasty a kaučuk Chemická technológia dreva, celulózy a papiera Polygrafia a fotochémia
5.2.24 Potravinárstvo	Potravinárstvo	Chémia a technológia sacharidov a cereálií Konzervácia potravín a technológia mäsa Technológia mlieka, tukov a kozmetiky Výživa a hodnotenie potravín
5.2.25 Biotechnológie	Biotechnológia a biochémia	Biomedicínske inžinierstvo, biochémia a mikrobiológia Biotechnológia
5.2.18 Chemické technológie 5.2.52 Priemyselné inžinierst.	Manažérstvo chemických a potravinárskych technológií	

Doktorandské štúdium – 3. stupeň vysokoškolského štúdia

Počínajúc akademickým rokom 2006/2007 sa významne transformuje aj tretí stupeň vysokoškolského vzdelávania – doktorandské štúdium. Od vedeckej prípravy, realizovanej vo vedných odboroch sa prechádza k výučbe v novoakreditovaných študijných programoch.

Doktorandské štúdium pozostáva zo študijnej a vedeckej časti. Študijnú časť tvoria najmä prednášky, semináre a individuálne štúdium odbornej literatúry, potrebné z hľadiska zamerania dizertačnej práce. Vo vedeckej časti je základnou formou vzdelávacej činnosti individuálna alebo celotímová vedecká práca zameraná na tému dizertačnej práce.

Forma štúdia je individuálna, so školiteľom. Po úspešnom vykonaní predpísaných skúšok je ukončené obhajobou dizertačnej práce. Absolvent získava titul „philosophiae doctor“ (PhD.).

FCHPT patrí k najúspešnejším fakultám v SR v úspešnosti ukončovania doktorandského štúdia a z toho dôvodu počet pridelených doktorandských miest neustále rastie. V akademickom roku 2005/2006 ponúka FCHPT záujemcom štúdium v 19-tich nasledujúcich študijných programoch:

Študijný program	Študijný odbor	Forma štúdia	Dĺžka štúdia v rokoch
Chemická fyzika	4.1.11 Chemická fyzika	D E	3 5
Anorganická chémia	4.1.15 Anorganická chémia	D E	3 5
Organická chémia	4.1.16 Organická chémia	D E	3 5
Analytická chémia	4.1.17 Analytická chémia	D E	3 5
Fyzikálna chémia	4.1.18 Fyzikálna chémia	D E	3 5
Makromolekulová chémia	4.1.19 Makromolekulová chémia	D E	3 5
Teoretická a počítačová chémia	4.1.21 Teoretická a počítačová chémia	D E	3 5
Biochémia	4.1.22 Biochémia	D E	3 5
Mikrobiológia	4.2.7 Mikrobiológia	D E	3 5
Riadenie procesov	5.2.14 Automatizácia	D E	3 5
Chemické inžinierstvo	5.2.17 Chemické inžinierstvo	D E	3 5
Anorganická technológia a materiály	5.2.19 Anorganická technológia a materiály	D E	3 5
Organická technológia	5.2.20 Organická technológia a technológia palív	D E	3 5
Technológia palív	5.2.20 Organická technológia a technológia palív	D E	3 5
Technológia polymérnych materiálov	5.2.21 Technológia makromolekulových látok	D E	3 5
Chémia a technológia potravín	5.2.22 Chémia a technológia potravín	D E	3 5
Výživa a ochrana zdravia	5.2.22 Chémia a technológia potravín	D E	3 5
Biotechnológia	5.2.25 Biotechnológie	D E	3 5
Medicínske inžinierstvo	5.2.25 Biotechnológie	D E	3 5

Denná forma (D)

Externá forma (E)

Záverom treba poznamenať, Vedenie FCHPT starostlivo sleduje záujem študentskej verejnosti o jednotlivé bakalárske študijné programy a podľa takto získaných informácií bude robiť aj úpravy a vylepšenie v akreditácii študijných programov na nasledujúce obdobie.

O všetkých chystaných zmenách bude verejnosť detailne informovaná (najširšie na adrese: www.fchpt.stuba.sk).

FYZIKÁLNA CHÉMIA A ŽIVOT

Doc. Ing. Pavel Kovařík, PhD.

Oddelenie fyzikálnej chémie, Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky

*„Physical Chemistry is the Study
of Everything in Science that is Interesting“*
G. N. Lewis

Chemická termodynamika

Fyzikálnochemické spracovanie chemických reakcií a fyzikálnych premien vychádza z chemickej termodynamiky, ktorú všeobecne definujeme ako vedu, pojednávajúcu o premenách rôznych druhov energií, o smere priebehu fyzikálnych a chemických procesov a o rovnováhach, ku ktorým pri nich dochádza.

Termodynamika sa však stala aj neodmysliteľným pomocníkom biologických vied. Živé organizmy využívajú energiu uloženú v molekulách živín alebo zachytenú zo slnečného žiarenia na výstavbu svojich súčastí a na plnenie všetkých životných funkcií, akými sú pohyb, mechanická práca, aktívny transport a pod.

Všeobecné rysy klasickej chemickej termodynamiky

Chemická termodynamika vychádza zo skúsenosti – zo zákonov, ktoré boli získané pozorovaním a ktoré nemožno matematicky dokázať. Po zosumarizovaní dostaneme:

- Je založená na štyroch vetách, z ktorých sa najčastejšie využíva prvá a druhá, ktoré majú charakter postulátov, sú formulované axiomaticky, výlučne na základe skúseností, ktoré sa nedajú dokázať ani vyvrátiť.
- Zásadne postupuje tak, že jednotlivé veličiny, s ktorými pracuje, definuje pre idealizované deje (napr. vratný dej). Získa tak obmedzený počet jednoduchých a prehľadných vzťahov, pre ktoré potom, aby ich udržala v platnosti aj pre reálne systémy, zavádza vhodne definované veličiny vyjadrujúce odchýlky od ideálnosti.
- Zaoberá sa kvantitatívnym opisom fyzikálnochemických sústav, ale neuvažuje o štruktúre hmotnej náplne sústavy. To je jej nesporná prednosť, lebo jej závery nie sú viazané ani na predstavy o vnútornej stavbe hmoty, ani na iné teórie. Termodynamika nič nevypovedá o spôsobe, akým deje prebiehajú, pozná len počiatočný a konečný stav. Čas sa ako premenná vo vzťahoch klasickej termodynamiky nikdy nevyskytuje.
- Termodynamické úvahy sú použiteľné len pre systémy obsahujúce dostatočne veľký počet častíc. Predmetom termodynamického štúdia preto nie sú jednotlivé atómy a molekuly, ale len sústavy tvorené ich veľkými súbormi.

Termodynamika zavádza množstvo pojmov, ktorým dáva definične veľmi presný význam, čím je daná zrozumiteľnosť a jednoznačnosť úvah, ktoré v termodynamike vykonávame.

Pre matematickú formuláciu termodynamických problémov sú definované *termodynamické funkcie* súvisiace s merateľnými veličinami (T , p , n a i.): vnútorná energia U , entalpia H , entropia S , Helmholtzova energia A a Gibbsova energia G .

Termodynamické funkcie sú stavovými veličinami (podobne ako T , p a V), charakterizujúcimi stav sústavy a nie spôsob jeho dosiahnutia. Je však zásadný rozdiel medzi charakterom týchto veličín a základnými stavovými veličinami ako je napr. objem. Kým základné stavové veličiny môžeme merať absolútne, pre termodynamické funkcie nám termodynamické vzťahy definujú iba ich zmeny (ΔU , ΔH , ΔA , ΔG). Aplikáciou tretej vety termodynamickej však možno určiť absolútnu hodnotu entropie.

Formulácie jednotlivých termodynamických viet

Nultá termodynamická veta

Ak je sústava A v tepelnej rovnováhe so sústavou C a ak je sústava B v tepelnej rovnováhe so sústavou C, potom sú vo vzájomnej tepelnej rovnováhe aj sústavy A a B. (Táto axióma sa stala základom vedeckej koncepcie merania teploty).

Prvá termodynamická veta

1. Meyer (1842), Joule (1849): Množstvo energie v izolovanej sústave je konštantné.
2. Nemožno zostrojiť tepelný stroj, ktorý by konal užitočnú prácu bez dodávania energie zvonku (perpetuum mobile I. druhu).
3. $\Delta U = q + w$ (1)

Druhá termodynamická veta

1. Clausius (1850): Teplo nemôže samovoľne prejsť z telesa chladnejšieho na teleso teplejšie.
2. Kelvin (1851), Planck (1891): Nemožno zostrojiť periodicky pracujúci tepelný stroj, ktorý by nekonal nič iné len, odoberal z teplejšieho zásobníka teplo a menil by ho na rovnocennú prácu (perpetuum mobile II. druhu).
3. $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$ [dT = 0, rev] (2)

Tretia termodynamická veta

1. Nernst (1906): Konečným počtom operácií nemožno teleso ochladiť na absolútnu nulu.
2. Planck (1912): Entropia každej kondenzovanej látky pri teplote absolútnej nuly sa rovná nule.
3. $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ [ideálny kryštál, čistá látka] (3)

Kritéria samovoľnosti a rovnováhy pre deje prebiehajúce za rôznych podmienok

Ak použijeme vyššie uvedené matematické formulácie prvej a druhej vety termodynamickej a definičných vzťahov pre Helmholtzovu a Gibbsovu energiu

$$A = U - TS \quad (4)$$

$$G = H - TS \quad (5)$$

získame kritéria pre vratnosť a nevratnosť dejov prebiehajúcich za rôznych podmienok, za predpokladu, že sústava ako jediný typ práce koná objemovú prácu ($w = -p \Delta V$)

Za podmienok	Nevratné (samovoľné) deje	Rovnováha	Vratné deje	Nesamovoľné deje
dV = 0, dS = 0	$\Delta U < 0$	U_{min}	$\Delta U = 0$	$\Delta U > 0$
dV = 0, dU = 0	$\Delta S > 0$	S_{max}	$\Delta S = 0$	$\Delta S < 0$
dT = 0, dV = 0	$\Delta A < 0$	A_{min}	$\Delta A = 0$	$\Delta A > 0$
dT = 0, dp = 0	$\Delta G < 0$	G_{min}	$\Delta G = 0$	$\Delta G > 0$

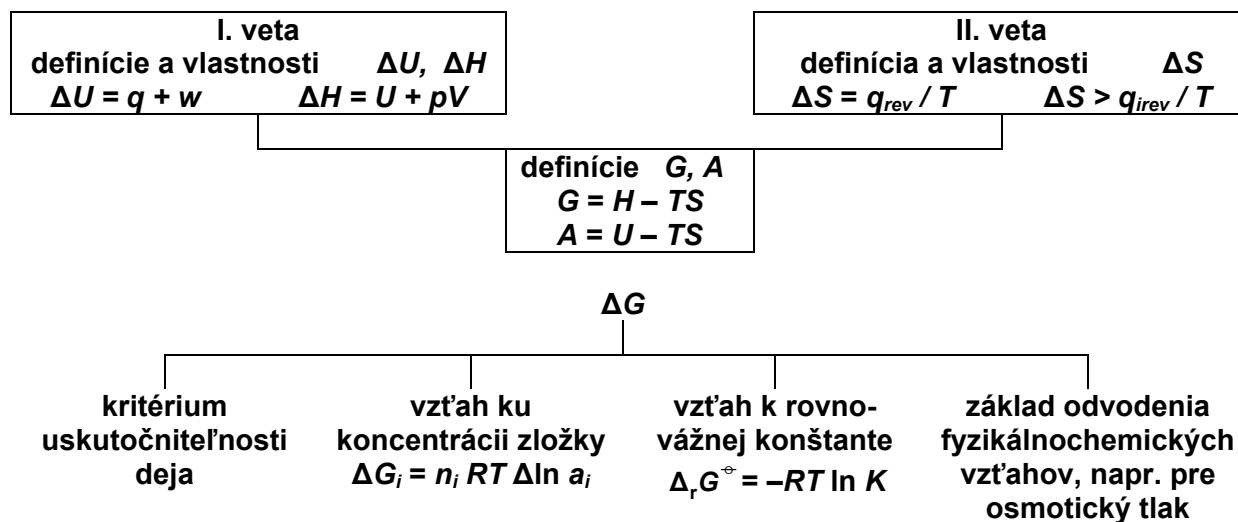
Ak bude sústava konať aj inú (užitočnú) prácu (napr. elektrickú v galvanických článkoch), je potrebné vyššie uvedené kritéria pozmeniť

Vratný dej	Objemová práca	Maximálna celková práca	Maximálna užitočná práca
$dT = 0, dp = 0$	$w = -p \Delta V$	$w_{\text{rev}} = \Delta A$	$w_{\text{rev}} + p \Delta V = \Delta G$
$dT = 0, dV = 0$	0	$w_{\text{rev}} = \Delta A$	$w_{\text{rev}} = \Delta A$

Nevratný dej	Objemová práca	Celková práca	Užitočná práca
$dT = 0, dp = 0$	$w = -p \Delta V$	$w_{\text{irev}} < \Delta A$	$w_{\text{irev}} + p \Delta V < \Delta G$
$dT = 0, dV = 0$	0	$w_{\text{irev}} < \Delta A$	$w_{\text{irev}} < \Delta A$

Slovami povedané: Pri vratnom deji prebiehajúcom pri konštantnom tlaku a teplote je pokles Gibbsovej energie rovný maximálnej užitočnej práci, ktorú systém môže konať nad objemovou prácou (teda nad prácou proti atmosférickému tlaku), kým pokles Helmholtzovej energie udáva pri vratnom deji celkovú maximálnu prácu, t. j. vrátane objemovej. Pri izochorických dejoch sa žiadna objemová práca nekoná. Celková maximálna práca je daná poklesom Helmholtzovej energie, ktorá preto súčasne určuje maximálnu užitočnú prácu. Pre nevratné deje prebiehajúce pri $dT = 0, dV = 0$ ($dT = 0, dp = 0$) je potom pokles funkcie A (G) väčší ako užitočná práca, ktorá môže byť systémom vykonaná (celková práca mínus objemová práca). Ľahko zistíme, že pre sústavy, ktoré nekonajú inú prácu ako objemovú, bude platiť pre vratné deje $\Delta G = \Delta A = 0$ a pre nevratné deje $\Delta G < 0$ a $\Delta A < 0$.

Prehľad najdôležitejších vzťahov klasickej termodynamiky pre chémiu a biológiu



podráždenia je mierne negatívny proti vonkajšiemu prostrediu. Separácia náboja membránami, rovnako ako aj posuny nábojov vyžadujú energiu (elektrickú).

Regulačná práca. Bunka musí investovať energiu nielen do biosyntézy zložitých vysoko organizovaných makromolekúl, ale rovnako aj do regulácie ich vzájomných interakcií.

Energiu (presnejšie Gibbsovu energiu G), ktorej neustály prísun je dôležitý na udržanie (pri živote), získava biologický systém zo svojho okolia, a to buď využitím energie fotónov slnečného žiarenia (fototrófne organizmy) alebo chemickej energie živín, ktorá vyplýva zo zložitosti stavby a z vysokého stupňa štruktúrneho usporiadania ich molekúl (chemotrófne organizmy).

Potrebné je zdôrazniť, vlastným „palivom“ u vyšších chemotrófnych organizmov sú vodíkové atómy molekúl živín – lipidov, sacharidov a prípadne bielkovín – pretože tieto organizmy získavajú prevažnú väčšinu potrebnej energie zlučovaním vodíka s kyslíkom. Hlavným producentom energie vyšších chemotrófnych organizmov je teda reakcia:



Charakter biologických systémov z termodynamického hľadiska

Pri aplikácii termodynamických úvah na dianie v živom organizme si však musíme uvedomiť niekoľko osobitostí tohto systému:

- Každý živý systém je systémom otvoreným (neustále prijíma živiny z okolia a vylučuje katabolity do okolia). Ako uzavretý ho nemožno charakterizovať bez toho, že by mu bolo bránené v prejavoch základných životných funkcií (napr. v dôsledku zabitia, zmrazenia a pod).
- Biologické systémy sa v priebehu svojho života nikde nenachádzajú v stave rovnováhy, ale v stacionárnom nerovnovážnom stave.
- Biochemické deje neprebiehajú v živých systémoch izolovane, ale v úzkej nadväznosti na rad ďalších dejov, väčšinou v zložitých vzájomne sa prepletaných reakčných reťaziach.
- Zmeny veličín p , T , V sú pri procesoch v živých sústavách také malé, že ich spravidla môžeme zanedbať. Pre vysoko organizovaný systém akým je ľudské telo je konštantnosť teploty a tlaku (predovšetkým osmotického) v bunkách priam podmienkou existencie.

Biologické systémy a prvá a druhá termodynamická veta

Čo sa týka prvej vety, všetky skúsenosti aj experimentálne nálezy vedú k záveru, že platí aj v rámci životných procesov všetkých organizmov. Živý objekt nie je schopný vyrobiť energiu z ničoho a ani v ňom nedochádza k jej zničeniu.

O platnosti druhej vety termodynamickej pre biologické systémy však boli vyslovované pochybnosti najmä pri úvahách o entropii týchto systémov.

Klasická termodynamika hovorí o vzraste entropie pri prechode dejov k rovnováhe a o jej maxime pri rovnováhe v izolovaných sústavách. Zároveň však poukazuje na to, že pri čiastkových dejoch môže entropia klesať a aj vtedy budú realizovateľné, ak dôjde k takému poklesu entalpie, aby $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Tento „trik“ využíva príroda pri syntéze vysoko organizovaných molekúl bielkovín, nukleových kyselín a ďalších látok. Tieto zlúčeniny nielenže majú nízku entropiu, ale aj oveľa väčší obsah energie ako ich stavebné jednotky.

Keď prejdeme od čiastkových izolovaných dejov k živému objektu ako celku, bol by však celkový pokles entropie, ku ktorému dochádza v dôsledku syntézy zložitých molekúl a ich usporiadaní do biologických štruktúr v rozpore s druhou termodynamickou vetou.

Tento rozpor však zmizne, keď si uvedomíme, že biologické objekty sú typickými otvorenými systémami intenzívne komunikujúcimi s okolím. V tomto prípade pri posudzovaní zmien entropie musíme uvažovať nielen zmeny nastávajúce vo vnútri živého systému, ale aj zmeny vyvolané interakciami s okolitým svetom.

Komunikácia s okolím dovoľuje prechod entropie do objektu alebo naopak, a preto zmena entropie v objekte môže nadobúdať rôzne hodnoty, kladné aj záporné.

Biomolekuly s vysokou chemickou energiou

Najužitočnejšou termodynamickou funkciou opisujúcou zmeny chemickej energie, ku ktorým dochádza pri premenách látok v živých organizmoch je Gibbsova energia. Je kvantitatívnou mierou využiteľnej chemickej energie, t. j. premeniteľnej na užitočnú prácu (chemickú, mechanickú, elektrickú atď.) za konštantného tlaku a teploty (podmienky v živej bunke) a kritériom uskutočniteľnosti jednotlivých premien.

Pre biosyntetické deje, ktoré sú základom výstavby organizmov je $\Delta G > 0$ a neprebiehajú preto samovoľne, ale až po dodaní vhodnej formy energie, napr. slnečného žiarenia. Vo vzniknutých produktoch (cukroch, tukoch, bielkovinách) sa teda ukladá chemická energia. Tieto makroenergetické zlúčeniny sú bohaté nielen na entalpiu, ale aj na Gibbsovu energiu, premeniteľnú na iné, ušľachtilé, formy energie. Odbúravanie týchto zlúčenín potom prebieha samovoľne ($\Delta G < 0$) a na úkor uvoľňovanej Gibbsovej energie sú poháňané endergonické procesy a orgánové funkcie, pričom časť energie odpadá ako teplo.

Zvláštne postavenie medzi látkami bohatými na energiu má špeciálna skupina biomolekúl, ktoré majú schopnosť:

- a) V spojení s degradačnými procesmi katabolizmu zachytiť a v svojej štruktúre uložiť časť energie uvoľňovanej pri týchto dejoch.
- b) Štiepením (hydrolytickým) molekuly opäť uvoľniť v jej štruktúre zachytenú (konzervovanú) energiu a odovzdať ju (napr. v endergonickej reakcii).

Tieto podmienky spĺňajú najmä niektoré fosforečné estery. Najbežnejším (ale nie jediným) prenášačom chemickej energie vo všetkých formách živej hmoty je *adenozíntrifosfát* (ATP). Chemicky je funkcia ATP ako prenášača chemickej energie veľmi jednoduchá a vystihuje ju reakcia



Pri príjme energie vzniká z adenosíndifosfátu (ADP) a HPO_4^{2-} (P_i) tvorbou fosfoanhydridovej väzby na energiu bohatá štruktúra ATP, ktorá sa späťne hydrolyticky štiepi na ADP a P_i za uvoľnenia energie uloženej do molekuly ATP. Za štandardných podmienok sa hydrolýzou ATP pri pH 7; 37 °C a za prítomnosti iónov Mg^{2+} získa využiteľná energia $\Delta_r G^\ominus$ asi 30 až 37 kJ mol⁻¹. Za podmienok typických pre bunku je aktuálny pokles Gibbsovej energie väčší asi o 44 až 50 kJ mol⁻¹.

Štatistická termodynamika a štatistická interpretácia entropie

Štatistická termodynamika umožňuje výpočet absolútnych hodnôt termodynamických funkcií z vlastností individuálnych molekúl (merateľných predovšetkým optickými metódami), a určiť tak podmienky rovnováhy a samovoľnosti dejov bez náročných termochemických meraní. V prípade najjednoduchších molekúl možno ich termodynamické vlastnosti dokonca počítať oveľa presnejšie ako ich možno merať kalorimetricky. Preto je tiež väčšina tabelovaných hodnôt veličín S a G získaných z kvantovochemických výpočtov zo spektrálnych údajov.

Pre nás je najdôležitejšia štatistická interpretácia entropie. Skutočnosť, že k druhej termodynamickej vete sa došlo výlučne na základe skúsenosti a že jej všeobecná platnosť sa niekedy vymykala zaužívanému ľudskému chápaniu, viedla k hľadaniu definície, ktorá by dodržala platnosť našich doterajších skúseností a pritom pripúšťala možnosť, že by sa mohli vyskytnúť deje, ktoré by boli zdanlivo v rozpore s druhou vetou, t. j. deje, ktoré by namiesto k rastu entropie viedli k jej znižovaniu. Klasickým príkladom je známy Brownov pohyb, čo je, ako vieme, neusporiadaný pohyb častíc tepelného pôvodu.

Nesúlady medzi skutočnosťou a teóriou odstráni štatistická interpretácia druhej vety: Každý makroskopický stav systému charakterizovaný určitým rozložením častíc, z ktorých je systém zložený, má určitú termodynamickú pravdepodobnosť W . Tú chápeme ako počet možných mikrostavov (t. j. počet dovolených izoenergetických kvantových stavov) daného systému, inak povedané počet spôsobov, akými možno pomocou rôznych mikroskopicky odlišiteľných usporiadaní určitý makrostav realizovať. Čím je hodnota termodynamickej pravdepodobnosti vyššia, tým je makrostav pravdepodobnejší. Veličina W nie je normovaná na 1, a preto môže byť vyjadrená ľubovoľným číslom.

Samovoľné deje prebiehajú takým spôsobom, že pravdepodobnosť systému rastie a Boltzmann ako prvý vyslovil, že stav rovnováhy predstavuje maximum pravdepodobnosti. Ako vieme z definície entropie, rovnako táto veličina má za rovnováhy maximum. Vnucuje sa preto predpoklad, že entropia nejakým spôsobom súvisí s pravdepodobnosťou stavu sústavy a z uvedených úvah vyplývajúci nasledujúci záver:

$$\text{zvýšenie pravdepodobnosti stavu systému} = \text{zvýšenie jeho neusporiadanosti} = \text{pokles poriadku}$$

Uvedený záver môžeme teda rozšíriť ešte o výrok

$$\text{zvýšenie pravdepodobnosti stavu systému} = \text{prírastok entropie}$$

Boltzmann dospel k presvedčeniu, že pre všetky látky je entropia funkciou termodynamickej pravdepodobnosti ich stavu, W . Táto pravdepodobnosť je daná počtom rozlíšiteľných spôsobov usporiadania, ktorými možno daný stav realizovať. Za predpokladu, že všetky usporiadania sú rovnako pravdepodobné, možno dokázať, že entropia je úmerná logaritmu pravdepodobnosti W

$$S = k \ln W \quad (8)$$

Konštantou úmernosti je známa univerzálna Boltzmannova konštanta rovnajúca sa $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ a daná vzťahom $N_A k = R$. Zmena entropie pri prechode systému z makrostavu A do makrostavu B bude potom daná

$$\Delta S = S_B - S_A = k(\ln W_B - \ln W_A) = k \ln(W_B/W_A) \quad (9)$$

kde W_B a W_A sú termodynamické pravdepodobnosti zmienených stavov.

Pretože väčšia pravdepodobnosť zodpovedá menšej usporiadanosti systému, je teda entropia nepriamou mierou molekulárnej organizácie. Z uvedeného možno ďalej vyvodiť záver, že zväčšenie entropie vyjadruje len najpravdepodobnejšiu cestu deja.

Druhá termodynamická veta sa tak stáva zákonom pravdepodobnostným, a tým sa líši od prvej vety, ktorá má platnosť absolútnu. Vzťah pre štatistickú interpretáciu entropie ($S = k \ln W$) možno súčasne použiť aj pre štatisticko-termodynamické vyjadrenie tretej vety.

Entropia a informácia

Pri hlbšej štatistickej analýze sa ponúka predstava, že existuje vzťah medzi stupňom usporiadanosti systému a v ňom prítomného množstva informácie. (Napríklad keď vysádzame z písmen knihu, takáto sústava predstavuje určitú usporiadanosť, ale súčasne tiež obsahuje určité množstvo informácií. Keď sadzbu rozhádzeme, poklesne usporiadanosť aj informácia). Keďže možno stupeň usporiadanosti kvantitatívne vyjadrovať pomocou termodynamickej funkcie entropia, mala by byť táto veličina tiež mierou množstva informácie prítomnej v systéme.

Vzťah medzi informáciou a entropiou bol odvodený C. E. Shanonom (1956) a stal sa jedným zo základov teórií informácie. Podľa tejto teórie je informácia obsiahnutá v nejakej správe daná poklesom entropie príjemcu a naopak. Informáciu teda možno použiť k poklesu entropie systému a poklesu entropie zasa k zisku informácie. Systém s entropiou S_1 prijatím správy obsahujúcej množstvo informácie I teda zníži svoju entropiu na S_2 , takže:

$$aI = S_2 - S_1 = -\Delta S; \quad (S_2 < S_1) \quad (10)$$

kde a je len číselný faktor.

Informáciu môžeme teda považovať za negatívnu entropiu (používa sa tiež termín *negentropia*). Kým entropia je mierou neusporiadanosti (chaosu), jej záporná hodnota (negentropia, informácia) mierou usporiadanosti (organizácie). Inak povedané: entropia nie je nič iné ako informácia, ktorá chýba úplnému opisu systému.

Príklad

Problém vzájomného použitia rovníc, ktoré umožňujú určiť tri dôležité charakteristiky systému – jeho entropiu, pravdepodobnosť jeho makrostavu (a tým aj stupeň organizácie) a v ňom prítomné množstvo informácie budeme riešiť nasledovne:

Už v roku 1949 Shanon vyriešil problém výpočtu množstva informácie I obsiahnutého v nejakej správe. Je dané logaritmom podielu pravdepodobnosti javu po získaní informácie, W_1 (ak je informácia vhodná a jednoznačná, je $W_1 = 1$) a pravdepodobnosti toho istého javu pred ziskom informácie, W (tzv. apriórna informácia)

$$I = -\log_2(W_1/W) \quad (11)$$

kde $\log_2$ je logaritmus pri základe 2.

Za jednotku informácie bolo zvolené množstvo informácie, ktoré je obsiahnuté v zodpovedajúcej správe o jave, ktorého apriórna pravdepodobnosť W je rovná $\frac{1}{2}$. Táto jednotka dostala názov bit (z angl. „binary digit“). Zodpovedá zápisu správy v binárnom kóde 0, 1. Jeden bit teda udáva informáciu nevyhnutnú na zvolenie jedného prvku z dvoch možných.

Keď vyjadríme zmenu entropie zodpovedajúcu zmene pravdepodobnosti z W na W_1 bude podľa vyššie uvedeného platiť:

$$\Delta S = k \ln(W_1/W) \quad (12)$$

Na prevedenie množstva informácie vyjadreného v informačných bitoch na zmenu entropie vyjadrenú v jednotkách energie musíme previesť logaritmus pri základe 2 na prirodzený logaritmus a vynásobiť Boltzmannovou konštantou:

$$-\Delta S \text{ [J K}^{-1}\text{]} = 0,693 k \text{ [J K}^{-1}\text{]} I \text{ [bit]} \approx 1 \cdot 10^{-23} I \text{ (bit)} \quad (13)$$

čím sme vyčíslili hodnotu konštanty a v Shanonovom výraze z roku 1956.

Pýtajme sa teraz, aký pokles entropie zodpovedá vytvoreniu ľudského tela z jeho zhruba 10^{13} buniek. Počet možností, ako tieto bunky usporiadať je $10^{13}!$ (za predpokladu, že $W_1 = 1$). Po dosadení z vyššie uvedených vzťahov dostávame:

$$\begin{aligned} -\Delta S &= 0,693 k [-\log_2(1/W)] = 0,693 k \log_2 W = [1 \cdot 10^{-23} \log_2(10^{13}!)] \text{ J K}^{-1} = \\ &= (1 \cdot 10^{-23} \cdot 10^{13} \log_2 10^{13}) \text{ J K}^{-1} \approx 4 \cdot 10^{-9} \text{ J K}^{-1} \end{aligned} \quad (14)$$

Užitočnosť a veľký význam entropie pre makroskopický opis systémov je teda zrejmá. Na opis živých systémov má veľký význam entropia zo zorného uhlu pohľadu ich usporiadanosti a informácie.

Entropia a usporiadanosť biologických systémov

Za jeden z hlavných rysov odlišujúcich živé a neživé systémy je považovaná organizovanosť živých systémov v čase a v priestore. Skúsme odpovedať na otázku, či je entropia vhodným meradlom biologickej organizácie.

V príklade sme vypočítali, že pokles entropie zodpovedajúci vytvoreniu ľudského tela usporiadaním zhruba 10^{13} buniek je asi $4 \cdot 10^{-9} \text{ J K}^{-1}$. Blumenfeld odhadol, že zahrnutím všetkých úrovní biologickej organizácie bude pokles entropie zhruba 1260 JK^{-1} ; z čoho najväčší podiel (asi 1256 J K^{-1}) pripadá na vytvorenie všetkých bielkovín ľudského tela zostavením aminokyselín v poradí predpísanom genetickým kódom. Ako vidno, pokles je tak malý, že by mohol byť kompenzovaný jednoduchými fyzikálnymi alebo chemickými dejmi; napr. vyparením 170 cm^3 vody alebo oxidáciou 900 g glukózy. Vznik biologickej organizácie by teda bol z termodynamického hľadiska prakticky „zadarmo“.

Keď použijeme na meranie stupňa biologickej organizácie zmenu entropie, dôjdeme k záveru, že akýkoľvek živý organizmus nie je viac usporiadaný ako kus kameňa rovnakej hmotnosti. Avšak výrazná organizovanosť biologických štruktúr a v nich prebiehajúcich procesov je evidentná bez akýchkoľvek výpočtov. Biologická organizácia musí teda predstavovať osobitný, kvalitatívne odlišný poriadok, ktoré možno merať v jednotkách entropie, ale nemožno tým vystihnúť kvalitu tohto poriadku.

L. A. Blumenfeld navrhuje definíciu: „Živé systémy sú samé seba reprodukujúce systémy schopné vytvárať informácie, ktoré priamo alebo nepriamo spätne pôsobia na ich reprodukciu.“ Čiže pre biologické systémy s účelným usporiadaním nie je určujúce množstvo, ale kvalita (hodnota) informácie.

Celková zmena entropie systémov komunikujúcich s okolím je daná ako súčet zmien vyvolaných vo vnútri systému $\Delta_i S$ a zmien vznikajúcich v dôsledku toku entropie cez hranice systému do (alebo z) okolia, $\Delta_e S$:

$$\Delta S = \Delta_i S + \Delta_e S \quad (15)$$

Termodynamika vychádza z platnosti druhej vety pre zložku $\Delta_i S$, teda:

$$\Delta_i S \geq 0 \quad (16)$$

Zmena entropie vyvolaná pochodmi vo vnútri systému ako celku (súčet zmien entropií všetkých častí systému) môže byť potom iba kladná.

Inak povedané – chemické a fyzikálne pochody prebiehajúce vo vnútri systému samé o sebe znižujú jeho organizovanosť. Tento predpoklad bude splnený tým lepšie, čím bližšie bude systém k rovnováhe; čím bude od rovnováhy vzdialenejší, tým bude väčšia pravdepodobnosť lokálnych fluktuácií entropie, ktoré sú v rozpore s vyššie uvedenou podmienkou $\Delta_i S \geq 0$. V porovnaní s tým, člen $\Delta_e S$ môže byť kladný aj záporný:

$$\Delta_e S \geq 0, \Delta_e S \leq 0 \quad (17)$$

Pre systém, ktorý nekomunikuje s okolím vôbec je prirodzene $\Delta_e S = 0$, takže platí:

$$\Delta S = \Delta_i S \geq 0 \quad (18)$$

Entropia takéhoto systému teda v priebehu časového vývoja rastie až do maxima, t. j. systém potom existuje v maximálnom stupni neusporiadanosti, ktorý pripúšťajú vonkajšie podmienky, pri ktorých existuje. Izolovaný systém sa preto vždy vyvíja v smere narastania neusporiadanosti. Pri uzavretých a otvorených systémoch je však člen $\Delta_e S$ vždy nenulový a jeho veľkosť závisí od interakcie systému s okolím. V prípade, že pochody prebiehajúce v systéme a jeho interakcie s okolím sú takého charakteru, že zo systému za časovú jednotku odchádza viac entropie (inými slovami – do systému prichádza negentropia, t. j. informácia) ako jej systém vyprodukuje, bude platiť:

$$\Delta_e S < 0 \quad (19)$$

$$|\Delta_e S| > |\Delta_i S| \quad (20)$$

Tým bude výsledná zmena entropie ΔS záporná, takže organizovanosť takého systému vzrastá. To je prípad, ktorý pozorujeme pri vzniku a vývoji organizmov.

Záver

Pre biologické systémy sú charakteristické také procesy, ktoré na úkor vonkajšieho prostredia znižujú entropiu a teda zvyšujú množstvo informácie (popri zvyšovaní obsahu Gibbsovej energie vytváraním štruktúr s vysokým obsahom chemickej energie).

Informáciu (negentropia – $\Delta_e S$) získava heterotrófny organizmus vo forme látok so zložitou usporiadanou štruktúrou molekúl (živín), autotrófny organizmus príjmom slnečného žiarenia.

Predstavou o prijímaní informácie z okolitého sveta potom možno platnosť druhej termodynamickej vety udržať aj pre živé objekty.

Odporúčaná literatúra

- [1] van Wylen, G. J., Sonntag, R. E.: *Fundamentals of Classical Thermodynamics*. New York: J. Wiley & Sons, 1986.
- [2] Atkins, P. W.: *Fyzikálna chémia*. Bratislava: STU v Bratislave, 1999.
- [3] Stryer, L.: *Biochemistry*. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1994.

MÁLOROZPUSTNÉ LÁTKY V PRÍRODE

Doc. Ing. Iveta Ondrejkočová, PhD.,
Oddelenie anorganickej chémie, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov

Prevažná časť pevninskej zemskej kôry je tvorená horninami a minerálmi, z ktorých je väčšina prakticky nerozpustná vo vode. Pevninská kôra sa zvykne nazývať aj *SiAl* (podľa latinských názvov najčastejšie sa vyskytujúcich prvkov kremíka a hliníka) (Tab. 1). Obsahuje prevažne alkalické kremičitany a hlinítokremičitany. Z petrologického hľadiska ide spravidla o granity a ich variácie. Granit alebo žula je jedna z najbežnejšie sa vyskytujúcich vyvretých hornín na Zemi. Granity pozostávajú z kremeňa (SiO_2), ortoklasu (KAlSi_3O_8), muskovitu ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), biotitu ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3(\text{Al},\text{Fe}^{3+})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) a plagiokasov. Tieto minerály tvoria viac ako 90 % zloženia horniny. (Minerály alebo nerasty sú tuhé látky vyskytujúce sa v prírode, ktoré majú množstvo fyzikálnych a chemických vlastností, pomocou ktorých ich možno identifikovať; majú presne definovanú kryštalickú formu.)

Tabuľka 1 Chemické zloženie zemskej kôry

Chemické zloženie zemskej kôry					
Celá kôra		Pevninská kôra		Oceánska kôra	
Prvok	Obsah (%) ^a	Oxid	Obsah (%) ^a	Oxid	Obsah (%) ^a
Kyslík	46,6	–	–	–	–
Kremík	27,8	SiO_2	59,1	SiO_2	48
Hliník	8,1	Al_2O_3	15,8	Al_2O_3	15
Železo	5,0	$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	6,6	$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	11
Vápnik	3,6	CaO	6,4	CaO	11
Sodík	2,8	Na_2O	3,2	Na_2O	–
Draslík	2,6	K_2O	1,88	K_2O	–
Horčík	2,0	MgO	4,4	MgO	9
Ostatné	1,6	Ostatné	2,6	Ostatné	

^a(%) – hmotnostné percentá

Horniny sú prirodzené väčšie akumulácie minerálov nahromadené rozličnými geologickými procesmi. Majú premenlivé chemické zloženie, ktoré sa nedá vyjadriť chemickým vzorcom.) Granitovými horninami sú budované celé horské masívy. Častý je aj výskyt sedimentárnych hornín (vápencov a dolomitov). Na granitovom podklade sa nachádza hrubá vrstva zvetralín, pod ňou sa zvyčajne vyskytuje ešte bazaltová vrstva. Bazalt alebo čadič je tmavosivá, niekedy čierna hornina sopečného pôvodu. Bazalty obsahujú menšie množstvo oxidu kremičitého (SiO_2), t.j. 48 – 52 %. Zvyšok je tvorený prevažne oxidom horečnatým (MgO), oxidmi železa (FeO a Fe_2O_3) a oxidom hliníťm (Al_2O_3). V porovnaní so svetlejšími horninami majú menší obsah oxidu vápenatého (CaO), oxidu sodného (Na_2O) a oxidu draselného (K_2O).

Na obrázku 1 je zobrazený kryštalický kremeň a ortoklas a v tabuľke pod obrázkom sú uvedené niektoré charakteristické údaje. **Kremeň** je jeden z najrozšírenejších minerálov. Vytvára prizmatické kryštály zakončené plochami klenca alebo dipyramídy. Kryštálové plochy bývajú často ryhované. Kryštály môžu byť zdvojiténé a rozlične deformované. Je priehľadný až priesvitný a na čerstvom povrchu má sklený lesk. Poznáme veľký počet rôznofarebných odrôd kremeňa. Odrôda ametyst je typická svojím nádherným fialovým sfarbením. Mnohé z jeho odrôd patria k polodrahokamom. **Ortoklas** je dôležitý horninotvorný minerál. Vytvára prizmatické, alebo tabuľkovité kryštály, ktoré bývajú často zdvojiténé. Vyskytuje sa aj v celistvej, lištovitej alebo zrnitej podobe. Je to priesvitný až nepriehľadný

minerál so skleným až perleťovým leskom. Môže byť biely, červenkastý, žltý, sivý, zelený alebo bezfarebný, vryp má biely.

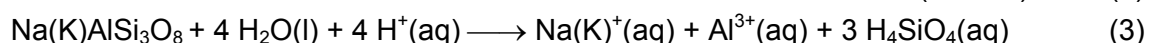
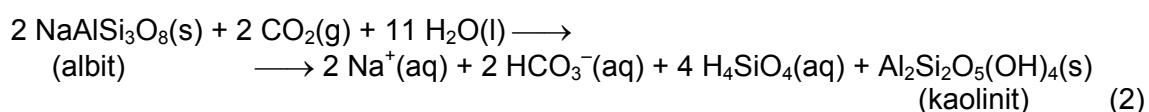
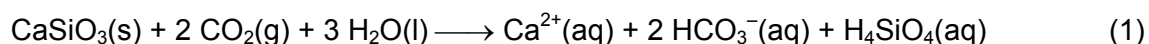
Kremeň		Ortoklas	
			
Chemický vzorec	SiO ₂	Chemický vzorec	KAlSi ₃ O ₈
Trieda	oxidy	Trieda	kremitany
Kryštalová sústava	trojuholníková	Kryštalová sústava	jednoklonná
Tvrdosť	7	Tvrdosť	6 – 6,5
Hustota	2,65	Hustota	2,55 – 2,63
Štiepateľnosť	bez štiepateľnosti	Štiepateľnosť	dokonalá
Lom	nerovný, lastúrovitý	Lom	nerovný

Obr. 1 Minerály kremeň a ortoklas

Na všetky minerály a horniny na zemskom povrchu pôsobia mnohé rušivé vplyvy, ktoré súborne označujeme ako zvetrávanie. Ide o zložitý komplexný jav, ale pri jeho posudzovaní sa musí prihliadať na hlavné zvetrávacie procesy. Tieto pôsobia pomaly, ale neustále a nezadržateľne. Zmenami teploty, trhavými účinkami mrazu, kryštalizáciou sekundárnych solí, prenosom horninového materiálu vetrom, vodou sa horniny rozrušujú mechanicky, oxidom uhličitým a vodou zasa chemicky. Značný rušivý vplyv majú i biologické procesy.

Zvetrávanie spôsobuje podstatné premeny minerálov. Uvedieme si aspoň niekoľko príkladov: živce sa menia na kaolín, olivín sa mení na hadec (serpentín) a zlatožltý pyrit prechádza na hnedý limonit. Zvetrávaním pyritu sa môže uvoľňovať kyselina sírová, ktorá potom pôsobí na okolie. Jej účinkom môže vznikať napr. z vápenca sadrovec alebo iné sírany. Podobnými procesmi vzniká aj vzácny opál. Zvetrávaním sa môžu vytvoriť z jedného minerálu, napr. chalkopyritu (CuFeS₂), sekundárne minerály ako malachit (CuCO₃·Cu(OH)₂), azurit (2 CuCO₃·Cu(OH)₂) alebo limonit (FeO(OH)). Známe kvapľové jaskyne vznikli tiež dôsledkom zvetrávacích pochodov.

Pôsobením vody a oxidu uhličitého (alebo aj bez oxidu uhličitého) kremitany a hlinitokremitany zvetrávajú, pričom vznikajú rozpustné látky, ktoré sa dostávajú do riek a oceánov (rovnice 1 – 3)



Morská voda je v podstate roztok solí alkalických kovov a kovov alkalických zemín, najmä chloridu sodného. Po odparení morskej vody z nej tieto soli kryštalizujú často ako čisté látky. Sedimenty rozpustných sodných a draselných minerálov sa vyskytujú v mnohých častiach sveta, zahŕňajúc kamennú soľ alebo halit (NaCl), sylvin (KCl) a karnalit (KCl·MgCl₂·6H₂O).

V bežnom živote delíme látky podľa ich rozpustnosti vo vode na rozpustné, málo rozpustné a nerozpustné. Toto delenie nie je presné a slúži len na orientačné určenie rozpustnosti danej látky vo vode. V tabuľke 2 sú uvedené bežné iónové zlúčeniny, ktoré sú rozdelené na rozpustné, málo rozpustné a nerozpustné. Medzi „rozpustné“ zlúčeniny sú zaradené látky, ktorých rozpustnosť je väčšia ako 1 g na 100 g vody. „Málo rozpustné“ sú tie látky, ktorých rozpustnosť je menšia ako 1 g a väčšia ako 0,1 g na 100 g vody. Látky, ktorých rozpustnosť je menšia ako 0,1 g na 100 g vody, sú označené ako „nerozpustné“.

Tabuľka 2 Empirické pravidlá pre rozpustnosť iónových zlúčenín vo vode

Látka	Rozpustnosť	Niektoré dôležité výnimky
Soli alkalických kovov	rozpustné	
Dusičnany (NO ₃ ⁻), chlorečnany (ClO ₃ ⁻), octany (C ₂ H ₃ O ₂ ⁻) a chloristany (ClO ₄ ⁻)	rozpustné	málo rozpustný: KClO ₄ K _s = 1,05·10 ⁻²
Chloridy (Cl ⁻), bromidy (Br ⁻) a jodidy (I ⁻)	rozpustné	nerozpustné halogenidy: ortuťné (Hg ₂ ²⁺) a strieborné (Ag ⁺); málo rozpustné: PbCl ₂ , PbBr ₂ a HgBr ₂
Sírany (SO ₄ ²⁻)	rozpustné	nerozpustné sírany: SrSO ₄ , BaSO ₄ , PbSO ₄ a Hg ₂ SO ₄ ; málo rozpustné: CaSO ₄ a Ag ₂ SO ₄
Hydroxidy (OH ⁻)	nerozpustné	hydroxidy alkalických kovov a Ba(OH) ₂ sú rozpustné; málo rozpustné: Ca(OH) ₂ a Sr(OH) ₂
Sulfidy (S ²⁻), siričitany (SO ₃ ²⁻), uhličitan (CO ₃ ²⁻) a fosforečnany (PO ₄ ³⁻)	nerozpustné	rozpustné: amónne soli a soli alkalických kovov

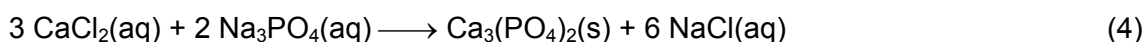
Kremičitany a hlinítokremičitany obsahujúce alkalické kovy a kovy alkalických zemín sú vo vode prakticky nerozpustné. Majú zložitú štruktúru a nepovažujeme ich za bežné iónové zlúčeniny.

Zvyčajne pre soli viacsýtnych kyselín platí, že rozpustnosť s stúpa v poradí: soľ < < hydrogensoľ < dihydrogensoľ. Napríklad fosforečnan vápenatý Ca₃(PO₄)₂ je takmer úplne nerozpustný (rozpustnosť s = 2,95·10⁻⁵ g na 100 g vody c = 1,14·10⁻⁷ mol dm⁻³), hydrogenfosforečnan vápenatý CaHPO₄ je nerozpustný (rozpustnosť s = 0,013 g na 100 g vody) a dihydrogenfosforečnan vápenatý (Ca(H₂PO₄)₂·H₂O) je rozpustný (s = 1,80 g na 100 g vody). Podobne siričitan vápenatý a uhličitan vápenatý sú takmer nerozpustné vo vode, ale hydrogensiričitan vápenatý a hydrogenuhličitan vápenatý sú rozpustné.

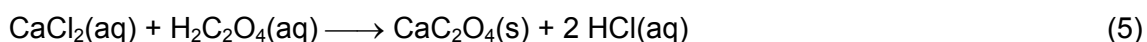
Všeobecne pod pojmom rozpustnosť rozumieme schopnosť látky tvoriť roztok s inou látkou, ktorá je zvyčajne v nadbytku a nazýva sa rozpúšťadlo (napr. voda, etanol, toluén, dimetylsulfoxid). Rozpustnosť je vlastnosťou rozpúšťanej látky a rozpúšťadla. Exaktne rozpustnosť znamená zloženie nasýteného roztoku pri danej teplote. Rozpustnosť látok väčšinou závisí od teploty (prípadne aj od tlaku), a preto je dôležité uvádzať aj teplotu, pri ktorej je roztok nasýtený. Nasýtený roztok je sústava, v ktorej je v danom rozpúšťadle pri danej teplote a tlaku rozpustené maximálne možné množstvo danej látky. Rozpustnosť látok rozpustných vo vode sa vyjadruje ako hmotnosť rozpustenej látky na 100 g vody (alebo na 100 g rozpúšťadla), hmotnosť rozpustenej látky nachádzajúcej sa v 100 g roztoku, prípadne ako koncentrácia rozpustenej látky v roztoku v mol dm⁻³ pri danej teplote.

„Málo rozpustné“ a „nerozpustné“ látky sa správne nazývajú málorozpustné látky a ich rozpustnosť sa zvyčajne udáva pomocou konštanty rozpustnosti K_s (stále sa používa aj starší názov súčin rozpustnosti), prípadne ako koncentrácia rozpustenej látky v roztoku v mol dm^{-3} (pri danej teplote). Konštantu rozpustnosti K_s sa používa na exaktné vyjadrenie rozpustnosti málorozpustnej látky a tiež na posúdenie prípravy málorozpustných látok zrážaním. S konštantou rozpustnosti sa budeme zaoberať podrobnejšie v nasledujúcej časti.

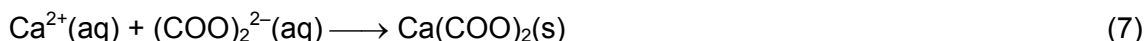
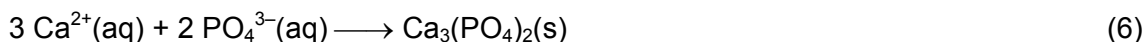
Veľký počet procesov, ktoré prebiehajú v prírode, závisí od rozpustnosti málorozpustných látok vo vode. Málorozpustné látky sú iónové zlúčeniny – silné elektrolyty, čiže zlúčeniny, ktoré sú v roztoku prakticky úplne ionizované aj pri pomerne vysokých koncentráciách. Napríklad málorozpustný fosforečnan vápenatý vzniká vylučovacou reakciou (rovnica 4). Ak zmiešame roztok fosforečnanu sodného s roztokom chloridu vápenatého, z roztoku sa vylúči málorozpustný fosforečnan vápenatý:



Málorozpustný šťaveľan vápenatý sa vylúči z roztoku chloridu vápenatého po pridaní roztoku kyseliny šťaveľovej (rovnica 5)



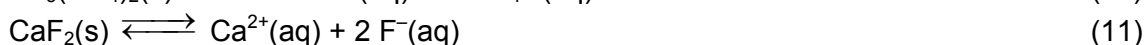
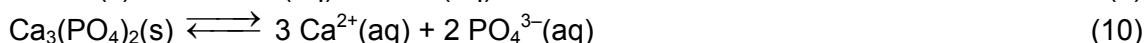
Zrážacie rovnice môžeme zapisovať tiež iba pomocou reakcie iónov, ktoré zrazeninu tvoria, napr.



Pri zrážaní sa nikdy nedosiahne úplné vylúčenie iónov málorozpustnej látky vo forme zrazeniny, lebo časť z nej vždy ostáva rozpustená a vytvára nad zrazeninou nasýtený roztok.

Málorozpustné látky sa môžu vylučovať aj v ľudských orgánoch. Napríklad obličkové kamene sa tvoria, keď soli ako je šťaveľan vápenatý $\text{Ca}(\text{COO})_2$ alebo fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sa pomaly v nich vylučujú. Zhruba 60 % všetkých obličkových kameňov predstavujú sedimenty šťaveľanu vápenatého. Ak skonzumujeme väčšie množstvo potravy obsahujúcej kyselinu šťaveľovú, môže sa tak zvýšiť koncentrácia šťaveľanových aniónov v krvi, že sa začne vylučovať šťaveľan vápenatý. Vápenatý kation, ktorý je potrebný na správnu funkciu svalov, sa odstráni z krvi a svalové tkanivo sa dostane do kŕča. Vápenaté kationy sú potrebné aj na stavbu kostí. Kyselina šťaveľová sa nachádza v štiave, rebarbore, v menšej miere aj v špenáte. Zeleninu, ktorá obsahuje kyselinu šťaveľovú, treba pripravovať s mliekom, alebo inou potravinou bohatou na vápnik, aby sa zabránilo jej zdraviu škodlivým účinkom. Pri príprave zeleniny vzniká neškodný šťaveľan vápenatý a organizmus využije blahodarné účinky ostatných zložiek nachádzajúcich sa v zelenine.

Veľký význam má aj rozpúšťanie málorozpustných solí. Napríklad jaskyne vznikajú vo vápencových skalách (uhličitan vápenatý) v priebehu niekoľko tisíc rokov pôsobením spodnej vody, ktorá presakuje cez praskliny a spôsobuje kavitácie v skalách. Na röntgenovú diagnostiku žalúdka a dvanástnika sa ako kontrastná látka používa suspenzia síranu bárnateho. Použitie síranu bárnateho nie je zdraviu škodlivé, lebo je veľmi málo rozpustný vo vode (bárnaté soli rozpustné vo vode sú veľmi jedovaté). Po zmiešaní málorozpustnej látky, ktorá je silným elektrolytom (napr. CaCO_3 , BaSO_4 a $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) s vodou, sa ustáli rovnováha medzi tuhou látkou a roztokom nad ňou, t. j. jej nasýteným roztokom (rovnice 8 – 11)



Rovnováhy v roztokoch málorozpustných látok

Na kvantitatívne objasnenie uvedených javov musíme vyriešiť problémy rovnováh prebiehajúcich pri rozpúšťaní málorozpustných látok. Pri rozpúšťaní iónovej zlúčeniny A_xB_y vo vode prebieha ionizácia a hydratácia, t. j. vznikajú katóny A^{y+} a anióny B^{x-} , ktoré sa obklopa molekulami vody (rovnica 12). Medzi tuhú fázu málorozpustného silného elektrolytu A_xB_y a jeho hydratovanými iónmi A^{y+} a B^{x-} v nasýtenom roztoku pri danej teplote a tlaku sa ustáli rovnováha



V tomto rovnovážnom stave sa množstvo rozpustenej látky v nasýtenom roztoku nemení, lebo rýchlosť priamej a protismernej reakcie je rovnaká. Dosiahnutú dynamickú rovnováhu charakterizuje rovnovážna konštanta $K_s(A_xB_y)$:

$$K_s(A_xB_y) = a(A^{y+})^x a(B^{x-})^y \quad (13)$$

V uvedenej rovnici vystupujú rovnovážne aktivity iónov $a(A^{y+})$ a $a(B^{x-})$, pričom pre čistú tuhú látku je $a = 1$. Aktivity iónov sú umocnené na príslušné stechiometrické koeficienty x a y vystupujúce v rovnici 12.

Ak je rozpustnosť ľubovoľnej látky B tak veľmi malá, že aj v nasýtenom roztoku je aktivný koeficient $\gamma(B) \approx 1$, môžeme vzťah medzi aktivitou látky $a(B)$ a rovnovážnou koncentráciou látky $[B]$ vyjadriť

$$a(B) = \gamma(B) [B] \approx [B] \quad (14)$$

Ak v rovnici 13 nahradíme aktivity iónov $a(A^{y+})$ a $a(B^{x-})$ rovnovážnymi koncentraciami $[A^{y+}]$ a $[B^{x-}]$, dostaneme vzťah:

$$K_s(A_xB_y) = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y \quad (15)$$

Konštanty rozpustnosti pre rovnováhy, ktoré prebiehajú pri rozpúšťaní hore uvedených málorozpustných látok (rovnice 8 – 11), majú tvar:

$$K_s(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (16)$$

$$K_s(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \quad (17)$$

$$K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 \quad (18)$$

$$K_s(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \quad (19)$$

Tieto ako aj ďalšie zlúčeniny uvedené v tabuľke 3 sú veľmi málo rozpustné (niektoré sú len nepatrne rozpustné), čo vyplýva z veľmi malých hodnôt konštánt rozpustnosti ($K_s \lll 1$). V nasýtenom roztoku nad málorozpustnou látkou (zrazeninou) je veľmi malá koncentrácia iónov. To znamená, že hodnoty rovnovážnych konštánt pre opačné reakcie, t. j. pre zrážanie, majú veľmi veľké hodnoty ($K_s \ggg 1$). Veľká hodnota rovnovážnej konštanty znamená, že príslušná vylučovacia reakcia prebieha prakticky kvantitatívne.

Hodnoty konštánt rozpustnosti málorozpustných látok sú uvedené v rôznych chemických tabuľkách a tiež ich možno nájsť na internete. Medzi konštantou rozpustnosti K_s a rozpustnosťou zrazeniny $s(A_xB_y)$ existuje vzťah, ktorý možno odvodiť z rovnice (13) látkovou bilanciou

$$s(A_xB_y) = \frac{[A^{y+}]}{x} = \frac{[B^{x-}]}{y} \quad (20)$$

Dosadením rovnice (20) dostaneme

$$K_s(A_xB_y) = \{x s(A_xB_y)\}^x \{y s(A_xB_y)\}^y = x^x y^y \{s(A_xB_y)\}^{(x+y)} \quad (21)$$

Tabuľka 3 Hodnoty konštánt rozpustnosti a rozpustností pri teplote 25 °C

Zlúčenina	Vzorec	Rozpustnosť s [mol dm ⁻³]	Konštanta rozpustnosti K _s
Fluorid vápenatý	CaF ₂	3,32 · 10 ⁻⁴	1,46 · 10 ⁻¹⁰
Fosforečnan amónno-horečnatý	MgNH ₄ PO ₄	3,97 · 10 ⁻⁵	2,50 · 10 ⁻¹³
Fosforečnan horečnatý	Mg ₃ (PO ₄) ₂	6,20 · 10 ⁻⁶	9,86 · 10 ⁻²⁵
Fosforečnan vápenatý	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,14 · 10 ⁻⁷	2,07 · 10 ⁻³³
Hydrogenfosforečnan vápenatý	CaHPO ₄	9,59 · 10 ⁻⁴	9,20 · 10 ⁻⁷
Hydrogenvínan draselný	KHC ₄ H ₄ O ₆	1,95 · 10 ⁻²	3,80 · 10 ⁻⁴
Hydroxid hlinitý	Al(OH) ₃	1,08 · 10 ⁻⁴	3,70 · 10 ⁻¹⁵
Hydroxid horečnatý	Mg(OH) ₂	6,28 · 10 ⁻⁹	9,90 · 10 ⁻²⁵
Hydroxid meďnatý	Cu(OH) ₂	1,12 · 10 ⁻⁴	5,61 · 10 ⁻¹²
Hydroxid vápenatý	Ca(OH) ₂	1,05 · 10 ⁻²	4,68 · 10 ⁻⁶
Hydroxid železitý	Fe(OH) ₃	9,94 · 10 ⁻¹¹	2,64 · 10 ⁻³⁹
Chlorid strieborný	AgCl	1,33 · 10 ⁻⁵	1,77 · 10 ⁻¹⁰
Chlorid ortuťný	Hg ₂ Cl ₂	7,13 · 10 ⁻⁷	1,45 · 10 ⁻¹⁸
Chloristan draselný	KClO ₄	1,03 · 10 ⁻¹	1,07 · 10 ⁻²
Jodid stieborný	AgI	9,22 · 10 ⁻⁹	8,51 · 10 ⁻¹⁷
Síran bárnatý	BaSO ₄	1,03 · 10 ⁻⁵	1,07 · 10 ⁻¹⁰
Síran strieborný	Ag ₂ SO ₄	2,77 · 10 ⁻⁶	1,48 · 10 ⁻⁵
Síran vápenatý	CaSO ₄	8,43 · 10 ⁻³	7,10 · 10 ⁻⁵
Siričitan vápenatý	CaSO ₃	5,57 · 10 ⁻⁴	3,10 · 10 ⁻⁷
Šťavelan horečnatý	Mg(COO) ₂	4,12 · 10 ⁻⁴	1,70 · 10 ⁻⁷
Šťavelan vápenatý	Ca(COO) ₂	1,53 · 10 ⁻⁵	2,34 · 10 ⁻⁹
Sulfid železnatý	FeS	3,99 · 10 ⁻¹⁰	1,59 · 10 ⁻¹⁹
Uhličitan horečnatý	MgCO ₃	1,54 · 10 ⁻³	2,38 · 10 ⁻⁶
Uhličitan vápenatý	CaCO ₃	7,04 · 10 ⁻⁵	4,96 · 10 ⁻⁹
Vínan vápenatý	CaC ₄ H ₄ O ₆	8,77 · 10 ⁻⁴	7,70 · 10 ⁻⁷

Poznámka: pre K_s je platný aj názov súčin rozpustnosti.

Po úprave vzťahu (21) dostaneme hodnotu rozpustnosti zrazeniny (alebo relatívna koncentrácia c_r)

$$s(A_xB_y) = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x y^y}} \quad (22)$$

Rozpustnosti zlúčenín, ionizáciou ktorých vzniká jeden kation (x = 1) a jeden anión (y = 1), vypočítame podľa vzťahu

$$s(AB) = \sqrt{K_s} \quad (23)$$

Hodnoty rozpustností CaHPO₄, KHC₄H₄O₆, AgCl, KClO₄, AgI, BaSO₄, CaSO₄, CaSO₃, FeS, MgCO₃, CaCO₃, Mg(COO)₂, Ca(COO)₂ a CaC₄H₄O₆ (Tab. 3) boli vypočítané podľa vzťahu (23). Napríklad, hydrogenfosforečnan vápenatý v roztoku ionizuje podľa rovnice



Konštanta rozpustnosti K_s(CaHPO₄) = [Ca²⁺] [HPO₄²⁻]. Rozpustnosť s(CaHPO₄) vypočítame

$$s(\text{CaHPO}_4) = \sqrt{K_s(\text{CaHPO}_4)} = \sqrt{9,20 \cdot 10^{-7}} = \underline{9,59 \cdot 10^{-4}} \text{ mol dm}^{-3}$$

Hodnoty rozpustností iónových zlúčenín, ktoré vo vode ionizujú za vzniku jedného kationu ($x = 1$) a dvoch aniónov ($y = 2$), alebo 2 kationov ($x = 2$) a jedného aniónu ($y = 1$), počítame rovnakým spôsobom. Týmto spôsobom vo vode ionizuje fluorid vápenatý (rovnica 11) alebo síran strieborný (rovnica 25)



Konštanta rozpustnosti $K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$. Rozpustnosť $s(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$ vypočítame

$$s(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = \sqrt[3]{\frac{K_s}{2^2 \cdot 1^1}} = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} \quad (26)$$

$$s(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = \sqrt[3]{\frac{8,51 \cdot 10^{-17}}{4}} = \underline{2,77 \cdot 10^{-6}} \text{ mol dm}^{-3} \quad (27)$$

Podľa vzťahu (26) boli vypočítané hodnoty rozpustností aj MgNH_4PO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a Hg_2Cl_2 (Tab. 3).

Rozpustnosti zlúčenín, ionizáciou ktorých vzniká jeden kation ($x = 1$) a tri anióny ($y = 3$) alebo tri kationy a jeden anión, vypočítame podľa

$$s(\text{AB}_3) = \sqrt[4]{\frac{K_s}{1^1 \cdot 3^3}} = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} \quad \text{alebo} \quad s(\text{A}_3\text{B}) = \sqrt[4]{\frac{K_s}{3^3 \cdot 1^1}} = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} \quad (28)$$

Podľa tohto vzťahu boli vypočítané rozpustnosti $\text{Al}(\text{OH})_3$ a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ uvedené v tabuľke 3. Napríklad rozpustnosť hydroxidu hlinitého ($K_s = 3,70 \cdot 10^{-15}$)

$$s(\text{Al}(\text{OH})_3) = \sqrt[4]{\frac{3,70 \cdot 10^{-15}}{27}} = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \quad (29)$$

Rozpustnosti zlúčenín, ktoré ionizujú za vzniku 5 iónov, napríklad troch kationov ($x = 3$) a dvoch aniónov ($y = 2$), ako je $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ a $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (rovnica 10), vypočítame podľa vzťahu

$$s(\text{A}_3\text{B}_2) = s(\text{A}_2\text{B}_3) = \sqrt[5]{\frac{K_s}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}} \quad (30)$$

Ak konštanta rozpustnosti $K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2,07 \cdot 10^{-33}$, potom rozpustnosť vypočítame podľa vzťahu (30)

$$s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \sqrt[5]{\frac{2,07 \cdot 10^{-33}}{108}} = \underline{1,14 \cdot 10^{-7}} \text{ mol dm}^{-3} \quad (31)$$

Ak poznáme hodnotu rozpustnosti zrazeniny $s(\text{A}_x\text{B}_y)$, potom môžeme pomocou vzťahu (21) vypočítať hodnotu konštanty rozpustnosti $K_s(\text{A}_x\text{B}_y)$

$$K_s(\text{A}_x\text{B}_y) = x^x y^y \{s(\text{A}_x\text{B}_y)\}^{(x+y)}$$

Napríklad chlorid ortuťný ionizuje vo vode za vzniku troch iónov (rovnica 32)



Rozpustnosť chloridu ortuťného $s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$ je $7,13 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ (Tab. 3). Hodnotu $K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$ vypočítame podľa vzťahu

$$K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1^1 \cdot 2^2 \cdot \{s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)\}^{(1+2)} = 4 \{s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)\}^3 = 4 \cdot (7,13 \cdot 10^{-7})^3 = 4 \cdot 3,62 \cdot 10^{-19} \quad (33)$$

$$K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = \underline{1,45 \cdot 10^{-18}} \text{ mol dm}^{-3}$$

Rozpustnosť málorozpustných látok môžeme porovnávať na základe hodnôt konštánt rozpustnosti len pre rovnaké typy iónových zlúčenín, t. j. zlúčenín, ktoré ionizujú na rovnaký

počet iónov. Fosforečnan vápenatý a fosforečnan horečnatý ionizujú podobným spôsobom, a preto môžeme na základe hodnôt konštánt rozpustnosti K_s porovnať ich rozpustnosti. $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ je rozpustnejší ako $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, lebo $K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2,07 \cdot 10^{-33} < K_s(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2) = 9,86 \cdot 10^{-25}$. Aj z vypočítaných hodnôt rozpustnosti vyplýva, že $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ je rozpustnejší: $s(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2) = 6,20 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} > s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 1,14 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$. Podobným spôsobom môžeme porovnať rozpustnosť $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Hodnoty konštánt rozpustnosti K_s rastú v poradí: $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) < K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) < K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2)$, teda aj rozpustnosť bude rásť v uvedenom poradí (Tab. 3). Rozpustnosť, napr. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a $\text{Ca}(\text{OH})_2$, môžeme porovnávať len na základe vypočítaných rozpustností, a v žiadnom prípade nie podľa hodnôt K_s . Hydroxid vápenatý ($s = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) je oveľa rozpustnejší ako fosforečnan vápenatý ($s = 1,14 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$) (Tab. 3).

Vplyv spoločného iónu na rozpustnosť málorozpustnej látky

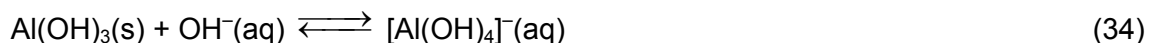
Vylučovanie málorozpustnej látky z roztoku nastáva vtedy, keď súčin koncentrácií prítomných iónov je väčší ako hodnota konštanty rozpustnosti pri danej teplote. Napríklad chlorid strieborný sa začne vylučovať z roztoku, keď súčin koncentrácií iónov $[\text{Ag}^+]$ a $[\text{Cl}^-]$ prekročí hodnotu $K_s(\text{AgCl}) = 1,77 \cdot 10^{-10}$ (Tab. 3). Medznú koncentráciu chloridových aniónov, pri ktorej sa začne zrážať AgCl z roztoku striebornej soli s koncentráciou $[\text{Ag}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, vypočítame z konštanty rozpustnosti $K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_s(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,77 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Ak je v nasýtenom roztoku nad zrazeninou nadbytok jedného z jej iónov, musí sa úmerne zmenšiť koncentrácia druhého iónu, aby hodnota konštanty rozpustnosti ostala konštantná. Napríklad, v nasýtenom roztoku chloridu strieborného platí $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s(\text{AgCl}) = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Nadbytok strieborných katiónov ($[\text{Ag}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) v uvedenom príklade spôsobil, že medzná koncentrácia chloridových aniónov sa zmenšila. Čiže z roztoku sa začne zrážať AgCl už pri menšej koncentrácii chloridových aniónov ($[\text{Cl}^-] = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$). Podobne sa zníži rozpustnosť chloridu strieborného, ak do jeho nasýteného roztoku pridáme chlorid sodný, ktorý má s AgCl spoločný chloridový anión.

Všeobecne platí, že nadbytkom z jedného zo spoločných iónov málorozpustnej látky zmenšíme koncentráciu druhého z týchto iónov, a tým aj rozpustnosť tejto látky. Pridanie zlúčeniny, ktorá má spoločný ión so zrazeninou, ovplyvní rovnovážne zloženie. Táto skutočnosť sa využíva na znižovanie rozpustnosti zrazenín.

Ak zrazenina reaguje s niektorým z jej iónov za vzniku rozpustnejšej zlúčeniny, potom nemôžeme použiť nadbytok iónu na jej lepšie vyzrážanie z roztoku. Napríklad málorozpustný hydroxid hlinitý sa v roztoku hydroxidu alkalického kovu rozpúšťa za vzniku roztoku tetrahydroxohlinitanu (rovnica 34)



Podobne s roztokmi hydroxidov alkalických kovov reagujú aj iné málorozpustné hydroxidy kovov, ktoré majú amfotérny charakter, napr. $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$ a $\text{Sc}(\text{OH})_3$.

Odporúčaná literatúra

- [1] Ebbing D. D., Wrighton M. S.: *General Chemistry*. Houghton Mifflin Company, Boston 1987.
- [2] Kohot J., Melník M.: *Anorganická chémia I. Základy anorganickej chémie*. Bratislava: STU v Bratislave, 1997.
- [3] Lide D. R.: *Handbook of Chemistry and Physics*. Edition 1992 – 93.
- [4] <http://sk.wikipedia.org/wiki>

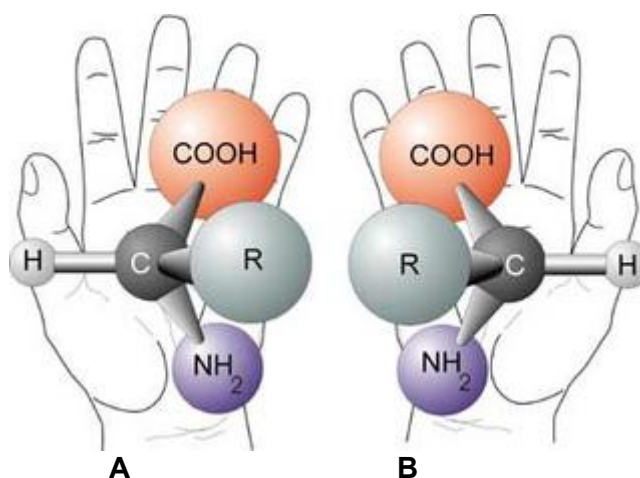
CHIRALITA PRÍRODNÝCH LÁTOK

RNDr. Anna Koreňová, PhD.,

Oddelenie organickej chémie, Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie

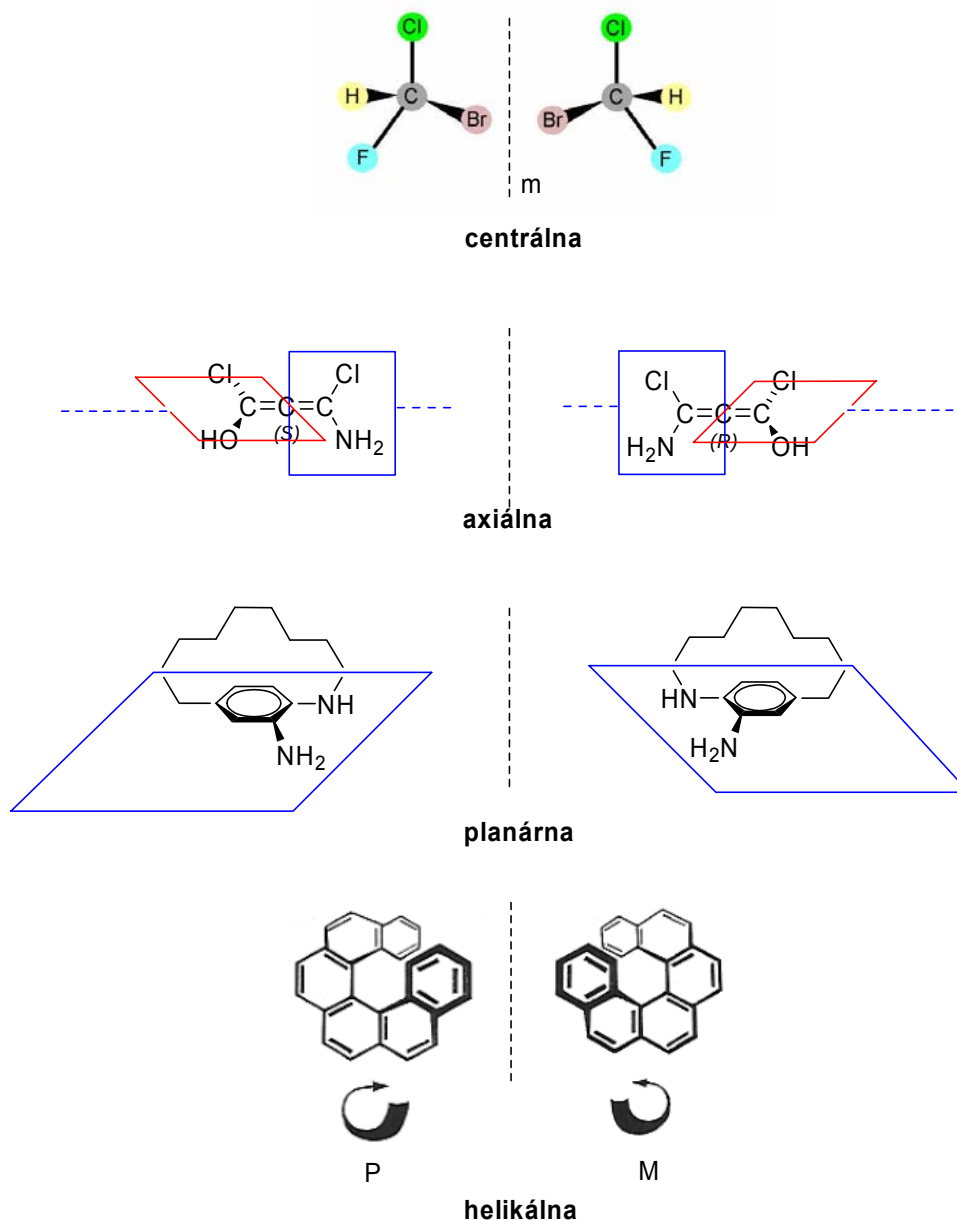
Príroda si v procese dlhotrvajúcej evolúcie vedela vziať na výstavbu zložitých biologických štruktúr ohraničený počet jednoduchých molekúl – aminokyselín, dusíkatých heterocyklických zásad, monosacharidov a niektorých ďalších organických (lipidy, terpény, alkaloidy) a anorganických zlúčenín. Z týchto jednoduchých molekúl sú podľa prísneho plánu prírody vybudované zložité biopolyméry – bielkoviny, nukleové kyseliny a polysacharidy. Pre tieto zlúčeniny sa v literatúre uvádza termín „*molekuly života*“, čiže tie molekuly, ktoré sa zúčastňujú životne dôležitých procesov, prebiehajúcich v živom organizme.

Množstvo organických zlúčenín sa vyskytuje v dvoch izomérnych formách (enantioméry) označovaných D a L (resp. *R* a *S*).



Obr. 1 Enantioméry α -aminokyselín

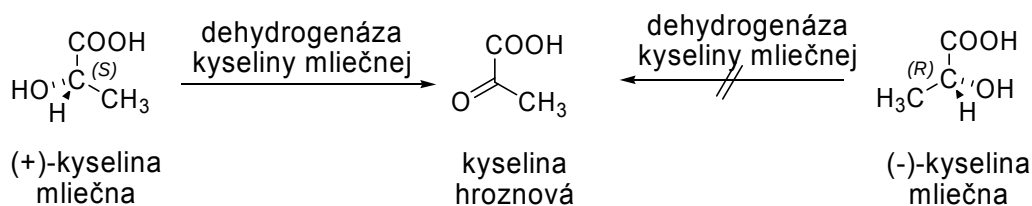
Zlúčenina A je zrkadlovým obrazom zlúčeniny B. Jediný rozdiel medzi zlúčeninami **A** a **B** spočíva v priestorovom usporiadaní a nie v ich chemickom zložení, ktoré je v oboch prípadoch identické. Tento jav sa označuje odborným chemickým výrazom **chiralita**. Slovo chiralita je odvodené od gréckeho slova *chiros* – ruka a bolo prvýkrát použité lordom Kelvinom v roku 1904. O jeho zavedenie a rozšírenie v organickej chémii sa zaslúžili oveľa neskôr predovšetkým *Cahn*, *Ingold* a *Prelog* štúdiami o chiralite molekúl. V žiadnom prípade nemôžeme stotožniť chirálnu molekulu s jej zrkadlovým obrazom. Chiralita je nevyhnutnou a postačujúcou podmienkou pre existenciu enantiomérov, a tým aj výskytu optickej aktivity (asymetria je postačujúcou, ale nie nevyhnutnou podmienkou). Chirálny zlúčeniny nemajú rovinu ani stred symetrie. Chiralitu delíme podľa prvkov chiralít, ktoré sa v molekule uplatňujú, na chiralitu centrálnu, axiálnu, planárnu a helikálnu.



Obr. 2 Typy chirality

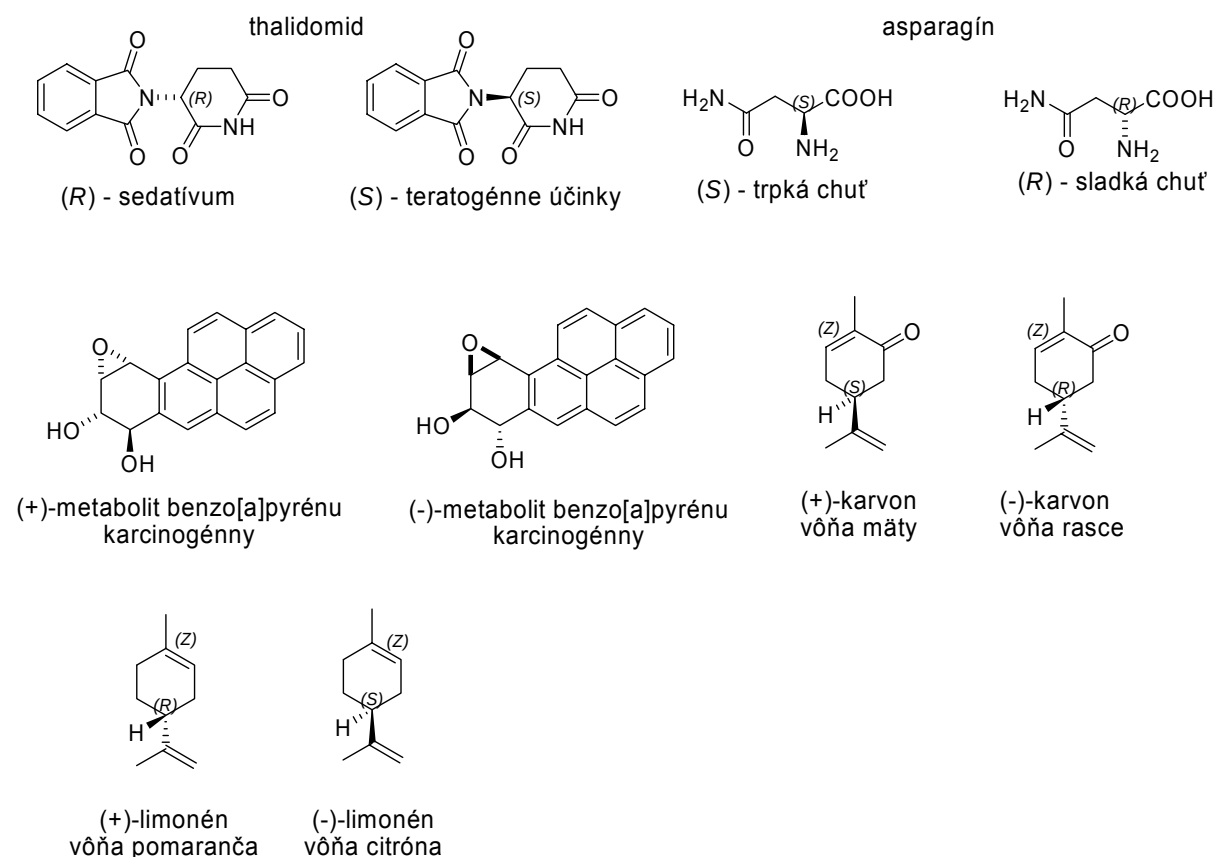
Fyzikálne i chemické vlastnosti oboch enantiomérov sú pri normálnych podmienkach rovnaké, s výnimkou smeru otáčania roviny polarizovaného svetla. Rozdiel sa však prejaví pri reakcii s nejakou opticky aktívnou zlúčeninou. Keďže nielen aminokyseliny (súčasť bielkovín), ale aj cukry (súčasť nukleových kyselín) sú chirálne, ide o významnú vlastnosť uvedených molekúl.

Napríklad kyselina mliečna je opticky aktívna hydroxykyselina, ktorá hrá dôležitú úlohu v biologických procesoch. Má jedno stereogénne centrum a jej enantioméry môžu mať rôzne biologické vlastnosti. Napríklad enzým dehydrogenáza kyseliny mliečnej bude oxidovať na kyselinu hroznovú len (+)-kyselinu mliečnu, ale (-)-kyselinu mliečnu oxidovať nebude. Enzým je sám o sebe chirálny, a preto bude rozlišovať medzi molekulami pravotočivej a ľavotočivej kyseliny mliečnej



Enantioméry sa môžu veľmi líšiť v mnohých biologických vlastnostiach. Jeden enantiomér môže byť liečivo a druhý bude neaktívny. Napríklad (-)-adrenalin stimuluje činnosť srdcového svalu a (+)-adrenalin je neaktívny, jeden môže byť antibiotikum a druhý neúčinný. Pravotočivý metabolit benzo[a]pyrénu je silne karcinogénna (rakovinotvorná) látka, pričom jeho ľavotočivý enantiomér je neškodný.

Podobne je to aj pri thalidomide. Thalidomid sa používal v 60. rokoch 20. storočia v racemickej forme ako sedatívum pre tehotné ženy, aby sa zamedzilo ranným nevoľnostiam. Jeden enantiomér sa prejavil ako silný teratogén – narodilo sa tisíce postihnutých detí s nevyvinutými končatinami, bez uší atď. Až podrobnejší výskum ukázal, že (S)-thalidomid je extrémne teratogénna zlúčenina, ale jeho (R)-enantiomér je neškodná látka so sedatívnymi vlastnosťami.



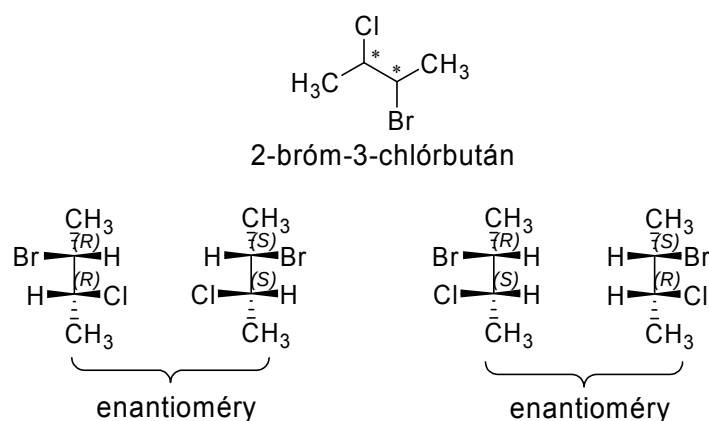
Obr. 3 Chiralita a biologické vlastnosti vybraných zlúčenín

Zatiaľ veľmi nepoznáme vzťah medzi chemickou štruktúrou a vôňou alebo zápachom a ani nie je nič známe o fyzikálnych či chemických procesoch prebiehajúcich medzi molekulami vonných látok a receptormi čuchových zmyslov. Je iba známe, že tieto receptory sú mimoriadne citlivé. Výsledky rôznych experimentov ukazujú, že niektoré receptory v ľudskom nose sú chirálne, pretože zaznamenávajú rôzne vône pre niektoré páry enantiomérov. Typickým príkladom je karvon a limonén. Ďalším príkladom chiralít

receptorov, tentoraz chuťových, je vnímanie horkosti a sladkosti. (S)-asparagín, ktorý je prírodnou α -aminokyselinou, je týmito receptormi identifikovaný ako horká látka. Jeho enantiomér (R)-asparagín je naopak vnímaný ako sladká látka

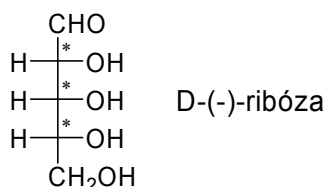
Zlúčeniny s viac ako jedným stereogénnym centrom

Zlúčeniny môžu obsahovať aj viac centier chiralít, a preto je potrebné určiť počet možných izomérov a tiež to, v akom vzťahu sú voči sebe. Pozrime sa na molekulu 2-bróm-3-chlórbután, kde hviezdičky na atómoch uhlíka označujú dve stereogénne centrá. Každé centrum môže mať konfiguráciu R, alebo S a z toho vyplýva, že môžu existovať štyri izoméry (2R,3R), (2S,3S), (2R,3S) a (2S,3R). Tieto izoméry existujú ako dva páry enantiomérov. Páry (2R,3R) s (2S,3S) a (2R,3S) s (2S,3R) sú nestotožiteľné zrkadlové obrazy



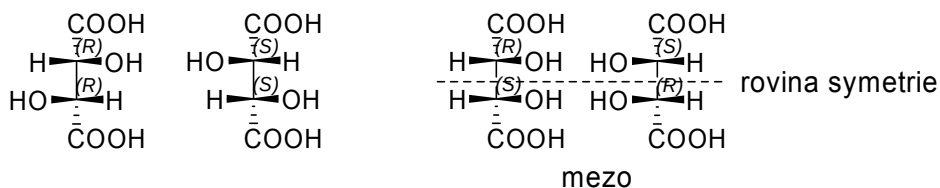
Izoméry (2R,3R) a (2R,3S) nie sú voči sebe zrkadlovými obrazmi, pretože majú na C(2) rovnakú konfiguráciu. Pre takéto páry stereoizomérov sa používa názov diastereoizoméry (diastereoméry). Diastereoizoméry sú stereoizoméry, ktoré nie sú zrkadlovým obrazom, líšia sa len čiastočnou zmenou na stereogénnych centrách. Toto je veľmi dôležitý rozdiel medzi enantiomérmi a diastereoizomérmi. Ako bolo uvedené už skôr, enantioméry sa líšia len v „chirálnych vlastnostiach“ a majú rovnaké „achirálné vlastnosti“ (teplotu topenia, teplotu varu, rozpustnosť atď.), preto nemôžu byť rozdelené metódami založenými na týchto vlastnostiach, t. j. destiláciou, kryštalizáciou, atď. Na druhej strane, diastereoizoméry nie sú zrkadlovými obrazmi, a preto sa líšia vo všetkých vlastnostiach, či už chirálnych alebo achirálnych. V dôsledku toho majú rozdielne teploty topenia, teploty varu, rozpustnosť, uhol otočenia polarizovaného svetla atď. Ide o dve rozdielne chemické individua, ktoré môžu byť rozdelené pomocou metód založených na rozdielnych fyzikálnych vlastnostiach – kryštalizáciou alebo destiláciou.

Ak obsahuje molekula dve alebo viac stereogénnych centier, je počet izomérov 2^n (n je počet stereogénnych centier). Ako príklad uvedieme molekulu ribózy. Tá obsahuje tri stereogénne centrá a preto môže existovať 8 stereoizomérov s týmito funkčnými skupinami



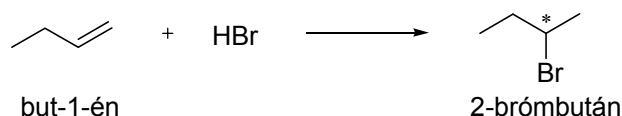
Ak sú stereogénne centrá v molekule rovnaké, počet stereoizomérov so zreteľom na symetriu molekuly sa redukuje. Ako príklad je uvedená pravotočivá a ľavotočivá kyselina vínna a jej opticky neaktívna mezoforma. Mezoizoméry sú diastereoizoméry, ktoré napriek

prítomnosti chirálnych centier sú opticky inaktívne, pretože majú rovinu symetrie rozdeľujúcu molekulu na dve zrkadlové polovice

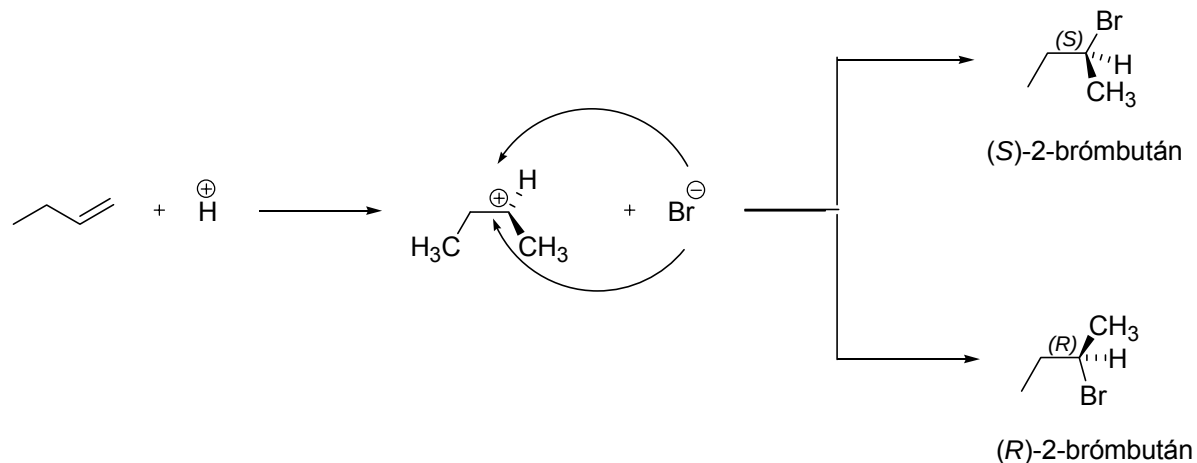


Delenie enantiomérov

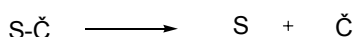
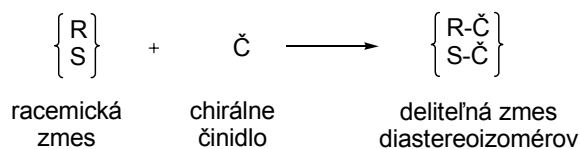
Vo väčšine reakcií uskutočňovaných v laboratórnych podmienkach alebo v priemyselnom meradle vznikajú zlúčeniny obsahujúce stereogénne centrum ako zmesi enantiomérov v pomere 1 : 1. Typickým príkladom môže byť adícia bromovodíka na but-1-én, pri ktorej podľa Markovnikovho pravidla vzniká 2-brómbután



Produkt má jedno stereogénne centrum a obidva enantioméry vznikajú v rovnakom pomere. Nemožno získať jeden enantiomér v prebytku, ak sú všetky reaktanty achirálné. Rozoberme si mechanizmus tejto reakcie. Keďže ide o elektrofilnú adíciu, dôjde najskôr k adícii protónu na dvojčitú väzbu za vzniku najstabilnejšieho karbokatiónu. Karbokatión je planárny, a preto môže dochádzať k adícii aniónu brómu z oboch strán, zhora aj zdola, s rovnakou pravdepodobnosťou. Vďaka tomu vzniká racemická zmes, čo je opticky neaktívna ekvimólová zmes dvoch enantiomérov



Racemické zmesi sú bežné reakčné produkty. Rozdelenie racemickej zmesi znamená rozdelenie opticky inaktívnej zmesi na dva opticky aktívne enantioméry. Ide o veľmi zložitý proces, pretože chemické a fyzikálne vlastnosti enantiomérov sú identické s výnimkou ich správania k polarizovanému svetlu a chirálnym molekulám. Prvé rozdelenie racemickej zmesi uskutočnil *L. Pasteur*. Mechanicky rozdelil asymetricky vybudované kryštály pravotočivej a ľavotočivej kyseliny vínnej pod mikroskopom. Všeobecnejšie a účinnejšie je rozdelenie založené na vzniku diastereoizomérnych derivátov enantiomérov, ktoré potom možno rozdeliť frakčnou kryštalizáciou. Po rozdelení jednotlivých diastereoizomérov sa uskutoční rozloženie každého diastereoizoméru na príslušný enantiomér a chirálne činidlo



Najdôležitejším aspektom pri tejto metóde delenia je výber vhodného chirálneho činidla. Použité činidlá by mali spĺňať nasledovné kritéria:

- ľahká dostupnosť,
- stabilita pri skladovaní,
- stabilita pri použití,
- nízka cena alebo možnosť jednoduchšej prípravy,
- možnosť jednoduchšej regenerácie a opätovného použitia,
- nízka molekulová hmotnosť,
- prístupnosť vo vysokej enantiomérskej čistote,
- možnosť získavania oboch enantiomérov,
- nízka toxicita,
- rozumná rozpustnosť.

Dodnes neexistujú žiadne teoretické predpovede ani empirické pravidlá na výber vhodného činidla v konkrétnom prípade.

Chemická povaha chirálneho činidla, používaného na delenie, musí zodpovedať povahe delenej látky – pri rozdelení racemických zmesí kyselín a ich derivátov sa používajú opticky aktívne bázy, napr. efedrín, mentylamín, arginín, asparagín, brucín, strychnín, chinín atď. Na rozdelenie racemických báz sa používajú kyselina vínna a jej acylderiváty, kyselina jablčná, mandľová, 10-gáforsulfónová atď.

Pri biochemickom rozdelení racemických zmesí sa využíva rozdielne a špecifické správanie mikroorganizmov (baktérií, húb) a enzýmov k *R*- a *S*-enantiomérom opticky aktívneho substrátu. Chromatografické rozdelenie racemických zmesí je založené na selektívnej a reverzibilnej adsorpcii enantiomérov na opticky aktívnych adsorbentoch, ktoré sú stacionárnou fázou pre kvapalinovú, plynovú alebo kolónovú chromatografiu.

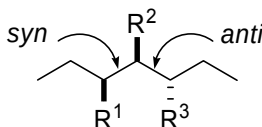
Prehľad najdôležitejších stereochemických pojmov

Absolútna konfigurácia – označenie skutočného usporiadania ligandov okolo stereogénneho centra a vyjadruje sa pomocou afixov *R/S*, resp. *D/L*.

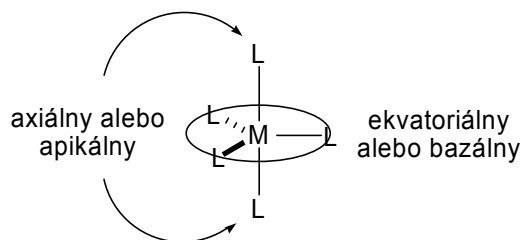
Achirálny – nie chirálny. Molekuly, ktoré sú stotožniteľné so svojím zrkadlovým obrazom sú achirálné.

Anoméry – diastereoizoméry v glykozidoch a cyklických formách cukrov, líšiace sa konfiguráciou na uhlíku C(1) v aldózach a uhlíku C(2) v 2-ketózach.

Anti – používa sa na označenie relatívnej konfigurácie dvoch stereogénnych centier v reťazci. Ak je reťazec kreslený v cikcakovitej forme a dva substituenty sa nachádzajú na opačných stranách roviny papiera, relatívna konfigurácia sa nazýva *anti*



Apikálny, axiálny, bazálny a ekvatoriálny – pojmy vyjadrujúce polohu ligandov a väzieb v trigonálnej bipyramidálnej štruktúre



Asymetrický – nemajúci prvky symetrie.

Asymetrický atóm uhlíka – atóm uhlíka so štyrmi rôznymi substituentami.

Atropoizoméry – stereoizoméry (môžu to byť enantioméry, alebo diastereoizoméry) vznikajúce v dôsledku zabrzdenej rotácie okolo jednoduché väzby. Rotačná bariéra je dostatočne vysoká na to, aby bolo možné tieto stereoizoméry izolovať.

Chirálny – existujúci v dvoch formách, ktoré sa správajú k sebe ako objekt a jeho zrkadlový obraz.

Chirálna centrum – starší pojem pre tetrakoordinovaný uhlík, alebo iný atóm so štyrmi rôznymi substituentami. V súčasnosti sa odporúča používať pojem stereogénne centrum (alebo stereocentrum).

D- a L- – starší systém používaný pri identifikácii enantiomérov cukrov a α -aminokyselín. V molekulách cukrov sa označenie D-, alebo L- vzťahuje na konfiguráciu spodného stereogénneho centra.

Diastereoizoméry (diastereoméry) – stereoizoméry, ktoré nie sú enantiomérmi.

Diastereomérny prebytok (de) – v reakciách, pri ktorých vznikajú dva diastereomérne produkty A a B, $de = 100\% (A - B)/(A + B)$.

Diastereoselektívna reakcia – reakcia, pri ktorej vzniká jedna z možných diastereomérnych zlúčenín v prebytku.

Enantioméry – stereoizoméry, ktoré sa správajú navzájom ako predmet a zrkadlový obraz.

Enantiomérny prebytok – v reakcii, pri ktorej vznikajú dva enantiomérne produkty v množstvách A a A', $ee = 100\% (A - A')/(A + A')$.

Enantioselektívna reakcia – reakcia, pri ktorej vzniká jeden z možných enantiomérov v prebytku.

Epiméry – diastereoizoméry, ktoré majú rozdielnú konfiguráciu na jednom z dvoch alebo viacerých stereogénnych centier.

Epimerizácia – vzájomná premena epimérov. V prípade sacharidov je to zmena konfigurácie na α -uhlíku vzhľadom na karbonylovú skupinu.

Helicita – osobitný prípad chiralít, ktorý sa vyskytuje pri zlúčeninách s helikálnou štruktúrou (štruktúra závitnice).

Heterochirálny – molekuly sú heterochirálné, ak majú opačnú konfiguráciu stereogénnych centier, napr. D-alanín a L-leucín sú heterochirálné.

Homochirálny – majúci rovnakú konfiguráciu stereogénnych centier, napr. 20 rôznych kódovaných L- α -aminokyselín, ktoré tvoria základné stavebné zložky bielkovín.

Mezoizoméry – stereoizoméry, ktoré napriek prítomnosti chirálnych centier sú opticky inaktívne, pretože majú rovinu symetrie rozdeľujúcu molekulu na dve zrkadlové polovice.

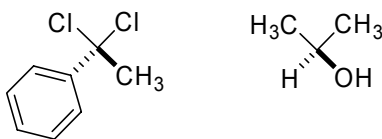
Mutarotácia – postupná zmena optickej otáčavosti cukrov vo vodných roztokoch až do ustálenia na hodnotu charakteristickú pre príslušný cukor v dôsledku transformácie α - a β -anomérov cez acyklickú (aldehydovú) formu.

Optická aktivita – schopnosť zlúčeniny otáčať rovinu polarizovaného svetla o určitý uhol. Nevyhnutnou a postačujúcou podmienkou je chiralita molekuly.

Optická čistota – vyjadruje sa pomerom pozorovanej otáčavosti pripravenej vzorky k otáčavosti čistého enantioméru vyjadreného v percentách, $o\check{c} = 100\% \alpha/\alpha_{max}$.

Optická rezolúcia (delenie) – separácia enantiomérov.

Prochiralita – za centrum prochirality (prostereogénne centrum) možno považovať achirálny atóm, ktorý by bol považovaný za chirálne centrum, ak by sa dva nerozlíšiteľné substituenty pokladali za rozdielne.



R, S – deskriptory, používané pri označovaní absolútnej konfigurácie. Toto univerzálne označenie bolo zavedené Cahnom, Ingoldom a Prelogom.

Racemická zmes, racemát – ekvimólová zmes (+)- a (-)-enantiomérov opticky aktívnej zlúčeniny.

Relatívna konfigurácia – znalosť vzájomnej polohy ligandov v molekule s viacerými stereogénnymi centrami.

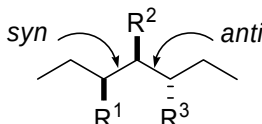
Stereogénne centrum – atóm, ktorý vzájomnou výmenou dvoch ligandov poskytuje nový stereoizomér.

Stereoizoméry – sú izoméry, ktoré majú rovnakú povahu a sekvenciu väzieb medzi atómami v molekule, líšia sa však svojím usporiadaním atómov v trojrozmernom priestore.

Stereoselektívna reakcia – je to reakcia, pri ktorej reaktant A môže dávať dva stereoizomérne produkty B a B', pričom jeden stereoizomér vzniká v prebytku. Všetky stereošpecifické reakcie sú stereoselektívne, ale opačne to neplatí.

Stereošpecifická reakcia – je to reakcia, pri ktorej stereochemia východiskovej zlúčeniny determinuje stereochemiu vznikajúceho produktu. Reaktant A poskytuje produkt B a stereoizomérny reaktant A' dáva stereoizomérny produkt B'. Druhý stereoizomér v uvedenej reakcii nevzniká.

Syn – používa sa na označenie relatívnej konfigurácie dvoch stereogénnych centier v reťazci. Ak je reťazec kreslený v cikcakovitej forme a dva substituenty sa nachádzajú na rovnakých stranách roviny papiera, relatívna konfigurácia sa nazýva syn.



Odporúčaná literatúra

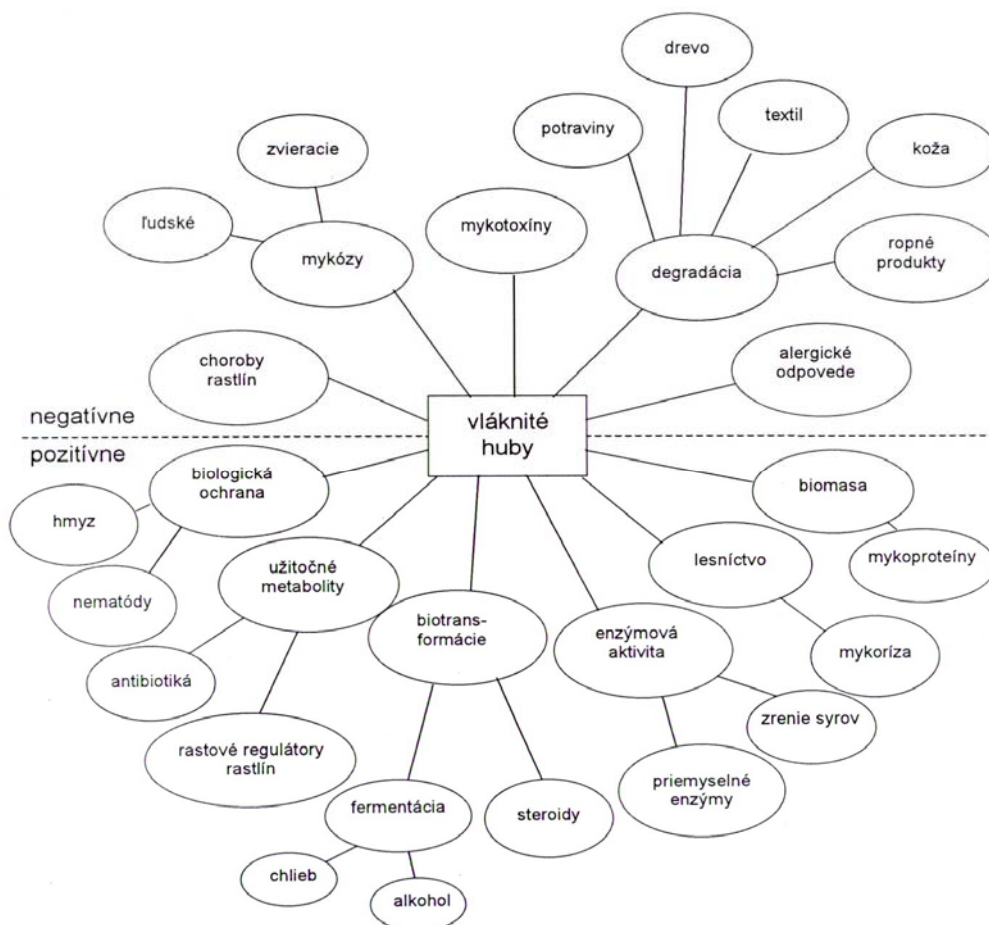
- [1] Eliel, E. L., Wilen, S. H., Mander, L. N.: *Stereochemistry of organic compounds*. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- [2] Anslyn, E. V., Dougherty, D. A.: *Modern physical organic chemistry*. California: University Science Book.
- [3] Červinka, O.: *Chem. Listy*, 93 (1999), 294.
- [4] Lin, G.-Q., Li, Y.-M. A., Chan, S. C.: *Principles and applications of asymmetric synthesis*. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [5] Potapov, V. M.: *Stereochemie*. Praha: SNTL, 1986.
- [6] Koreňová, A. Uher, M.: *Biorganická chémia v otázkach a odpovediach*. Bratislava: STU v Bratislave, 2002.

MYKOTOXÍNY V ŽIVOTNOM PROSTREDÍ

Doc. RNDr. Daniela Hudecová, PhD.,

Oddelenie biochémie a mikrobiológie, Ústav biochémie, výživy a ochrany zdravia

Súčasná spoločnosť je neustále vystavená viacerým rizikovým faktorom, ku ktorým patria chemické zlúčeniny v životnom prostredí, ktoré vznikajú v dôsledku antropogénnej činnosti. Ide napr. o polychlórované bifenyly, dioxíny, rezíduá pesticídov, olova a kadmia, oxidy síry a dusíka a mnoho ďalších chemických zlúčenín, ktoré svojimi toxickými účinkami môžu významnou mierou ohrozovať zdravie človeka. Okrem veľkého počtu priemyselných škodlivín boli v posledných desaťročiach objavené ďalšie toxické a karcinogénne zlúčeniny prírodného pôvodu, ktoré môžu mať nepriaznivé účinky na ľudský a zvierací organizmus. K takýmto rizikovým faktorom patria toxínogénne mikroskopické mycéliové huby, resp. produkty ich metabolickej činnosti – *mykotoxíny*, vyskytujúce sa v potravinách, krmivách, a v životnom, či pracovnom prostredí človeka. Mikroskopické mycéliové huby (mikromycéty) sa v prírode vyskytujú na najrozmanitejších substrátoch a ich interakcie s okolitým prostredím sú rôznorodé (Obr. 1).



Obr. 1 Interakcie vláknitých mikromycét s okolitým prostredím

Veľký počet ich je v pôde, kde sa podstatnou mierou zúčastňujú na rozklade odumretej organickej hmoty a spolupodieľajú sa na procesoch zabezpečujúcich kolobeh prvkov v

prírode. Niektoré vláknité mikromycéty žijú v symbióze so sinicami a riasami (lišajníky) a s koreňmi vyšších rastlín (mykoríza).

Viacere sú priemyselne významnými producentmi organických kyselín (kyselina citrónová), antibiotík (penicilíny, cefalosporíny), imunosupresív (cyklosporín A), alkaloidov (ergotamín), enzýmov (amylázy), resp. využívajú sa v potravinárstve pri výrobe syrov, alkoholových nápojov.

Na druhej strane sa človek stretáva s negatívnymi účinkami mikromycét. Mnohé druhy sú patogénne pre človeka, zvieratá i pre rastliny. Mikromycéty ako súčasť tzv. biodeteriogennej mikroflóry často znehodnocujú rôzne priemyselné materiály a výrobky z nich (papier, drevo, textil, koža, kovy, sklo, náterové hmoty) ako aj potraviny a krmivá.

V životnom a v pracovnom prostredí človeka sú mikromycéty prítomné v ovzduší, pôde, vo vode, na povrchu živých a odumretých organizmov, na predmetoch, v krmivách, surovinách rastlinného a živočíšneho pôvodu ako aj vo finálnych potravinách. Najmä požívateľiny sú veľmi vhodným, ale z hľadiska zdravia človeka rizikovým substrátom, pre osídlenie, rast a rozmnožovanie toxinogénnych húb a následne pre produkciu mykotoxínov. Do polovice minulého storočia sa o mykotoxíny a mykotoxikózy prejavoval veľmi malý záujem (azda len s výnimkou ergotových alkaloidov). Až po fatálnych ekonomických stratách, ktoré zapríčinila záhadná choroba moriek v Anglicku a po nasledujúcom objave aflatoxínov, sa začína intenzívne bádanie i v tejto oblasti.

Problémy s konzumáciou potravín napadnutých mikroskopickými mycéliovými hubami sprevádzajú človeka od nepamäti, najmä od času, kedy začal systematicky pestovať poľnohospodárske plodiny, ich prebytky skladovať a chovať úžitkové zvieratá. Mykotoxíny sa môžu vyskytovať v poľnohospodárskych plodinách a v ich produktoch vo všetkých klimatických pásmach. V súčasnosti je známych viac ako 500 mykotoxínov produkovaných viac ako 350 druhmi mikroskopických mycéliových húb.

Produkciu mykotoxínov ovplyvňujú viaceré faktory: prítomnosť toxinogénnej huby, vhodný substrát pre jej rast, prostredie vhodné na produkciu toxínov – teplota, R_{VV}, vodná aktivita substrátu, pH, ošetrovanie poľnohospodárskych plodín, skladovanie (Tab. 1).

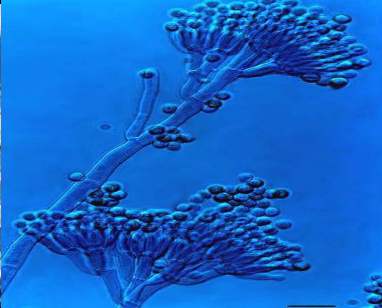
Tabuľka 1 Faktory prostredia ovplyvňujúce rast toxinogénnych húb a produkciu mykotoxínov

Vplyv prostredia	Rast húb	Produkcia mykotoxínov
<i>t °C</i>	-12 až +55	+4 až +40
<i>pH</i>	1,7 - 10	2,5 – 8 (opt. 5 – 7)
<i>a_w</i>	min. 0,62 xérofily min. 0,85 väčšina húb	0,80 – 0,85
<i>Eh</i>	aeróbne podmienky	aeróbne podmienky
<i>Vplyv solí</i>	do 20 % NaCl	do 14 % NaCl
<i>Vplyv cukrov</i>	do 50% sacharózy (<i>A. flavus</i>)	do 50% sacharózy (<i>A. flavus</i>)

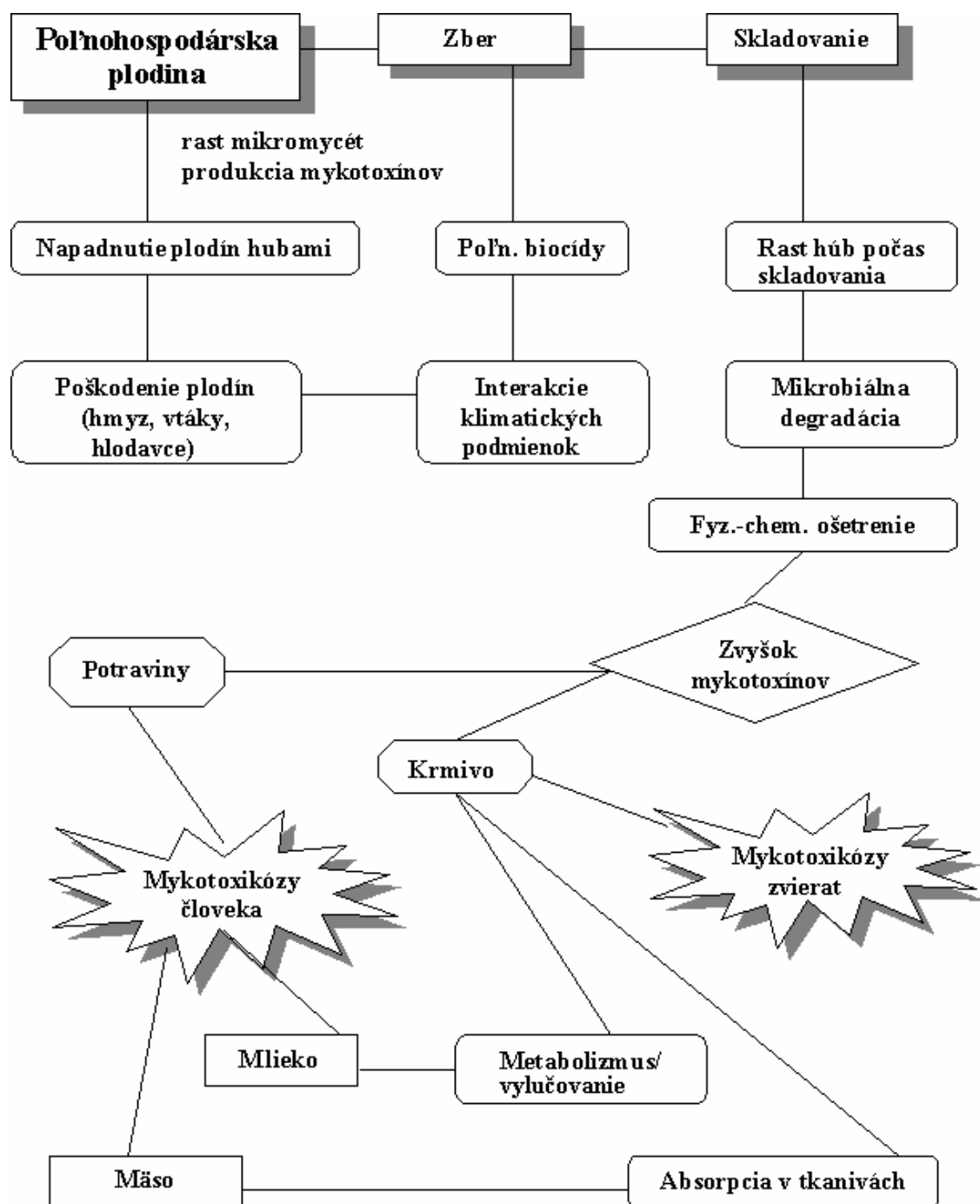
Hoci identifikácia kontaminujúcej huby môže mať diagnostický význam pri mykotoxikóze, definitívny záver sa robí až po identifikácii špecifického toxínu v určitom substráte. Prítomnosť samotnej huby nie je dôkazom produkcie mykotoxínu. Mykotoxín môže pretrvávať v substráte, hoci producent sa tu už nevyskytuje a určitý mykotoxín môžu produkovať rozdielne rody húb. Mykotoxíny sú definované ako nízkomolekulové nebielkovinové sekundárne metabolity vznikajúce životnou činnosťou niektorých mikromycét, ktoré sú toxické pre rastliny a teplokrvné živočíchy, vrátane človeka. Sú vylučované do substrátu v rozsahu vodnej aktivity (*a_w*) 0,85 – 0,99, v rozsahu teplôt mínus 4 °C až 40 °C

(optimálne 20 – 30 °C), najmä zástupcami rodov *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium* a *Stachybotrys*.

Tabuľka 2 Primárne toxinogénne huby a mykotoxíny v požívatinách

Aspergillus	Penicillium	Fusarium
		
<i>aflatoxíny</i>	<i>ochratoxín</i>	<i>deoxynivalenol DON</i>
<i>sterigmatocystín</i>	<i>penicilínová kyselina</i>	<i>zearalenón</i>
<i>fumitremorgény</i>	<i>citrín</i>	<i>T-2 toxín</i>
<i>fumitoxíny</i>	<i>patulín</i>	<i>nivalenol</i>
<i>ochratoxín</i>	<i>cyklopiazolová kyselina</i>	<i>fumonizíny</i>
<i>cyklopiazolová kyselina</i>		<i>diacetoxyscirpenol</i>

Po chemickej stránke mykotoxíny predstavujú heterogénnu skupinu; ide najmä o deriváty furánu, pyránu, laktónov, chinónov, epoxyderiváty seskviterpénov, cyklické dipeptidy a polypeptidy. Najznámejšími sú aflatoxíny, ochratoxíny, trichotecény, patulín a zearalenón. Vyskytujú sa celosvetovo, vo všetkých klimatických pásmach, v poľnohospodárskych surovinách rastlinného pôvodu, najmä v obilninách, olejninách (podzemnica olejná, orechy), krmivách, ovocí, zelenine, káve, kakae, koreninách, vo víne, ale aj v rôznych finálnych potravinárskych produktoch. Do živočíšnych surovín (mlieko, mäso, vajcia) sa dostávajú sekundárne prostredníctvom kontaminovaného krmiva, resp. kontamináciou finálnych výrobkov toxinogénnymi mikromycétami počas skladovania (Obr. 2).



Obr. 2 Toxinogénne huby a mykotoxíny v potravinovom reťazci

K dietárnej expozícii mykotoxínmi – k mykotoxikózam, dochádza nezávisle od vôle a záujmu človeka. Mykotoxíny sú známe akútnymi a chronickými toxickými účinkami na živočíšny aj ľudský organizmus, vyvolávajú najmä výrazné poškodenie pečene a obličiek (aj nádorové), pôsobia ako neurotoxíny, mykotoxíny a dermatotoxíny. Majú imunosupresívne, mutagénne, teratogénne, karcinogénne, psychotropné, i tremorgénne účinky. Mechanizmus účinku mykotoxínov na eukaryotickú bunku sa vysvetľuje v prvom rade ich vysokou reaktivitou so sulfhydrylovými skupinami proteínov a interakciami s nukleovými kyselinami. Interakcie s DNA sú pokladané za najobávanejšie, keďže podmieňujú vznik mutácií, karcinogénnych pochodov a majú teratogénne účinky. Aj keď súčasne používané techniky

nepotvrdili všeobecnú mutagenitu a karcinogenitu mykotoxínov, molekuly väčšiny z nich obsahujú také štrukturálne zoskupenia, ktorých karcinogénny účinok je všeobecne známy aj „*in vivo*“ (epoxidické zoskupenia, dilaktónové, laktónové, kumarínové).

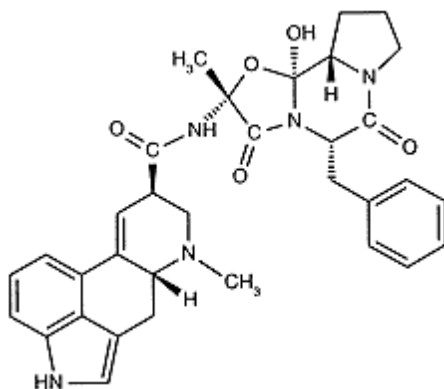
Nebezpečenstvo výskytu mykotoxínov v krmivách a v požívatinách je o to závažnejšie, že niektoré druhy substrátov napadnutých toxinogénnymi hubami nebývajú nimi opticky ani sensoricky zmenené. Väčšina mykotoxínov je chemicky stabilná, dlhodobo perzistuje v substráte a vďaka vysokej termorezistencii, nepodlieha tepelnej deštrukcii ani pri razantných technologických, či kulinárskych úpravách potravinárskej suroviny alebo finálneho výrobku.

Mykotoxíny a mykotoxikózy

Mykotoxikózy (alimentárne otravy spôsobené mykotoxínmi) boli historicky opisované už v staroveku; k najstarším patrí ergotizmus, alimentárna toxická aleukia (ATA) a akútna srdcová (kardiálna) beri-beri.

Ergotizmus

Ergotizmus patrí medzi prvé zistené a opísané mykotoxikózy u človeka, ktoré sú priamym dôsledkom konzumácie kontaminovaného obilia mykotoxínmi. Príčina, nákaza obilia (najmä žita) *Claviceps purpurea*, bola rozpoznaná v minulom storočí. Opísané sú dve charakteristické formy ergotizmu, a to gangrenózna (vaskulárna) a konvulzívna (psychotropná). Toxické námelové alkaloidy prítomné v *Claviceps purpurea*, ergotamín a ergokristín, svojimi vazokonstrikčnými účinkami (spasmy drobných ciev) vedú k vzniku gangrenóznej formy – odumieraniu akrálnych častí tela. V štádiu akútnej otravy môže dochádzať i k náhlemu prechodnému oslepnutiu, ktoré je vyvolané spasmami drobných ciev na sietnici. Psychotropná forma je sprevádzaná sluchovými a somatickými halucináciami, ktoré korešpondujú s laickými predstavami o „počarovaní“. Vďaka účinným agrotechnickým opatreniam pri pestovaní obilnín sa dnes ergotizmus vyskytuje iba sporadicky, a to len v rozvojových krajinách.



Obr. 3 Ergotové alkaloidy

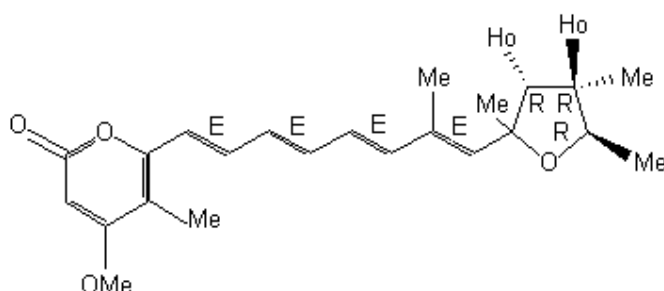
Alimentárna toxická aleukia (ATA)

ATA sa vyskytuje v obilnom pásme, ktoré sa rozprestiera od juhu na Sibíri cez Ruskú tabuľu až na Balkán. Ochorenie je spôsobené T-2 toxínom a príbuznými trichotecénmi, produkovanými rôznymi fytopatogénnymi fuzáriami. Najväčší výskyt tejto choroby bol zaznamenaný počas 2. svetovej vojny a v povojnových rokoch v bývalom ZSSR. ATA zvierat a ľudí zapríčinilo konzumovanie obilnín, ktoré prezimovali pod snehom. Obilniny boli infikované toxinogénnymi psychrofilnými hubami z rodu *Fusarium*, ktoré môžu rásť a

produkovať mykotoxíny aj pri mínus 4 °C. V dôsledku nedostatku inej potravy bolo toto obilie konzumované a na následky „otravy“ mykotoxínmi zomrelo asi 17 000 ľudí. Dnes sa ATA v humánnej populácii vyskytuje sporadicky v rozvojových krajinách. V prvej fáze ochorenia dochádza k prudkému nástupu príznakov vo vstupnej bráne; mykotoxíny spôsobujú zápal ústnej sliznice a gastrointestinálneho traktu, sú sprevádzané slabosťou, horúčkou, zvracaním, odmietaním potravy a hnačkami. Postupne dochádza k úbytku bielych krviniek, krvných doštičiek, červených krviniek, čiže k poruchám hematopoetického systému. Často bývajú napadnuté krčné mandle, ochorenie je známe aj pod označením „septická angína“. V záverečnej etape sa pozorovala výrazná imunosupresia u postihnutých jedincov, s častým výskytom infekcií až po celkový kolaps imunitného systému, mortalita dosahovala až 60 %.

Akútna srdcová beri-beri („ochorenie zo žltej ryže“)

Akútna srdcová beri-ber („ochorenie zo žltej ryže“) je vyvolaná mykotoxínom citreoviridínom produkovaným *Penicillium citreoviride* na ryži. Toxín má jasne žltú farbu, ktorý výrazne sfarbuje ryžu. Ochorenie po konzumácii „žltej ryže“ bolo zaznamenané počas 2. svetovej vojny v čase bojov britských jednotiek s Japoncami v južnej Ázii. K otravám dochádzalo veľmi rýchlo, s vysokou mortalitou (už 24 hodín po konzumácii „žltej ryže“ postihnutí vojaci zomierali). Ochorenie sa prejavuje ochrnutím končatín, kŕčmi, vzostupnou paralýzou nervového systému, výraznými poruchami srdcového rytmu, hypotenziou a respiračným zlyhaním. Obyvateľstvo oblastí s výskytom „žltej ryže“ ju vystavuje v tenkej vrstve slnečnému žiareniu, čím dochádza k účinnej detoxikácii, keďže citreoviridín je fotolabilný (ojedinelá, lacná a účinná detoxikácia mykotoxínu).

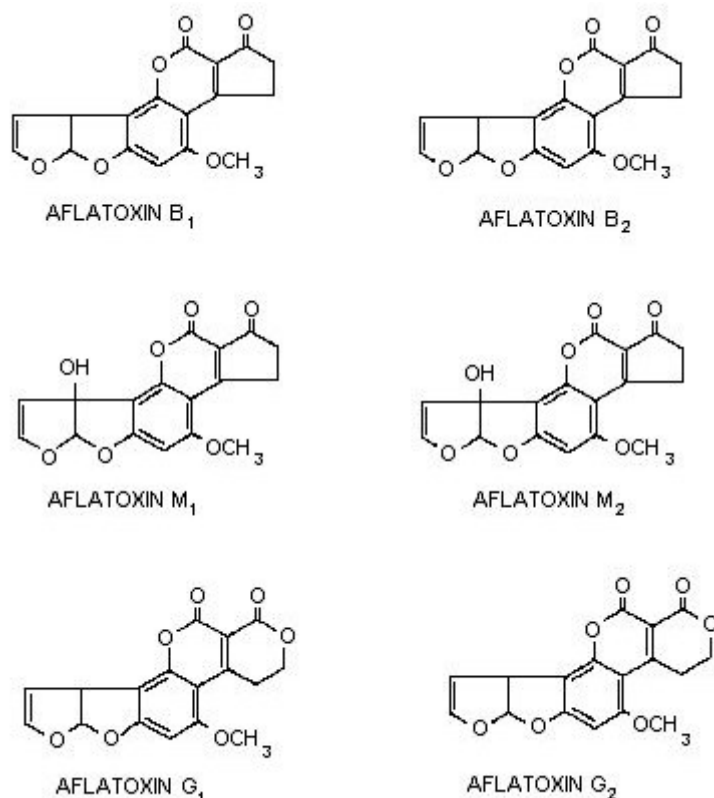


Obr. 4 Citreoviridín

Aflatoxíny a aflatoxikózy

K významným akútnym a chronickým mykotoxikózam, spájaných s aflatoxínmi, ktoré vznikli ako dôsledok konzumácie potravín kontaminovaných vysokými koncentráciami aflatoxínov patria aflatoxikóza, primárny pečeneňový karcinóm, cirhóza detí v Indii, chronická gastritída, Kwashiorkor, Reyov syndróm, respiračné nádorové ochorenia a mentálna retardácia detí. Aflatoxíny predstavujú pomerne širokú skupinu toxických metabolitov produkovaných toxínogénnymi kmeňmi *Aspergillus flavus*, ktorý je rozšírený celosvetovo a *Aspergillus parasiticus*, ktorý je dominantný najmä v teplom klimatickom pásme. Objav aflatoxínov bol výsledkom hľadania príčin výskytu hromadného ochorenia hydiny (Turkey X disease) v Anglicku v roku 1960, keď uhynulo viac ako 1 milión kusov mladej hydiny, najmä morčiat. Zistilo sa, že ochorenie nie je infekčného pôvodu, ale má dietetický charakter; základnou zložkou problémového krmiva bola múčka z brazílskej podzemnice olejnej. V chloroformovom extrakte z krmiva sa zistila prítomnosť toxických zložiek, ktoré zapríčinili ochorenie hydiny. Súčasne sa dokázalo, že v toxickej podzemnici olejnej sa nachádzal *A. flavus* produkujúci toxín, ktorý bol pomenovaný podľa producenta aflatoxínom (***Aspergillus flavus* toxin**). Tenkovrstvovou chromatografiou sa aflatoxín rozdelil na štyri zložky: dve

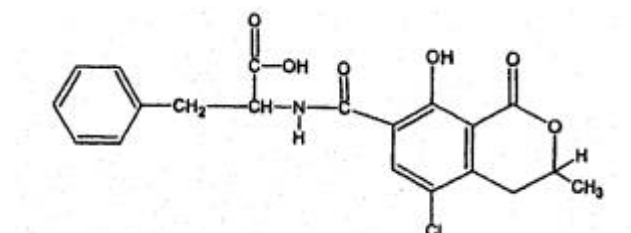
pôsobením UV svetla modro fluoreskujú a dostali označenie B₁ a B₂ (angl. blue = modrý), ďalšie dve zložky fluoreskovali tyrkysovo a dostali označenie G₁ a G₂ (angl. green = zelený). V extraktoch z mlieka kráv, kŕmených múčkou z podzemnice olejnej kontaminovanou *A. flavus*, boli neskôr izolované aflatoxíny M₁ a M₂ (angl. milk = mlieko) (Obr.5). Dodnes bolo identifikovaných asi 90 aflatoxínov a ich derivátov. Chemicky patria k difurylkumarínovým derivátom. Sú to stabilné zlúčeniny, ktoré nemožno potravinársky prijateľnými zásahmi deštruovať. Sú toxické pre ľudí aj pre zvieratá. V našich podmienkach sa vyskytujú najmä v surovinách rastlinného pôvodu a vo finálnych produktoch dovážaných z tropických a subtropických oblastí (sója, plody podzemnice olejnej, lieskové oriešky), ale aj pri kontaminácii skladovaných produktov – v obilninách (aj v múke a v ryži), olejninách, sušenom mlieku, vo vajciach, v tukoch a v marmeládach. Dlhodobá konzumácia potravín obsahujúcich aflatoxíny predstavuje pre spotrebiteľa veľké zdravotné riziko. Keďže aflatoxíny majú silný toxický účinok na pečeň ľudí i zvierat, objavujú sa často tzv. hepatotoxikózy; súčasne nepriaznivo pôsobia i svojou vysokou karcinogenitou. Podľa stupňa citlivosti na aflatoxíny sa živočíchy delia na dve skupiny; do citlivej patria teľce, kurčatá, káčatá, morčatá a ošípané; relatívne rezistentné sú kozy, ovce, potkany a myši. Najvyššiu akútnu toxicitu má aflatoxín B₁, po ňom nasledujú s klesajúcou toxicitou aflatoxíny G₁, B₂, a G₂. Aflatoxín B₁ je najúčinnnejší známy hepatokarcinogén prírodného pôvodu. Karcinogénne účinky boli potvrdené pri myšiach, potkanoch, opiciach, kačiciach a pstruhoch. Jeho prítomnosť v potrave sa pokladá za hlavnú príčinu častého výskytu rakoviny pečene u ľudí najmä v niektorých afrických a ázijských krajinách. Na rozdiel od väčšiny mykotoxínov aflatoxín B₁ je účinný až po metabolickej biotransformácii v tele konzumenta, ktorou vzniká jeho 1,3-epoxid tvoriaci adukty s DNA. Aktivovaný derivát inhibuje replikáciu DNA, biosyntézu RNA a bielkovín, známe sú jeho účinky na bunkové membrány a oxidačnú fosforyláciu.



Obr. 5 Aflatoxíny

Ochratoxikóza

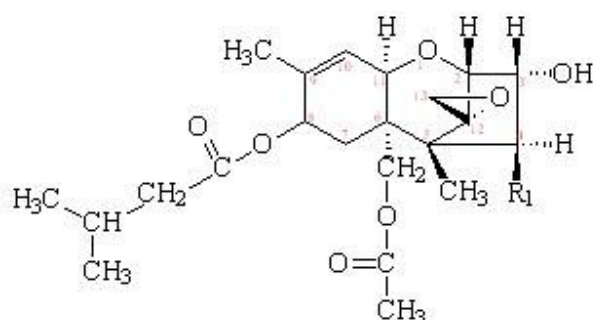
Ochratoxikóza je celosvetovo sa vyskytujúca mykotoxikóza ľudí aj zvierat, spôsobená príjmom ochratoxínu A (OTA) v krmivách a v potravinách. Pri jeho produkcii sa uplatňujú najmä rody *Aspergillus* (*A. ochraceus* najmä v trópoch a subtrópoch) a *Penicillium* (*P. verrucosum* v miernom pásme). Po chemickej stránke patrí OTA k derivátom kumarínu, s nefrotoxickými, neurotoxickými, mutagénnymi a teratogénnymi účinkami. Je promótorom karcinogénneho procesu. Na úrovni makroorganizmu sa prejavuje OTA útlmom imunity a zasiahnutím obličiek. Ide o kumulatívny toxín s rýchlou adsorpciou a pomalým vylučovaním. Hlavným zdrojom OTA sú cereálie a výrobky z nich, káva, čaj, mäso, mäsové výrobky, vnútornosti, krv (domáce zabíjačky).



Obr. 6 Ochratoxín A

Fuzáriotoxíny a fuzáriotoxikózy

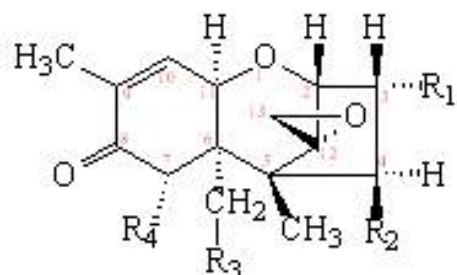
V súčasnom období rastie záujem o štúdium rodu *Fusarium*, ktorého väčšina druhov vyvoláva ochorenie celého radu hostiteľských rastlinných druhov a v priebehu patogénneho procesu produkuje toxické sekundárne metabolity do napadnutej rastliny. Kontaminácia surovín na výrobu potravín, ale predovšetkým krmív mykotoxínmi spôsobuje v celosvetovom meradle veľké straty, najmä znížením úžitkovosti hospodárskych zvierat. Ku kontaminácii hostiteľských rastlín dochádza počas vegetácie a zároveň sú v rastlinách už v tomto období detegovateľné významné hladiny toxických látok. Najvýznamnejší vplyv na hladinu mykotoxínov v obilninách má množstvo vodných zrážok, predovšetkým v predzberovom období. Maximálne hodnoty fuzáriotoxínov sú zaznamenávané v období zberu a ďalej sa významnejšie nemenia. Hlavné skupiny fuzáriotoxínov sú známe pod triviálnymi názvami trichotecény, fumonizíny či zearalenenón. Základom molekuly trichotecénov je tricyklický seskviterpénový kruh, s dvojitou väzbou medzi uhlíkom C-9, 10 a epoxidový kruh v polohe uhlíka C-12, 13. Z trichotecénov sa najčastejšie vyskytujú v rastlinných substrátoch HT-2 toxín, T-2 toxín, deoxynivalenol – DON, a nivalenol – niv (Obr. 7). DON je zároveň označovaný za indikátora celkovej kontaminácie substrátu mykotoxínmi, keďže sa vyskytuje v rastlinných substrátoch/krmivách v koncentráciách 5 až 10-krát vyšších ako ostatné fuzáriotoxíny. Na základe potravinového kódexu SR z roku 2003 boli upravené prípustné množstvá DON ako cudzorodej látky v obilí, vrátane ryže a kukurice na limitnú hodnotu 0,5 mg/kg. Poľnohospodárska surovina prekračujúca povolený limit, by nemala byť použitá nielen pre potravinárske účely, ale ani do kŕmnych zmesí. Na základe toxikologických štúdií sú niektoré trichotecény považované za mutagénne a karcinogénne. Typickými príznakmi intoxikácie hospodárskych zvierat je postihnutie tráviacej sústavy, odmietanie potravy, poruchy krvotvorby, kolaps imunitného systému. U človeka je dlhodobý príjem potravy kontaminovanej trichotecénmi spájaný s ATA.



Typ A

T-2 (R1=OAC)

HT-2 (R1=OH)



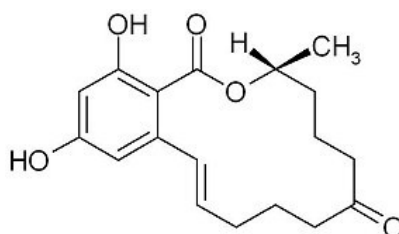
Typ B

DON (R1=OH), R2=H, R3=OH,
R4=OH)

NIV (R1=OH R3=OH, R4=OH)

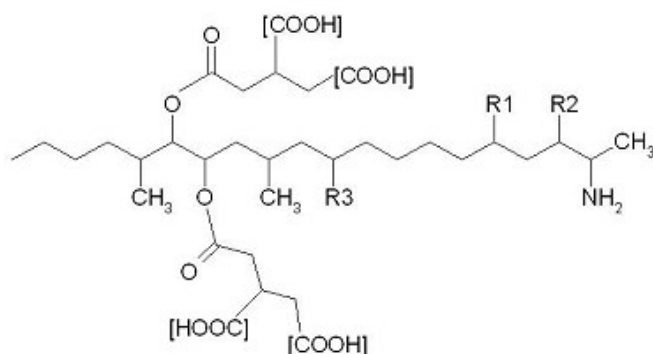
Obr. 7 Trichotecény

Hlavným producentom zearalenónu je *Fusarium graminearum*, infikujúci krmivárske a potravinárske obilniny. Má estrogénne účinky – poruchy reprodukcie, prípadne anabolické účinky na zvieratách. Vyznačuje sa vysokou perzistenciou v skladovanom obilí a zostáva nezmenený aj po tepelnom spracovaní múky. Nachádza sa predovšetkým v cereáliách a cereálnych produktoch, najmä v oblastiach s teplým podnebím. Jeho výskyt v kukurici je celosvetovým problémom. Vysoké koncentrácie zearalenónu v obilninách a krmivách sú skôr dôsledkom nesprávneho ošetrovania cereálií po zbere a ich skladovania, ako primárneho vzniku mykotoxínu v poľnohospodárskych plodinách počas vegetačného obdobia.



Obr. 8 Zearalenón

Producentmi fumonizínov (Obr. 9) sú toxínogénne kmene fuzárií, najmä zástupcovia *Fusarium moniliforme* a *F. oxysporum*. Kukurica, krmivá a potraviny na báze kukurice patria k najvýznamnejším zdrojom fumonizínov (výskyt fumonizínov vo východnej a južnej Afrike bol dokázaný vo viac ako 90 % analyzovaných vzoriek kukurice). Sú klasifikované ako možné karcinogény a promótor karcinogénneho procesu. Predpokladá sa možnosť vzniku rezíduí fumonizínov v surovinách živočíšneho pôvodu, po konzumácii krmív na báze kukurice s vysokými koncentraciami fumonizínov.



Obr. 9 Fumonizíny

Toxinogénne kmene fuzárií sú aktívne nielen v poľných podmienkach (poľné huby), ale i v skladoch (skladiskové huby) v zrnách obilnín, ktoré nie sú dostatočne vysušené, alebo ktoré boli skladované vlhké (napr. z dôvodu vlhkého počasia počas zberu). Vzhľadom na to, že väčšina problémov s obsahom mykotoxínov v požívatinách súvisí s krmivami pre hospodárske zvieratá, vo vzorkách krmív sa bežne stanovujú 4 mykotoxíny: deoxynivalenol, T-2 toxín, zearalenón a podľa zloženia krmiva fumonizíny alebo ochratoxín A (aflatoxín B₁). Monitoring výskytu fuzáriotoxínov sa realizuje vo viacerých krajinách EÚ. Existujú orientačné hodnoty fuzáriotoxínov v požívatinách, ktoré môžu vyvolať klinické príznaky mykotoxikóz (DON – 400 µg/kg, T-2 toxín, HT-2 toxín, zearalenón, nivalenol – 200 µg/kg, ochratoxín A – 200 µg/kg. Bežne je pozorovaný tzv. toxikologický synergizmus, keď konzumácia prirodzene kontaminovaných požívatín mykotoxínmi, má veľakrát výrazne vyššie negatívne účinky na konzumenta ako konzumácia požívatiny, ktorá je fortifikovaná určitým sledovaným mykotoxínom.

Problematika mykotoxikóz je relatívne nová a ako nový fenomén je mnohokrát nedeceňovaná. Treba znova zdôrazniť, že primárne nebezpečenstvo mykotoxikóz nespočíva v konzumácii viditeľne kontaminovaných požívatín, ale skôr v konzumácii makroskopicky nepoškodených potravín či krmív, ktoré sú kontaminované mykotoxínmi. Keďže mykotoxíny patria k významným toxínom prírodného pôvodu s akútnymi, chronickými, ale i s neskorými toxickými účinkami, pozvoľná a dlhodobá akumulácia mykotoxínov v bunkách a tkanivách konzumenta predstavuje vysoký stupeň potenciálneho zdravotného rizika pre konzumentov.

Najúčinnejší spôsob boja proti kontaminácii požívatín mykotoxínmi je prevencia vzniku mykotoxínov. Pre minimalizáciu tohto rizika je potrebné dodržiavať najmä tieto zásady:

- zabránenie/inhibícia rastu toxinogénnej mikroflóry (pestovanie rezistentných odrôd, efektívna integrovaná ochrana rastlín),
- rýchle a účinné ošetrenie plodín po zbere a ich správne skladovanie,
- monitoring výskytu mykotoxínov v potravinárskych surovinách, krmivách, a vo finálnych potravinárskych výrobkoch (a spätná väzba na poľnohospodársku produkciu).

V prípade výskytu mykotoxínov v poľnohospodárskej surovine dekontaminačný proces môže znížiť obsah mykotoxínov, nedá sa však celkom eliminovať riziko dietárnej expozície. Pri dekontaminácii mykotoxínov v substráte sa využívajú fyzikálne (napr. pri obilninách odstránenie vonkajších častí zrna, premývanie) alebo chemické metódy – prídavok antifungálnych látok (kyseliny – propiónová, octová, askorbová; Ca(OH)₂, Na₂SO₃, zlúčeniny chlóru); prídavok adsorbentov (aktívne uhlie, zeolity, bentonity, glukomanány); prídavok špecifických enzýmov (esterázy, epoxidázy).

Na dosiahnutie bezpečných požívatín je nevyhnutný komplex opatrení, ktorý sa začína produkciou bezchybných potravinárskych surovín.

CHEMICKÉ TECHNOLOGIE A ŽIVOTNÉ PROSTREDIE

Doc. Ing. Alexander Kaszonyi, PhD.,

Oddelenie organickej technológie, Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie

Túžba človeka po lepšom živote mala vždy svoju pozitívnu aj negatívnu stránku. Človek vo svojom záujme pretvára svoje životné prostredie, stavia svoje príbytky, svoje cesty, výrobné závody atď. Niektoré živé organizmy zámerne rozmnožuje, iné v rozmnožovaní obmedzuje. Na pretváranie svojho životného prostredia využíva všetky možné nástroje, vrátane chemických látok a materiálov. Pritom produkty chemickej technológie človek začal využívať oveľa skôr, ako sa o chemickej technológii začalo uvažovať ako o spôsobe výroby chemických látok a o chémii, ako o vednej disciplíne. Keramické materiály sa pripravovali už viac ako 10 000 rokov pred našim letopočtom. 7000 rokov pred našim letopočtom sa začala výroba predmetov z bronzu a asi 1000 rokov pred našim letopočtom zo železa a zo skla, ale aj vína a piva ako prvých biotechnologických produktov.

Prvá masovo vyrábaná chemikália bola kyselina sírová v roku 1750, o 60 rokov neskôr sóda. O ďalších 50 rokov neskôr to bola výroba superfosfátu, v roku 1870 výroba NaOH a chlóru. V roku 1900 sa začala výroba elektrochemického hliníka a v roku 1910 sa začalo s výrobou amoniaku a bakelitu. V roku 1920 sa začala výroba kyseliny dusičnej z amoniaku, ďalej výroba syntetického metanolu, viskózy z celulózy a výroba PVC. V roku 1930 sa začal vyrábať syntetický kaučuk. Počas a po druhej svetovej vojne nastala revolúcia vo výrobe chemických látok a materiálov. Chemická výroba prežívala svoj búrlivý rozvoj najmä v 50. a 60. rokoch minulého storočia. V súčasnosti sa vyrába viac ako 100 000 chemických látok v hodnote viac ako 1500 miliárd eur ročne. Pri 30 000 látkach je ročná produkcia vyššia ako 1000 kg/rok. Chemický priemysel zamestnáva niekoľko miliónov ľudí.

V súčasnosti výroba chemických látok je na takej vysokej kvantitatívnej úrovni, jej produkty sú tak rozšírené okolo nás a ich prítomnosť v našom živote je taká samozrejmalá, že moderný človek si nevie predstaviť svoj život a tým aj prostredie v ktorom žije, bez produktov chemickej technológie. Tí, ktorí nie sú chemikmi, najmä preto nie, lebo nevedia o tom, že čo všetko je produktom chemickej technológie v našom skutočnom životnom prostredí, t. j. v priestore, ktorý nás 24 hodín obklopuje počas práce, oddychu aj spánku, majú mylnú predstavu o tom, že stav „bez produktov chemickej technológie“ znamená čistú prírodu, vodu, čistý vzduch a „biopotraviny“. My, chemici, o význame chemickej technológie pre náš život nevieme preto, lebo sa o to nezaujímame a necháme sa ovplyvňovať inými „odborníkmi“. Pritom je to úlohou nás, chemikov, najmä pedagógov, ukazovať neustále na význam produktov chémie a chemickej technológie pre náš každodenný život.

Položme si otázku: Ako by vyzeralo naše životné prostredie bez produktov chemických technológov? Ako by náš životný priestor vyzeral, keby sa pomocou čarovného prútika všetko okolo nás premenilo na pôvodné materiály, z ktorých ich chemickí inžinieri vyrobili?

Začnime budovou a miestnosťou, v ktorej sedíme. Základné materiály, ktoré budovu z veľkej časti tvoria a držia pokope, sú produktom chemickej technológie. Preto namiesto budovy by sme sedeli na kope štrku v ktorej by bolo malé množstvo železnej rudy, vápenca, bahna, piesku a minerálnych látok, surovín na výrobu iných kovov. Zmiznutie jednej budovy by sme nejako ešte prežili, ale z nášho života by zmizli aj predmety našej každodennej potreby, zariadenie bytu, z veľkej časti naše šaty, obuv, dopravné prostriedky, továrne, elektrárne a rozvod elektrickej a inej energie, komunikačné prostriedky, počítače, mobilné telefóny, atď., lebo všetko je vyrobené z chemických materiálov, základných produktov chemickej technológie.

Namiesto nich by sme našli základné prírodné suroviny: ropu, uhlie, zemný plyn, rozličné rudy a minerálne látky, piesok, atď. pomiešané a roztrúsené na povrchu zeme najmä tam, kde teraz sú mestá a obce.



Teda bez produktov chemickej technológie, chemikálií a chemických materiálov by sme sa zrazu ocitli v dobe kamennej aj so všetkými dôsledkami. Čistá príroda tzv. „zelených odporcov chémie“ by zostala len veľmi krátkym snom, lebo súčasné obyvateľstvo by prírodu v Európe bez kanalizačných systémov a čističiek odpadových vôd, jemne povedané, „znečistilo“ produktmi činnosti svojho organizmu

a v záujme zabezpečenia potravy a tepla by zdevastovalo zvyšok za pár týždňov. Metódami doby kamennej by dokázali vyprodukovať potrebné množstvo potravín a ochranu pred pôsobením nepriaznivého počasia (jaskyne, zemľanky) len pre malý zlomok obyvateľstva (Nemali by žiadne kovové nástroje. Navyše pri výrobe kovov metódami doby bronzovej vzniká enormne veľa jedovatých odpadov).



Bez liekov a dezinfekčných prostriedkov by boli obrovské epidémie. Na rozdiel od chemických dezinfekčných prostriedkov (aj iných chemických jedov), ktoré sa v prírode spravidla rýchlo odbúrajú, vírusy, plesne a baktérie sa rozmnožujú, keď majú k tomu priaznivé podmienky. Teoreticky by nám mohli pomôcť liečivé rastliny z prírody, ale nech si každý urobí bilanciú, koľko ich v prírode asi je a koľko by potrebovali chorí ľudia, aby mali šancu epidémiu prežiť bez súčasných liekov a možností lekárskej vedy.

Na tomto mieste prosím čitateľa, aby na chvíľu odložil tento text, usadil sa do pohodlného kresla, pozrel sa okolo seba a porozmýšľal o tom, čo v priebehu uplynulého mesiaca robil a zažil, a čo by asi robil teraz, keby pred mesiacom zmizli všetky materiály vyprodukované chemickou technológiou.



Po takomto premýšľaní sa teraz pozrime na vzťah chemickej technológie a životného prostredia v súčasnosti a v budúcnosti. Na jednej strane váh je obrovské kvantum chemických látok a materiálov, bez ktorých by sa výrazne zhoršila kvalita nášho života, na druhej strane je niekoľko problematických chemických zlúčenín v našom životnom prostredí, ktoré ohrozujú naše zdravie. Z tejto bilancie jednoznačne vyplýva smer ďalšieho rozvoja. Problematické látky chemici postupne identifikujú so svojimi čoraz dokonalejšími a citlivejšími prístrojmi a chemickí technológovia vypracovávajú postupy ich odstránenia. Z doterajších skúsenosti vieme, že lacnejšie je zabrániť tomu, aby sa tieto látky z rozličných zdrojov dostali do životného prostredia, prípadne tieto látky vôbec nevyrábať, ako ich z prírody odstraňovať. Ktoré sú tieto látky? Najprv ich nechemicke zdroje.

Pri horení fosílnych surovín a iných organických látok vzniká okrem CO_2 aj SO_x , NO_x a iné látky. Chemici už vypracovali postupy ich odstránenia zo spalín elektrární, kotolní a podobne, ako aj z výfukových plynov automobilov. Treba tu uviesť, že dokonalé spálenie organických látok na zmes CO_2 a H_2O a následné odstránenie kyslých zložiek SO_x , NO_x , HX zo spalín je najúčinnnejším spôsobom likvidácie nebezpečných organických látok. Technológie takejto dokonalej oxidácie sú už známe, sú však drahšie ako obyčajné spálenie látok, kde neúplne zoxidované zvyšky organických zlúčenín môžu byť aj veľmi nebezpečné (napr. dioxíny, benzpyrény atď.).

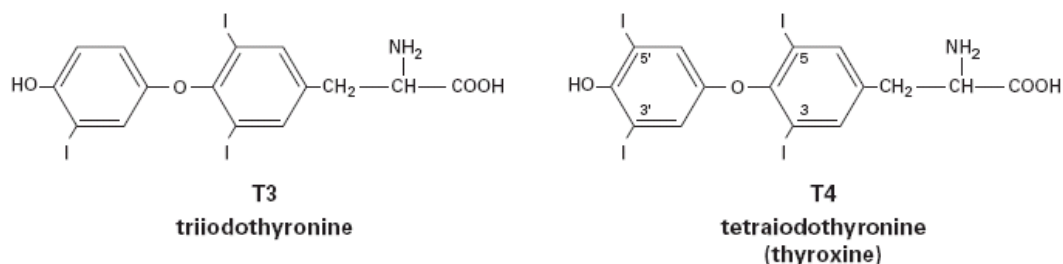
Aby sme obmedzili účinok požiaru a dali ľuďom šancu požiar v budovách prežiť, používame rozličné látky, napr. aj retardéry horenia. Retardéry horenia sú schopné predĺžiť čas rozšírenia požiaru v miestnosti z niekoľkých minút na desiatky minút a človek má šancu v čase tlenia uhasiť požiar. Napríklad ak televízor je obklopený nábytkom a všetko je

vyrobené bez retardérov horenia, televízor je v plameňoch po 3 minútach po elektrickom skrate, ďalšiu minútu už horí nábytok, po 8 minútach po skrate (iniciácii horenia) v miestnosti už je niekoľko 100 °C a všetko je v plameňoch. Retardéry horenia môžu predĺžiť čas medzi skratom

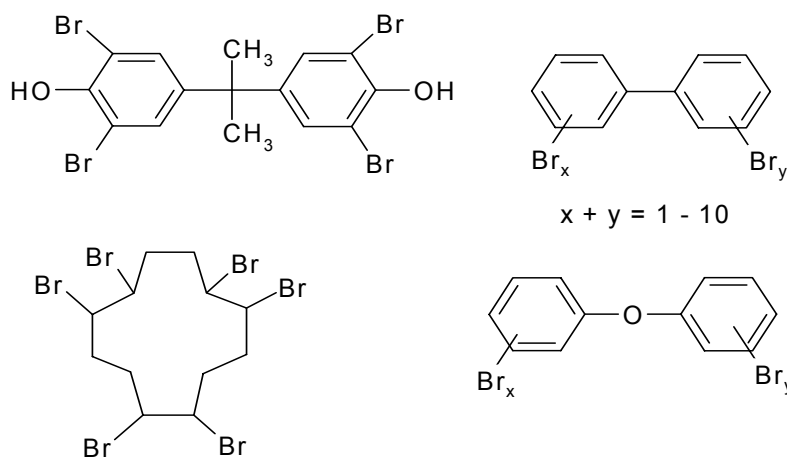
a zapálením televízora na desiatky minút. Človek zaregistruje zápach z rozkladu plastov v televízore a má čas zasiahnuť.

Z hľadiska zhášacieho účinku a miešateľnosti s plastami majú najlepšie vlastnosti niektoré organické látky s vyšším obsahom brómu. Po ich zavedení do výroby a všeobecnom rozšírení v 80. rokoch minulého storočia vo výrobe prakticky všetkých predmetov z plastov významne poklesli straty na ľudských životoch a škody spôsobené požiarom. Žiaľ retardéry horenia majú aj svoju tienistú stránku. Podobne ako iné široko používané chemické látky, dostali sa dokonca aj do materského mlieka. Preto sa začali intenzívnejšie monitorovať. Hoci ich nepriaznivý účinok sa nepreukázal pri koncentráciách, aké sa našli v živočíchoch v prírode, najpodozrivejšie z nich sa vyradili z výroby, čo sa prejavilo v poklese ich koncentrácie aj v materskom mlieku.

Niektoré retardéry horenia sú zaujímavé tým, že ich metabolické rozkladné produkty majú podobnú štruktúru ako hormóny štítnej žľazy (Obr. 1) Preto vo veľkých dávkach môžu tieto hormóny z ich receptorov vytlačiť. Pri koncentráciách do 100 ng/g tuku sa tento vplyv nepreukázal.

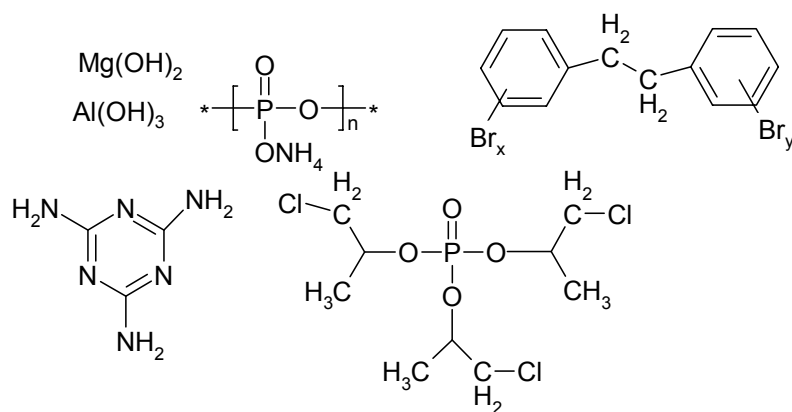


Obr. 1 Hormóny štítnej žľazy T3 a T4



Obr. 2 Najčastejšie používané brómované retardéry horenia

Problémy brómových retardérov horenia (Obr.2) môže vyriešiť ich zmenená štruktúra, napr. ak benzénové jadrá sú spojené $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ skupinou, alebo sa použijú bezbrómové retardéry horenia (Obr. 3)



Obr. 3 Zmenená štruktúra brómového retardéra horenia a rôzne bezbrómové retardéry horenia

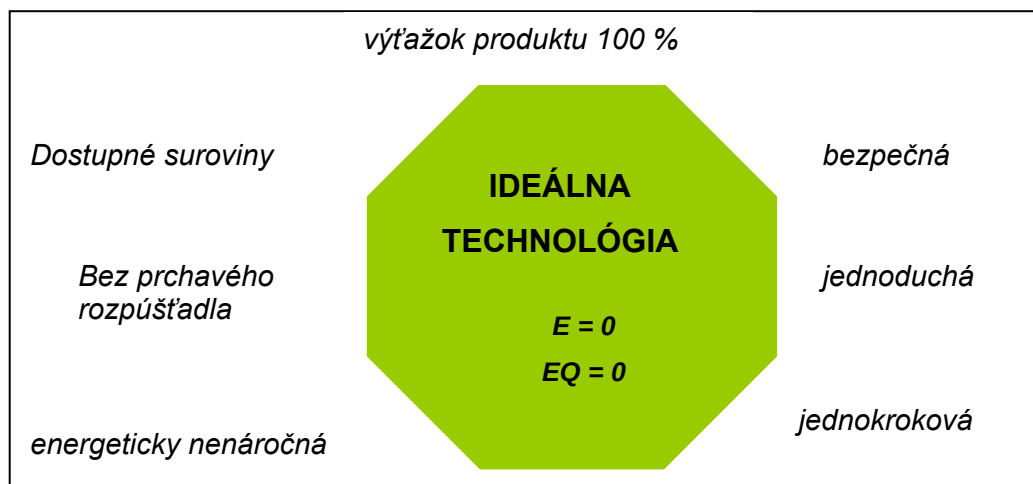
Bohatšia časť ľudstva hojne využíva chladiace stroje a zariadenia. Chemici vynali freóny, ako najlepšie a najbezpečnejšie pracovné kvapaliny do týchto zariadení. Sú inertné, nevýbušné, nehorľavé a nejedovaté, v zariadeniach veľmi stabilné. Majú však jednu chybu. Sú až príliš stabilné a pomerne ľahké, preto sa dostanú až do ozónovej vrstvy zeme. Tam vplyvom UV žiarenia slnka sa rozkladajú, uvoľňujú chlór, ktorý žiaľ je katalyzátorom rozkladu ozónu. Preto inak perfektné látky aj pri mnohých ďalších aplikáciách sa museli vyradiť z používania. Žiaľ všetky náhrady freónov sú jedovatejšie, horľavejšie a menej stabilné v chladiacich systémoch. Preto, ak by náhodou z nových typov chladničiek vytiekol pentán, môže nám zhorieť chladnička aj celý byt. Ak z chladiaceho zariadenia unikne naraz viac amoniaku, môže nás to otráviť. Keďže to vedia aj výrobcovia chladiacich zariadení, urobili všetky potrebné technické kroky na zabránenie úniku chladiva

Chemici vyrobili veľa látok pre poľnohospodárov na reguláciu rastu rastlín, proti hubovým chorobám a živočíšnym škodcom rastlín. Pri výrobe prvých agrochemikálií sa okrem ich účinku v poľnohospodárstve brala do úvahy len ich priama jedovatosť. Nesledovala sa ich dlhodobá stabilita v prírode a viacsobné účinky malých dávok. Po zlepšení citlivosti analytických prístrojov sa zistilo, že niektoré chlórované látky (DDT, HCH, PCB atď.) sú veľmi stabilné v prírode a podobne ako brómové retardéry horenia, zhromažďujú sa predovšetkým v tukových bunkách živočíchov. Preto sa ich výroba zastavila. V ochrane rastlín sa najprv nahradili látkami, ktoré sa v prírode rýchlo odbúravajú a neskôr sa hľadali látky, ktoré pre človeka a zvieratá sú v porovnaní s pôvodnými látkami len veľmi málo jedovaté. V súčasnosti sa hľadajú chemické látky, ktoré účinkujú len na dané druhy hmyzu. Blokujú niektorý špecifický krok ich metabolizmu, napr. tvorbu chitínu. Navyše používajú sa v dávkach 5 – 10 mg/ m², čo je 100-krát menej, ako pri DDT a HCH. Teda na ochranu rastlín sa hľadajú látky, ktoré účinkujú len na vybrané druhy škodcov, v rastlinách sa rýchlo odbúrajú na neškodné látky tak, aby v čase spotreby v rastline neboli žiadne látky, ktoré ohrozia zdravie človeka. Žiaľ moderné prostriedky sú drahšie. Hľadajú sa aj biologické možnosti, rozmnožovanie prirodzených nepriateľov škodcov, feromóny, ktoré v čase párenia dezorientujú hmyz. Proti niektorým škodcom stačí plodiny zakryť poľnohospodárskou textíliou atď. Takéto pestovanie poľnohospodárskych produktov však vyžaduje viac ľudskej práce, preto takéto bioprodukty sú drahšie.

Dalej sa pozrime na chemické látky, ktoré sa dostávajú do životného prostredia priamo z výroby chemických látok, alebo samotná vyrábaná látka je nebezpečná. Každá výroba produkuje aj vedľajšie produkty. Ideálne je, ak tieto vedľajšie látky majú využitie, t. j. netvorí odpad (Obr. 4). V minulom storočí chemické technológie prešli veľkými zmenami z hľadiska tvorby odpadov. Pri tvorbe odpadov v súčasnosti sa zdôrazňuje využitie atómov (atom utilisation) a tzv. ekologické faktory **E** a **EQ**. Ekologický faktor **E** vyjadruje pomer hmotnosti odpadu k hmotnosti žiadaného produktu: $E = \text{hmotnosť vedľajších produktov} / \text{hmotnosť}$

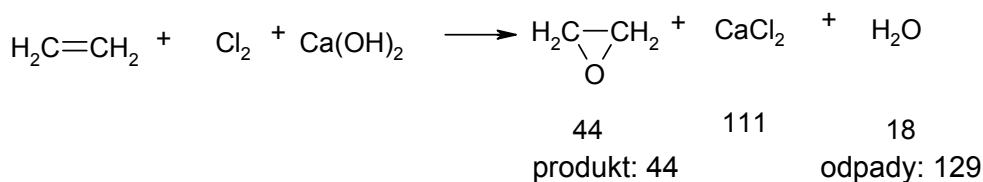
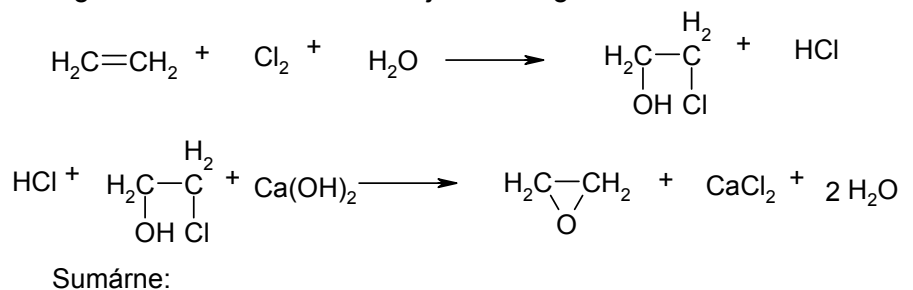
žiadaného produktu. Ďalší ekologický faktor **EQ** je súčinom **E a Q** ($EQ = E \times Q$). Q je kvocient.

Q = 1, ak vedľajším produktom sú vodné roztoky nejedovatých látok, ktoré sa po patričnom zriedení môžu pustiť do rieky, napr. NaCl, Na₂SO₄, Ca(Cl)₂ atď. Q = 100 – 1000 napr. pre soli ťažkých kovov, karcinogénne chemikálie, jedovaté látky, lebo ich ekologická likvidácia je 100 – 1000 krát drahšia, ako likvidácia nejedovatých solí.



Obr. 4 Požiadavky na ideálnu technológiu

Využitie atómov danej výroby vyjadruje koľko percent atómov z produktov výroby je žiadaným produktom. Vysvetlíme si to na príklade výroby oxiránu(etylénoxidu) starou a novou technológiou. Hlavné reakcie staršej technológie:

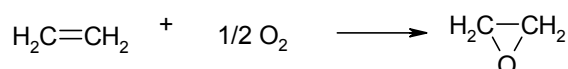


$$\text{využitie atómu} = 44 / (44 + 111 + 18) \times 100 = 25,43 \, \%.$$

Teda 25,43 % hmotnosti vyrobeného produktu je žiadaný produkt, zvyšok je odpad. Keď k tomu pripočítame, že reakcia prebieha vo vodnom roztoku, teda množstvo vody v reakčnom produkte je oveľa vyššie ako podľa stechiometrie reakcie, využitie atómov v skutočnosti je výrazne nižšie ako 25 %.

Pri 100% konverzii eténu na oxirán starou technológiou vzniká (111+18)/44 = 2,93 kg vedľajších produktov na 1 kg etylénoxidu, teda **E** = 2,93. Do tohto faktora sa môže započítať aj znečistená voda, ktorá odchádza do čističky odpadových vôd, vtedy **E** je výrazne väčšie.

Podľa novej technológie sa oxirán(etylénoxid) vyrába priamou oxidáciou eténu kyslíkom na striebornom katalyzátore podľa reakcie:



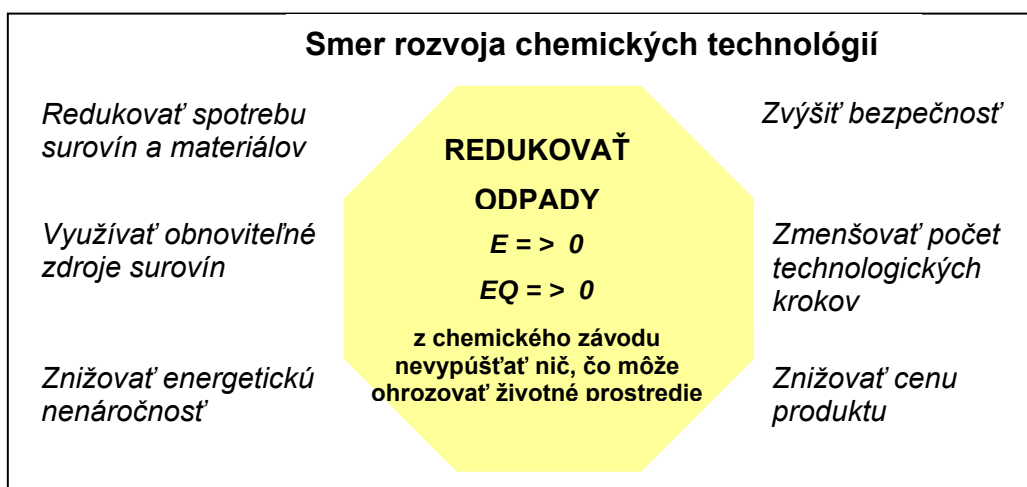
Formálne využitie atómu je tu 100 %, ale selektivita oxidácie na strieborných katalyzátoroch je len okolo 80 – 85 %. Teda zo 100 molekúl eténu sa zmení na oxirán len 80 – 85, zvyšok eténu sa zoxидуje na oxidy uhlíka. Pri novej technológii *E* formálne je 0, pri zohľadnení selektivity reakcie *E* = 0,18 – 0,25.

V nasledujúcej tabuľke (Tab. 1) je uvedený prehľad ekologických faktorov jednotlivých technológií v rozličných odvetviach chemického priemyslu.

Tabuľka 1 Ekologické faktory jednotlivých technológií v rozličných odvetviach chemického priemyslu:

Odvetvie	Ročná kapacita výroby t/rok	<i>E</i> faktor
Spracovanie ropy	10 ⁶ - 10 ⁸	< 0.1
Základné chemikálie	10 ⁴ - 10 ⁶	1 – 5
Špeciálne chemikálie	10 ² - 10 ⁴	5 – 50
Farmaceutické produkty	10 - 10 ³	25 – 100

Smer rozvoja chemických technológií v súčasnosti jednoznačne vedie k bezodpadovým technológiám (Obr. 5)



Obr. 5 Požiadavky na bezodpadové technológie

Jedna z najvýznamnejších ciest redukcie tvorby vedľajších produktov reakcie je hľadanie nových katalyzátorov, ktoré umožnia zredukovať počet technologických krokov, viesť reakciu pri miernejších podmienkach a pri vyššej selektivite tvorby žiadaných produktov. Použitie selektívnejších a účinnejších katalyzátorov umožní významnú intenzifikáciu výrobného procesu bez nárastu množstva odpadu. Preto v súčasnosti už prevažná časť výroby chemických látok je katalyzovaná.

Mnohé technológie sú náročné na energiu. Sú to najmä tie, kde produkt vzniká endotermickým procesom (reakcia spotrebuje energiu). Pri týchto procesoch sa hľadajú alternatívne zdroje energie, t. j. také, kde energiu nezískavame spaľovaním fosílnych surovín. Problémom mnohých technológií je nevyhnutnosť použiť rozpúšťadlo, ktoré od

produktu treba oddeliť väčšinou energeticky náročným procesom, pritom treba zabrániť úniku rozpúšťadla do životného prostredia. Preto je snaha, namiesto organických rozpúšťadiel

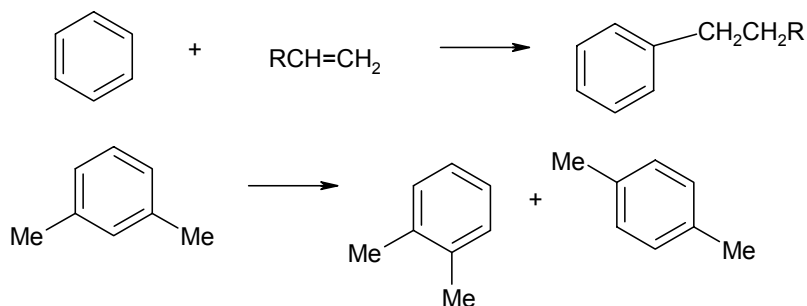


Obr.6 Oblasť vedúce k rozvoju „zelených“ technológií

najmä halogénových, používať vodu, alebo neprchavé iónové kvapaliny, prípadne superkritický CO_2 , ktorý sa po znížení tlaku od reakčných produktov jednoducho dá oddeliť. Vráťme sa teraz k príkladom nových katalyzovaných chemických technológií.

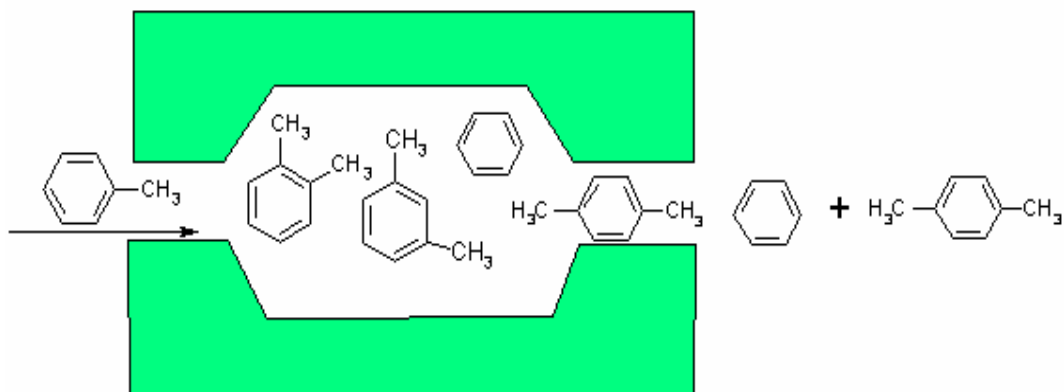
Z hľadiska mechanizmu účinku katalyzátorov rozoznávame rozličné chemické procesy. Ak reakcia je urýchľovaná prítomnosťou kyselín alebo zásad, hovoríme o acido - báze katalýze. Tendencia je nahradiť homogénne katalyzátory (minerálne kyseliny a kyslé halogenidy- AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 , atď) heterogénnymi, alebo heterogenizovanými katalyzátormi. Homogénne katalyzátory sa ťažko izolujú od produktov a po reakcii väčšinou tvoria odpad. Heterogénne sa ľahko dajú oddeliť od reakčných produktov a recyklovať, t. j. opakovane používať. Takáto výmena katalyzátorov nastala aj pri alkylácii arómatov a transalkylácii alkylarómatov (Obr. 7), kde sa v nových technológiách používajú výhradne kyslé aluminosilikáty, ktoré navyše disponujú aj tzv. tvarovou selektivitou. Na nových heterogénnych katalyzátoroch z benzénu sa vyrába napr.:

- etylbenzén - surovina na výrobu polystyrénu (rozšíreného izolačného materiálu) a styrenových kaučukov (obaly elektronických prístrojov, cestovné kufre atď.),
- izopropylbenzén – surovina na výrobu fenolu (fenolformaldehydové lepidlá v drevotrieskových doskách, v nábytku, bisfenol na epoxidové živice, antioxidanty, polyamidy atď.)
- vyššie alkylbenzény – na výrobu pracích prostriedkov a iných tenzidov



Obr. 7 Alkylácia a transalkylácia alkylarómatov

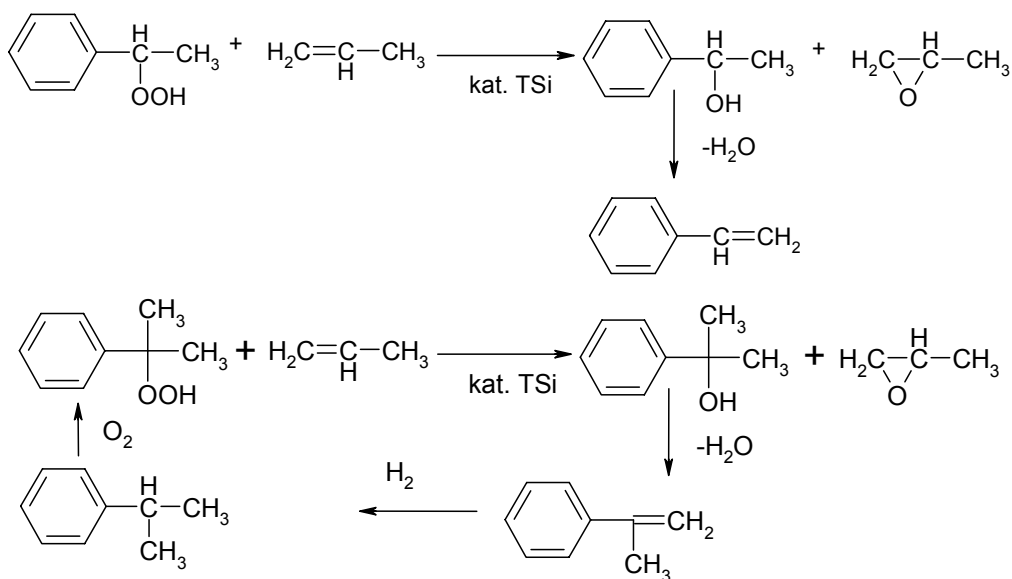
Zo xylénov je zaujímavý najmä p-xylén, ktorý má lineárnu molekulu. Jej oxidáciou vzniká kyselina tereftálová, surovina na výrobu polyesterových vlákien a dobre známych PET fľašiek. Dá sa z neho však vyrobiť aj aramid – Kevlar, jeden z najpevnejších a najodolnejších vlákien napr. pre oblečenie záchranárov, požiarnikov, námorníkov, nepriestrelné vesty atď. Práve linearita molekuly p-xylénu sa využíva na jeho selektívnu prípravu a izoláciu zo zmesi ostatných xylénov, alebo pri výrobe z toluénu (Obr. 8)



Obr. 8 Výroba xylénu z toluénu

Toluén sa po správnom natočení dostane cez otvor, ktorý má len o málo väčší priemer ako priemer molekuly benzénu. Cez kanál zeolitu prechádza do vnútorných pórov, ku kyslým centráom katalyzátora. Tu prebehne transalkylácia, presun $-CH_3$ skupín medzi molekulami. Vzniknutý benzén sa ľahko dostane von, tým posúva rovnováhu smerom na xylény. Zo xylénov sa cez kanál dostane von len lineárny p-xylén. Ostatné molekuly xylénu sa vo vnútri pórov nezhrmažďujú, lebo na kyslých centráoch sa izomerizujú na p-xylén, ktorý postupne odchádza z vnútorných pórov. K úspechu je potrebné, aby len vnútorné póry boli kyslé a vonkajší povrch zeolitu nebol. Dosahuje sa to obsadením – selektívnym otrávením, vonkajších kyslých centier katalyzátora špeciálnymi zlúčeninami.

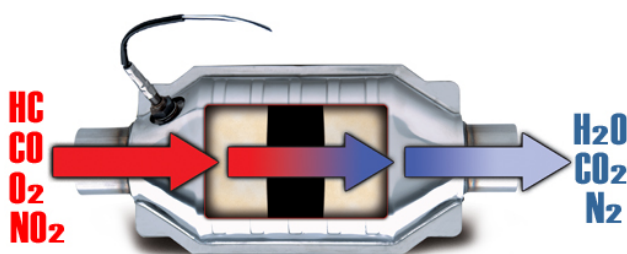
Ďalšia oblasť, kde sa pomocou katalyzátorov dosiahol významný pokrok v ekologizácii procesov je oblasť oxidačných premien organických látok. Z organickej chémie je známa celá séria chemických oxidačných činidiel, ktoré sa doteraz uvádzajú v učebniciach, napriek tomu, že chemický priemysel ich už prakticky nepoužíva. Sem patria zlúčeniny chrómu vo vyššom oxidačnom stave (sú karcinogény): CrO_3 alebo $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, $(py)_2.CrO_3$, $(pyH)^+.ClCrO_3^-$. Ďalšie oxidačné činidlá ako $(CH_3)_2S/Cl_2$, $(CH_3)_2SO/COCl_2$, $Pb(AcO)_4/pyridin$ sú veľmi nebezpečné. MnO_2 , Ag_2CO_3 , $Al(OCH(CH_3)_2)_3$ /acetón produkujú drahý odpad. Pri každom chemickom oxidačnom činidle popri tvorbe oxidovanej formy požadovaného produktu vzniká redukovaná forma oxidačného činidla, čo je vždy odpad. Z tohto pravidla je len veľmi málo výnimiek. Jednu výnimku tvoria organické hydroperoxidy, ktoré sa vyrábajú oxidáciou etylbenzénu a kuménu kyslíkom. Z etylbenzénhydroperoxidu po redukcii sa relatívne ľahko dá urobiť styrén, z kuménhydroperoxidu zase po redukcii sa dá vyrobiť dehydratáciou metylstyrén, hydrogenáciou kumén a oxidáciou opäť kuménhydroperoxid. Takto na výrobu propylénoxidu (metyloxiránu) môžeme vytvoriť bezodpadovú technológiu (Obr. 9)



Obr. 9 Reakcie výroby propylénoxidu (metyloxiránu) bezodpadovou technológiou

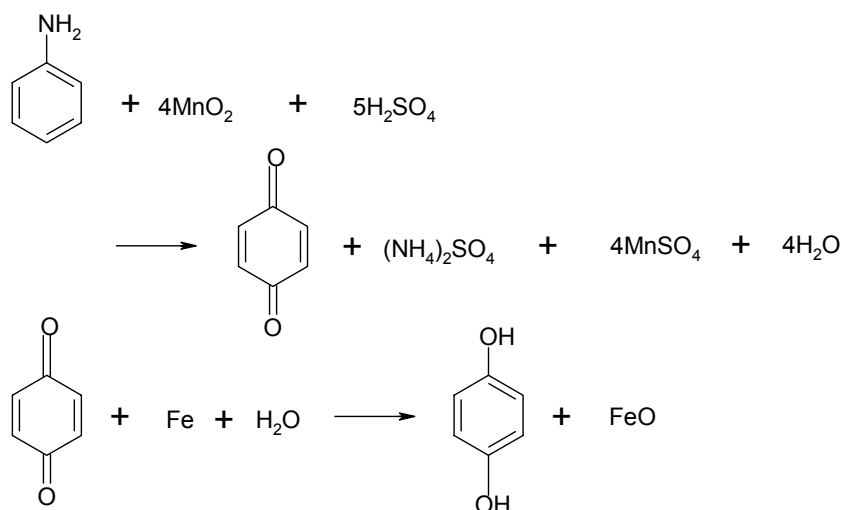
Pravým ekologickým oxidačným činidlom je O_2 a H_2O_2 , lebo ich redukciou vzniká voda. Preto v nových oxidačných technológiách sa využíva najmä O_2 a H_2O_2 ako oxidačné činidlo. Ich hlavným problémom však je, že bez katalyzátora väčšinu organických látok oxidujú neselektívne až na CO_2 a H_2O . Napriek tomu, že v hľadani vhodných oxidačných katalyzátorov sa v minulom storočí urobili obrovské pokroky, je ešte veľa oxidačných procesov, kde sa na prelom v katalýze ešte čaká.

Dobre vyriešeným katalyzátorom je napr. dopaľovací katalyzátor v motorových vozidlách, ktorý z výfukových plynov i) odstráni zvyšky palív, ii) zredukuje obsah CO a iii) zredukuje NO_x , preto sa volá 3-cestný katalyzátor (Obr. 10)

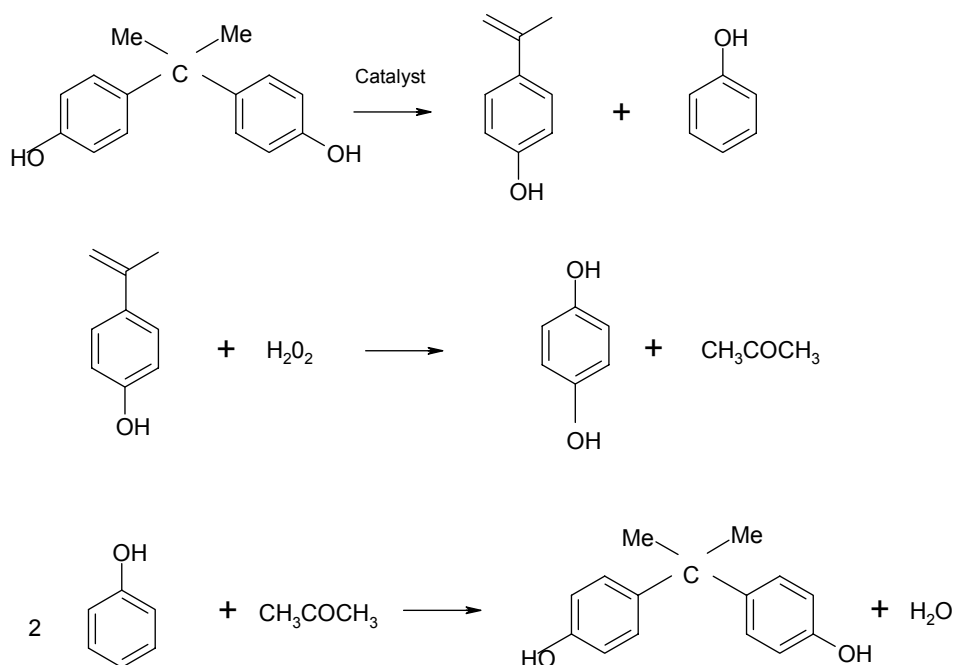


Obr. 10 Schéma 3-cestného katalyzátora

Ako príklad pokroku technológie smerom k bezodpadovým technológiám môže poslúžiť aj výroba hydrochinónu starou technológiou (Obr. 11) aj novou technológiou (Obr.12)



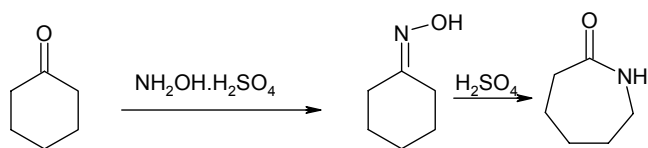
Obr. 11 Stará technológia výroby hydrochinónu –produkuje veľa anorganického odpadu



Obr. 12 Nová technológia výroby hydrochinónu – prakticky bez odpadu

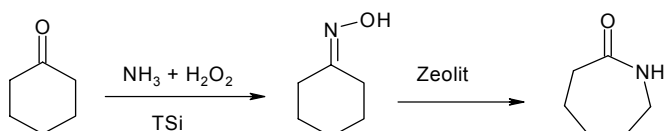
Významný pokrok sa urobil aj v ekologizácii výroby polyamidov, umelého hodvábu (Obr. 13).

1. Tradičná cesta(PCHZ Žilina):



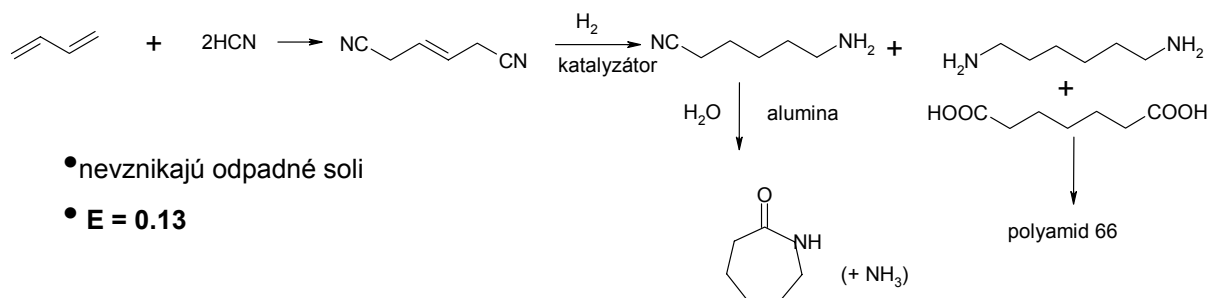
- produkuje veľké množstvo odpadného $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,
- **E = 4,4**

2. Novšia cesta Sumitomo s novými katalyzátormi (od 2003):



- minimálny odpad (voda bez solí)
- **E = 0.32**

3. Najnovšia cesta (z alternatívnej suroviny):



- nevznikajú odpadné soli
- **E = 0.13**

Obr. 13 Ekologizácia výroby ϵ -kaprolaktámu a polyamidov (nylon, silon).

V súčasnosti najvyšší tlak na ekologizáciu chemických technológií vyvíja európska legislatíva v rámci REACH (Registrácia Evaluácia Autorizácia Chemikálií od 29.10.2003). Zmyslom tejto regulácie je vylepšiť ochranu zdravia ľudí a životného prostredia lepšou a skoršou identifikáciou vlastností chemických látok. REACH dáva väčšiu zodpovednosť výrobcem chemických látok pri zabezpečovaní bezpečnosti a poskytovaní bezpečnostných informácií o chemikáliách, ktoré vyrábajú. Vytvorí sa centrálna databáza všetkých podozrivých chemikálií, z ktorých jednotlivci aj inštitúcie môžu získať objektívne informácie o nebezpečenstvách jednotlivých látok a o spôsobe bezpečného narábania s týmito látkami. Preveria sa všetky vyrábané chemikálie. Tie, ktoré ohrozujú zdravie ľudí sa vyradia z používania všade tam, kde takáto hrozba je reálna. Realizácia tohto programu EU zabezpečí, aby staré chemické hriechy sa odstránili a nové sa už nemohli robiť.

BIOKOMPATIBILNÉ ANORGANICKÉ MATERIÁLY PRE MEDECÍNSKE APLIKÁCIE

Doc. Dr. Ing. Martin Palou a Ing. Eva Kuzielová,
Oddelenie keramiky, skla a cementu, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov

Kostné ochorenia, rozšírené predovšetkým medzi staršími ľuďmi, predstavujú závažné zdravotné problémy priamo ovplyvňujúce ich život. V mnohých prípadoch si kostné defekty vyžadujú transplantáciu kosti. Ako kostné štepy sa používajú najmä autogénne (pochádzajúce z rovnakého jedinca) a alochtónne kosti (pochádzajúce z iného jedinca rovnakého druhu). Odobratie autogénnej kosti však poškodzuje zdravý organizmus a množstvo, ktoré môže byť odoberané, je výrazne obmedzené. Prijemcov alochtónnych kostí ohrozujú vírusové a bakteriálne infekcie. Uvedené skutočnosti vyvolávajú impulz pre vývoj nových umelých materiálov nahrádzajúcich kosť, ktoré nepoškodzujú zdravé tkanivo, nepredstavujú vírusové alebo bakteriálne riziko pre pacientov a môžu byť dodané v každom čase a v akomkoľvek množstve. Medzi takéto materiály možno zaradiť aj skupinu anorganických biomateriálov.

Reakcia organizmu na prítomnosť arteficiálneho materiálu (implantátu) závisí od množstva faktorov, z ktorých je dôležitá najmä chemická povaha materiálu (druh atómov a väzieb) a charakter (štruktúra) jeho povrchu.

Ideálny implantačný materiál by mal byť ekvivalentný s hostujúcim tkanivom. Mal by mať dynamickú chémiu povrchu, ktorá vyvoláva histologické zmeny na medzifázovom rozhraní implantátu, ktoré by v organizme nastali za neprítomnosti implantátu spontánne. Okrem vhodných mechanických vlastností je najdôležitejšou vlastnosťou implantátov biokompatibilita. Biokompatibilita značí akceptovanie implantátu tkanivom. Zahŕňa tiež netoxicitu, nekarcinogenosť, chemickú inertnosť a stabilitu materiálu v živom organizme [1]. Povrch biomateriálu by mal byť zvrásnený minimálne do hrúbky 3 μm až 5 μm . Zvrásnenie umožňuje fibroblastickým bunkám (tzv. pravé väzivové bunky, ktoré sa pri procese kostnatenia menia na kostné bunky – osteoblasty) kontinuálne kolonizovať povrch biomateriálu [2].

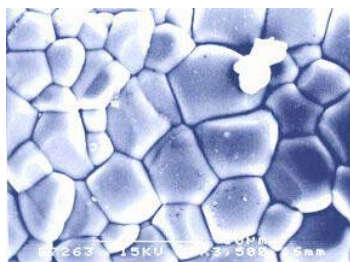
Stupeň akceptácie implantátu sa prejaví v charaktere a v hrúbke rozhrania medzi implantátom a živým organizmom. V prípade zníženej akceptácie dochádza na fázovom rozhraní k tvorbe mäkkého fibrózneho tkaniva obaľujúceho implantát [3].

1. Triedy bioanorganických materiálov

Z hľadiska interakcie so živým tkanivom sú biomateriály rozdelené [4] do troch základných skupín: a) bioinertné; b) bioaktívne; c) bioresorbovateľné.

a) Bioinertné materiály

Predstaviteľom inertných biomateriálov je napríklad korundová keramika (Al_2O_3 , mono- i polykryštalická forma), keramika na báze ZrO_2 , ďalej uhlíkové materiály, ale aj sklokeramické materiály, zvyčajne na báze cordieritu ($(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), či fluoroflogopitu ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$). Tieto materiály nevytvárajú pevnú väzbu medzi implantátom a hostiteľským tkanivom. V prípade tzv. keramických kvázi bioinertných materiálov k tvorbe fibrózneho rozhrania nedochádza, alebo je jeho hrúbka veľmi obmedzená [4]. Dané bioanorganické materiály nevytvárajú chemickú a biologickú väzbu s tkanivom.



A- kompaktný korund



B-Korund s mikro-pórmí



C-Korund s makro-pórmí

Obr. 1 Biokeramika na báze Al_2O_3

b) Bioaktívne materiály

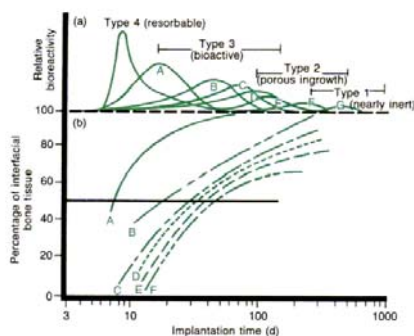
Bioaktívne materiály tvoria akýsi prechod medzi bioresorbovateľnými a bioinertnými materiálmi. Do tejto skupiny patria bioaktívne sklá, napríklad Biosklo[®] systému $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, spekaný hydroxyapatit (HA; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), spekaný β -difosforečnan trivápenatý (TCP; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), dvojfázová keramika HA/TCP, bioaktívna sklokeramika A-W[®], obsahujúca kryštalický oxyfluórapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}, \text{F})_2$, a β -wolastonit, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, v $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ sklenej matici, či bioaktívne kompozity, napr. zmesi polyetylénu – Bioskla[®] a polyetylénu - hydroxyapatitu. Ich spoločnou charakteristikou je tvorba biologicky aktívnej vrstvy hydroxid-uhličitanového apatitu (HCA) na ich povrchu po implantácii, ktorá umožní medzifázové viazanie s tkanivami. Vznikajúca HCA fáza je chemicky a štrukturálne ekvivalentná s minerálnou zložkou kosti [5]. Vo väčšine prípadov je pevnosť vytvoreného medzifázového rozhrania ekvivalentná, alebo väčšia ako pevnosť samotného implantačného materiálu, či tkaniva nadviazaného na bioaktívny implantát. Pri mechanickom zaťažení preto v týchto prípadoch dôjde buď k zlomeniu implantátu, alebo kosti, ale takmer nikdy nie k zlomeniu vytvorenej povrchovej vrstvy. Všetky bioaktívne materiály tvoria biologickú väzbu s kosťou. Časová závislosť vytvorenia väzby, pevnosť väzby, mechanizmus nadviazania sa a hrúbka väzbovej zóny sa však pre rôzne materiály líšia [6].

Reprezentatívne bioaktívne materiály, napr. Biosklo[®], obsahujú hydroxyapatit alebo jeho zložky – CaO a P_2O_5 . Preto sa predpokladalo, že schopnosť tvoriť v organizme apatit a následne interagovať s kosťou je podmienená ich prítomnosťou v materiáloch. Hodnotenia tvorby apatitu na materiáloch s iným zložením však dokázali, že CaO a P_2O_5 nie sú podstatnými zložkami pre tvorbu apatitu [7]. Apatit na svojom povrchu po ponorení v roztoku simulujúcom telovú tekutinu (SBF – Simulated Body Fluid) tvoria dokonca materiály neobsahujúce ani CaO , ani P_2O_5 , napr. sklá v systémoch $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ a $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ [6].

Tvorba apatitu podobného kosti na umelom materiáli je vyvolaná funkčnými skupinami: $\text{Si}-\text{OH}$, $\text{Ti}-\text{OH}$, $\text{Zr}-\text{OH}$, $\text{Nb}-\text{OH}$, $\text{Ta}-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ a PO_4H_2 [8]. Schopnosť uvedených skupín podnietiť nukleáciu apatitu nie je určená ich samotným zložením, ale komplikovaným spôsobom závisí od ich koncentrácie a štrukturálneho usporiadania. Funkčné skupiny vyvolávajú tvorbu apatitu prostredníctvom tvorby amorfných vápenatých zložiek, napr. kremičitanu vápenatého, titaničitanu vápenatého a amorfných fosforečnanov vápenatých [6].

c) Bioresorbovateľné materiály

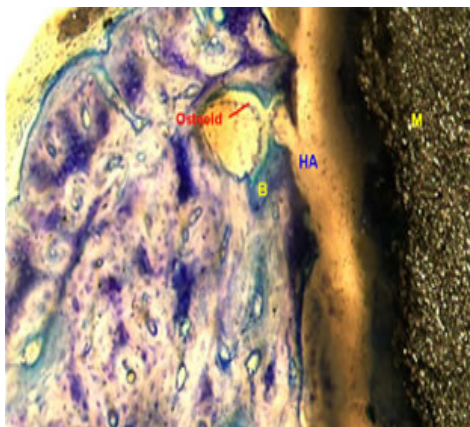
Bioresorbovateľné materiály sú založené väčšinou na báze bioskiel, alebo difosforečnanu trivápenatého, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Slúžia ako prechodná náhrada kostí a k rekonštrukcii prirodzeného kostného tkaniva dochádza súčasne s postupnou resorpciou implantovaného materiálu. Ich hlavnou funkciou je poskytovanie „stavebného materiálu“ v osifikačnom procese, t. j. v procese obnovy (rastu) kostného tkaniva. Znasobujú tok iónov potrebných na prirodzenú tvorbu kostného tkaniva oproti ich bežnému metabolickému prísunu [9].



Obr. 2 Spektrum bioaktivity pre rôzne triedy biokeramických implantátov, (a)- relatívna intenzita bio-reaktivity (b)- časová závislosť tvorby tkanivovej väzby na fázovom rozhraní medzi implantátom a tkanivom

Kovové biomateriály

Historicky prvú generáciu implantátov predstavovali inertné kovové materiály. Prostredie organizmu, v ktorom sa implantát nachádza, je prostredie telových tekutín, soľných roztokov pri teplote približne 37 °C. Kovové implantáty vo všeobecnosti nie sú celkom odolné voči korozívnemu účinku agresívneho kvapalného prostredia zvýšeného prítomnosťou enzýmov. Do priľahlého tkaniva sa preto uvoľňujú ióny kovov s negatívnym až toxickým účinkom. V tomto prípade je riešením vhodný výber kovov na prípravu implantátov (titán a jeho zliatiny), alebo vytvorenie tenkej povrchovej vrstvy z keramického materiálu (Obr. 1) [9].



Obr. 3 Fázové rozhranie medzi kosťou a kovovým titánovým implantátom (M) pokrytým vrstvou hydroxyapatitu (HA). Na obrázku je zobrazená tvorba novej kostnej hmoty s osteoidom (nemineralizovaná kostná hmota).

2. Keramické biomateriály, keramika na báze apatitov a fosforečnanov vápenatých

Vyšší stupeň akceptácie organizmom ako kovové implantáty predstavujú keramické implantáty. V porovnaní s kovmi (ale aj s polymérmi) sú štruktúrne stabilnejšie, čo súvisí so stabilitou ich chemickej väzby, majú vyšší modul pružnosti a tvrdosť, nízky koeficient trenia, vysokú pevnosť a sú korózne stále. Na druhej strane je ich veľkou nevýhodou krehkosť. Tieto implantáty sú schopné odolávať aj vysokému mechanickému zaťaženiu. Ak však z nejakých dôvodov dochádza po aplikácii implantátu k posunom na rozhraní, hrúbka fibróznej kapsuly narastá až na niekoľko stoviek mikrometrov. Uvoľňovanie implantátu vedie k jeho klinickému zlyhaniu. Priľahlá štruktúra kosti sa pritom obyčajne naruší. Jednou z príčin porušenia zdravej kosti je aj takzvaný tieniaci účinok implantátu. Implantát, ktorý má vyšší modul pružnosti ako priľahlá kosť, preberá na seba mechanické zaťaženie vo vyššej miere ako je pre zdravú funkciu kostného tkaniva žiaduce [9]. Hlavné využitie tohto typu implantátov je v náhrade bedrových kĺbov a v zubných protézach. Ďalšie biogénne aplikácie nachádzajú v podobe keramických skrutiek, čeľustných kostí a pod.

Do skupiny biogénne využívaných fosforečnanových materiálov patrí keramika na báze TCP, resp. kompozity na báze HA a TCP, ako aj prášky TCP samotného, prášky monetitu (CaHPO_4), alebo brushitu ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Posledne menované zlúčeniny sa

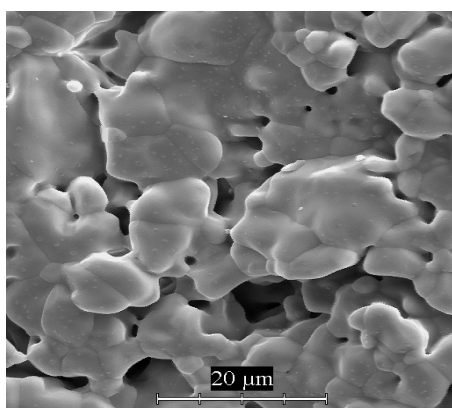
používajú najmä pri aplikácii fosfátových cementov. Ťažiskom v tejto skupine biokompatibilných materiálov je keramika a keramické kompozity na báze apatitov.

V mineralógii sa pojmom apatity súhrnne označuje skupina troch minerálov: hydroxyapatitu, fluórapatitu a chlórapatitu, jednotlivito nazvaných podľa prítomnosti iónov OH^- , F^- alebo Cl^- v kryštálovej mriežke. V malom množstve ich nachádzame vo všetkých druhoch hornín. Sú však i dôležitou zložkou rastlín a živočíchov. V kostiach stavovcov, teda i človeka, je ich približne 60 %, v zubnej sklovine dokonca 90 % [10]. Pre náš život sú teda nevyhnutné.

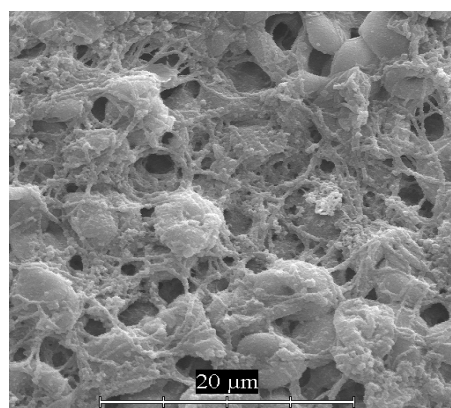
Vzhľadom na prirodzenú vysokú bioaktivitu má keramika tohto typu osobitné postavenie v implantológii. V klinických aplikáciách sa apatity používajú vo forme povlakov, granúl aj vo forme kompakto. Slúžia na liečbu a regeneráciu nových tkanív, používajú sa aj ako nosiče liečiv. Význačnou aplikáciou je „bio-oko“. Je to očná protéza výrazne prevyšujúca vlastnosti bežných porcelánových protéz. Očné svaly nadviazané na bioaktívny implantát sa pohybujú rovnako ako svaly ovládajúce pohyb bulvy zdravého oka [9].

Prírodné apatity sú nestechiometrické zlúčeniny. Napríklad v tubulárnych kostiach mólový pomer Ca/P kolíše v rozmedzí od 1,34 do 1,55 (v stechiometrickom apatite je mólový pomer $\text{Ca/P} = 1,67$). Okrem spomínaného hydroxyapatitu, fluórapatitu a chlórapatitu patrí k apatitom celá skupina tuhých roztokov všeobecného vzorca $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Z}_2$, ktoré vznikajú substitúciou. Kation Ca^{2+} môže byť izomorfne zastúpený napríklad kationmi Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} ; $\text{XO}_4^{3-} = \text{PO}_4^{3-}$, AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , CrO_4^{3-} , alebo MnO_4^{3-} a $\text{Z}^- = \text{OH}^-$, F^- , Cl^- , alebo Br^- . Vznikajú však môžu aj zložitejšie iónové štruktúry [11].

Majoritnou zložkou anorganickej časti tvrdých tkanív je hydroxyapatit, preto sa veľký počet štúdií zaoberajúcich sa vývojom nových implantačných materiálov sústreďuje práve na materiály na báze hydroxyapatitu. Funkčnosť implantátov HA je však sťažená vysokou rýchlosťou rozpúšťania HA v telovom prostredí. Na dôvažok je príprava syntetického HA sťažená jeho pomerne nízkou termickou stálosťou. Proces rozkladu (pri teplotách okolo 1300 °C) negatívne ovplyvňuje mechanické vlastnosti a zhutňovanie HA. Zvyšuje sa náchylnosť k pomalému rastu trhlín a k biodegradácii materiálu. Riešením obmedzenej stability a vysokej rýchlosti rozpúšťania HA keramik je substitúcia iónov OH^- v štruktúre apatitu iónmi F^- , teda tvorba tuhých roztokov hydroxyfluórapatitov (HFA). Fluórapatit je totiž termicky stálejší i menej rozpustný. Fluoridové ióny navyše podporujú tvorbu a kryštalizáciu fosforečnanu vápenatého v procese tvorby kosti a preukázaný bol aj ich inhibičný účinok na proces kazenia zubov [12]. Vďaka podobnej veľkosti iónu F^- a OH^- je tvorba tuhých roztokov hydroxyfluórapatitov možná v celom rozsahu zložení [11].



Obr. 4 Mikroštruktúra povrchu telieska hydroxyapatitového implantátu BIOVAN po spekaní.



Obr.5 Mikroštruktúra rovnakej vzorky hydroxyapatitového implantátu po vybratí z tkaniva.

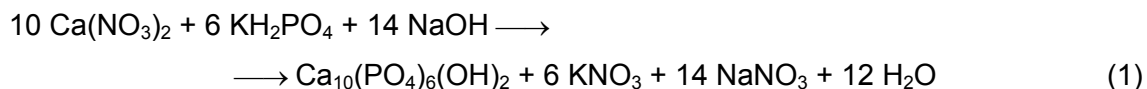
Mechanické vlastnosti apatitových keramik, predovšetkým lomová húževnatosť, nedosahujú parametre zdravej kosti. Napriek veľmi dobrej bioaktivite sú preto ich aplikácie obmedzené iba na mechanicky menej zaťažované oblasti organizmu a objemové implantáty spravidla majú len malé rozmery. Riešením je použitie apatitov vo forme povlakov na mechanicky odolných kovoch, čím sa súčasne zabezpečí interakcia inak bioinertných implantátov s tkanivom

Spôsoby prípravy hydroxyapatitu

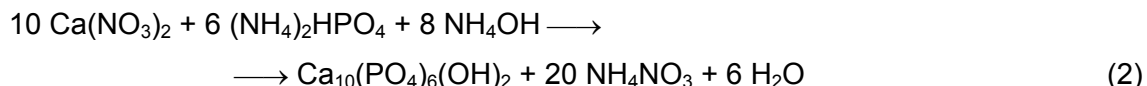
Hydroxyapatity prírodného pôvodu sa získavajú z koralov a z hovädzích kostí. Z koralov pochádzajúce HA sa pripravujú hydrotermálnou premenou koralov (uhličitán vápenatý vo forme kalcitu) za prítomnosti fosforečnanu amónneho. Porozita niektorých typov morských korálov (poritov) leží presne v intervale veľkostí pórov (140 μm až 160 μm) vyžadovaných pre optimálne vrastanie mäkkého tkaniva organizmu do implantátu. Navyše, tieto póry sú distribuované v trojrozmernej sieti, komunikatívne, podobne ako v zeolitoch [9]. Z hovädzej kosti sa apatity získavajú odstránením organickej matrice s, alebo bez následného spekania. Prírodné apatity však nie sú vyhovujúcou surovinou na prípravu keramických implantátov, najmä kvôli obsahu mnohých prímiesových prvkov. Riešením je príprava z vysokočistých vstupných chemikálií a destilovanej vody. Celkový obsah ťažkých kovov vo výslednom produkte nemôže prekračovať niekoľko jednotiek ppm. Pri kontrole kvality pripraveného hydroxyapatitu sa stanovuje obsah Pb, Cd, Hg, Cu, Ni, As a Cr.

Syntetické hydroxyapatity sa pripravujú rôznymi spôsobmi, napr. precipitáciou, reakciou v tuhej fáze, alebo sól-gél metódou.

K najčastejším spôsobom prípravy patrí zrážanie (precipitácia) z roztokov v silne alkalickom prostredí. Prvý krát (1941) bol HA pripravený [14] podľa rovnice (1):

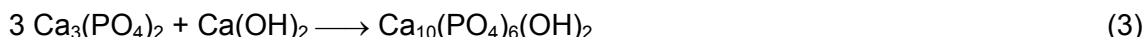


Iný spôsob syntézy vychádza z roztokov dusičnanu vápenatého a hydrogenfosforečnanu amónneho [9]. Hydroxyapatit sa v silne alkalickom prostredí vyzráža podľa rovnice (2):



Zrazeninu HA je potrebné dôkladne premyť a zbaviť tak prítomnosti iónov NH_4^+ a NO_3^- . Amoniak pôsobí v reakčnom roztoku ako stekucovadlo a dusičnanové ióny sa pri výpale uvoľňujú zo vzorky vo forme plynov, ktoré ju rozrušujú. Počas precipitácie spravidla nedochádza k tvorbe stechiometrického hydroxyapatitu a pri kalcinácii vzniká v sústave aj malé množstvo difosforečnanu trivápenatého, ktorého prítomnosť je nežiaduca. Pri teplote okolo 1175 °C dochádza k modifikačnej premene difosforečnanu trivápenatého (z β na α formu), pri ktorej nastáva zväčšenie objemu. To má za následok tvorbu mikrotrhlín a znižovanie modulu pružnosti keramiky. Príprava stechiometrického hydroxyapatitu spravidla vyžaduje malý nadbytok vápenatých iónov v reakčnej zmesi, hydrotermálnu precipitáciu hydroxyapatitu, alebo „zretie“ precipitátu v prostredí vápenatých solí [9].

Druhý spôsob prípravy vychádza z reakcie dvojzložkových práškových zmesí v tuhom stave pri vysokých teplotách a v atmosfére vodnej pary. Jednou zložkou sa do zmesi vnáša CaO a druhou P_2O_5 . Príkladom je reakcia:

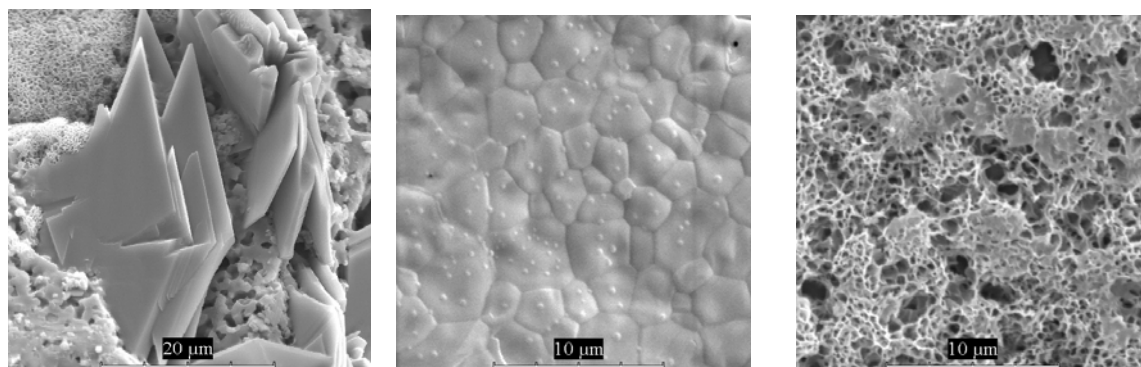


Produkty vysokej čistoty a homogenity poskytuje sól-gél metóda. Základnými surovinami sú hydrolyzovateľné organokovové zlúčeniny, predovšetkým alkoxidy kovov ($\text{M}(\text{OR})_n$), alebo koloidné roztoky oxidov a hydroxidov kovov. Metóda je založená na tvorbe anorganickej priestorovej siete väzieb $\text{M}-\text{O}-\text{M}'$, kde M a M' sú atómy kovov, chemickými

reakciami v roztokoch pri nízkych teplotách. Produktom reakcií je amorfná látka. Proces prebieha cez tvorbu sólu a gélu, ktorý sa tepelným spracovaním transformuje na keramiku (prípadne sklo) [15].

Hydroxyapatitové sóly môžu byť pripravené napríklad hydrolýzou trietylfosfitu (TEP, $(C_2H_5O)_3P$) v etanole s malým množstvom destilovanej vody [16]. Po homogenizácii pri laboratórnej teplote sa disperzia po kvapkách pridáva do etanolového roztoku dusičnanu vápenatého $Ca(NO_3)_2$.

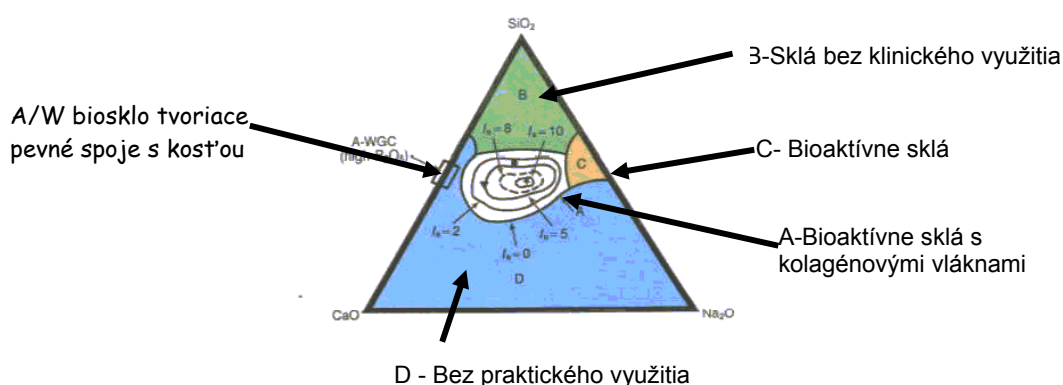
Prostredníctvom efektívnejšej kontroly zloženia, tým aj riadenia mikroštruktúry a kryštalinity dovoľuje táto metóda účinnejšie ovplyvňovať bioaktívne vlastnosti materiálov. Takto pripravené materiály vynikajú vysokou čistotou a majú póry nanometrovej veľkosti, ktoré umožňujú lepšie regulovať prenikanie telových tekutín do materiálov po ich implantácii. Týmto spôsobom možno pripraviť aj vysokoporézne, penu pripomínajúce skelety, ktoré napodobňujú trojrozmernú trabekulárnu štruktúru kosti [16].



Obr.5 Hydroxyapatit s riadenou mikroštruktúrou pre rôzne klinické aplikácie

Bioaktívne sklá

Bioaktivita bioskiel je vyššia ako bioaktivita apatitov [17]. Rovnako ako v prípade apatitových keramik, aj mechanické vlastnosti skiel sú v porovnaní s ľudskými tvrdými tkanivami nízke a obmedzujú ich aplikácie ako implantačných materiálov. Používajú sa ako výplň kostných defektov, úspešne boli aplikované už aj ako povlaky na kovových zliatinách.



Obr. 6 Zobrazenie schopnosti bioaktívnych skiel viazať sa ku kosti a k mäkkému tkanivu v závislosti od zloženia (v hm. %) [9]

Viazanie s kosťou bolo najskôr demonštrované pre určitý rozsah zložení bioaktívnych skiel, ktoré obsahovali SiO_2 , Na_2O , CaO a P_2O_5 v špecifických pomeroch. Existovali tri kľúčové

kompozičné črty týchto skiel, ktoré ich odlišovali od tradičných sodno-vápenato-kremičitých skiel:

- menej ako 60 mol % SiO_2 ,
- vyšší obsah Na_2O a CaO ,
- vysoký pomer $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$.

Tieto kompozičné črty sú dôvodom vysokej reaktivity povrchu bioskla vo vodnom prostredí [9].

Závislosť schopnosti viazať sa s kosťou a s mäkkým tkanivom od zloženia (v hm. %) Na_2O - CaO - P_2O_5 - SiO_2 skiel a sklokeramik je na obr. 6.

Všetky sklá na príslušnom obrázku obsahujú konštantných 6 hm. % P_2O_5 . Zloženia v strede diagramu (oblasť A) tvoria väzbu s kosťou. Hranica oblasti A je preto označovaná ako medza bioaktívneho viazania sa s kosťou. V jej strede je prerušovaná čiarou vyznačená oblasť E (viazanie s mäkkým tkanivom). Kremičité sklá z oblasti B (napríklad tabuľové alebo fľaškové sklo, či mikroskopické podložné a krycie sklíčka) sa správajú ako takmer inertné materiály a na medzifázovom rozhraní implantátu s tkanivom vyvolávajú tvorbu fibrózneho púzdra. Sklá z oblasti C sú resorbovateľné, sklá z oblasti D nemajú technické využitie a preto nie sú testované ako implantáty [9].

Príprava bioskiel v systéme Li_2O - SiO_2 - CaO - P_2O_5 - CaF_2

Biosklá a sklokeramika na báze dikremičitanu dilítneho a fluórapatitu majú veľmi dôležitú úlohu v stomatológii. Používajú sa ako umelá sklovina, v podobe zubných koruniek a zubných vložiek. V aplikáciách úplne nahrádzajú kovy, alebo sa používajú vo forme povlakov. Vynikajú mechanickými, termickými a chemickými vlastnosťami. Pripravujú sa predovšetkým konvenčným tavením, inováčny prístup predstavuje sól-gél metóda.

Prvý spôsob môže prezentovať reakcia mechanickej zmesi práškov oxidu kremičitého (kremenný piesok, SiO_2), uhličitanu lítneho, Li_2CO_3 , fluoridu vápenatého, CaF_2 a fosforečnanu vápenatého, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ pri vysokej teplote. Po homogenizácii sa reakčné zmesi tavia pri teplotách okolo 1400 °C. Po ukončení tavenia sa tavenina prudko ochladí, aby sa zabránilo kryštalizácii. Vyššiu homogenitu výsledných skiel možno dosiahnuť nahradením kremenného piesku tosilom (vodný roztok SiO_2).

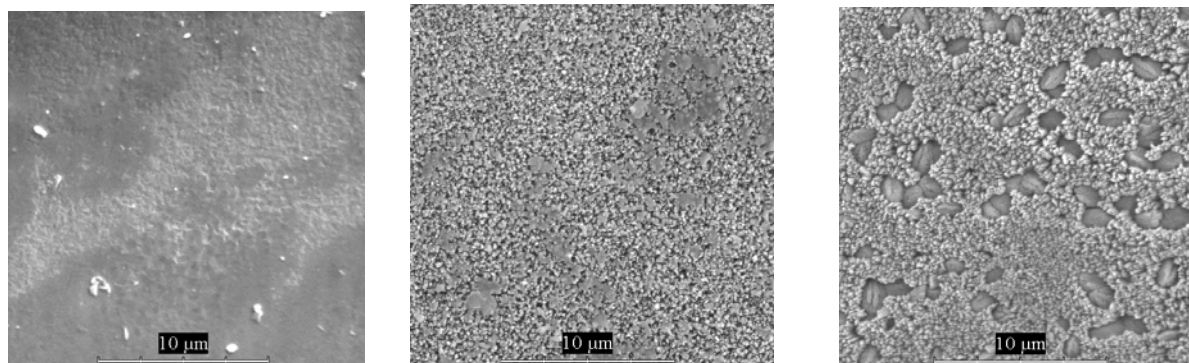
V prípade sól-gél metódy sa reakčné zmesi pripravujú zmiešaním sólov dikremičitanu dilítneho (LS_2) a fluórapatitu. Soly čistých dikremičitanov dilítnych sú pripravované hydrolýzou tetraetylortosilikátu (TEOS, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$), prípadne tetrametylortosilikátu (TMS, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) s alkoholovým alebo vodným roztokom obsahujúcim lítnu zložku, napr. LiOH , LiNO_3 alebo CH_3OLi [18]. Fluórapatitový sól sa pripravuje podobne ako hydroxyapatitový sól. Fluorid sa do systému začleňuje prostredníctvom fluoridu amónneho. Príprava sólov sa uskutočňuje pri laboratórnej teplote. Po vysušení do konštantnej hmotnosti sa z výsledného gélu pripraví tepelným spracovaním sklo. Štruktúra výsledných materiálov je citlivá na pH, stabilitu reaktantov, množstvo vody, teplotu refluxu a nečistoty.

Zloženie vzoriek rovnako ako morfológia častíc závisí od metódy prípravy. Menšie častice a homogénnejšie produkty poskytuje sól-gél metóda. Rozdiely vo veľkosti a v tvare častíc medzi jednotlivými spôsobmi prípravy môžu byť prisúdené rozdielnej rýchlosti reakcie. Najvyššou reakčnou rýchlosťou interagujú reaktanty pri sól-gél metóde, pretože sú kvapalné a reakčné prostredie je homogénne. V prípade reakcie v tuhej fáze medzi sebou reagujú tuhé látky. Tepelným spracovaním takto pripravených skiel sa získajú sklokeramické materiály.

Sklokeramika na báze dikremičitanu dilítneho a fluórapatitu

Kompozitný sklokeramický materiál sa vyznačuje vlastnosťami, ktoré sú kombináciou vlastností jeho zložiek, a ktoré použitím samotnej keramiky, či skla nemožno dosiahnuť. Kryštalické fázy dispergované v skle zlepšujú mechanické vlastnosti materiálov. Vyššie

hodnoty tvrdosti ako je priemerná tvrdosť zubov, 3,6 GPa [19], dosahuje už sklokeramika s kremičitanom dilítnym ako hlavnou kryštalickou fázou (5,7 GPa, [19]). Kryštalický fluórapatit tvrdosť ešte zvyšuje. Spôsob prípravy zároveň prináša možnosť odlievať zložky v sklenom stave priamo do požadovaného tvaru implantátov. Požiadavkám dentálnej medicíny vyhovuje aj farba a lesk tohto druhu sklokeramiky. Kontrolovanou kryštalizáciou možno riadiť opalescenciu materiálov. Takmer prirodzené optické vlastnosti boli dosiahnuté v prípade tyčinkovitého tvaru apatitových kryštálov napodobňujúceho tvar apatitových kryštálov v zuboch.



a).bez prídavku P₂O₅

b) 4 % P₂O₅

c) 6 % P₂O₅

Obr. 7 Mikroštruktúra sklokeramika na báze dikremičitanu dilítného s prídavkom P₂O₅.

Predkladaný príspevok si uložil za cieľ stručnou formou informovať o vybraných anorganických materiáloch, ktoré sa používajú v oblasti implantológie a dentálnej medicíny. Podrobnejšie je diskutovaná príprava tých materiálov, ktoré sa v súčasnosti vyvíjajú a študujú na našom pracovisku a to v rámci riešenia integrovaného projektu „Vývoj nových biomateriálov pre klinické aplikácie“.

PodĎakovanie

Výskumná práca v prezentovanej oblasti sa realizuje vďaka finančnej podpore programu APVT No. 20-015904

Literatúra

- [1] Suchanek, W., Yashima, M., Kakihana, M., Yoshimura, M.: *Biomaterials*, 18 (1997), 923.
- [2] Vodrážka, Z.: *Biochemie*. Praha: Vydavatel'stvo Academia, 1992.
- [3] Notingher, I., Boccaccini, A. R. Jones, J., Maquet, V., Hench, L. L.: *Mater. Charact.*, 49 (2003), 255.
- [4] Yamashita, K., Matsuda, M., Arashi, T., Umegaki, T.: *Biomaterials*, 19 (1998), 1239.
- [5] www.bg.ic.ac.uk/Lectures/Hench/BioGlass/cal3.html
- [6] Kokubo, T., Kim, H. M., Kawashita, M.: *Biomaterials*, 24 (2003), 2161.
- [7] Marghussian, V.K. Mesgar, S. M.: *Ceram. Int.*, 26 (2000), 415.
- [8] Oyane, A., Nakanishi, K., Kim, H. M., Miyaji, F., Kokubo, T., Soga, N., Nakamura, T.: *Biomaterials*, 20 (1999), 79.
- [9] Maling, J., Plesch, G.: *Technológia špeciálnych anorganických materiálov*. Bratislava: STU v Bratislave, 2002.
- [10] Ramaswamy, Y., Haynes, D., Berger, G., Gildenhaar, R., Lucas, S., Holding, C., Zreiqat, H.: *J. Mater. Sci.*, 16 (2005), 1199.
- [11] www.velebil.net/mineraly/abc/apatity.html
- [12] Kim, H. W., Kong, Y. M., Bae, Ch. J., Noh, Y. J., Kim, H. E.: *Biomaterials*, 25 (2004), 2919.
- [13] Gross, K. A., Rodríguez-Lorenzo, L. M.: *Biomaterials*, 25 (2004), 1375.

- [14] Rathje, W.: *Ber. Deutsch. Chem. Gesselschaft*, 74 (1941), 374.
- [15] Santos, J. D., Knowles, J. C., Reis, R. L., Monteiro, F. J., Hastings, G. W.: *Biomaterials*, 15 (1994), 5.
- [16] Weng, W., Zhang, S., Cheng, K., Qu, H., Du, P., Yuan, J., Han, G.: *Surf. Coat. Technol.*, 167 (2003), 292.
- [17] Goller, G., Oktar, F. N.: *Mater. Lett.*, 56 (2002), 142.
- [18] Mrse, A. A., Bryant, P. L., Hormes, F. J., Butler, L. G., Satyanarayana, N., Rambabu, B.: *J.Non-Cryst. Solids*, 318 (2003), 296.
- [19] Clifford, A., Hill, R.: *J. Non-Cryst. Solids*, 196 (1996), 346.

BIOLOGICKY AKTÍVNE LÁTKY V KOZMETIKE

Doc. Ing. Jarmila Hojerová, PhD.,
Oddelenie potravinárskej technológie, Ústav biotechnológie a potravinárstva

1. Kozmetika – interdisciplinárny odbor

Kozmetika, ktorej vznik sa datuje do začiatkov dejín ľudstva, sa menila v priebehu vekov formou i obsahom. Od pôvodného dekoratívneho zamerania cez primitívne „elixíry mladosti“ až po vedecky premyslenú starostlivosť o kožu a jej súčasti. Do začiatku 19. stor. bola príprava kozmetiky založená na empirických poznatkoch, často dedených ako výrobné tajomstvo. Až rozvoj priemyselnej a preparatívnej chémie vytvoril teoretickú platformu pre kozmetické výrobky – *kozmetickú chémiu*. Zásadný vplyv na jej rozvoj mali a majú organická, analytická a fyzikálna chémia, biochémia a mikrobiológia.

Kozmetická chémia je základňou vedy o kozmetike – *kozmetológii*. Ako samostatný vedný odbor bola uznaná v roku 1935 na svetom dermatologickom kongrese v Bruseli. Kým dermatológia (kožné lekárstvo) sa zaoberá chorobnými zmenami kože vyvolanými rôznymi vonkajšími i vnútornými príčinami, ich liečbou a prevenciou, kozmetológia sa venuje vývoju látok a výrobkov pre zdravú ľudskú kožu, za účelom jej čistenia, ochrany, spomalenia starnutia alebo zlepšenia vzhľadu. Zázemím kozmetológie sú hygiena a dermatológia, nasledované farmáciou, biológiou, biotechnológiou, psychológiou a marketingom. Ak pripočítame vedeckú i umeleckú oblasť parfumérie a obalového priemyslu, vidíme, koľko vedných odborov sa podieľa na prograse i márnivosti spojených s kozmetikou.

2. Kozmetický priemysel – významný obchodný sektor a zamestnávateľ

Kozmetický priemysel EÚ vyprodukuje ročne okolo 5 miliárd kusov kozmetických výrobkov (v texte označené ako KV), čo predstavuje obchodný obrat okolo 35 miliárd euro. Kozmetický priemysel je významným zamestnávateľom – bezprostredne vo výrobe zamestnáva okolo 150 000 ľudí a ďalších vyše 350 000 osôb vo sfére predaja a distribúcie KV. Taktiež je aj pozoruhodným inovátorom. Významné kozmetické spoločnosti inovujú každý rok až 25 % svojej produkcie.

3. Kozmetické výrobky – súčasť každodenného života

Ženy denne používajú v priemere 6 – 10, muži 3 – 5 KV. V Európskej únii (EÚ) sa za kozmetický výrobok považuje *„látka alebo prípravok určený na vonkajšie časti ľudského tela, a to pokožku, vlasový systém, nechty, pery a vonkajšie pohlavné orgány, alebo zuby a sliznicu ústnej dutiny s cieľom výlučne alebo prevažne ich čistiť, parfumovať, meniť ich vzhľad, chrániť ich, udržiavať ich v dobrom stave alebo korigovať ľudské pachy“*. Výrobok, ktorý síce spĺňa požiadavky definície, ale do ľudského tela sa dostáva prehltním, injekčne, inhaláciou alebo implantáciou, či deklaruje liečivý účinok, nie je kozmetickým. Hraničnými výrobkami ku KV sú lieky, zdravotnícke pomôcky a biocídne prípravky. KV sú určené širokej spotrebiteľskej verejnosti, ľuďmi so zdravou kožou. Ako tovary bežnej spotreby sú voľne predajné, na rozdiel od väčšiny dermálnych liekov.

Kozmetické výrobky možno kategorizovať rôzne; podľa kritérií výrobcov, kritérií spotrebiteľov či profesionálov v oblasti krásy a zdravia (kozmetičky, kaderníci, vizážisti, maséri, pedikéri, manikéri, a i.), kritérií predajcov, kritérií kontrolných, hygienických a toxikologických orgánov, a pod. Na ilustráciu uvedieme prvé dve z uvedených kritérií.

3.1 Kozmetické výrobky podľa aplikačnej formy

Pre výrobcov je dôležitá fyzikálna sústava finálneho výrobku, pretože rozhoduje o technologickom postupe výroby. Väčšinou sú KV disperzné sústavy.

Tabuľka 1 Kozmetické výrobky podľa disperznej sústavy finálneho výrobku

	Fyzikálna forma	Rozpúšťadlo alebo základ	Príklady
a	roztok	voda	tonizujúce vody, šampóny, tekuté mydlá
a	roztok	voda a alkoholy voda, alkoholy a oleje	pleťové, vlasové a ústne vody, toaletné, kolínske a osviežujúce vody, vody po holení, vlhké obrúsky
a	roztok	organické rozpúšťadlá a voda	laky na vlasy a na nechty, odlakovače
a	roztok	alkoholy a oleje	parfúmy
a	roztok	oleje, tuky, vosky	kozmetické masti a vazelíny, oleje na telo, vlasy, nechty, opaľovanie a odličovanie, niektoré séra, oleje do kúpeľa vrátane kapsulí a guľôčok
b	emulzia o/v	vonkajšia spojitá fáza – voda, vnútorná dispergovaná fáza – oleje	pleťové a telové mlieka, hydratačné krémy a masky, niektoré séra, balzamy po holení a na vlasy, krémové šampóny, vlhké obrúsky s krémom
b	emulzia v/o	vonkajšia spojitá fáza – oleje, vnútorná dispergovaná fáza – voda	výživné a revitalizačné krémy na suchú a starnúcu kožu, ochranné pracovné, športové, opaľovacie a detské krémy, niektoré masky a rúže na pery
c	gél	voda alebo voda a alkoholy viazané v polyméroch	gély na pokožku, vlasy, ruky, zuby, nechty, na holenie, po holení, gélové antiperspiranty a riasenky, sprchovacie a lubrikačné gély
d	suspensia	vonkajšia spojitá fáza – rozpúšťadlo, gély alebo tuky vnútorná dispergovaná fáza – pevné častice	zubné pasty, očné linky, väčšina rúžov a lakov na nechty, abrazívne peelingové gély, tekuté púdre, tónovacie podklady, niektoré depilačné prípravky
b+d	kombinácia emulzie a suspenzie	vonkajšia spojitá fáza – emulzia, vnútorná dispergovaná fáza – pevné častice	make-up, riasenky, KV s anorganickými pigmentmi na plienkovú oblasť a opaľovanie, abrazívne peelingové krémy, niektoré depilačné prípravky
e	prášok	pevné častice	voľné a kompaktné púdre, očné tieň voľné a lisované, soli do kúpeľa, zásypy
f	kúsok	mydlá alebo vosky a tuky	toaletné mydlá, tyčinky na holenie a pery, rúže, ceruzky na pery a očné okolie, tuhé dezodoranty, tuhé kolínske a toaletné vody
g	aerosól – kvap. v plyne pena – plyn v kvap.	náplň – kvapalný alebo emulzný kozmetický výrobok, hnací plyn – propán, bután, izobután, a i.	laky na vlasy, antiperspiranty, dezodoranty, toaletné a kolínske vody, peny na holenie, opaľovanie a samoopaľovanie, penové tužidlá

3.2 Kozmetické výrobky podľa účelu použitia

Spotrebiteľov zaujíma najmä účel KV, keďže je dôvodom jeho kúpy, alebo použitia. Hlavným účelom **hygienických výrobkov** je čistenie a dezinfekcia tváre, tela, vlasov, zubov, ústnej dutiny a nechťov, korekcia ľudských pachov alebo odstránenie nežiadúceho ochlpenia. Úlohou **ochrannej kozmetiky** je všeobecná ochrana kože a jej súčastí pred nepriaznivým fyzikálnym vplyvom (chladom, teplom, vlhkom, suchom, dehydratáciou), alebo vysoko špecializovaná ochrana pred slnečným a iným žiarením, chemickými škodlivinami pracovného prostredia, močom a exkrementami v plienkovvej oblasti. **Regeneračné kozmetické výrobky** sú spotrebiteľsky mimoriadne atraktívnou skupinou hydratačných, revitalizačných, protivráskových, liftingových, kondicionačných, anticelulitídových, antistriových a ďalších výrobkov, ktorých účelom je udržiavať pokožku, telo, vlasy a nechty

v dobrom stave alebo spomaliť zjavné prejavy ich starnutia. **Dekoratívna kozmetika** mení vzhľad vytváraním farebných efektov na koži, očných viečkach, riasach, obočích, perách, nechtoch a vlasoch. Patria sem aj KV na zosvetlenie pokožky, alebo jej stmavnutie bez účasti slnečného žiarenia a KV na trvalú onduláciu (skučeravenie, alebo narovnávanie) vlasov. Parfumsy, parfumové, toaletné, osviežujúce a kolínske vody tvoria skupinu **vonnej kozmetiky**; jej funkciou je vytvárať príjemné vonné vnemy a nie prekryvať telesné pachy.

4. Kozmetické látky – rozmanitosť zdrojov

Na trh možno uviesť len bezpečné KV. Teda také, ktoré pri bežnom alebo rozumne predvídateľnom používaní s ohľadom na ich prezentáciu, označenie alebo návod na použitie nepoškodia zdravie spotrebiteľa. Základom bezpečného KV sú bezpečné zložky. Použitie látok do KV v EÚ upravuje kozmetická legislatíva EÚ transponovaná do národných predpisov.

Do začiatku 19. stor. sa používali iba *prírodné látky*. Dodnes sú suroviny zo suchozemských a v súčasnosti i morských rastlín, plodov a obmedzene i živočíchov pre kozmetiku veľmi významné. Najmä v dekoratívnej kozmetike sa uplatňujú ako pigmenty niektoré anorganické *nerastné látky*. Medzi rokmi 1830 až 1840 sa začalo s izoláciou parafínu, cerezínu, vazelíny a vazelínového oleja z ropy. V kozmetike nastúpila éra *parafinických uhľovodíkov*, ktoré sú aj v súčasnosti cennými kozmetickými látkami. Vďaka rozvoju chémie v 19. stor. došlo tiež k rozvoju kozmetických látok pripravených chemickými syntézami. Chemický priemysel je pre modernú kozmetiku najvýznamnejším zdrojom kozmetických ingrediencií. Rôzne chemické procesy sa uplatňujú aj pri izolácii, spracovaní alebo modifikácii vlastností prírodných látok.

4.1. Druhy látok v kozmetických výrobkoch

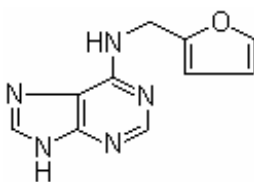
Z hľadiska významu vo finálnom KV jestvujú tri hlavné skupiny kozmetických látok. Do prvej sa radia *funkčné*, ktoré dávajú výrobku fyzikálnu formu (napr. formu emulzie, gélu, aerosólu), zlepšujú jeho mechanické vlastnosti a konzistenciu (napr. roztierateľnosť, penivosť), organoleptické vlastnosti (farbu, vôňu alebo chuť), mikrobiologickú, fyzikálnu a chemickú stabilitu. Druhú skupinu tvoria látky *špecifické*, ktoré určujú charakter KV. Sú nimi napr. ultrafialové filtre v opaľovacej kozmetike, abrazívne látky v peelingoch, antiperspiračné látky v antiperspirantoch, filmotvorné polyméry, v tužidlách či lakoch na vlasy a nechty, a pod. Túžba po dobrom vzhľade a boj s časom sú hnacími motormi kozmetickej chémie najmä v tretej skupine, a to v skupine *biologicky aktívnych látok*.

5. Biologicky aktívne látky – symbióza interdisciplinárneho výskumu

Termín *biologicky aktívne látky* (BAL) sa v kozmetike objavil v 50. rokoch min. storočia. Označuje látky, ktoré zväčša už v nízkych koncentráciách pôsobia ako biokatalyzátor biochemických procesov v koži človeka, pričom však nevykazujú vlastnosti liečiva. Účinkujú len lokálne na ohraničenej ploche a celkovo farmakoterapeuticky neovplyvňujú organizmus.

Progres moderných BAL je výsledkom spolupráce kozmetických chemikov s biológmi, biochemikmi, organikmi a odborníkmi na farmakognóziu (vedu o obsahových látkach rastlín). Biochémia a biológia ponúkajú na jednej strane možnosti štúdia biorytmu rastlín a iných živých organizmov, vrátane pokožky i vlasového systému človeka, a na druhej strane možnosti overovania účinkov kozmetiky s BAL na ne.

Jeden príklad na ilustráciu. Nedávno vedci objavili látku, ktorá chráni listy púštnych rastlín pred vysušením a rýchlym starnutím. Organickým chemikom sa podarilo túto látku pripraviť v čistej forme chemickou syntézou (*N6-furfuryladenín*). Pod názvom *Kinetín*[®] (obr. 1) je hlavnou BAL radu luxusnej pleťovej kozmetiky *Kinerase* (Valeant Pharmaceuticals International), súčasného hitu amerických, najmä filmových celebrit.



5.1. Riziká a možnosti biologicky aktívnych látok v kozmetike

S používaním BAL je spojených viacero otázok. Na citlivej pokožke alebo pri neodbornej formulácii KV, napr. s nekompatibilnými zložkami, môžu vyvolať nežiadúce prejavy. Aj ich vedľajšie reakcie nemusia byť v súlade so zdravotným stavom človeka.

Najdiskutovanejšia je reálna účinnosť BAL v kozmetike. Ich pozitívne vplyvy sa prejavajú až po dlhšom čase a laikmi sú ťažko preukázateľné. Toto neraz zneužíva reklama. Zveličuje výsledky používania KV s BAL v krátkom období, čím škodí ich povesti a vierohodnosti.

Veľká skupina BAL má však vedecky zdôvodnený a kozmetologicky preukázaný pozitívny, alebo aspoň podporný účinok na zdravie a vzhľad kože človeka. Renomované kozmetické spoločnosti vynakladajú obrovské finančné prostriedky na potvrdenie účinkov KV s BAL uznávanými klinickými testami. Predpokladom ich účinnosti je kvalitná základná receptúra finálneho KV, optimálne množstvo použitých BAL, vhodná fyzikálna forma a odpovedajúca technológia výroby. Ak sú BAL navyše zabudované do vhodných transdermálnych systémov, napríklad do lipozómov alebo tekutých kryštálov, prestup kožou sa výrazne zjednoduší a ich účinok zvýši.

5.2 Druhy biologicky aktívnych látok

BAL možno systemizovať podľa rôznych kritérií, akými sú pôvod, typ látky, účinky, rozpustnosť a polarita atď.

5.2.1 BAL podľa pôvodu

Kozmetickými trendami sú rastlinné a morské BAL, upúšťa sa od živočíšnych zdrojov. Napriek negatívneho postoju laickej verejnosti stále významnejšími sú BAL pripravené chemickými reakciami. Napríklad *alantoín* možno získať z koreňa kostihoja lekárskeho, ale aj organickou syntézou. Je nesporné, že mnohé látky syntetickej povahy majú pri nižšej cene často vyššiu čistotu, kvalitu a bezpečnosť ako prírodné látky.

5.2.2 BAL podľa polaritu

Do zárodočných vrstiev pokožky, či ešte hlbších vrstiev kože z bežných kozmetických formulácií prestupujú len lipofilné BAL. Hydrofilné BAL pôsobia len v povrchových vrstvách pokožky. Ak je žiadúci hlbší prestup látok kožou, hydrofilné BAL sa upravujú esterifikáciou lipofilnými skupinami. Príkladom je ester vitamínu C a kyseliny palmitovej – askorbylpalmitát. Ďalšou možnosťou je zakomponovanie hydrofilných BAL do hydrofilných častí transdermálnych nosičov, najmä lipozómov.

5.2.3 BAL podľa chemickej identity

Skupine *samostatne účinných BAL* možno priradiť chemický vzorec. Ich kozmetický účinok môže byť jednoznačný alebo vykazujú viacero prospešných účinkov. Patria sem osvedčené BAL ako aescín, alantoín, alfa-hydroxykyseliny, azulén, betaglukán, bisabolol, ceramidy, nukleové kyseliny, enzýmy, gamalinolénová kyselina, glykoproteíny, hypericín,

kyselina hyaluronová, močovina a jej deriváty, pyknogenol, skvalén, vitamíny lipofilné (A, E) a hydrofilné (C, B) a iné. Ale sú to aj neustále nové kozmetické „hity“, v súčasnosti napríklad fytosteroly, fytohormóny, genisteín, kinetín, koenzým Q10, kyselina ursolová a iné.

Ďalšie sú zmesou samostatne účinkujúcich BAL a iných zložiek. Nemožno im preto priradiť konkrétny chemický vzorec a ich účinok je viacsmerový. Označujú sa *komplexne účinné BAL*. Príkladom sú včelie produkty, koncentráty mliečnych bielkovín a lipidov, extrakty zárodočných biologických materiálov, extrakty z rastlinných a morských rias, kvasnice, biokomplexy ako Argirelín®, Adenoxín®, Boswellex®, D-Contraxol®, Matrixyl® a iné.

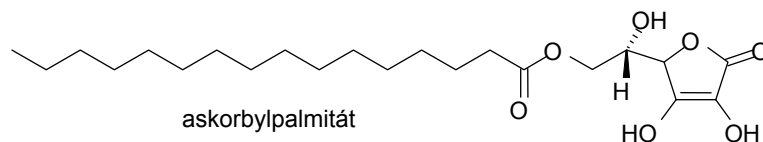
6. Vybrané samostatne účinné BAL

Uvedieme najosvedčenejšie BAL, ktorých účinky sú rokmi preverené i príklady kozmetologických novínok. Okrem triviálnych názvov v zátvorke uvedieme aj názov podľa medzinárodnej nomenklatúry kozmetických surovín *International Nomenclature for Cosmetic Ingredients (INCI)*, pretože takto je BAL označená na obale výrobku.

6.1. Vitamíny a provitamíny

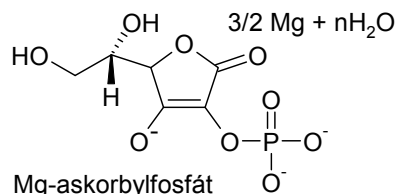
Pri vyváženej strave väčšinu vitamínov dostaneme cez krvné cievy do strednej vrstvy kože a odtiaľ i do zárodočnej vrstvy pokožky v dostatočnom množstve. U mladých zdravých ľudí našej populácie je nedostatok vitamínov skôr zriedkavý. Znížený prísun zapríčinený nesprávnou životosprávnou či diétou, zhoršená resorpcia alebo syntéza vitamínov v organizme dôsledkom nadmerného UV a ionizujúceho žiarenia, toxických látok, starnutia a chorôb, však vedú k celému radu nešpecifických kožných prejavov. Nedostatok niektorých vitamínov môže spôsobiť zmeny vo funkcii mazových a potných žliaz, vráskovatenie a nepravidelnú pigmentáciu kože, poruchy tvorby vlasov a stavu nechťov.

Askorbylpalmitát – Vitamín C palmitát (INCI: Ascorbyl palmitate)



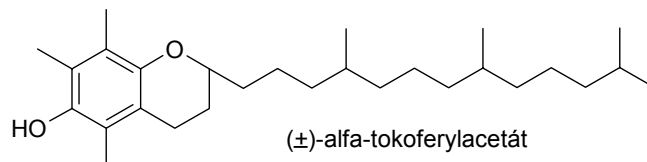
Synergickosťou k vitamínu E je hnacou silou antioxidačného systému kože. Askorbylpalmitát je stabilnejšou a z hľadiska prestupu kožou pre kozmetiku vhodnejšou formou ako hydrofilný vitamín C. Tento sa z neho uvoľňuje v prípravkoch za prítomnosti vitamínu E, čo okrem iného potláča vznik nežiaducich nitrózamínov vo výrobkoch emulzného typu obsahujúcich určité rizikové konzervačné a iné kozmetické látky. Vitamín C spevňuje slabé steny krvných kapilár, podporuje imunitu kože a tvorbu elastínu a kolagénu v koži, najmä v lipozómovom nosiči. Zvyčajné množstvo v KV je 0,05 – 0,2 %.

Magnézium askorbylfosfát (INCI: Magnesium ascorbyl phosphate)



Okrem svojich antioxidačných účinkov, v kombinácii s iónmi medi ako jeden z hlavných kofaktorov stimuluje syntézu kolagénu, čím zvyšuje pevnosť a hydratáciu pokožky. Zvyčajné množstvo v KV je 0,1 – 0,2 %.

Tokoferylacetát Vitamin E acetát (INCI: Tocopheryl acetate)



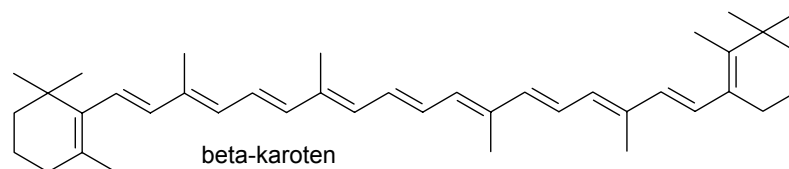
Spolu s derivátmi vitamínu C a ďalšími antioxidantami reguluje *oxidačný stres kože*. Oxidačný stres v koži vzniká posunom rovnováhy medzi antioxidačnými a prooxidačnými procesmi smerom k prooxidačným. Tieto poruchy rovnováhy spúšťajú buď externé zdroje (UVA a UVB žiarenie, ozón, smog, toxické látky) alebo príčiny sú endogénne (poruchy látkového metabolizmu, nesprávna životospráva, ale aj nadmerná fyzická aktivita).

Najnebezpečnejším dôsledkom oxidačného stresu sú *voľné radikály*. Poznatok, že môžu poškodzovať bunky a tkanivá, je známy vyše tridsať rokov. V ostatnom období sa však voľné radikály dávajú do priamej súvislosti so starnutím organizmu a mnohými chorobami. Škody, ktoré páchajú vo vnútri organizmu, nevidíme. Markantne sa však prejaví na koži, najmä na lokalitách nechránených odevom, teda na tvári, krku a rukách. Z hľadiska kozmetických prejavov sú škodlivé najmä štyri účinky voľných radikálov:

- *Oxidujú lipidy pokožky.* Oxidované interbunkové a intrabunkové lipidy neplnia ochranné a kozmetické funkcie v pokožke.
- *Poškodzujú zárodočné bunky pokožky.* Radikálovým procesom postihnutá zárodočná bunka sa na obnove pokožky podieľa len pomaly alebo vôbec nie. Čím väčší je počet postihnutých zárodočných buniek, tým je regeneračná schopnosť pokožky slabšia a jej vzhľad horší. Zárodočné bunky pokožky priemerného päťdesiatročného človeka sa delia mitózou iba z polovice tak často ako u dvadsaťročného.
- *Spôsobujú neprirodzené správanie melanocytov pokožky.* Najhorším prejavom je vznik najzhubnejšej formy rakoviny – kožného melanómu.
- *Poškodzujú štruktúrne proteíny a bunky (fibrocyty),* v ktorých sa proteíny tvoria. V postihnutých fibrocytoch sa nevytvára alebo vytvára len málo elastínu a kolagénu. Dôsledkom je ochabnutá, presušená koža s predčasnými vráskami.

Deriváty vitamínu E pôsobia mimoriadne protektívne proti voľným radikálom najmä v opaľovacích a postopaľovacích KV. V kombinácii s derivátmi vitamínu A spomaľujú starnutie kože v *anti-aging* kozmetike pre zrelú pleť. Zvyčajné množstvo v KV je 1 – 2 %, v kvalitných KV 2 – 6 %.

β- Karotén (INCI: Beta-carotene)

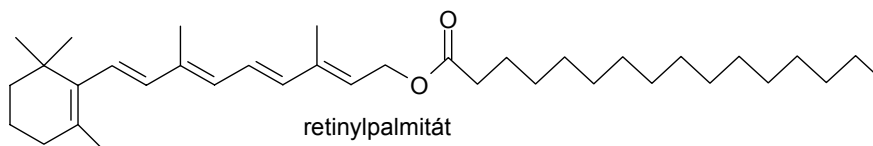


Za kozmetickú jednotku, „vitamín krásy“, sa považuje vitamín A (INCI: Retinol). Urýchľuje tvorbu nových buniek pokožky a vlasu, reguluje tvorbu mazu a znižuje rohovatenie pokožky. Pri jeho nedostatku pokožka vyschýňa, vznikajú predčasné vrásky. Nevýhodou

retinolu je nestabilita, preto sa do KV používa jeho prekursor β -karotén, alebo stabilnejšie deriváty, najmä *Retinylpalmitát*.

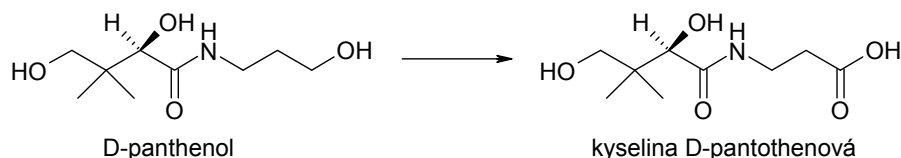
β -karotén urýchľuje produkciu melanínu v melanocytoch pokožky, čo sa využíva v predopaľovacích KV. V postopaľovacích KV vykazuje antioxidačné účinky v pokožke poškodenej UV žiarením. Najväčšie kozmetické uplatnenie má však pri stimulácii mitotického delenia zárodočných buniek starnúcej pokožky – široko sa uplatňuje v protivráskových prípravkoch. β -karotén je lipofilný, spôsobuje žltó-oranžové sfarbenie KV, termolabilný nad 40 °C a oxidačne nestabilný. Zvyčajné množstvo v KV je 0,05 – 0,2 %.

***Retinylpalmitát* Vitamin A palmitát (INCI: Retinyl palmitate)**



Zvyšuje elasticitu pleti, pomáha pleti poškodenej UV žiarením. Nedostatok vedie k šupinatosti kože, sivému vzhľadu povrchu. Je lipofilný, termolabilný nad 40 °C. Obvyklé množstvo v KV je 0,5 – 1,0 %. Vitamín A a jeho deriváty je jedným z mála vitamínov, ktorého predávkovanie vedie ku poškodeniu kože.

***D-panthenol* (INCI: Panthenol)**



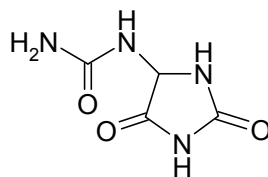
Len pri málokterých kozmetických látkach je viacsmerný účinok taký nepochybný ako pri D-pantenole. Pôsobí ako provitamín B₅, ktorý sa v koži oxiduje na vitamín B₅ – kyselinu pantoténovú. Okrem zdravotných problémov jeho nedostatok spôsobuje kozmetické defekty, napr. predčasné šedivenie vlasov, drsnú, suchú, citlivú pokožku náchylnú na ekzémy, nadmernú tvorbu rohoviny (napr. na päťkách, lakťoch), degeneráciu nechťov, zápaly a opuchy sliznice ústnej dutiny. Kozmetikou s D-pantenolom možno mnohé problémy zmierniť.

Potvrdilo sa, že urýchľuje obnovu zárodočnej vrstvy pokožky, a tým i epitelizáciu poškodeného kožného tkaniva. Uplatňuje sa preto v KV po opaľovaní a po holení, na vetrom a mrazom narušenú pokožku, vo farmaceutických prípravkoch na popáleniny a odreniny. Keďže má i hydratačné vlastnosti, v kombinácii s derivátmi vitamínov A a E najmä v lipozómovej formulácii, sa osvedčil v regeneračnej kozmetike pre starnúcu suchú pleť so sklonom ku vráskam, ktorá sa pri pravidelnom užívaní prípravkov s pantenolom stane pružnejšou a hladšou. Suché štiepiace sa vlasy po pantenolovej kúre získajú lesk, najmä ak sa vonkajšia aplikácia doplní vnútorným užívaním pantenolu. Zvyčajné množstvo v kozmetických emulziách je 1,5 %, v kvalitných krémoch 2 %, v šampónoch 0,5 – 1 %.

Menej často ako pantenol sa do KV pridáva kyselina pantoténová, najmä jej vápenatá soľ. Účinok je podobný pantenolu.

6.2 Niektoré iné osvedčené kozmetické BAL

Alantoín (INCI: Alantoin)

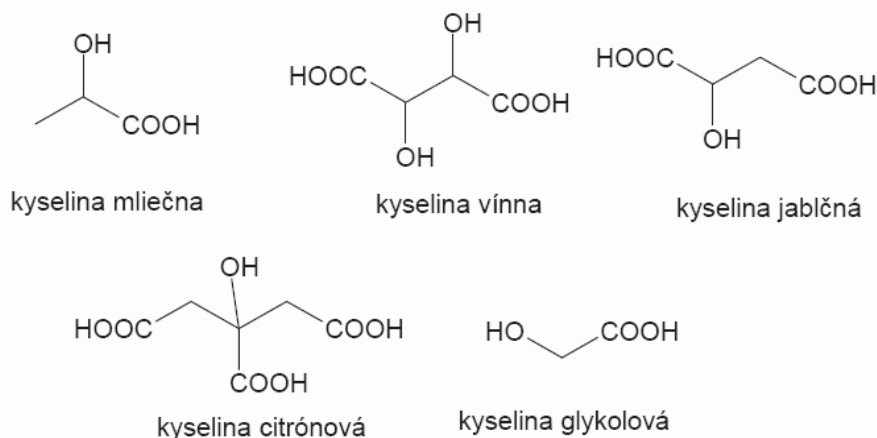


allantoin

Alantoín je prirodzená zložka ľudského organizmu a v kozmetike jedna z najvýznamnejších BAL. Používa sa rastlinný alantoín napr. z kostihoja lekárskeho alebo jeho syntetická obdoba. Podporuje bunkovú obnovu pokožky, vďaka čomu má výnimočné regeneračné účinky pre starnúcu pleť, urýchľuje obnovu zdravého tkaniva pokožky poranenej, či poškodenej slnkom, vetrom a mrazom. Alantoín nielenže toleruje aj citlivá pokožka, ale sám potláča podráždenie kože, čím pôsobí preventívne v KV, kde možno vyvolať nežiadúce kožné reakcie. Deriváty syntetického alantoínu majú tiež dezinfekčné a dezodoračné účinky, takže sa aplikujú do prípravkov po holení a proti poteniu, prípravkov na zmiernenie akné, do detskej kozmetiky, ale aj do zubných pást a podobne. Zvyčajné množstvo v KV je 0,5 – 1,5 %.

Alfa-hydroxykyseliny

(INCI: Citric Acid resp. Malic Acid resp. Tartaric Acid resp. Lactic Acid resp. Glycolic Acid)



AHAs (z angl. Alpha Hydroxy Acids) sú prírodné kyseliny s hydroxylovou skupinou na alfa uhlíku (odtiaľ názov). Kyselina citrónová, jablčná a vínna sa vyskytujú najmä v kyslejšom ovocí – v citrusových plodoch, ríbezliach, čučoriedkach, hrozne, nezrelých jablkách a v hruškách, usadeninách červeného vína (ovocné kyseliny), kyselina mliečna v kyslej kapuste, jogurte a v kyslom mlieku, kyselina glykolová v zelenom čaji, nezrelom hrozne, cukrovej repe a v cukrovej trstine. V súčasnosti sa vyrábajú aj synteticky. AHAs sa používajú už desaťročia v potravinárstve, farmácii, dermatológii a v nízkych koncentráciách na iné účely aj v kozmetike. Za kozmetickú revolúciu 90. rokov 20. stor. sa však považuje objavenie ich účinkov pre regeneračné pleťové prípravky. V skutočnosti sa jedná o znovuobjavenie, pretože mnohé účinky ovocných kyselín využívala už Kleopatra a Maria Antoinetta.

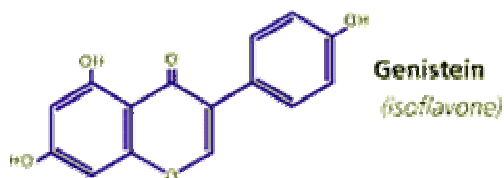
Potvrdili sa nasledujúce pozitívne účinky AHAs :

- *Urýchľujú exfoliáciu* – odlupovanie odumretých buniek pokožky (pôsobia ako chemický peeling), čím stimulujú bunkovú obnovu – pokožka pôsobí sviežejším a hladším dojmom. Efekt je zrejмый najmä na zhrubnutých typoch pleti s výraznými pórmami.
- *Uvoľňujú upchaté vývody mazových žliaz* – tlmia akné.
- *Bielia* nežiaduce pigmentové škvrny na pokožke.
- *Prekrvujú a tonizujú* suchú a unavenú pokožku.

Spomalenie starnutia pokožky je polemičkou. Protivráskové účinky sa preukázali iba opakovanou aplikáciou prípravkov s vysokými koncentraciami AHAs a ich solí (viac ako 20 %), ktoré však patria do rúk kozmetičky špeciálne vyškolenej na prácu s nimi. Korektívna dermatológia na chemický peeling využíva prípravky s 30 – 50 % AHAs. V KV pre malospotrebiteľov sú AHAs obsiahnuté zvyčajne s koncentraciou 1 – 8 %. Aj tak môžu pri citlivejšej pokožke vyvolať neúmerne sčervenanie, opuch, svrbenie či pálenie. Pokožka po aplikácii AHAs je senzitivnejšia citlivejšia na slnečné žiarenie. S použitím AHAs v kozmetike sú spojené ešte viaceré problémy.

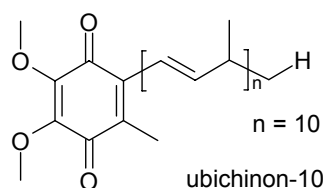
6.3 Novinky v kozmetických BAL

Genisteín (INCI: Genistein)



Genisteín, izoflavón izolovaný zo sóje, patrí medzi nové kozmetické BAL. Po dietetických aplikáciach sa preukázali jeho prospešné vlastnosti aj topickou cestou prostredníctvom KV. Ako fytohormón pôsobí podporne pre ochabnutú stárnucu kožu. V kozmetike má aj potenciál preventívnej látky na zmiernenie poškodenia následkom slnečného žiarenia. Najnovšie výskumy naznačujú dokonca inhibíciu iniciálnej fázy karcinogenézy spôsobenej UV žiarením. Genisteín sa uplatňuje v postopaľovacej kozmetike a prípravkoch na spomalenie starnutia kože. Zvyčnané množstvo v KV je 0,2 – 0,8 %.

Koenzým Q10 (INCI: Ubiquinone)



V mitochondriách buniek funguje ako iniciátor premeny energie. Najnáročnejšie na spotrebu koenzýmu Q10 sú energeticky náročné bunky (srdcové, pečňové, svalové a kožné). Bunky zdravého mladého človeka obsahujú dostatočné množstvo koenzýmu Q10. V staršom veku klesá jeho prirodzená produkcia a jeho množstvo už nestačí na krytie potrieb organizmu. Znižovanie koenzýmu Q 10 sa dáva do súvisu s oslabením svalstva a celého organizmu starších ľudí. Zníženú tvorbu koenzýmu Q 10 podporujú choroby, najmä srdcovo-cievne a poškodenia pečene, ako aj nedostatok vitamínov skupiny B v diéte. Podobne ako

pri iných antioxidantoch, koenzým Q10 sa vyčerpáva pri nadmernej záťaži – u športovcov, ťažko pracujúcich a ľudí vystaveným psychickému a oxidačnému stresu.

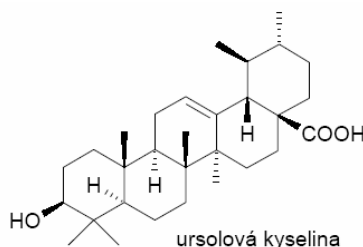
Je prirodzenou zložkou asi 20 kožných enzýmov, ako ich prostetická časť. Bezprostredne súvisí s kozmetickými prejavmi starnutia.

Preukázali sa tieto pozitívne účinky koenzýmu Q10 cestou kvalitných KV:

- *Aktivizuje* delenie zárodočných buniek pokožky, a tým jej regeneráciu;
- *Zlepšuje detoxikáciu* organizmu – pomáha zneškodňovať kozmeticky i zdravotne nebezpečné voľné radikály a vnútorné aj vonkajšie toxíny v koži;
- *Zvyšuje adstringenciu* buniek mäkkého zubného lôžka – zmierňuje paradentózu v profylaktických protiparadentóznych géloch. Niektorí odborníci považujú paradentózu za indikátor nedostatku koenzýmu Q10 v organizme.

Koenzým Q10 je lipofilný, termolabilný nad 40 °C, spôsobuje žlté sfabenie KV. Zvyčajné množstvo v KV je 0,05 – 0,2 %.

Kyselina ursolová (INCI: Ursolic acid)



Blokuje kozmeticky nežiaduce enzýmy, ktoré sa aktivizujú oxidačným stresom. Sú nimi elastáza, hyaluronidáza, lipooxygenáza a cyklooxygenáza. Kyselina ursolová sa nachádza v *rozmaríne lekárskej*, *medovke lekárskej*, *šalvii lekárskej* pod. ale na kozmetické účely sa získava predovšetkým zo *zemežlče menšej* extrakciou etanolom a následnou frakčnou kryštalizáciou. Aplikuje sa najmä do regeneračných prípravkov po opaľovaní a na zrelú pleť. Zvyčajné množstvo v KV je 1 – 2 %.

6.4 Novinky v biokomplexoch

Inovačný potenciál biokomplexov je najmarkatnejší v kozmetike pre zrelú pleť. Príkladom je protivrásková starostlivosť *Résolution* z laboratórií Lancôme. Základom je *D-Contraxol*[®] (komplex minerálov, anti-elastázy, vitamínov, rastlinných a syntetických látok v nanokapsuliach), chránená až 11 patentami. Vichy Laboratoires ponúkajú protivráskovú starostlivosť *Myokine* na báze patentovaného komplexu *Adenoxin*[®] (hlavnými zložkami sú horčík, adenosín a mikroskopické vosky, ktoré rozptyľujú svetlo). Francúzsky výrobca BAL, spoločnosť Sederma SA v spolupráci s Procter&Gamble, ponúka *Matrixyl*[®] (hlavná zložka Palmitoyl pentapeptide-3).

Obrovský progres nastáva pri kozmetickej alternatíve za bolestivé zákroky korektívnej dermatológie protivráskovými botoxovými injekciami (obdoba klobásového toxínu dočasne inhibujúceho mimické svalstvo, čím vizuálne zmierni vrásky). Laboratória L'Oréal Paris ako odpoveď vyvinuli látku *Boswellex* (fytokomplex kyseliny boswelovej, mangánu a ďalších látok). Španielsky výrobca BAL spoločnosť Lipotec zasa uviedol nedávno na trh inú látku s botoxovým efektom – *Argireline*[®] (hlavná zložka Acetyl hexapeptide-3) a pod.

Vývoj inteligentných BAL transportovaných inteligentným targetingom je budúcnosťou kozmetickej chémie.

Odporúčaná alebo použitá literatúra

- [1] Hojerová, J.: *Kozmetická chémia*. v: Kolektív autorov: *Odhalené tajomstvá chémie*. Bratislava: Vydavateľstvo Veda 2006, v tlači.
- [2] European Commission: *EC Enterprise and Industry Directorate General – Consumer Goods – Cosmetics*. Last update: 20/12/05
- [3] *Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 658/2005 zo 14. decembra 2005, ktorým sa ustanovujú požiadavky na kozmetické výrobky*. Zbierka zákonov č. 658/2005, čiastka 260, s. 5806-5985 In: www.zbierka.sk
- [4] Krs, V.: *Materiály I*. Praha: Vydavateľstvo Informatorium, 2001.
- [5] Hojerová, J.: *Kozmetika – zdravie – krása*. Bratislava: Vydavateľstvo Foxi, 2004.
- [6] Hojerová, J. Preislerová-Rejťová, K.: Transportné systémy biologicky účinných látok v kozmetike. *Česká a slovenská farmacie*, XLIV 2 (1995), 90.
- [7] *Rozhodnutie 96/335/ES zriaďujúce zoznam a obecnú nomenklatúru zložiek používaných v kozmetických výrobkoch* OJ L 132, 01.06.96, v zmysle neskorších doplnkov. In: <http://europa.eu.int>
- [8] Hojerová, J.: *Kozmetická chémia*. Metodický materiál pre učiteľov stredných škôl. Bratislava: MŠ SR, 1998.
- [9] Barel, A. O., Paye, M., Maibach, H. I.: *Handbook of Cosmetic Science and Technology*. New York: Marcel Dekker Inc., 2001.
- [10] Hojerová, J.: Koenzým Q10 – význam, vlastnosti a využitie vo výžive a kozmetike. *Česká a slovenská farmacie*, XLIX 3 (2000), 119.
- [11] Flick, E. W.: *Cosmetics & Toiletries Formulations Database*. Norwich: William Adrew Publishing, 2005.
- [12] Šmidrkal, J., Krs, V., Filip, V., Vokáčová, M., Bartošová, E., Prekop, J.: *Aktívni složky v kosmetických přípravcích*. v: Sborník Mezinárodní kosmetologické konference, Brno, Praha: Kosmetologická společnost České republiky, 2005, 29

CHÉMIA A BIOLÓGIA

Doc. Ing. Soňa Jantová, PhD.,
Oddelenie biochémie a mikrobiológie, Ústav biochémie, výživy a ochrany zdravia

Biológia je veda o živote, ktorá skúma všeobecné formy a vlastnosti života. Z hľadiska rozsahu biológia predstavuje súhrn jednotlivých vedných odborov študujúcich živé biologické systémy. **Život** je bez výnimky viazaný na existenciu priestorovo ohraničených a v čase obmedzených sústav – na existenciu živých jedincov. **Jedinec** je základnou živou sústavou vykonávajúcou všetky základné životné funkcie, a teda sústavou schopnou samostatnej existencie. Takouto sústavou môže byť aj bunka. **Bunka** je základnou fundamentálnou jednotkou živej hmoty. Všetky ostatné formy organizácie živých sústav sú od nej odvodené. Z toho vyplýva, že všetky fenomény života v akejkolvek podobe majú svoj základ v bunke. Poznanie bunkových procesov je teda základom poznania všetkých životných procesov prebiehajúcich na vyšších úrovniach biologickej organizácie. Veľkosť bunky je zväčša mikroskopická. Bunka môže byť študovaná svetelným alebo elektrónovým mikroskopom a má rôzny tvar. Na druhej strane existujú bunky, ktorých veľkosť sa meria v centimetroch (svalové bunky, slepačie vajce). Genetický materiál bunky sa vyskytuje v chromozómoch. Všetky biologické systémy (sústavy, jedince, bunky) majú svoju vnútornú organizáciu – **stavbu**.

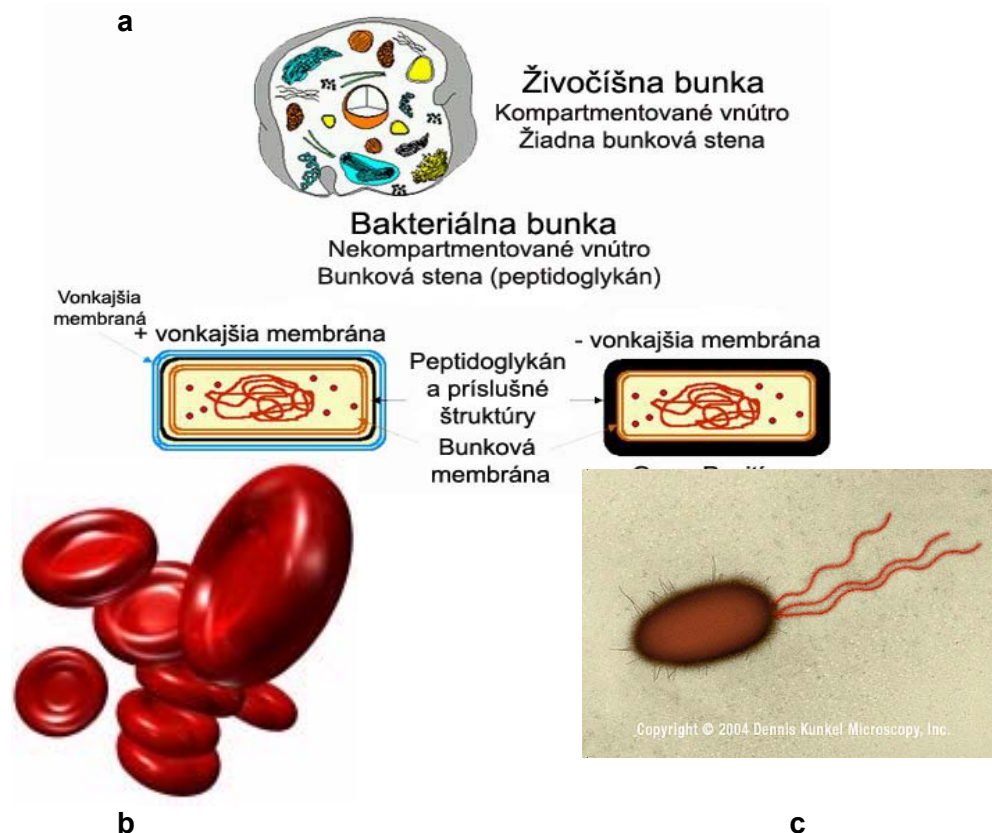
Podľa zložitosti vnútornej organizácie buniek existujú dva typy buniek: **prokaryotické bunky** (majú jednoduchšiu vnútornú organizáciu) a **eukaryotické bunky** (majú zložitejšiu organizáciu). Základné zložky bunky môžu byť popísané nielen z hľadiska jej zložitosti vnútornej organizácie, ale aj z chemického hľadiska. Z **chemického hľadiska** je bunka neobyčajne zložitou sústavou. Priemerne veľká bunka (eukaryotická) je tvorená rádovo 4 200 miliardami molekúl rôznych chemických zlúčenín a 225 biliónov molekúl vody. Všetky tieto molekuly musia byť usporiadané tak, aby realizovali účelný tok látok, energie a informácie. Za základné zložky bunky z chemického hľadiska možno považovať molekuly. Niektoré „malé“ molekuly sa kovalentne spájajú a vytvárajú makromolekuly – biopolyméry (bielkoviny, nukleové kyseliny, polysacharidy). Makromolekuly sa spájajú (nekovalentnými väzbami) do vyšších celkov – nadmolekulových komplexov (napr. ribozómy, biomembrány, mikrotubuly atď.). Rôzne nadmolekulové komplexy vytvárajú bunkové organely a všetky bunkové organely spolu tvoria bunku.

Chemické zlúčeniny ako stavebné látky živých sústav

Z rozboru chemického zloženia živých sústav vieme, že obsahujú rádovo stovky až tisíce rôznych chemických zlúčenín, ktoré sú pre ich existenciu nepostrádateľné. Prvkové zloženie organizmov je kvalitatívne zhodné s anorganickou prírodou, avšak v biosfére sa niektoré prvky hromadia viac než iné (kvantitatívne rozdiely). Chemické zlúčeniny nachádzajúce sa v živých systémoch možno rozdeliť na **anorganické** (voda, soli, plyny) a **organické**. Od neživej prírody sa kvantitatívne i kvalitatívne líši živá príroda, najmä schopnosťou programovane tvoriť organické molekuly. Niektoré organické látky môžu vznikať i abiotickou cestou, ich vznik je však náhodný a prebieha relatívne v malom množstve. Organické zlúčeniny sú v organizme buď **nízkomolekulové** (napr. voľne monosacharidy, aminokyseliny, mastné kyseliny alebo koenzýmy, vitamíny), **vysokomolekulové** (napr. polysacharidy, polypeptidy, nukleové kyseliny), spoločne potom tvoria **nadmolekulové komplexy** (napr. nukleoproteíny - ribozóm, chromátin; glykoproteíny, lipoproteíny, glykolipidy - biomembrána; chromoproteíny farbivá hemoglobín, karotenoidy, chlorofyly; metaloproteíny - dýchacie enzýmy).

Aminokyseliny sú organické kyseliny, v ktorých jeden alebo viac vodíkov je nahradených aminoskupinou, prípadne obsahujú hydroxylovú, tiolovú resp. fenyllovú skupinu.

Vzájomnou väzbou dvoch alebo viacerých aminokyselín vznikajú **peptidy** (dipeptid, tripeptid, polypeptid). Pri tejto väzbe vzniká **peptidová väzba** -CO-NH- medzi



Obr. 1 Stavba bunky (a), červená krvinka (b), baktéria *Escherichia coli*

karboxylovou skupinou jednej aminokyseliny a aminoskupinou druhej aminokyseliny. Polypeptidy s molekulovou hmotnosťou od 10 000 do niekoľko miliónov sa nazývajú **bielkoviny**. Sú spolu s nukleovými kyselinami základnými zlúčeninami živej hmoty. Polypeptidové reťazce bielkovín sú v priestore určitým spôsobom orientované a vytvárajú zložitú trojrozmernú štruktúru - tzv. **kvartérnu štruktúru** bielkovín. Podľa štruktúry poznáme fibrilárne bielkoviny (kolagén, F aktín, myozín), ktoré sú schopné polymerizovať a vytvárať vláknité štruktúry. Bielkoviny sú integrálnou zložkou všetkých bunkových organel, pôsobia ako katalyticky aktívne enzýmy, plnia významnú úlohu pri prenose genetickej informácie a rôznych signálov (imunoglobulíny, bielkovinové hormóny) resp. pôsobia ako receptory, ktoré môžu signály prijímať a transformovať ich na iné signály (lipoproteíny, glykoproteíny). Rastliny a niektoré mikroorganizmy dokážu syntetizovať bielkoviny zo základných substrátov (CO_2 , H_2O a anorganických dusíkatých zlúčenín). Živočíchy sú odkázané na príjem rastlinných alebo živočíšnych bielkovín, ktoré sú v procese trávenia rozkladajú na aminokyseliny a z nich potom budujú svoje špeciálne bielkoviny.

Sacharidy sú organické zlúčeniny zložené z C, H, O, ich deriváty a zložené sacharidy obsahujú aj P, S, N. Slúžia ako zdroj energie pre metabolické procesy (glukóza), sú zložkou genetickej informácie (ribóza, deoxyribóza) resp. podporných a ochranných štruktúr (celulóza v bunkovej stene, glukozamín v chitíne stien buniek húb, hmyzu a niektorých baktérií). Zúčastňujú sa na osmotických procesoch a slúžia ako rezervné látky rastlinných buniek (škrob) a živočíšnych buniek (glykogén). V spojení s bielkovinami môžu byť súčasťou membránových receptorov (glykoproteíny).

Lipidy sú organické látky nerozpustné vo vode ale rozpustné v organických rozpúšťadlách. Sú to estery alkoholov (glycerolu, cerylalkoholu, cetylalkoholu,

mericylalkoholu a sfingozínu) a vyšších mastných kyselín (kyselina palmitová, stearová, olejová, linolová). V biomembránach sa vyskytujú najmä glacerolfosfatidy (fosfatidylcholín - lecitín), fosfatidylserín, fosfatidyletanolamín - kefalín, difosfatidylglycerol -kardiolipin); sfingofosfatidy (sfingofosfatidylcholín - sfingomyelín); cholesterol a glykolipidy (cerebrozidy, gangliozydy). Okrem toho, že sú základnou stavebnou zložkou biomembrán, slúžia ako zásobná a energeticky bohatá látka bunky.

Nukleotidy sú zlúčeniny dusikátého heterocyklu typu purínu alebo pyrimidínu s pentózou (ribóza, 2- deoxyribóza) a kyselinou fosforečnou. Kondenzáciou nukleotidov vznikajú polynukleotidové reťazce - **nukleové kyseliny**. K významným bunkovým nukleotidom patria napr. adenosíntrifosfát (ATP), uridíndifosfát (UDP), cytozínidifosfát, cyklický adenosínmonofosfát (AMP), nikotínamidadenínidnukleotid (NAD), acetylkoenzým A (acetyl-CoA) a pod. Existujú dva typy nukleových kyselín : deoxyribonukleová (DNA) a ribonukleová (RNA).

DNA je pravotočivá dvojzávitnica pozostávajúca z dvoch polynukleotidových reťazcov. Základ polynukleotidového reťazca tvorí pentóza (deoxyribóza) a fosfátová skupina. Bázy (purín - adenín , A a guanín, G; pyrimidíny - cytozín, c a tymín T) sú viazané na sacharid a tvoria postranné výbežky molekuly. V dvojzávitnici smerujú kolmo na pozdĺžnu os molekuly a puríny sa viažu s pyrimidínmi vodíkovými väzbami. Sférické a väzbové vlastnosti určujú jednoznačne **komplementárne páry** A s T a G s C. DNA je nositeľom základnej genetickej informácie bunky. Poradie báz v jej molekule je kódovaná primárna štruktúra bielkovín (pozri učebnicu biochémia).

Molekula **RNA** je známa zväčša ako jednovláknová. Primárna štruktúra RNA sa veľmi podobá primárnej štruktúre DNA. Rozdiel je iba v tom, že v RNA sa nachádza D-ribóza a namiesto tymínu uracil, U. V niektorých miestach sa na základe jedného vlákna vytvárajú slučky, v ktorých sa môžu protilahlé bázy párovať podľa princípu komplementarity. RNA je tvorená na základe matrice DNA. V bunke je niekoľko typov RNA, ktoré sa líšia funkciou a stavbou molekuly: ribozomálna RNA (rRNA tvorí 50 - 80 % celkového obsahu RNA v bunke, 3 až 4 typy molekúl), **informačná** RNA (mRNA, 5 - 10 % celkovej RNA, je tvorená heterogénnymi molekulami rôznej hmotnosti), **transférová** RNA (tRNA, 10 - 20 % celkovej RNA, 60 druhov molekúl asi po 75 nukleotidoch). V jadre eukaryontov je **heterogénna** jadrová RNA (hnRNA) - primárne transkripty časti DNA, ich úpravou vznikajú najprv pre-mRNA (prekurzorová RNA) a potom cytoplazmové mRNA a **malá jadrová** RNA (snRNA), slúžia pri úprave pre-mRNA na cytoplazmovú mRNA).Všetky typy RNA sú kópie DNA, v jadre bunky sa tvoria ich prekursori, ktoré sa upravujú a prenášajú do cytoplazmy, kde sa zúčastňujú v procese tvorby bielkovín.

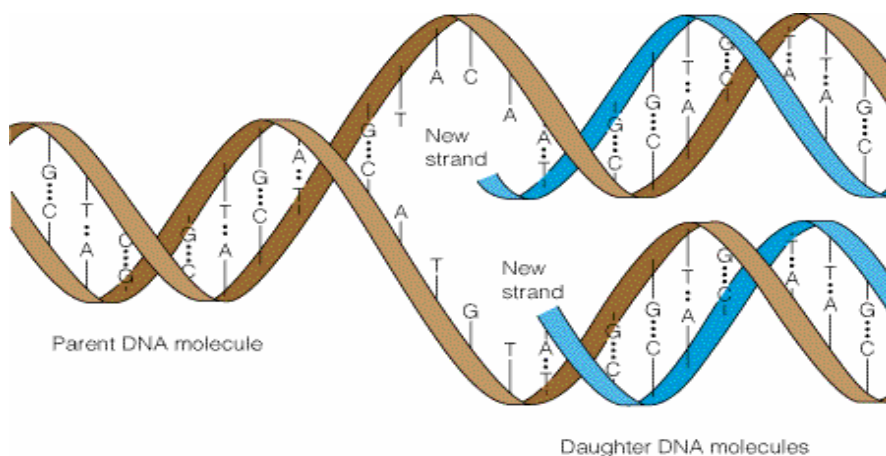
Chemické zlúčeniny ako produkty živých sústav

Chemické látky môžu byť produktami živých sústav, ktoré potom slúžia ako základné priemyselné suroviny. V priemyselnej produkcii sa využívajú nielen jedince - mikroorganizmy, živočíchy a rastliny, ale aj samotné živočíšne a rastlinné bunky a dokonca sa ako produkty využívajúce sa najmä v medicínskej praxi používajú aj živočíšne bunky, tkanivá resp. orgány.

Mikroorganizmy majú najbližší vzťah k výžive človeka: na jednej strane sú hlavnou príčinou skazy potravín, na druhej strane sa s ich pomocou niektoré potraviny (syry, mliečne výrobky, víno, pivo, droždie, ocot a pod.) pripravujú alebo konzervujú (kvasená kapusta).

Pri **výrobe potravín** - vína, piva, octu, etanolu, destilátov, mliečnych a mäsových fermentovaných produktov, sa ako producenti fermentačných produktov používajú baktérie, kvasinky aj vláknité huby. Medzi baktérie dôležité z hľadiska ich potravinárskeho významu patria tzv. mliečne, maslové a octové baktérie. Z mliečnych baktérií sa v mliekarenskom priemysle požívajú hlavne rody *Lactococcus* a *Lactobacillus*. Octové baktérie anaeróbne oxidujú etanol na kyselinu octovú. Spontánne zoctovenie vína je klasický spôsob výrobu octu. Na priemyselnú výrobu octu sa využíva rod *Acetobacter*. Kvasinky sú bohaté na vitamíny a väčšinu esenciálnych aminokyselín pre človeka a zvieratá. Priemyselne sa

kultivujú na výrobu potravín a krmív. Technologicky dôležitými rodmi sú *Saccharomyces* a *Candida*. Z húb majú biotechnologický význam rody *Mucor*, *Rhizopus*, *Penicillium*, *Scopulariopsis* a *Aspergillus*.



Obr. 2 Replikácia DNA

Mikroorganizmy produkujú do kultivačného média užitočné produkty metabolizmu, ktoré slúžia ako základné suroviny pre priemysel. K mikrobiálnym produktom, ktoré sa priemyselne vyrábajú patria: **organické kyseliny** (kyselina octová, mliečna, citrónová, askorbová, glukónová a iné), **vitamíny** (B₂, B₁₂), **aminokyseliny** (kyselina glutámová, lyzín, treonín), **antibiotiká** (penicilíny, cefalosporíny, streptomycín a iné), **nukleotidy**, **alkoholy** a **ketóny** (etanol, acetón, butanol), **alkaloidy**, **enzýmy** (amyláza, penicilínáza, invertáza a iné) a **polysacharidy** (xantán, dextrán).

Producenti organických kyselín a rozpúšťadiel patria k mliečnym resp. octovým baktériám a k hubám z rodov *Aspergillus* a *Rhizopus*. Vitamíny produkujú najmä baktérie z rodov *Bacillus*, *Propionibacterium* resp. *Streptomyces* a askomycéta rodu *Ashbya*. Na priemyselnú výrobu butanolu a acetónu kvasnou cestou sa používa sporotvorná, tyčinkovitá baktéria z rodu *Clostridium*. Produkčnými kmeňmi aminokyselín sú baktérie z rodov *Corynebacterium* a *Escherichia*.

Antibiotiká sú prvými priemyselne vyrábanými mikrobiálnymi metabolitmi, ktoré sú typickými produktami sekundárnych metabolických dráh. Ako produkčné mikroorganizmy sa používajú huby rodov *Penicillium*, *Cephalosporium*, aktomycétý rodu *Streptomyces* a baktérie rodu *Bacillus*.

Mnohé mikroorganizmy sú schopné priemyselne produkovať aj **enzýmy** a **inhibítory enzýmov**. Ako produkčné mikroorganizmy enzýmov sa používajú baktérie z rodov *Escherichia*, *Bacillus*, kvasinky rodu *Saccharomyces* a vlákňité huby rodu *Aspergillus*. Enzýmy nachádzajú široké uplatnenie v medicíne, farmácii, potravinárskom, textilnom resp. papierenskom priemysle a vo výskume. Na produkciu inhibítorov enzýmov, ktoré môžu ovplyvňovať klíčenie semien a biologické funkcie zvierat a človeku, sa používajú niektoré druhy z rodov *Pseudomonas*, *Streptomyces*, *Fusarium* a *Penicillium*.

Na fermentačnú produkciu **alkaloidov** sa používa vlákňitá huba rodu *Claviceps*. Niektoré mliečne baktérie rodu *Leuconostoc* produkujú zo sacharózy veľké množstvo extracelulárneho polysacharidu **dextránu**. Tvorba dextránu je síce nežiadúcim úkazom v cukrovarníctve, no na druhej strane sa v medicíne používa ako významná náhrada krvnej plazmy. Vlákňité huby rodu *Aureobasidium* majú schopnosť **rozkladať celulózu, hemicelulózu, xylany a lignín**.

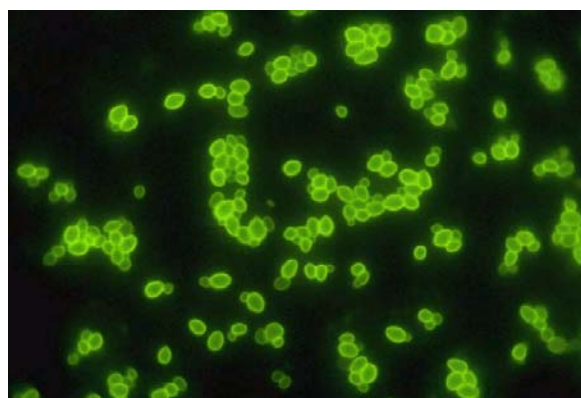
Niektoré mikroorganizmy sú patogénne pre hmyz, čo sa využíva pre priemyselnú výrobu tzv. mikrobiálnych **pesticídov**. Používajú sa niektoré baktérie rodov *Bacillus*,

Clostridium, *Enterobacter*, *Proteus* *Xenorhabdus*. Z húb sa používajú rody *Hirsutella*, *Metarrhizium* a *Beauveria*.

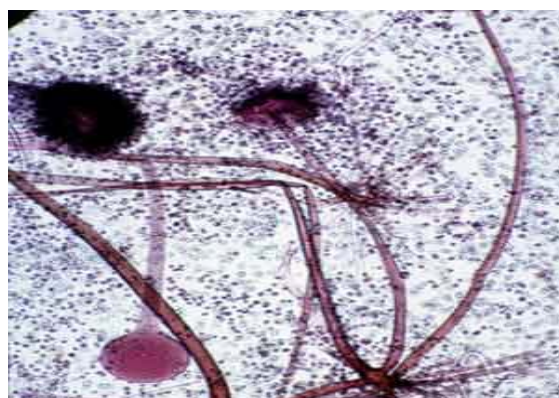
Mikroorganizmy sú schopné uskutočňovať aj špecifické **transformačné reakcie**, ktoré zahrňujeme do troch základných skupín: oxidácie, redukcie a zmiešané reakcie. Priemyselný význam majú mikrobiálne transformácie steroidov, pretože mnohé steroidné zlúčeniny sa využívajú v medicíne. Široké enzýmové vybavenie bakteriálneho rodu *Pseudomonas* spôsobilo, že niektoré druhy sa používajú na priemyselné oxidácie rôznych organických zlúčenín, najmä pri výrobe liekov. Rovnako aj vláknitá huba z rodu *Rhizopus* sa používa pri špecifických oxidáciách steroidných zlúčenín pri výrobe niektorých liekov.

Pri **tvorbe a zachovaní životného prostredia** na Zemi, pri odstraňovaní nežiadúcich účinkov civilizačných faktorov na prírodu ako aj pri **likvidácii priemyselných odpadov** a následkov niektorých ekologických havárií zohrávajú nezastupiteľnú úlohu baktérie. Niektoré druhy aktinomycétnych baktérií rodu *Rhodococcus* sú schopné využívať alifatické i polycyklické uhľovodíky, nitrované aromatické zlúčeniny, pyridín, steroidy, benzoán, detergenty a niektoré pesticídy. Zúčastňujú sa tiež na rozklade lignínu a huminových kyselín. Nesporulujúce tyčinkovité grampozitívne baktérie rodu *Cellulomonas* sú schopné rozkladať celulózu. Lignocelulózový komplex a mnoho ďalších organických zlúčenín sú schopné rozkladať aj baktérie rodu *Thermomonospora*. Na biotechnologické čistenie ropy sa používa kvasinka z rodu *Candida* ktorá je schopná metabolizovať n-alkány. Dobrý rast na n-alkánoch však poskytujú tiež príslušníci rodu *Pichia* a *Debaryomyces*.

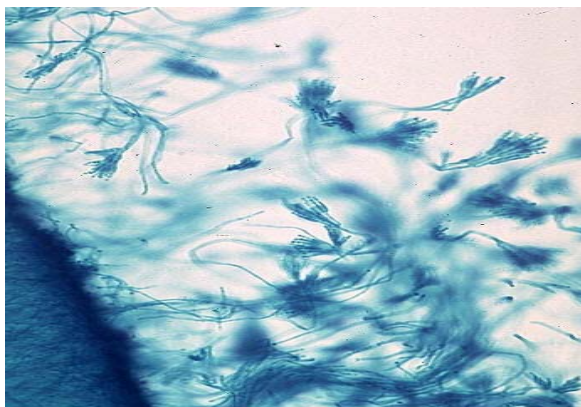
Pri biologickom **čistení odpadových vôd** zohrávajú významnú úlohu metánogénne baktérie. Tieto baktérie sú producentami bioplynu (metán s prímiesami iných plynov) pri anaeróbnom čistení mestských odpadových vôd a pri vyhniavaní extrementov zvierat alebo kalov v riekach a rybníkoch. Pri tomto vyhniavaní, t.j. anaeróbnom odbúravaní organických zlúčenín, vzniká činnosťou príslušníkov anaeróbného bakteriálneho rodu *Clostridium* veľké množstvo oxidu uhličitého a vodíka, ktoré sú potom využívané metanogénnymi baktériami.



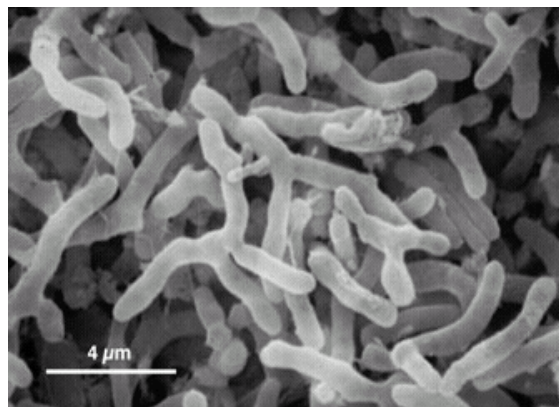
a



b



c



d

Obr. 3 Priemyselne využiteľné mikroorganizmy: kvasinka rodu *Candida* (a), vláknité huby rodu *Rhizopus* (b) a rodu *Penicillium* (c), baktérie rodu *Rhodococcus*

Rastliny resp. ich stavebné a chemické zložky slúžia ako surovina pre priemyselné využitie (potravínarsky, krmivársky, cukrovarnícky, liehovarnícky, škrobársky, konzervársky, mraziarsky, pivovarnícky, mlynársky, tukový, vlnársky, papierenský, drevársky, textilný, farmaceutický, gumársky a spotrebný priemysel resp. pri výrobe plastických látok, farieb, lakov a fermeže, kože, textilu, papiera a celulózy). Využívajú sa najmä rastlinné plody, semená, kvety, koreň (obiloviny, okopaniny, strukoviny, ovocie a zelenina, olejniny, liečivé rastliny) ale aj celé rastliny (zeleniny, obilniny). Z chemických látok vyskytujúcich sa v rastlinách sa prakticky využívajú najmä polysacharidy (zemiaky, cukrová repa), bielkoviny (strukoviny, obiloviny), tuky (slnečnica, mak, repka olejka), aromatické látky (chmel, kakaovník, kávovník), makromolekulové látky (ľan, konope, dreviny, kaučukovník), alkaloidy (mak, liečivé rastliny), farbivá (kvety, plody, listy) a triesloviny.

Živočích resp. ich časti (orgánové sústavy, orgány, tkanivá) slúžia najmä ako potravinová zložka a surovina pre potravinársky, konzervársky, mraziarsky, mliekárensky priemysel. Koža, perie, chlpy, rohy, kosti a kožušina sú surovinami pre kožiarsky a obuvnícky priemysel, spotrebný a kožušnícky priemysel, kozmetický priemysel. Niektoré orgány (hypofýza, mozog, miecha, štítna žľaza, pečeň, žľčník, pľúca) resp. telové tekutiny (krv) sa využívajú na výrobu enzýmov, hormónov, vitamínov, proteínov. Sú najmä zdrojom potravy a pri ich priemyselnom spracovaní vzniká mnoho vedľajších produktov, ktoré sú surovinou pre rôzne priemyselné odvetvia.

Mirkoorganizmy, rastlinné a cicavčie bunky slúžia ako základný biologický materiál aj pre génové manipulácie. **Génové manipulácie** predstavujú súbor experimentálnych biochemických techník na spracúvanie molekúl nukleových kyselín, pomocou ktorých možno tvoriť nové konštrukcie genetického materiálu. Metóda umožňuje pracovať s definovaným úsekom molekuly DNA z rôznych zdrojov, jeho pripojenie k vektorovej molekule a prenos takto vzniknutej rekombinantnej DNA do hostiteľskej bunky, kde sa môže replikovať v ľubovolnom množstve identických kópií. Génové manipulácie majú univerzálne použitie, pretože rekombinácia in vitro umožňuje takmer neobmedzené množstvo kombinácií, pričom nezáleží, odkiaľ prenášaný úsek DNA pochádza - či z vírusu, baktérie, vyššieho organizmu, alebo či bol syntetizovaný v laboratóriu. Prednosťou je nielen konštrukcia a izolácia nového génu, ale aj jeho opätovné zavedenie do buniek rovnakého aj odlišného druhu.

Génové manipulácie sa vo veľkom meradle uplatňujú predovšetkým v **biotechnológiách**, do ktorých môžu zasahovať na všetkých úrovniach (zvýšená produkcia buniek, produkcia bielkovín, produkcia sekundárnych metabolitov, deštrukcia plodín a odpadov a pod.). Génové manipulácie v baktériách a kvasinkách nachádzajú uplatnenie najmä pri konštrukcii nových, priemyselne zaujímavých produkčných kmeňov.

Chemické zlúčeniny ako liečivá pre živé sústavy

Chemické látky môžu byť aj liečivami pre živé organizmy. Liečivá sú väčšinou jednoduché organické molekuly, ktoré vyvolávajú špecifické efekty pri pôsobení na ľudské telo.

V súčasnosti používané liečivá možno rozdeliť do štyroch hlavných skupín :

➤Liečivá pôsobiace na centrálny nervový systém

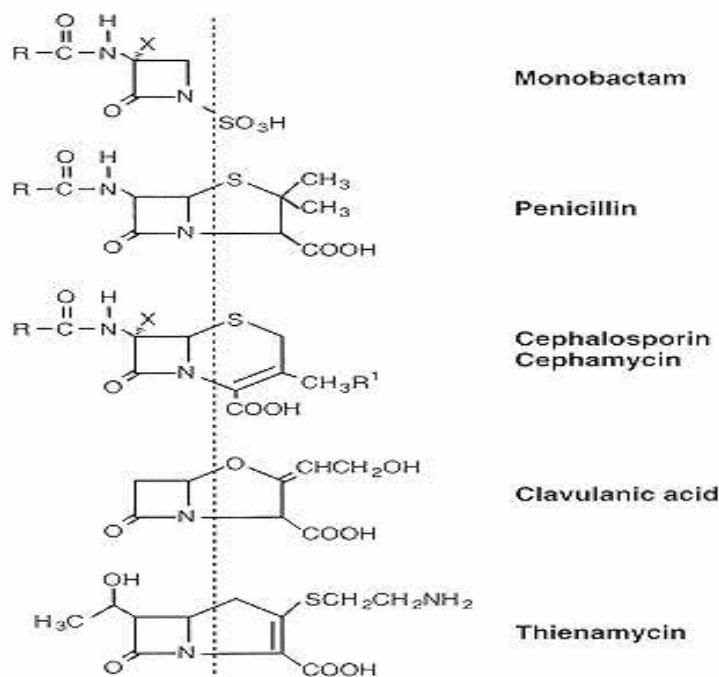
- a) psychotropné liečivá (antidepresíva, antipsychotiká, anxiolytiká a psychomimetiká)
- b) liečivá ovplyvňujúce nervový systém (antikonvulzíva, sedatíva, hypnotiká)

➤Farmakodynamické liečivá ovplyvňujúce dynamické procesy v organizme, napr. kardiovaskulárnu oblasť (antiarytmiká, antihypertenzíva, diuretiká, antitrombotiká)

➤Chemoterapeutiká používajúce sa na liečenie ochorení vyvolanými prvokmi, mikróbmami, hubami a vírusmi a na liečenie rakoviny (kancerostatiká)

➤Liečivá pôsobiace na poruchy látkovej premeny a na funkcie žliaz s vnútorným vylučovaním (protizápalové liečivá, antireumatiká, antidiabetiká, anorektiká)

Na pochopenie pôsobenia liečiv na molekulovej a atómovej úrovni je nevyhnutné poznať ich miesto účinku. Vnútro ľudského organizmu na molekulovej úrovni predstavuje súbor chemických reakcií, ktoré udržiavajú telo zdravé a správne fungujúce. Liečivo, ktoré vstupuje do



Obr. 4 Niektoré liečivá

organizmu, určitým spôsobom interferuje s týmto chemickým prostredím. Výskum v oblasti molekulovej biológie a molekulovej farmakológie ukázal, že miestom pôsobenia liečiv sú bunky. Na úrovni bunky môže liečivo zasahovať cytoplazmovú membránu, enzýmy (katalyzátory živých organizmov), bunkové receptory, nukleové kyseliny. Pri liečivách je veľmi dôležité poznať molekulové mechanizmy účinku liečiv, teda miesto ich pôsobenia na molekulovej úrovni. Z hľadiska molekulového mechanizmu účinku liečiva je dôležité určiť, či príčinou jeho účinku je špecifická štruktúrna jednotka molekuly alebo je výsledkom nešpecifického pôsobenia liečiva.

Pre **nešpecifické liečivá** je charakteristické, že :

- neviažu sa špecificky na žiadnu biologickú štruktúru (makromolekulu)
- sú aktívne len pri relatívne vysokých dávkach
- majú rovnakú aktivitu, ale rôzne biologické štruktúry
- po chemickej modifikácii vykazujú prevažne podobnú aktivitu

Pre **špecifické liečivá** ich molekulový mechanizmus spočíva na :

- interakcii so špecifickými receptormi
- otvorením alebo blokovaním iónových kanálov
- modifikovaní transportných systémov (transport sprostredkovaný nosičmi a aktívny transport)
- inhibícií alebo aktivácii enzýmov alebo
- interferencií s určitými pochodmi biosyntézy v mikroorganizmoch.

Špecifické liečivá sú v porovnaní s nešpecifickými zväčša účinnejšie. To znamená, že vykazujú aktivitu už pri relatívne nízkej koncentrácii. Ich aktivita silne závisí od chemickej štruktúry, včítane tvaru, veľkosti a stereochemickej konfigurácie molekuly, polohy funkčných skupín a distribúcie elektrónového náboja. Malá štruktúrna modifikácia spravidla má za následok drastickú zmenu biologickej aktivity. Liečivá, ktoré pôsobia na to isté miesto, sa zväčša vyznačujú určitými spoločnými štruktúrnymi rysmi. Aktívne miesto sa nazýva farmakofór alebo časťou molekuly, ktorá je zodpovedná za aktivitu.

Chemické zlúčeniny ako škodliviny pre živé sústavy

Chemické zlúčeniny môžu byť pre bunku škodlivé až toxické. **Škodlivý účinok** chemických látok sa na úrovni bunky môže prejavíť napr. zásahom do procesov delenia bunky (antiproliferačný účinok), do štruktúry genetickej informácie (mutagénny a karcinogénny účinok). Pod pojmom toxicita (**toxický účinok** látok) sa rozumie reverzibilné poškodenie, ktoré sa stráca po uplynutí určitého času od prerušenia expozície toxickou látkou alebo ireverzibilné poškodenie dôležitých fyziologických funkcií, ktoré môže viesť k trvalým nežiadúcim následkom až k smrti. Schopnosťou poškodiť živú bunku sa vyznačuje cytotoxicita. Účinok na organizmus/bunku závisí na povahe samotnej látky – na jej fyzikálnych a chemických vlastnostiach; na intenzite expozície a na celkovom stave organizmu/bunky. Hlavnými mechanizmami cytotoxického účinku je poškodenie bunkových membrán, interakcia medzi receptorom a ligandom, väzba na makromolekuly, interferencia s tvorbou bunkovej energie, poškodenie homeostázy vápnika a zásah do bunkového cyklu.

Podľa funkcie môže byť toxicita : akútna a chronická, okamžitá a oneskorená, celková a cielečná toxicita, lokálna a systémová toxicita, toxicita pri vysokých dávkach a toxicita pri nízkych dávkach. Z cytotoxického hľadiska delíme toxicitu na bazálnu (všeobecnú), orgánovošpecifickú a organizačnú cytotoxicitu. Bazálna cytotoxicita predstavuje nápor na základné procesy, ktoré zahŕňajú štruktúry a funkcie (integrita bunkovej membrány, mitochondriálna aktivita, syntéza DNA a proteínov) spoločné pre všetky bunky v organizme, vrátane bunkových membrán, mitochondrií, chromozómov, ribozómov a lyzozómov. Za látku s bazálnym cytotoxickým účinkom sa považuje látka, ktorá už pri nízkych alebo stredných koncentráciách inhibuje bunkovú proliferáciu. Orgánovošpecifická cytotoxicita predstavuje účinok látky na špecializovanú funkciu charakteristickú pre určitý bunkový typ. Látky, ktoré interferujú s produktami metabolizmu alebo sekrécie, taktiež interferujú s orgánovošpecifickými a organizačnými funkciami. Na štúdium bazálnej cytotoxicity sa používajú nediferencované bunkové línie, zatiaľ čo orgánovošpecifická toxicita sa študuje v primárnych kultúrach s diferencovanými bunkami z rôznych orgánov a organizačná toxicita sa študuje nepriamo v bunkových kultúrach skúmaním substrátov alebo produktov metabolizmu.

Chemické látky, ktoré zapríčiňujú buď poruchu činnosti, alebo smrť buniek sa nazývajú **jedy**. Všeobecný účinok jedov závisí spravidla priamo úmerne od mnohých faktorov - od času expozície buniek vplyvu jedu (t.j. času, ako dlho pôsobí jed na bunky) a od jeho koncentrácie. Účinok jedu závisí aj od typu buniek, na ktoré pôsobí. Podľa toho rozoznávame jedy metabolické, nervové, mitotické atď. Bunky, ktoré majú intenzívny metabolizmus, sú zvyčajne na pôsobenie jedov citlivejšie. Podľa mechanizmu účinku delíme jedy na dve skupiny:

1. Cytoplazmové jedy, t.j. jedy, ktoré nešpecificky porušujú štruktúry protoplazmy buniek a jej organel. Priamo zrážajú bielkoviny alebo rozrušujú biologické membrány buniek. Sem patria kyseliny a zásady, ďalej soli ťažkých kovov - ortuť, olovo, striebro, bizmutu a i. Soli ťažkých kovov utvárajú ireverzibilné komplexy s bielkovinami cytoplazmy (napr. známe sú otravy kobaltom z piva). K cytoplazmovým jedom patria aj halogény (jód a chlór), aldehydy a alkoholy. Pri intoxikácii alkoholom vzniká toxické poškodenie cytoplazmy, najmä buniek pečene a srdcového svalu. Hlavným príznakom pri intoxikácii alkoholom sú degeneratívne zmeny mitochondrií, nahromadenie tukových kapôčok v cytoplazme buniek, niekedy aj ťažšie degeneratívne zmeny.

2. Špecifické jedy pôsobia iba na niektoré súčasti buniek, alebo iba na niektoré špecializované funkcie buniek. Zaraďujeme medzi ne väčšinu jedov, ktoré rozdeľujeme na viac skupín:

a) metabolické a enzymové jedy zvyčajne porušujú špecificky iba činnosť jedného enzýmu - napr. kyanovodík blokuje činnosť cytochrómu oxidázy, čím sa porušuje mechanizmus vnútrobunkového dýchania. K metabolickým jedom patrí veľa látok, ktoré zasahujú na niektorom mieste do látkového metabolizmu buniek (napr. 2,4-dinitrofenol);

b) mitotické jedy porušujú normálny priebeh mitózy. Najtypickejší je kolchicín, ktorý blokuje činnosť deliaceho vretienka. Patria sem ešte niektoré bojové chemické látky (napr. yperit porušuje tvorbu deliaceho vretienka). Trypaflavín blokuje všetky fázy mitózy;

c) antibiotiká majú veľmi výrazný a často aj špecifický účinok na baktérie, ale aj na iné typy buniek. Zistilo sa, že antibiotiká zasahujú do syntézy bielkovín, najmä na mieste tvorby DNA a RNA, napr. aktinomycín sa viaže na dvojšpirálu DNA, a tým blokuje tvorbu RNA. Tento účinok závisí od dĺžky života RNA. U baktérií je táto životnosť krátka, preto u nich aktinomycín účinkuje výraznejšie než u cicavcov, u ktorých je životnosť RNA podstatne dlhšia. Aktinomycín okrem toho blokuje aj syntézu DNA, ako aj samu mitózu. Streptomycín blokuje genetickú informáciu na ribozómoch, pretože sa nadviaže na niektoré subjednotky ribozómov. Podobne aj chloramfenikol a tetracyklín blokujú činnosť 70S ribozómov;

d) kancerogény sú látky, ktoré zapríčiňujú vznik zhubných nádorov (napr. metylcholantén, benzpyrén, steroly a pod.). Proces zhubného zvrhnutia sa buniek (malignizácia buniek) nie je ešte dostatočne preskúmaný. Vieme však, že malignizácia sa týka predovšetkým metabolizmu DNA a RNA, čo sa prejaví aj na zmenách najmä ribozómov, endoplazmatického retikula a jadrových štruktúr;

e) narkotiká sú látky, ktoré spôsobujú zvrtné (reverzibilné) spomalenie činnosti rozličných buniek, predovšetkým však nervových. Tento útlm činnosti sa nazýva narkóza. Vo vysokých dávkach sú však narkotiká veľmi toxické a nebezpečné. Keďže narkotiká sú látky rozpúšťajúce tuky, ľahko vstupujú do bunky cez cytoplazmovú membránu;

f) jedy organického (biologického) pôvodu, napr. bakteriálne toxíny, hadie a včelie jedy. Ich pôsobením sa podrobne zaoberá farmakológia, toxikológia a mikrobiológia.

Za všeobecné príznaky smrti na úrovni bunky môžeme pokladať:

- náhle zastavenie energeticko-metabolických funkcií mitochondrií, ktoré sa prejaví takmer okamžitým zastavením produkcie ATP
- strata selektívnej priepustnosti cytoplazmovej membrány
- porušenie koordinácie medzi enzýmovými systémami
- postupný rozpad všetkých bunkových štruktúr.

Všetky komerčné chemické látky musia mať podľa EU vypracované Karty bezpečnostných údajov (Safety Data Sheet), majú byť označené R-vetami a S-vetami, aby používateľ poznal ich negatívne účinky a vedel sa im vyvarovať.

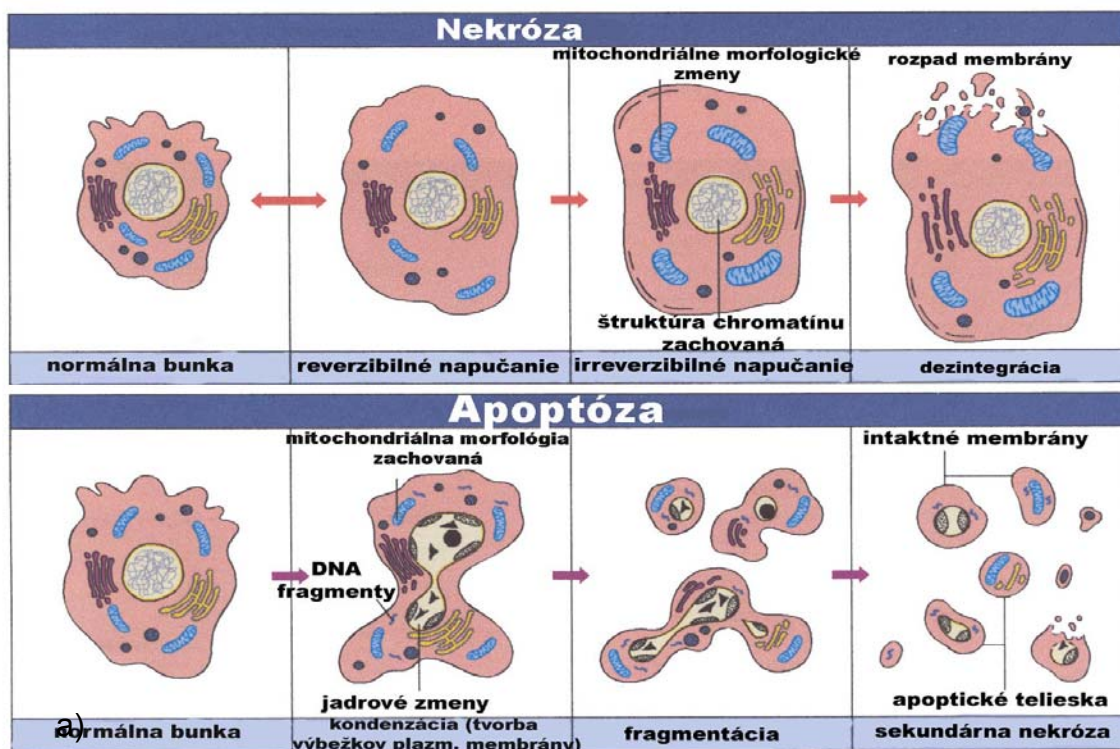
Smrť bunky môže byť: fyziologická smrť, patologická smrť a programovaná smrť.

Fyziologická smrť je následok postupného odumierania buniek v rámci starnutia bunky a závisí od životnosti rozličných typov buniek (napr. životnosť buniek pečene je asi 200 až 450 dní, buniek sliznice žalúdka približne 36 dní, erytrocytov človeka 120 dní, lymfocytov 3-4 dni, granulocytov 4 dni). Býva výsledkom ústavične pribúdajúcich degeneratívnych procesov vo vnútri bunky.

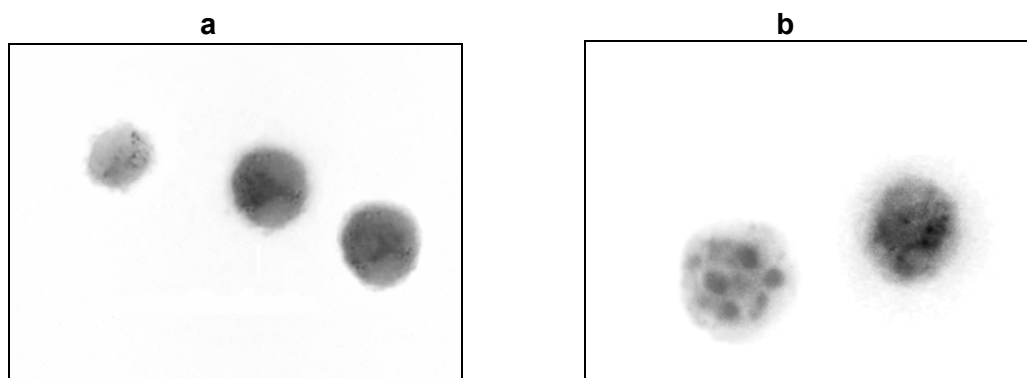
Patologická (náhla) smrť buniek vzniká následkom pôsobenia rôznych faktorov. Tieto faktory môžu byť buď fyzikálneho, chemického alebo biologického charakteru. Keď smrť bunky nastáva počas dlhšieho pôsobenia škodlivín, hovoríme o degeneratívnej náhlej smrti. Druhým typom patologickej smrti je náhla smrť bunky, ktorá sa nazýva **nekróza**. Ide o geneticky neriadený proces, ktorý je vyvolaný hlbokým a rozsiahlym poškodením bunky. Indikujú ju napr. toxicky pôsobiace chemikálie, terapeutiká. Nekróza je charakterizovaná poškodením cytoplazmovej membrány a uvoľnením bunkového obsahu do okolia.

Programovaná smrť je typom bunkovej smrti, ktorá hrá kľúčovú úlohu v embryonálnom i postembryonálnom vývoji, v homeostáze normálneho tkaniva a v odstraňovaní poškodených buniek. Ide o geneticky riadený proces pri ktorom pravidelne časť buniek odumiera a je odstránená fagocytózou. Spôsob, ktorým sa realizuje programová smrť u vyšších organizmov, sa nazýva **apoptóza**. Typickým prejavom je kondenzácia chromatinu a následná tzv. „rebríčkovitá“ degradácia DNA, pri ktorej sa tvoria rôzne veľké fragmenty DNA. Naproti tomu nedochádza k masívnej degradácii bielkovín ani k porušeniu cytoplazmovej membrány. Celý proces je ukončený fagocytózou umierajúcej bunky, ktorá sa môže ešte rozpadnúť na niekoľko tzv. apoptických teliesok. Apoptóza nemusí byť vždy sebevraždou bunky vyvolanou vývojom organizmu. Môže sa indukovať aj inými faktormi, napr. ožiareními,

chemoterapeutikami alebo tepelným šokom a uplatňuje sa aj pri eliminácii zmenených buniek. Mnoho chorôb, napr. Parkinsonova choroba, ischemická choroba alebo AIDS, je spojených so zvýšením apoptózy v tkanivách. Naopak nádorové ochorenia, autoimunitné choroby a väčšina vírusových ochorení sú spojené so zlíhaním apoptózy. Pri liečení týchto chorôb je dôležité indukovať apoptózu použitím terapeutických prostriedkov poškodzujúcich DNA. Nezastupiteľnú úlohu zohráva riadená apoptóza v regulácii a usmerňovaní imunitných pochodov v organizmoch.



Obr. 5 Charakteristické procesy prebiehajúce pri nekróze a apoptóze



Obr. 6 Živé (a) a apoptické – mŕtve (b) myšacie leukemické L1210 bunky

Odporúčaná literatúra

- [1] Horáková, K., Jantová, S.: *Biológia*. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 1998.
- [2] Nečas, O., Hejtmánek, M., Janisch, R., Červinka, M., Lenhart, K., Kolař, Z.: *Obecná biologie*. Jinočany: Nakladatelství H & H, 2000.
- [3] Remko, M.: *Medicínska chémia*. Bratislava: Vydavateľstvo SAP, 2002.

EDÍCIA PRÍRUČIEK

SPOLOČNÁ BUDÚCNOSŤ CHÉMIE A BIOLÓGIE

Autori: Doc. Ing. Iveta Ondrejkočová, PhD., Doc. Ing. Jarmila Hojerová, PhD.
Doc. RNDr. Daniela Hudecová, PhD., Doc. Ing. Alexander Kaszonyi, PhD.
RNDr. Anna Koreňová, PhD., Doc. Ing. Pavel Kovařík, PhD.,
Doc. Dr. Ing. Martin T. Palou

Editori: Doc. Ing. Iveta Ondrejkočová, PhD. a Ing. Mário Izakovič, PhD.

Vydanie: 1. vydanie
Náklad: 500 výtlačkov
Rozsah: 87 strán
Tlač: Vydavateľstvo STU v Bratislave, Vazovova 5
Vytlačené: 2006

ISBN ISBN 80-227-2456-4