

Mošusové látky a jejich výskyt v životním prostředí

Jana Hanáková

Bakalářská práce
2009/10



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav technologie a mikrobiologie potravin
akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jana HANÁKOVÁ**
Osobní číslo: **T07008**
Studijní program: **B 2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Chemie a technologie potravin**

Téma práce: **Mošusové látky a jejich výskyt v životním prostředí**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární průzkum na dané téma podle pokynů vedoucího práce.
2. Na základě literárního průzkumu zpracujte přehled o vlastnostech syntetických mošusových látek a charakterizujte nejvýznamnější zástupce z environmentálního pohledu.
3. Výsledky literárního průzkumu kriticky zhodnoťte a přehledně písemně zpracujte.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

[1] VELÍŠEK, J. *Chemie potravin 2*. Tábor: OSSIS, 1999. 304 s. ISBN 8090239145.

[2] VONÁŠEK, F. *Látky vonné a chuťové*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987. 437 s.

[3] PITTER, P. *Hydrochemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. 568 s. ISBN 8070803401.

[4] ČERVENÝ, L. *Syntetické vonné a chuťové látky*. *Chemické listy [online]*. 1999 [cit. 2010-02-09]. Dostupný z WWW:

>http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1999_07_412-420.pdf<.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Markéta Julinová, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

11. února 2010

Termín odevzdání bakalářské práce:

31. května 2010

Ve Zlíně dne 15. dubna 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Jan Hrabě, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno,

v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá vonnými látkami, přírodními a syntetickými surovinami pro jejich výrobu a analýzou aromatických látek. Dále popisuje mošusové látky, jejich rozdělení a významné zástupce, zejména mošus-keeton, mošus-xylen, Galaxolid® (HHCB) a Tonalid® (AHTN). Stejně tak jejich vlastnosti a výskyt v životním prostředí.

Klíčová slova: vonné látky, přírodní suroviny, syntetické suroviny, mošusové látky, mošus-keeton, mošus-xylen, Galaxolid® (HHCB), Tonalid® (AHTN), životní prostředí

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the aromatic substances, natural and synthetic raw materials for their production and analyse of aromatic substances There are also described musk compounds, their classification and important representatives, especially musk-ketone, musk-xylene, Galaxolide® (HHCB) and Tonalide® (AHTN). As well their properties and occurrence in the environment.

Keywords: aromatic substances, natural compositions, synthetic compositions, musk compounds, musk-ketone, musk-xylene, Galaxolide® (HHCB), Tonalide® (AHTN), environment

Chtěla bych poděkovat své vedoucí bakalářské práce, Ing. Markétě Julinové, Ph.D., za odborné vedení, cenné rady, diskuse a připomínky během zpracování mé bakalářské práce.

OBSAH

ÚVOD	9
1 VONNÉ LÁTKY	11
1.1 SUROVINY.....	11
1.1.1 Přírodní suroviny	11
1.1.1.1 Silice	11
1.1.1.2 Deterpenované silice.....	12
1.1.1.3 Resinoidy a podobné fixátory	13
1.1.1.4 Olejoprskyřice	15
1.1.1.5 Vonné látky živočišného původu	16
1.1.1.6 Ovocné a zeleninové šťávy a dřeně.....	17
1.1.1.7 Destiláty	17
1.1.2 Syntetické suroviny	18
1.2 ANALÝZA AROMATICKÝCH LÁTEK	24
1.2.1 Instrumentální metody	24
1.2.2 Senzorické metody	24
2 MOŠUSOVÉ LÁTKY	26
2.1 DĚLENÍ	27
2.2 VLASTNOSTI MOŠUSOVÝCH LÁTEK.....	29
2.3 VÝZNAMNÍ ZÁSTUPCI	30
2.3.1 Mošus-xylen.....	30
2.3.2 Mošus-keeton.....	31
2.3.3 Galaxolid® (HHCB).....	31
2.3.4 Tonalid® (AHTN).....	32
2.4 VÝSKYT VE SLOŽKÁCH ŽP.....	33
2.4.1 Výskyt ve vodě.....	33
2.4.2 Výskyt v sedimentech.....	34
2.4.3 Výskyt u vodních živočichů.....	34
2.4.4 Výskyt v krvi.....	36
2.4.5 Výskyt v průmyslovém areálu Pardubice-Semtín	36
ZÁVĚR	40
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	42
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	45
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	46
SEZNAM TABULEK	47

ÚVOD

Tisíce organických znečišťujících látek byly vyrobeny a uvolňovány do životního prostředí v průběhu minulého století. Přibližně od roku 1960 si lidé začali uvědomovat možné nepříznivé účinky těchto chemických látek pro člověka, jakož i jejich rizika pro biotu (flóra a fauna daného území) vodních a suchozemských ekosystémů. Počet organochlorových a dalších klasických perzistentních organických látek (např. polyaromatické uhlovodíky, nitrosloučeniny) byl zkoumán v různých složkách životního prostředí. Syntetické mošusové látky jsou chemické látky představující jednu z „nových“ skupin polutantů (tzv. PPCPs- léčiva a látky používané pro osobní péči; Pharmaceutical and Personal Care Products) jejichž osud v životním prostředí a vliv na člověka je v současnosti intenzivně studován. [1].

Mošusové (vonné) látky dávají významné organoleptické vlastnosti – vůni a chuť – mnoha výrobkům. Člověk je vnímá mezi prvními dojmy, a proto významně přispívají k vytvoření celkového obrazu o posuzovaném produktu. Zatímco v dřívějších dobách byly zdrojem vonných a chuťových látek výhradně přírodní materiály, dnes je rozvoj této oblasti nemyslitelný bez látek vyrobených synteticky [2].

Rozvoj výroby a spotřeby vonných látek úzce souvisí s rozmachem produkce potravin, kosmetických a četných hygienických výrobků. Neustálý růst spotřeby vonných látek není podmíněn jenom stoupajícím počtem obyvatel, ale hlavně zvyšováním nároků na vonící produkty [3].

Nelze pochybovat o tom, že v moderní společnosti má průmysl látek vonných a chuťových své nezastupitelné místo. Spotřebitelé dostávají vonné látky ve formě parfémů, kolínských a toaletních vod, v kosmetických výrobcích, mýdlech, v pracích a čisticích prostředcích a v dalších, donedávna vůbec neparfémovaných technických výrobcích [2].

Po svém použití obvykle končí na čistírnách odpadních vod, kde nepodléhají biologickému rozkladu a dostávají se tak do recipientu bez změny. Dochází tak k jejich šíření jednotlivými složkami životního prostředí.

Cílem této práce je podat stručné informace o současném stavu kontaminace jednotlivých složek životního prostředí syntetickými mošusovými látkami. Pro přehlednost je první část práce věnována základnímu rozdělení vonných látek a charakteristice jednotlivých surovin potřebných pro jejich výrobu, protože mošusové látky jsou často nesprávně nazývané

vonné látky, i když představují pouze určitou podskupinu vonných látek. Druhá část práce je zaměřená na samotné mošusové látky, které jsou blíže specifikovány, vzhledem k jejich možnému výskytu ve složkách životního prostředí.

1 VONNÉ LÁTKY

Prostředí, v kterém žijeme, je naplněno velkým množstvím příjemných vůní i méně příjemných až nepříjemných zápachů.

V dřívějších dobách sloužily pro přípravu vonných látek pouze přírodní zdroje, jako jsou silice, extrakty květů a kořenů, a některé živočišné produkty, jako jsou mošus, ambra a cibet. Výrobci se proto omezovali na izolaci vonných složek z těchto zdrojů, které pak používali jako ingredience pro přípravu konečných produktů [3].

Chemie vonných látek byla pro složitost směsí látek, se kterými se pracuje, jejich těkavost a strukturní rozmanitost dlouho velmi obtížnou disciplínou. Znalost chemického složení přírodních aromatických látek není samoúčelná. Slouží k vytváření žádoucích typů vůní a co nejmenším počtem složek, které by byly schopny zcela nahradit komplikované přírodní směsi [3].

1.1 Suroviny

1.1.1 Přírodní suroviny

1.1.1.1 *Silice*

K nejdůležitějším surovinám pro výrobu arómat patří silice, někdy po staru nazývané éterické oleje. Jsou to komplikované směsi látek obsažené v přírodních rostlinných materiálech. Přestože tvorba silic v rostlinách je stále předmětem důkladných studií, není jejich biogeneze v plné šíři objasněna. Je však zřejmé, že se na vzniku silic v rostlinách podílejí prakticky veškeré produkty asimilačních procesů [3].

Silice obsahují vždy uhlovodíky a kyslíkaté látky. Většina jich má skelet složený z isoprenových molekul řazených za sebou podle isoprenového pravidla – patří tedy mezi terpeny. V silicích převažují monoterpeny s deseti uhlíkovými atomy v molekule a seskviterpeny s patnácti uhlíky v molekule. Vedle terpenů jsou v silicích také alifatické cyklické i aromatické sloučeniny, které kromě atomů uhlíku mají v molekule nejčastěji atom nebo atomy kyslíku, popřípadě dusíku nebo síry [4].

Silice se získávají z různých částí rostlinných organismů, například z květů (jasmín, růže), ze stonků, popřípadě z kvetoucích stonků (levandule, rozmarýna, máta, tymián), z plodů nebo semen (kmín, jalovec, pepř), ze dřeva (cedr, santal), z kořenů nebo oddenků

(angelika, iris), z oplodí plodů (citrusy), listů nebo z různých pryskyřic produkovaných některými rostlinami (například olibánová, labdánová a myrhová silice) [3].

Silice se vyrábějí v zásadě třemi různými způsoby [5]:

1. Destilace vodní párou se používá většinou k výrobě silic ze semen, stonků, listů, dřeva, kořenů a pryskyřic.
2. Extrakce benzínem nebo petroletherem se používá nejčastěji při zpracování květů.
3. Lisování je technologie, která se uplatňuje při výrobě kvalitních silic z kůry citrusových plodů.

V celosvětovém měřítku trend spotřeby silic neustále stoupá. Pěstování siličnatých rostlin se rozrůstá zejména v rozvojových zemích i v oblastech, kde se předtím nikdy nepěstovaly [3].

Celkový nedostatek silic a rozdíly v jejich kvalitě vedly k vývoji a výrobě rekonstituovaných silic se stejnými hlavními vonnými principy, jako mají produkty přírodní. Těmto rekonstitucím však obvykle chybí zvláštní jemnost charakteristická pro skutečné přírodní silice, které činí přírodní silice těžko nahraditelnými [3].

I když je známo a v literatuře popsáno několik set silic a jejich počet stále narůstá, používá se v běžné průmyslové praxi jen asi 200 silic [4].

Jsou to např. ambrová semena, amyris (západoindický santal), angelika, anýz, araukárie, arnika, badyán, bay, bazalka, bergamot, borovice, bříza (pupeny), ženet (janovec), žonkij (narcis žonkij) [3, 6].

1.1.1.2 Deterpenované silice

Většina silic je ve zředěném ethanolu špatně rozpustná. Omezená rozpustnost je způsobena přítomností terpenických a seskviterpenických uhlovodíků. Jejich podíl je v některých silicích značně vysoký. Jsou to však látky, které pro vonný charakter silic většinou nemají zásadní význam, i když některé z nich mají příjemnou vůni, jako limonen, myrcen, pineny, fellandren a karyofylen [3].

Terpenické uhlovodíky často způsobují zhoršení kvality silic, protože se na vzduchu velmi snadno oxidují, případně polymerují [3, 4].

Silice prosté terpenů jsou zbaveny monoterpenických uhlovodíků, obsahují však seskviterpenické uhlovodíky. Silice prosté seskviterpenů neobsahují ani monoterpenické

uhlovodíky. Obsahují tedy ještě více kyslíkatých sensoricky aktivních látek než silice terpenů prosté [3].

Odstraněním uhlovodíků ze silic se získávají koncentráty, které jsou mnohonásobně vydatnější než výchozí produkty, stabilnější vůči oxidačním procesům, lépe rozpustné v lihu s nízkým obsahem ethanolu a je v nich zachován původní sensorický charakter výchozí suroviny. Deterpenované silice se připravují různými způsoby, a to [3]:

1. destilačním
2. extrakčním
3. adsorpčním a
4. kombinovanými postupy

Nejstarší a nejméně účinný způsob deterpenace je azeotropická destilace silice zředěným ethanolem. Moderní způsob deterpenace je frakční destilace silic ve vakuu [3].

Pro deterpenaci silic se velmi často používají metody extrakční, které jsou založeny na rozdílné rozpustnosti součástí silic ve dvou vzájemně se nemísících rozpouštědlech, například ve zředěném ethanolu (asi 80 % obj.) a petroetheru. Extrakce se provádí zpravidla protiproudě. Tento způsob deterpenace silic poskytuje poměrně dobré výsledky [7].

Adsorpční způsob deterpenace silic je značně nákladný a uplatňuje se spíše jako metoda laboratorní pro speciální účely. Nevýhodou je značná spotřeba adsorpčních materiálů, což je nejčastěji silikagel nebo oxid hlinitý, jakož i spotřeba rozpouštědel a jejich náročná a nákladná regenerace [7].

K přípravě arómat pro nápoje, hlavně nealkoholické citrusové nápoje, se s výhodou používají citrusové silice zbavené všech terpenických uhlovodíků i zbytků vosků. Proto se při deterpenaci citrusových silic pro tyto účely někdy kombinuje metoda destilační s metodou extrakční [3].

Nejčastěji se používá deterpenovaná a seskviterpenů zbavená prostá silice citrónová a pomerančová [3].

1.1.1.3 Resinoidy a podobné fixátory

Významnými surovinami jsou také produkty vyráběné z přírodních surovin extrakcí jinými organickými rozpouštědly než petroletherem nebo benzínem. Extrakčními činidly jsou

nejčastěji chlorované uhlovodíky (methylenchlorid, chloroform aj.), aceton, methanol nebo ethanol [3].

Tyto produkty se obvykle nazývají resinoidy nebo mají též jiné obchodní názvy, jako například Fixoresiny. Pokud jsou číře rozpustné ve studeném rafinovaném lihu, označují se také jako resinoidy absolutní [8].

Přírodními surovinami k výrobě resinoidů jsou především pryskyřice, klejopryskyřice, balzámy, ale mohou to být i jiné přírodní suroviny rostlinného nebo živočišného původu [9].

Balzámy jsou buď fyziologické, nebo patologické látky vylučované některými dřevinami. Jsou to vesměs velmi viskózní nebo polotuhé hmoty, poměrně dobře rozpustné v lihu. Obsahují silice, pryskyřičné látky a některé deriváty kyseliny benzoové nebo skořicové. K nejběžnějším patří například tolubalzám nebo perubalzám [3].

Pryskyřice jsou nejčastěji pevné produkty různých keřů nebo stromů. Většinou jsou amorfni, zrnité nebo slinuté a zakalené vodou v nich obsaženou. Obsahují organické kyseliny, jako abietovou, guajakovou, benzoovou, pryskyřičné alkoholy – resinoly (například benzoeresinol), třísloviny fenolického charakteru a pryskyřičné estery – resiny. Mezi pryskyřice se řadí například mastix a benzoe [3].

Klejopryskyřice jsou nejčastější suroviny pro výrobu resinoidů. Jsou vylučovány různými rostlinami. Tyto rostlinné produkty obsahují mimo jiné látky pryskyřice, silice a kleje, které ve vodě vytvářejí gely. Sem patří elemi, myrha, styrax aj. V současnosti se resinoidy obvykle vyrábějí extrakcí výchozí suroviny organickými rozpouštědly za tepla, následující filtrací a oddestilováním extrakčního činidla. Výsledný produkt je obvykle poměrně tuhá, často zbarvená hmota. Pro lepší manipulaci se k těmto produktům přidávají různá rozpouštědla. Resinoidy jsou zpravidla špatně rozpustné ve zředěných roztocích ethanolu [8].

Kromě klasických resinoidů se vyskytují ještě další výrobky s tímto označením, vyráběné uměle nebo z rostlinného materiálu, který ani pryskyřice, ani klejopryskyřice, ani balzámy nevyučuje. Existuje resinoid gerániový, pačulový, levandulový, muškátosalvějový atd. Tyto produkty nejsou resinoidy v pravém smyslu slova. Jde zpravidla o komplexy, které obsahují příslušnou silici nebo její výše vroucí frakce [3].

Jsou to benzoe, elemi, galbanum, iris, kastoreum, labdanum, mech dubový, myrha, olibanum, opoponax, perubalzám, styrax, tolubalzám, tonka, vanilka, včelí vosk [3, 8].

1.1.1.4 Olejoprskyřice

Olejoprskyřice (oleoresiny) jsou extrakty získané z koření nebo zeleniny extrakcí těkavými rozpouštědly a následujícím odpařením rozpouštědla [3, 8].

Při výrobě olejoprskyřice se rostlinný materiál nejdříve rozemele, rozdrťí nebo naseká na drobné částice optimální velikosti. Pak se extrahuje vhodným těkavým rozpouštědlem buď kontinuálně, nebo na bateriovém extraktoru [3].

Množství extrakčního činidla, které zbývá v olejoprskyřici, musí být co nejmenší a nesmí překročit limit určený příslušným zákonným ustanovením [9].

Volby vhodného těkavého rozpouštědla pro výrobu olejoprskyřice je velmi důležitá, protože extrakční činidlo má vedle jakosti koření nebo zeleniny zásadní vliv na kvalitu produktu [3]. Jsou dva základní typy rozpouštědel, polární a nepochární. K polárním rozpouštědlům patří methanol, ethanol, 2-propanol [3, 9]. Dobře rozpouštějí a extrahují především látky polární, barviva, polyfenolické látky apod., dále silice a většinu pálivých složek koření a prskyřic. Nepochární rozpouštědla, jako jsou hexan, petroether a benzín, extrahují dobře látky nepochární, tedy prskyřice a na uhlovodíky bohaté silice apod. Mezi těmito dvěma vyhraněnými typy rozpouštědel je ovšem celá škála dalších s různou polaritou (aceton, methylenchlorid, 1,2-dichlorethan aj.), mezi nimiž lze vybrat rozpouštědla, která dávají nejlepší olejoprskyřici. Jsou v provozu speciální extrakční systémy, při nichž se s úspěchem používají kombinovaná rozpouštědla nebo freony. Některé z nich, například trichlorfluormethan, jsou zvláště vhodné pro výrobu olejoprskyřic ze zeleniny. V poslední době se stále více prosazuje extrakce kapalným oxidem uhličitým. Vyplatí se jen při výrobě drahých olejoprskyřic ze vzácného koření nebo ve velkých provozech [3].

K výrobě olejoprskyřic se má používat výhradně čerstvé koření nebo zelenina s vysokým obsahem účinných látek. Zásadně nesmí být surovina zatuchlá nebo plesnivá [9].

Složení olejoprskyřic není ještě tak dokonale prostudováno, jako třeba složení silic. Proto se kvalita olejoprskyřic posuzuje podle obsahu hlavních účinných složek a celkových organoleptických vlastností. Většina olejoprskyřic obsahuje silici, kterou lze vydestilovat varem olejoprskyřic s vodou. Ta pak musí mít prakticky stejné vlastnosti jako silice

vydestilovaná z čerstvého koření. Kromě obsahu silice se stanovují často ještě některé specifické účinné látky, jako jsou barvivo, pálivá složka, aldehydy a ketony. U olejoprskyřic vyrobených z praženého koření se sledují také druhy v něm popsaných pyrazinových derivátů. Výskyt pyrazinů v běžných olejoprskyřicích však svědčí spíše o tom, že se buď během přípravy připálilo výchozí koření, nebo že se při odpařování rozpouštědla připálily olejoprskyřice. Často se to projeví také nahořklou chutí [3].

Pro komplexní hodnocení olejoprskyřic má velký – někdy rozhodující – význam sensorické posouzení. Olejoprskyřice musí mít v určitém zředění chuť a vůni odpovídající standardu, jenž je charakteristický pro dané koření nebo zeleninu [3].

Při hodnocení olejoprskyřic se provádějí ještě některá speciální stanovení. Obsah zbytkového extrakčního rozpouštědla se stanovuje nejsnáze plynovou chromatografií. U paprikových a kurkumových olejoprskyřic se stanovují barevné jednotky, u pálivé papriky a kayenského pepře se stanovuje obsah kapsaicinu, v kurkumové olejoprskyřici obsah kurkuminu, v pepřových olejoprskyřicích obsah piperinu, ve vanilkové olejoprskyřici obsah vanilinu a v zázvorové obsah pálivých složek, popřípadě pálivost v jednotkách SHU [10].

Olejoprskyřice patří k vynikajícím přírodním surovinám vhodným především pro výrobu potravinářských arómat, která velmi dobře zaokrouhlují a propůjčují jim přírodní charakter [3, 9].

1.1.1.5 Vonné látky živočišného původu

V přírodě jsou někteří živočichové, kteří produkují zajímavé a v parfumerii použitelné vonné látky. Je to především vorvaň, který dává ambru, kabar pižmový žijící v Asii, který produkuje mošus, africká a asijská cibetka poskytující cibet a bobr, z něhož pochází kastoreum. Mošus připomínající vonné produkty dávají také další zvířata, jako jsou ondatra, aligátor, zebu a brouk skarab. Kapalný sekret výrazně vonící živočišným potem skýtají některé asijské ploštice, například *Belostoma indica* [3].

Při výrobě vonných kompozic se obvykle nepoužívají živočišné produkty přímo, ale tinktury nebo resinoidy z nich vyrobené. Dnes se používají téměř výhradně vonné principy živočišných vonných produktů synteticky vyrobené nebo rekonstituované, jen výjimečně přírodní resinoidy nebo tinktury [3].

1.1.1.6 Ovocné a zeleninové šťávy a dřeně

Vynikajícími surovinami pro výrobu arómat na přírodní bázi jsou šťávy z ovoce a zeleniny. Mohou být koncentrované i nezahuštěné (v tomto případě musí být konzervované). Ovocné dřeně se používají k výrobě ovocných aromatických past, zeleninové k přípravě zeleninových a kořenitých aromatických past [3].

Při výrobě arómat na bázi přírodních šťáv se šťávy kombinují s vhodným destilátem a lihovým roztokem silic nebo roztokem aromatického komplexu [11].

Patří sem citrusové šťávy, hroznová šťáva (mošt), jablečná šťáva, malinová šťáva, rybízová šťáva, višňová šťáva, zeleninové šťávy, dřeně [3].

Všechna arómata obsahující přírodní šťávy a dřeně musí být konzervována. Jako konzervační činidlo se používá, kde je možné, ethanol nebo kyselina benzoová, sorbová, mravenčí, případně jiná povolená konzervační činidla [11].

1.1.1.7 Destiláty

Mezi přírodní suroviny k výrobě arómat patří také různé destiláty. Používají se buď jako hlavní aromatické komponenty dodávající arómatu základní charakter, nebo jako bonifikátory, které pouze zaokrouhlují a zjemňují chuť a vůni aromatického komplexu. Uplatňují se především v přírodních méně vydatných arómatech na výrobu alkoholických a nealkoholických nápojů, cukrářských krémů, náplní apod. [3].

Destiláty obsahují obvykle 6 % až 90 % obj. ethanolu, mají být uleželé a co nejvíce aromatické [11].

Nejčastěji používané destiláty jsou ananasový, curacaový, jahodový, kakaový, kávový, malinový, rumový, slivovicový, vinný a višňový [3].

Kromě vyjmenovaných destilátů, které se používají do několika druhů arómat, se připravují různé speciální destiláty, určené výhradně k výrobě jednoho druhu arómatu. Jsou to především různé destiláty bylinné, které se získávají při maceraci násad drog na tinktury a výluhy k výrobě arómat některých hořkých likérů, benediktinky apod. [11].

Výroba všech destilátů je obtížná a choulostivá. Používaný materiál (drogy apod.) není vždy stejný. Nikdy nesmí být zapařený, musí být vždy bez plísní a cizích pachů, pokud možno ne dlouho skladovaný. Vyroběný destilát se nemá do arómat zpracovávat čerstvý.

Má nějakou dobu (alespoň několik týdnů) zrát, pokud možno vždy za stejných podmínek [11].

Nahrazování přírodních destilátů lihovými roztoky silic nebo koncentrovaných arómat nemá nikdy tak dobré účinky jako použití dobrých destilátů a znamená vždy snížení kvality vyrobeného arómatu [3].

1.1.2 Syntetické suroviny

Nejvíce vonných látek dnes používaných se vyrábí synteticky. Lze je nalézt téměř ve všech hlavních skupinách organických sloučenin, uhlovodíky počínaje. Většina vonných látek má ve své molekule jeden nebo více kyslíkových atomů (alkoholy, ethery, estery, laktony atd.), stále více se však používají vonné látky obsahující v molekule dusík nebo síru nebo oba tyto prvky, často ještě vedle kyslíku [9].

Uhlovodíky

V oboru vonných látek se uhlovodíky používají poměrně málo jako složky kompozic, ale využívá se jich ve velkém měřítku jako výchozí suroviny pro syntézy vonných látek, popřípadě jako rozpouštědla při výrobě syntetických i přírodních látek. Nezastupitelné místo mají uhlovodíky v rekonstituovaných silicích [3].

Ze všech uhlovodíků mají pro obor vonných látek největší význam terpenové uhlovodíky. Jejich základní kámen je isopren. Terpenové uhlovodíky se běžně vyskytují v přírodě a tvoří složky prakticky všech silic [3].

Patří sem alloocimen, bisabolen, cedren, *p*-cymen, difenylmethan, fellandren, kamfen, karyofylen, limonen, myrcen, ocimen, α – pinen, β – pinen, styren, terpinen, terpinolen [3].

Alkoholy

V oboru vonných látek mají určitý význam sloučeniny s dvěma hydroxylovými skupinami, souhrnně nazývané glykoly, z trihydroxysloučenin pak pouze glycerol [3].

Alkoholy patří k nejvýznamnějším vonným látkám, poměrně stabilním a stále hojněji používaným. Mimoto jsou prakticky všechny výchozími surovinami pro výrobu dalších vonných sloučenin, především esterů, aldehydů, ketonů, acetalů atd. [9].

Jako vonné a aromatické látky se dají použít pouze alkoholy velmi čisté. Jinak lze jen těžko zaručit reprodukovatelnost jejich vůně. Jakákoliv nečistota obvykle zastírá a modifikuje charakter a jemnost vůně alkoholu [3].

Zároveň se jako vonné látky používají především alkoholy, které mají nejvýše 15 (respektive 18) atomů uhlíku v molekule. Použití alkoholů s vyšším počtem atomů uhlíků je spíše výjimkou [3].

Methanol, ethanol, propanol a 2-propanol se používají především k výrobě příslušných esterů, acetalů nebo jako rozpouštědla [9]. Za aromatické látky se nepokládají. Použití jako aromatických komponent je zcela výjimečné [3].

Nejběžnější jsou např. amylalkohol, α -amylcinnamylalkohol, amyloethylkarbinol, amylvinylkarbinol, anisalkohol, benzylalkohol [3].

Ethers

Ethers jsou deriváty sloučenin s hydroxylovou funkční skupinou (alkoholů, fenolů, naftolů atd.), které mají vodík hydroxylové skupiny substituovaný radikálem. Obvykle jsou obě valence kyslíku – O – vázány na uhlíkové atomy radikálů. Jsou-li radikály stejné, jde o ethers symetrické. Nestejné radikály jsou u etherů nesymetrických (smíšených). Ethers, které mají kyslíkový atom vázaný v cyklu, se řadí mezi heterocykly [12].

Ethers jsou poměrně stálé vůči alkáliím a kyselinám, štěpí se teprve varem se silnými halogenvodíkovými kyselinami, nejlépe s kyselinou jodovodíkovou. Alkylethers jsou však citlivé vůči kyslíku, a to již vůči vzdušnému kyslíku. Za určitých okolností, hlavně za spolupůsobení světla a tepla, s ním reagují za vzniku peroxidů [12].

Mezi nejdůležitější ethers patří např. amylbenzylether, anethol, benzylbutylether, benzylfenylether, benzylisoeugenylether [3].

Aldehydy

Aldehydy patří k nejdůležitějším vonným látkám. Obvykle mají velmi intenzivní vůni vyhraněného charakteru, často připomínající příslušný alkohol. V přírodě jsou bohatě zastoupeny především v silicích [3].

Kromě zmíněných pravých aldehydů existuje ještě skupina látek souhrnně nazývaná takzvané aldehydy. Tyto látky nemají aldehydickou funkční skupinu, ale jen charakteristickou vůni určitého ovoce. Proto se jim začalo říkat aldehyd s přídatným jménem označující příslušné ovoce. Například broskvový aldehyd [3].

Nejčastěji používané aldehydy jsou např. acetaldehyd, hexanal, heptanal, oktanal, nonanal, dekanal, undekanal, dodekanal, aldehyd C12 MNA, valeraldehyd a vanilin [3].

Ketony

Většina ketonů s počtem uhlíků do 18, mezi nimiž jsou četné vonné látky, má intenzivní, charakteristickou vůni. Také mezi přírodními vonnými látkami je velké množství oxosloučenin a patří často k vonným principům příslušné přírodní suroviny. Proto se ketony řadí mezi nejdůležitější vonné látky [3].

Patří sem např. acetanisol, acetofenon, acetoin, 4-acetylkaren, allyl- α -jono, anisketon, benzalaceton, benzofenon, benzylaceton [3].

Acetaly

Acetaly jsou většinou bezbarvé kapaliny nebo krystalické látky [12]. Mají vesměs příjemnou vůni, která se často, zvláště u acetalů s nižšími alkoholy, velmi podobá vůni původní karbonylové sloučeniny. Je však vždy slabší a jemnější. Acetaly vyrobené reakcí s vyššími alkoholy mají obvykle jinou vůni než původní aldehyd či keton. Vůně i stabilita acetalů se snižují se stoupajícím počtem atomů uhlíku v molekule. Navíc mají acetaly výborné fixační vlastnosti a jako diethery jsou dobrými rozpouštědly [3].

Jsou to např. acetal, acetaldehydfenylethylpropylacetal, benzaldehyddimethylacetal, citraldiethylacetal, citraldimethylacetal, cyclotropal [3].

Kromě zde uvedených acetalů se vyrábí řada dalších. Vůně těchto látek je nejčastěji květinová, dřevitá nebo animální, obvykle jemná a příjemná. Tak některé cyklické acetaly heptanalu a propandiolu mají vysloveně jasmínovou vůni. Dřevitoambrovou vůni má dimethylacetal a dřevitomošusovou diethylacetal cyklododekanonu, také cyklický ethylglykolacetal *p*-terc.butylcyklohexanonu voní dřevitě s výraznou mošusovou nuancí. Mošusovorůžovou vůni má smíšený fenylethylcyklohexylacetal acetaldehydu [13].

Estery

Estery nízkomolekulárních kyselin a alkoholů mají obvykle ovocnou vůni. Estery terpenických alkoholů s nízkomolekulárními kyselinami voní většinou květinově, zatímco estery aromatických kyselin a aromatických alkoholů voní převážně balzamicky a mají dobré fixační vlastnosti [3].

Neexistuje snad typ vůně, který by se nenašel také mezi estery. Absolutní většina vonných i aromatických komplexů obsahuje estery jako důležité komponenty. Jsou tam dodány buď v čistém stavu, nebo jako přirozené složky přírodních vonných látek [3].

Patří sem mimo jiné např. allylamylglykolát, allylbutyrát, allylcinnamát, allylcyklohexylacetát, allylcyklohexylpropionát, allylenanthát [3].

Laktony

Laktony jsou vlastně vnitřní estery hydroxykyselin. Podle počtu uhlíkových atomů v laktonovém řetězci, tj. počtu atomů uhlíku, které jsou mezi uhlíkovým atomem karboxylovým a tím, na nějž je vázán kyslík hydroxylové skupiny, lze dělit laktony na β -laktony, γ -laktony a δ -laktony. Někdy jsou nazývány také propiolaktony, butyrolaktony a valerolaktony [12]. Laktony ω -hydroxykyselin a oxa- ω -hydroxykyselin mají často mošusovou nebo ambrovou vůni [3].

V přírodě se laktony vyskytují dosti často (kumariny, makrocyclické laktony, seskviterpenické a polyterpenické laktony aj.) [3, 12].

Do této skupiny můžeme zařadit γ -dekalakton, δ -dekalakton, dihydrokumarin, γ -dodekalakton, δ -dodekalakton, kumarin, lactoscatone, 6-methylkumarin, γ -nonalakton, 3-propylidenftalid a γ -undekalakton [3].

Fenoly

Do této skupiny vonných látek patří všechny vonné sloučeniny, které mají na benzenovém jádru jednu nebo více hydroxylových skupin. V přírodě jsou značně rozšířeny. Tvoří součásti některých silic nebo i ve vodě rozpustných podílů přírodních materiálů. S alkalickými kovy dávají ve vodě rozpustné soli, takže lze fenoly ze silic poměrně snadno izolovat extrakcí zředěnými alkalickými hydroxidy [3]. Některé fenoly se snadno oxidují

již vzdušným kyslíkem, zvláště za přítomnosti iontů železa, za vzniku barevných chinonů [12].

Jsou to eugenol, isoeugenol, karvakrol, propenylguaethol, *p*-terc. butylfenol, thymol [3].

Aromatické látky obsahující dusík

V oboru vonných látek se v poslední době uplatňuje stále více sloučenin obsahujících dusík [3]. Vůně nitrilů připomíná vůni aldehydů odvozených od stejných kyselin. Nitrily s nižším počtem uhlíkových atomů v molekule mají ostřejší vůni, která se stoupajícím počtem uhlíků přechází do ovocných až květinových či voskových vonných odstínů. Na rozdíl od aldehydů, které jsou velmi nestálé, jsou nitrily stabilní v mírně alkalickém i v kyselém prostředí [3].

V arómatech mají značný význam deriváty pyrrolu, pyrazinu a chinoxylinu. Deriváty a podobné sloučeniny vznikají nejčastěji při tepelném zpracování potravin [3]. Mnohé dusíkaté aromatické látky jsou citlivé na vzdušný kyslík a na světlo. Proto se uchovávají ve tmě v dobře uzavřených nádobách, často ve zředěném stavu [12].

Patří sem 2-acetyl-N-methylpyrrol, 2-acetylpyrazin, 3-acetylpyridin, 2-acetylpyrrol, cinnamylnitril, citronellynitril, a další [3].

Aromatické látky obsahující síru

Tyto většinou intenzivně vonící, v koncentrovaném stavu někdy až páchnoucí látky mají významnou úlohu hlavně při přípravě arómat [3]. V oboru aromatických látek se používání sloučenin obsahujících síru značně rozšířilo až na základě novějších výsledků analýz přírodních arómat [3].

V čistém stavu lze na trhu získat jen některé sirné vonné látky, z nichž nejběžnější jsou allylthioiokyanát, diallyldisulfid, dibenzylsulfid, dibutylsulfid, dimethyldisulfid, dimethylsulfid, dipropyldisulfid, fenylmethanthiol, 2-furylmethanthiol, furfurylmethylsulfid, methional, propan-1-thiol a 2-propen-1-thiol [3].

Látky s mošusovou vůní

Protože přírodní mošus a mošusem vonící silice byly velice drahé a těžko dostupné, hledali chemici usilovně syntetické látky, jejichž vůně by se co nejvíce blížila mošusu. První takovou látkou byl 2,4,6-trinitro-1-methyl-3-terc. Butylbenzen, známý jako Baurovo pižmo a prodáváný pod názvem Tonquinol. Postupně byla popsána dlouhá řada dalších sloučenin s mošusovou vůní [3, 8].

Dnes je na trhu rozsáhlý sortiment mošusem vonících syntetických látek, které patří do těchto skupin [3]:

1. benzenové deriváty – nitrované na jádře, bez nitroskupiny,
2. indanové deriváty,
3. tetrahydnaftalenové deriváty,
4. isochromanové deriváty,
5. tetralony,
6. makrocykly – především laktony, oxalaktony, ketony a estery.

Steroidní látky nebo látky zde neuvedené konstituce s mošusovou vůní nemají zatím praktický význam [3].

Kdysi nejdůležitější tzv. nitrované mošusy (mošus ambret, mošus keton a mošus xylo) se zvolna opouštějí a místo nich se stále více používají indanové a tetralinové deriváty. Isochromové sloučeniny tvoří jakýsi přechod k makrocyclům, které jsou sice dražší, ale zato přírodnímu mošusu nejbližší [14]. Dále jsou popsány nejčastěji používané látky jednotlivých skupin. Mošus ambret, mošus keton, mošus xylo, triisopropylbenzylalkohol. Z indanových derivátů jsou hojně používány tyto ketony - celestolide, phantolid, traseolide (N). Jako zástupce tetrahydnaftalenových derivátů je třeba uvést tyto keton fixolide a Tonalid®. Z isochromanových derivátů uvádíme například Galaxolide® 50 [3].

Makrocyclické látky s mošusovou vůní jsou bezesporu nejvýznamnější skupinou ze všech syntetických látek s mošusovou vůní [3]. Těší se také největší oblibě a samozřejmě i pozornosti vědeckých pracovníků [14]. Nejdůležitější z nich je cyklohexadecenolid, cyklohexadekanolid a cyklopentadekanolid [3].

Jednodušším postupem než cyklopentadekanolid a cyklohexadekanolid se vyrábějí makrocyclické oxalaktony. Ty, které mají 14 až 18 atomů v cyklu, patří rovněž k vynikajícím po mošusu vonícím látkám a jsou relativně laciné. Jako příklad se uvádí musk R 1. Nejbliže vůni mošusu je vůně makrocyclických ketonů [3, 14]. Příklady jsou

exalton a 9-cykloheptadecenon. Snad nejpřístupnější z makrocyclických látek jsou makrocyclické estery. Z nich nejpoužívanější je ethylenbrasylát [3].

Ostatní vonné látky

Méně běžné kyslíkaté cyklické vonné látky, které v dosud popsaných skupinách surovin nebyly uvedeny [3].

Cedrenepoxid, 1,4-cineol, 1,8-cineol, ethylmaltol, furaneol, 2-heptyltetrahydrofuran, 3-hexyl-4-acetoxytetrahydropyran, kalarenepoxid, karyofynelenepoxid, linalooloxid, maltol, neroloxid, oxaspiran a růžový oxid [3].

1.2 Analýza aromatických látek

1.2.1 Instrumentální metody

Kvantitativní i kvalitativní analýzy aromatických látek v původních surovinách, silicích, extraktech, potravinách apod. patří svou komplexností mezi nejobtížnější úkoly analytické a organické chemie. Je to zřejmé ze skutečnosti, že například silice obsahují 200 až 800 individuálních látek rozdílného typu. Rozhodující úlohu v této oblasti výzkumu má špičkové instrumentální vybavení dovolující separaci a identifikaci látek přítomných ve směsi i v koncentraci 10^{-12} g/ml. Způsob izolace stanovované látky závisí na jejím charakteru. K izolaci se používají metody klasické i vysoce účinné chromatografické, zvláště plynová chromatografie a kapalinová chromatografie. K vlastnímu důkazu či stanovení se používají spektroskopické metody, z nichž největší význam má nukleární magnetická rezonance [3].

1.2.2 Senzorické metody

Senzorické metody hodnocení, které využívají čichového a chuťového smyslu jednoho nebo více expertů, jsou v praxi stále ještě nenahraditelné. Nos a jazyk expertovy jsou schopny odhalit a rozpoznat i nejjemnější odstíny vůně a chuti, které soudobé metody instrumentální analýzy odlišit nedokáží [3].

Na druhé straně však nejsou metody senzorického hodnocení zcela sjednoceny a každé pracoviště používá takový způsob subjektivního posuzování vonných látek, který pokládá

za optimální [3]. Proto jsou sensorické hodnocení vůně stále diskutovaným problémem, který není dosud uspokojivě vyřešen [15].

2 MOŠUSOVÉ LÁTKY

Mošusové látky lze rozdělit na přírodní a syntetické. Mezi přírodní mošusové látky patří např. různé makrocyclické ketony a alkoholy nebo cyklické laktony [16].

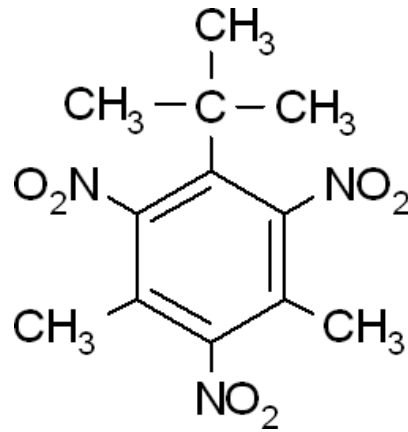
K těm nejstarším živočišným surovinám patří pižmo neboli mošus [17]. Pižmo (mošus) je pronikavě vonící látka, získávaná ze žláz kabara pižmového (*Moschus moschiferus*). Kabara je jedním z vývojově nejstarších druhů jelenů. Tento asi 50 cm vysoký přežvýkavec z čeledi kabarovitých (*Moschidae*) je silně ohroženým druhem, který dnes žije pouze na Sibíři, v Mongolsku a na Korejském poloostrově. Již odnepaměti byl loven pro zvláštní pižmové žlázy umístěné na břiše, jejichž výměškem si označuje své teritorium. Výměšek, zvaný pižmo, intenzivně voní a má údajně afrodiziakální vlastnosti, což se stalo kabarovi osudným [18]. Za Marca Pola byl mošus používán i jako platidlo [19]. V době největšího zájmu o pižmo, jehož cena byla mnohdy větší než cena zlata, bylo na asijském kontinentu loveno až 400 tisíc zvířat ročně. Když bylo pižmo nahrazeno syntetickým produktem, jeho cena rychle klesala, což umožnilo kabarům přežít [18].

Mošus náležel kdysi též k významným lékům. Například v jednom starém lékařském spise ze šestnáctého století, se o něm můžeme dočíst, že pižmo posiluje studené a třesavé srdce, odvrací omdlávání, čistí a občerstvuje krev a uzdravuje všechny obtíže srdeční. Přílišné požívání pižma způsobuje bledost. Víno s pižmem posiluje všechny orgány. Práškové pižmo vtahované do nosů působí kýčání, posiluje hlavu a mozek a dobře je čistí, chrání člověka před mrtvicí. Pižmo smíchané s olejem rmenovým nebo bobrovým a vkapané do uší, krotí bolest v nich a odnímá jekot [17].

Vzhledem k vysoké ceně přírodního pižma byly syntetizovány různé látky s podobnými vlastnostmi a vůní [16] na bázi nitroaromatických sloučenin, z nichž nejznámější je tzv. xylenové pižmo (5-tert-butyl-2,4,6-trinitro-m-xylen) [17].

S xylenovým pižmem se můžeme setkat v mnoha výrobcích. V kosmetice, v čistících prostředcích, textilních změkčovadlech či osvěžovačích vzduchu. Výzkumy posledních let naznačují, že xylenové pižmo není zcela bezpečná látka. Akumuluje se v tukové tkáni živočichů (látka je lipofilní, $\log K_{ow} = 4,450$), zejména ryb a protože je velmi stabilní, nerozkládá se a jeho koncentrace v životním prostředí narůstá. Podle posledních analýz se zdá, že syntetické pižmové látky jsou v nepatrných koncentracích prakticky všudypřítomné, včetně mateřského mléka. Koncentrace těchto látek v přírodních vodách je asi o čtyři řády nižší, než je jejich akutní toxicita pro hrotnatku velkou (*Daphnia magna*),

ale mohou se dostat i do pitné vody [17]. Vzhledem k toxicitě nitromošusových látek je jejich aplikace na ústupu [16].

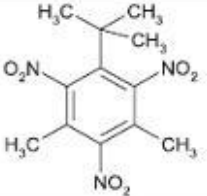
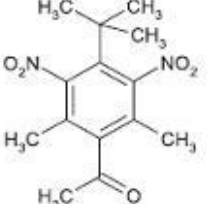
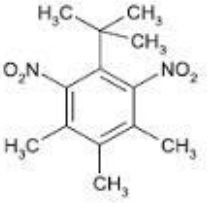
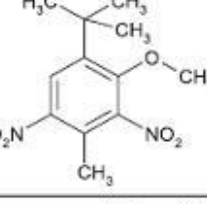
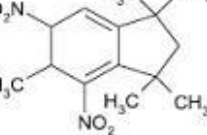


Obr. 1. Xylenové pižmo [20]

2.1 Dělení

Jednu skupinu tvoří nitromošusové látky, což jsou deriváty dinitro- a trinitrobenzenu, patří sem např. sloučeniny uvedené v tab. 1.

Tab. 1. Nitromošusové vonné látky [21]

Strukturní vzorec	Sumární vzorec	Chemický název (Akronym)	Obchodní název	CAS No.
	$C_{12}H_{15}N_3O_6$	1- <i>tert</i> -butyl-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitrobenzen (MX)	Musk xylene	81-15-2
	$C_{14}H_{18}N_2O_5$	4-acetyl-1- <i>tert</i> -butyl-3,5-dimethyl-2,6-dinitrobenzen (MK)	Musk ketone	81-14-1
	$C_{13}H_{18}N_2O_4$	1- <i>tert</i> -butyl-2,6-dinitro-3,4,5-trimethylbenzen	Musk tibetene	145-39-1
	$C_{12}H_{16}N_2O_5$	1- <i>tert</i> -butyl-3,5-dinitro-2-methoxy-4-methylbenzen	Musk ambrette	83-66-9
	$C_{14}H_{20}N_2O_4$	4,6-dinitro-1,1,3,3,5-pentamethylindan	Musk moskene	116-66-5

Druhou skupinu tvoří polycyklické mošusové vonné látky, kam patří substituované deriváty indanu a tetralinu – viz tab. 2. K nejvýznamnějším patří Galaxolid® (HHCB) a Tonalid® (AHTN) [16].

Tab. 2. Polycyklické mošusové vonné látky [21]

Strukturní vzorec	Sumární vzorec	Chemický název (Akronym)	Obchodní název	CAS No.
	$C_{18}H_{26}O$	1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta[g]-2-benzopyran (HHCB)	Galaxolide® Abbalide® Pearlide®	1222-05-5
	$C_{18}H_{26}O$	1-(5,6,7,8-tetrahydro-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-2-naphthalenyl)-ethanone (AHTN)	Tonalide® Fixolide®	1506-02-1 21445-77-7
	$C_{17}H_{24}O$	1-[6-(1,1-dimethylethyl)-2,3-dihydro-1,1-dimethyl-1H-inden-4-yl]-ethanone (ADBI)	Celestolide® Crysolide®	13171-00-1
	$C_{17}H_{24}O$	1-(2,3-dihydro-1,1,2,3,3,6-hexamethyl-1H-inden-5-yl)-ethanone (AHDI)	Phantolide®	15325-35-0
	$C_{14}H_{22}O$	1,2,3,5,6,7-hexahydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4H-inden-4-one (DPMP)	Cashmeran®	33704-61-9
	$C_{18}H_{26}O$	1-(3-ethyl-5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-hexamethyl-2-naphthalenyl)-ethanone (ATTN)	Versalide®	88-29-9

2.2 Vlastnosti mošusových látek

Evropská agentura pro chemické látky označila xylenové pižmo za látku, která vzbuzuje obavy z nežádoucích účinků na životní prostředí a lidské zdraví. Bylo např. zjištěno, že látka je velmi toxická pro ryby. Účinek xylenového pižma a ostatních syntetických pižmových látek na lidské zdraví je na samém počátku výzkumu. Již prvé výsledky však vzbuzují určité obavy. Akutní toxicita xylenového pižma v testech na laboratorních

zvířatech je sice nízká (LD50 řádově v g/kg), ale látka je karcinogenní pro myš a její dlouhodobé působení na člověka, zejména v prenatalním a časném postnatalním období není známo [18]. U této syntetické vonné látky byl v pokusech se zvířaty prokázán buď karcinogenní účinek anebo ovlivnění dědičného materiálu [19].

Syntetické mošusové sloučeniny používané v detergitech a kosmetice obsahují nitro a polycyklické látky. Tyto látky jsou vypouštěny po použití prostřednictvím domácích odpadních vod a čistíren odpadních vod do vodního prostředí. Mošus-xylen je převážně používán v detergitech a mýdlech a mošus-keeton hlavně v kosmetice. Dnes je použití mošus-tibetine a mošus- moskene zakázáno pro kosmetiku a výrobky pro osobní hygienu [22].

Mošusové látky jsou poměrně obtížně biologicky rozložitelné (biologickými čistírnami procházejí obvykle beze změny). Všechny tyto látky mají vysoké hodnoty log K_{ow} (asi od 5 do 8) a mají proto převážně lipofilní vlastnosti, což je příčinou jejich značné sorpční schopnosti [16].

2.3 Významní zástupci

Z pohledu jakosti vod jsou v současnosti monitorovány 4 mošusové látky v povrchových a podzemních vodách: mošus-xylen, mošus-keeton, Galaxolid® (HHCB) a Tonalid® (AHTN).

2.3.1 Mošus-xylen

Výsledky dvou biodegradačních testů jasně ukázaly, že mošus-xylen nepodléhá biologickému rozkladu. Mošus-xylen je proto považován za velmi perzistentní. Jeho rozpustnost ve vodě činí 0,15 mg/l [23].

Na základě struktury mošus-xyleny se předpokládá, že nepodléhá hydrolyze. Na druhou stranu podléhá fotodegradaci, jelikož pomocí ponorné UV lampy byla v laboratorních podmínkách pozorována jeho fotolýza [24].

I přesto, že většina prací uvádí, že mošus-xylen patří k látkám perzistentní je v práci Lee a kol. uvedeno, že odstranění mošus-xyleny na čistírně odpadních vod je vysoké, tj. cca. 95 %. Tento vysoký poměr autoři odůvodňují, že kromě adsorpce na biomasu čistírenského kalu může být přítomna také částečná biotransformace mošus-xyleny. Přijatelné vysvětlení proto mohlo být, že v průběhu anaerobní fáze čištění odpadních vod dochází k redukci

jedné nebo více nitro skupin. Nicméně, monitorovaná data mošus-xylenu v přítoku a odtoku z čistírny odpadních vod ukázala, že odstranění bylo poměrně efektivní (~ 95 %), což naznačuje, že (částečná) degradace se může projevit jako jeden z odstraňovacích procesů [23].

Z dostupných údajů je obtížné vyvozovat karcinogenní riziko mošus-xylenu pro člověka. To je proto, že [25]:

- byl testován pouze jeden druh, tj. B6C3F1 myš;
- tento kmen myši je zvláště náchylný k rozvoji některých typů nádorů, zejména na jaterní nádory;
- mechanismus nádorového vývoje není zcela znám, i když je zřejmé, že mošus-xylen nemá genotoxický potenciál a že enzymová indukce hraje důležitou roli pozorovatele v rozvoji nádorů jater.

Ačkoli mošus-xylen nebyl testován na karcinogenitu u potkanů, je obava, že by mohl být karcinogenní také u nich, vzhledem k srovnatelným enzymatickým vlastnostem mošus-xylenu u myši a potkanů. Testování u potkanů nebo myši nepřispělo k dalšímu objasnění mechanismu hodnocení karcinogenního rizika mošus-xylenu na člověka [25].

Nicméně účinky na játra se podobají těm, které mohou být viděny po podání u potkanů a myši s fenobarbitalem. Fenobarbital je zřetelná jaterní karcinogenní látka u hlodavců a často slouží k podpoře rozvoje nádorů [25].

2.3.2 Mošus-ke-ton

Je to světle žlutá, krystalická látka, ve vodě nerozpustná, málo rozpustná v ethanolu. Za normálních laboratorních podmínek je tato látka stabilní. Patří do skupiny nitromošusových látek. Je vysoce persistentní a kumuluje se v organismech. Karcinogenita není známa. Je používány jako vonná substance pro kosmetické výrobky, vonné oleje, detergenty. Hlavními zdroji jsou kosmetický průmysl, chemický průmysl (výroba pracích prášků, mýdel apod.) odpadní vody [26].

2.3.3 Galaxolid® (HHCB)

Jedná se o vysoce viskózní kapalinu, tak se prodává ve fluidním stavu přibližně jako 65 % roztok [27].

Používá se jako přísada v komerčních přípravcích široké škály spotřebního zboží, jako jsou parfémy, kosmetika, domácnosti a prádelny, čisticí prostředky a osvěžovače vzduchu. Tyto

obchodní přípravky nejsou prodávány v maloobchodě. Galaxolid® v těchto přípravcích je zpravidla na úrovni několika procent. Rozpustnost ve vodě činí 1,75 mg/l. Přiměřené maximální limity použití v čisticích prostředcích pro domácnost jsou v rozmezí 0,02 až 0,9 % [27].

Galaxolid® má nízkou akutní toxicitu při orálním podání (v důsledku reziduí v pitné vodě) nebo dermální (prostřednictvím přímého kontaktu) cestou. Inhalační expozice je odhadována za zanedbatelnou ve srovnání s kůží. Galaxolid® není látka dráždivá kůži nebo oči a nevykazuje žádný fototoxický potenciál pro člověka při koncentracích podstatně vyšších, než by došlo v důsledku použití vonících spotřebitelských výrobků. [28].

V devadesáti denní studii na potkanech nebyly zaznamenány žádné nežádoucí účinky při nejvyšší zkoušené dávce 150 mg/kg tělesné hmotnosti/den. Nebyly zjištěny žádné náznaky účinků na plodnost nebo vývoj plodu na úrovni 50 mg/kg tělesné hmotnosti/den [28].

Neexistuje žádný důkaz, že Galaxolid® je látka toxická pro reprodukci a Galaxolid® není považován za karcinogenní a mutagenní [28].

2.3.4 Tonalid® (AHTN)

Je to široká složka vonných přípravků používaná u mýdel, detergentů a jiných čisticích prostředků, stejně jako v kosmetice a jemných parfémeh. Je také známá a uváděná na trh jako Fixolide®, Tentarome®, Tetraline®. Tonalid® v těchto přípravcích je zpravidla na úrovni cca 1 procenta. Hlavní expozice Tonalidu® z výrobků určených pro domácnost může být považována za kůži. [29].

Přiměřené maximální limity použití v čisticích prostředcích pro domácnost se pohybují od 0,01 až do 0,52 %. Rozpustnost ve vodě činí 1,25 mg/l [29].

Vystavení účinkům Tonalidu® může být buď dermálně prostřednictvím přímého kontaktu, ústně v důsledku reziduí v pitné vodě, anebo vdechování aerosolů z čisticích sprejů. Vdechování není významný způsob expozice ve srovnání s dermální expozicí. Vzhledem ke krátkému časovému přímému kontaktu pracích prášků s pokožkou a velmi malé oblasti při styku s kůží je dermální expozice Tonalidu® zanedbatelná v porovnání s jinými expozicemi [30].

Studie akutní orální toxicity ukazují, že toxická dávka z Tonalidu® je mnohonásobně vyšší než 0,52 %, dokonce i pro malé dítě. Kontakty s kůží a oky nejsou považovány za významné, protože malé množství Tonalidu® nedráždí ani oko, ani kůži [30].

V devadesáti denní studii na potkanech byly pozorovány mírné hematologické účinky při nejvyšší podávané dávce 50 mg/kg tělesné hmotnosti/den. Tyto účinky mohou být spojeny s pozorováním temného zabarvení v játrech a mízních uzlinách, které lze vidět u většiny zvířat při vysoké dávce, ale u žádných zvířat při nižší dávce [30].

Neexistují žádné náznaky z opakovaných studií toxicity na karcinogenní potenciál. U ATHN nebyla zjištěna ani genotoxicita. Neexistuje žádný důkaz, že Tonalid® je látka toxická pro reprodukci, ani žádné důkazy o významné bioakumulaci [30].

Analýzou ovoce, zeleniny a pitné vody nebyly zjištěny hodnoty Tonalidu® na hranici detekce. Odhadovaný příjem z pitné vody je zanedbatelný ve srovnání s jinými expozicemi a odhadovaná expozice z ryb je 0,5 µg/kg tělesné hmotnosti/den [30].

Vzhledem k tomu, že Tonalid® byl zjištěn v lidských vzorcích mléka, je nutné zvážit možné riziko pro kojence, i když neexistují žádné důkazy, že tyto zvýšené hodnoty jsou způsobené používáním čisticích prostředků v domácnostech. Zjištěnou úrovní se rozumí hodnota 16 ± 35 µg Tonalidu®/kg mléčného tuku z maximální úrovně 267 µg/kg tuku, což představuje 3,67 % [30].

2.4 Výskyt ve složkách ŽP

Polycyklické mošusy jsou srovnatelné s některými lipofilními imisemi znečišťujícími životní prostředí, např. nízkochlorované PCB nebo některé organochlorové pesticidy, jako je hexachlorbenzen nebo DDT a jeho metabolity [1].

2.4.1 Výskyt ve vodě

Syntetické pižmo vůně, které jsou obsaženy téměř ve všech vonných spotřebních zboží, vniknou do vodního prostředí především prostřednictvím cest odpadních vod [1, 22, 31], protože oba mateřské mošusy a jejich metabolity jsou špatně biologicky rozložitelné, projdou čistírnou odpadních vod bez změny [1].

Např. v městských odpadních vodách v USA se nacházejí v koncentracích až v tisících ng/l a v čistírenských kalech v koncentracích až v desítkách µg/g. [16].

Koncem devadesátých let minulého století se pohybovaly koncentrace syntetických mošusových látek v povrchových vodách ČR v desítkách ng/l a v naplaveninách Labe v jednotkách až stovkách µg/kg. Nejnižší koncentrace byly zjištěny u látek mošus-xylen a mošus-keton [16].

Při monitorování znečištění řeky Vltavy těmito poměrně perzistentními chemickými látkami v okolí průmyslové aglomerace Prahy byl zvolen jako bioindikátor jelec tloušť (*Leuciscus cephalus*). Jako analytická metoda byla zvolena plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií. Polycyklické mošusy, zastoupené Galaxolidem® a Tonalidem®, kteří byly početnými zástupci této skupiny, jejichž hladiny v filetech byly v rozmezí 1,7 až 105,9 mg/kg a 0,9 až 19,3 mg/kg hmotnosti. Nitromošusy, mošus-keeton a mošus-xylen, byly rovněž zjištěny u většiny vzorků, nicméně jejich úroveň byla nižší, ≤ 2 $\mu\text{g/kg}$. Významná kontaminace zdejších ryb byla rozpoznána v lokalitě Klecany, která se nachází 6 km po proudu od velkých městských čistíren odpadních vod. Vysoké úrovně mošusových látek nacházející se v lokalitě Vraňany, 32 km po proudu od Prahy, nebyly způsobeny pouze zdrojem emisí, ale pravděpodobně i odpadními vodami z místního závodu, který vyrábí čisticí prostředky ve Velvarech [1].

2.4.2 Výskyt v sedimentech

Přestože je známo, že nitromošusy jsou hydrofobní, malá pozornost byla věnována jejich chování v sedimentech [31].

Např. v práci Rubinfeld S. a kol. [31] byly analyzovány vzorky sedimentů získané ze zálivu v San Francisco. Oba, mošus-xylen a mošus-keeton, byly nalezeny na nízké úrovni s průměrnou koncentrací 0,034 a 0,038 ng/g. Nejvyšší koncentrace byly nalezeny v nejjihnější oblasti zálivu. Vzorky byly rovněž analyzovány z nedalekého přílivového kanálu napájené čistírny odpadních vod. Na tomto místě se mošus-xylen a mošus-keeton vyskytovali hlavně ve vyšších koncentracích 0,13 až 0,24 ng/g mošus-xylen a 1,08-2,74 ng/g mošus-keeton. Metabolit mošus-xyleny byl také zjištěn na úrovních až do 4,08 ng/g, což naznačuje, že tyto metabolity mohou hrát důležitou roli v osudu nitromošusových sloučenin. Koncentrace všech tří látek byla nejvyšší v posledních čtyřech odběrech a zeměpisný průzkum sedimentů podél přílivové kanálu prokázal, že koncentrace rychle klesá se vzdáleností od ústí řeky [31].

2.4.3 Výskyt u vodních živočichů

Syntetické pižmo, původně mošus-xylen a mošus-keeton, byly zjištěny poprvé v roce 1981 ve sladkovodních rybách z řeky Tama v Tokiu. O několik let později analýzou svaloviny ryb, rybích vnitřností, škeblí, vody a odpadní vody ze stejné řeky se zjistilo, že mošus-xylen a mošus-keeton se hromadí v lipofilních tkáních v biotě. O deset let později byly

identifikovány nitromošusy ve vodním prostředí a lipofilní tkáni, když byly analyzovány ryby, škeble a krevety z různých míst a začali širokou diskusi v této oblasti [22].

Nitro a polycyklické mošusy byly stanoveny také např. u kanadských vodních živočichů jako humr, platýs americký, úhoř mořský, pstruh jezerní, škeble a slávky. Vzorky z hustě obydlených oblastí, Halifax a průmyslové Miramachi nacházející se v ústí řek, ukázaly relativně vysoké koncentrace mošus-ketonu, (maximální limity: mušle 2 200 $\mu\text{g/g}$ lipidů; sval platýse amerického 2 700 $\mu\text{g/g}$ tuků, škeble 17 700 $\mu\text{g/g}$ lipidů) a Galaxolidu® (mušle 1 700 $\mu\text{g/g}$ lipidů, platýs americký 40 $\mu\text{g/g}$ tuků, škeble 3000 $\mu\text{g/g}$ lipidů), zatímco ve vzorcích odebraných z řídky osídlených oblastí, jako Cap-Pele, vykazovaly nižší úroveň (mošus-keton maximální úroveň 130 $\mu\text{g/g}$ lipidů; Galaxolid® maximální limity 16 $\mu\text{g/g}$ lipidů). Většina vzorků obsahovala poměrně nízké koncentrace mošus-xylenu a Tonalidu®. Naproti tomu v západní Evropě koncentrace polycyklických mošusů Galaxolidu® a Tonalidu® v rybách v současné době překročili míru na nitromošusy o jeden řád [32].

Na druhé straně syntetická pižma nebyla zjištěna u většiny komerčních rybích olejů používaných při přípravě akvakulturních krmiv a rybích lipidů vyextrahovaných v laboratoři v roce 1980, s výjimkou tresky (tresčí sirény) z oblasti Halifax, který obsahoval mošus-xylen a mošus-keton v 350 a 64 $\mu\text{g/g}$ lipidů [32].

Nitro a polycyklických mošusové sloučeniny byly nalezeny mimo jiné i u pstruha chovaného v Dánsku a u mateřského mléka prvorodících žen. Nejvyšší koncentrace Galaxolidu® byly nalezeny u vzorků pstruha od roku 1999 se střední koncentrací 5,0 $\mu\text{g/kg}$ čisté váhy a ve vzorcích odebraných v roce 2003 a 2004 se střední koncentrací 1,2 $\mu\text{g/kg}$ čisté váhy. Bylo taky zjištěno, že koncentrace mošus-xylen u pstruhů při odběru vzorků ve stejném chovu ryb se značně snížila ze střední koncentrace 5,1 $\mu\text{g/kg}$ čisté váhy v roce 1992 na střední koncentraci 0,5 $\mu\text{g/kg}$ čisté váhy v roce 1999 a to je méně než detekční limit (0,23 $\mu\text{g/kg}$ čisté váhy) v roce 2003. Galaxolid® také dominoval u mateřského mléka odebraného od dánských žen v roce 1999 se střední koncentrací 147 $\mu\text{g/kg}$ čisté váhy (38,0 až 422 $\mu\text{g/kg}$ tuku). Data hodnocení lidského potravního příjmu a výpočty tělesné zátěže z roku 1999 ukazují, že hlavní zdroj expozice člověka nelze přičíst spotřebě chovaných pstruhů [22].

V práci Olsena a kol. byla provedena analýza pstruhů ze zahraničních rybích farem (hlavně dánské farmy) shromážděných v letech 1990 a 1992 prokázala zvýšenou hladinu mošus-

xyleny a mošus-keetonu. To vyvolalo spekulaci, že rybí krmiva by mohla být zdrojem kontaminace mošus-xyleny, ale rozbor rybího krmiva používané v Dánsku v roce 1992 ukázaly, že rybí krmivo pouze obsahovalo nízký průměr koncentrace mošus-xyleny ve výši 1,2 µg/kg . Bylo předpokládáno, že zdroj mošusových sloučenin musí být znečištěné životního prostředí [22].

2.4.4 Výskyt v krvi

Znalostí o koncentraci polycyklických mošusových sloučenin v lidské krvi je k dispozici málo.

V práci Huttera a kol. byla zkoumá koncentrace šesti polycyklických mošusů ve vzorcích krve od zdravých dobrovolníků. Krev byla odebrána stovce zdravých studentů Lékařské fakulty ve Vídni. Lipofilní frakce byly extrahovány a po čištění analyzovány GC-MS. Účastníci studie také vyplnili dotazník týkající se užívání kosmetiky, výživy a další aspekty životního stylu [33].

Obě sloučeniny, Galaxolid® a Tonalid®, byly zjištěny ve vyšších procentech vzorků krevní plazmy. Maximální plazmatické hladiny nad 100 ng/l byly nalezeny pouze pro Galaxolid® (4100 ng/l) a Tonalid® (800 ng/l). U žen byly prokázány významně vyšší koncentrace než u mužů. [33].

2.4.5 Výskyt v průmyslovém areálu Pardubice-Semtín

Kontaminaci všech složek životního prostředí mošusovými látkami dokládá rozsáhlá studie Kužílka a Lochovského [34]. V rámci jejich práce byla sledována koncentrace vybraných mošusových syntetických látek (Tonalid® a Galaxolid®) v jednotlivých složkách životního prostředí v průmyslovém areálu Pardubice-Semtín.

Průmyslový areál Pardubice-Semtín stále představuje, přes značné zlepšení situace v posledních dvou desetiletích, významný zdroj kontaminace vodního toku Labe specifickými organickými látkami. V rámci průzkumných činností prováděných Kužílkem a Lochovským [34] byla sledována kontaminace malých vodních toků procházejících výše uvedeným areálem a vybraných lokalit starých ekologických zátěží [34].

Autory práce bylo odebráno celkem 120 vzorků povrchových a odpadních vod, sedimentů, plavenin a rybích tkání. Vzorky povrchových vod a sedimentů byly odebírány opakovaně v přibližně měsíčních intervalech v období leden-červenec 2008, vzorky plavenin byly

odebrány 4x v přibližně čtvrtletních intervalech a vzorky ryb byly odloveny jednorázově v srpnu 2008 [34].

Odlovy vzorků ryb (jelec tloušť – *Leuciscus cephalus* L.) byly provedeny ve třech úsecích Labe oddělených jezy - Labe-Němčice, Labe-Pardubice (mezi jezy Pardubice a Srnojedy) a Labe-Valy (nad jezem Přelouč) [34].

V každém úseku Labe bylo odloveno vždy šest jedinců (směs obou pohlaví) ve stáří 4 - 9 let o hmotnostech 240 - 1 555 g. Analyzována byla rybí tkáň (boční svalovina). Současně byl stanoven i obsah tuku [34].

Obsah Tonalidu® a Galaxolidu® ve vzorcích byl stanoven pomocí GC-MS [34].

V tab. 3 jsou shrnuty koncentrační nálezy specifických organických polutantů v odpadních vodách z ČOV v areálu Pardubice-Semtín. Je z ní patrné, že u řady látek jde o významné zatížení nejen Velké strouhy, do které je vyčištěná odpadní voda přímo vypouštěna, ale následně i samotného vodního toku Labe [34].

Tab. 3. Průměrné koncentrace specifických organických polutantů v odpadní vodě z ČOV v průmyslovém areálu Pardubice-Semtín (průměrné koncentrace z několika měření v 1. pololetí 2008 v ng/l) [34]

Ukazatel (NV č. 229/2007 Sb.)	Odpadní voda	
	přítok na ČOV (retenční nádrž Lhotka)	odtok z ČOV (vyústění do Velké strouhy)
PCB (suma 6 kongenerů)	9 250	570
Trichlorbenzeny (suma)	2 500	520
Pentachlorbenzen	77	11
Hexachlorbenzen	165	14
HCH (suma)	1 270	25
DDT (suma 4 metabolitů)	1 890	66
NP	885 500	310
OP	1 345	20
Tonalide	846	407
Galaxolide	3 240	3 190
Naftalen	181 470	327
PAU (suma 6 látek)	492	96
PAU (suma 15 látek)	560 330	1 430
EDTA	1 043 700	204 000
NTA	111 100	22 900

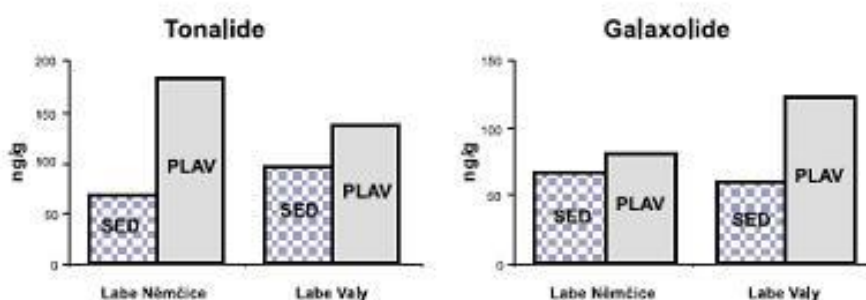
Průměrné koncentrace Tonalidu® a Galaxolidu® stanovené v odpadní vodě z ČOV v průmyslovém areálu Pardubice-Semtín se pohybovaly na přítoku pro Tonalid® 846 ng/l a Galaxolid® 3 240 ng/l, na odtoku 407 ng/l a 3 190 ng/l.

Pokud byly analyzovány voda a sedimenty Velké strouhy a Brozanského potoka byly získány výsledky uvedené v tab. 4.

Tab. 4. Koncentrace Tonalidu® a Galaxolidu® (průměr a C_{90}) ve vodě a sedimentu malých vodních toků odvodňujících PA Pardubice-Semtín [34]

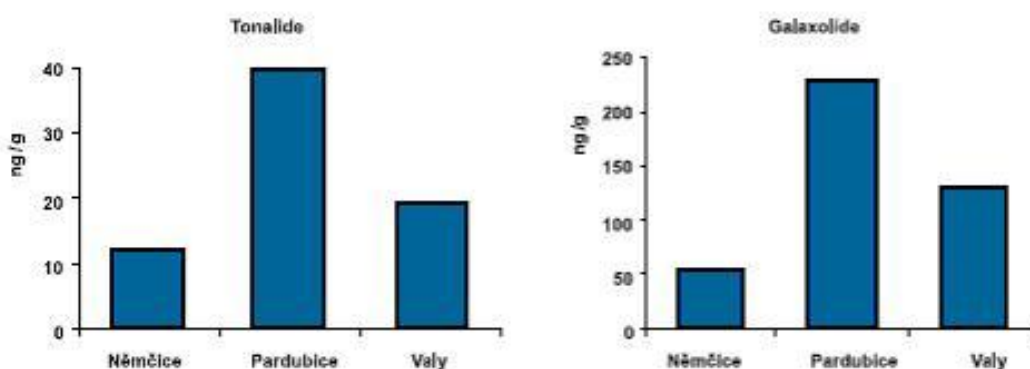
Ukazatel (NV č. 229/2007 Sb.)	Brozanský potok			Velká strouha		
	voda (ng/l) (4 stanovení)		sediment (ng/g) (6 stanovení)	voda (ng/l) (6 stanovení)		sediment (ng/g) (3 stanovení)
	Průměr	C_{90}	Průměr	Průměr	C_{90}	Průměr
Tonalide	33	49	123	139	259	< 25
Galaxolide	204	361	201	977	1 865	70

Kromě látkových odnosů specifických organických polutantů vodní fázi byla sledována kontaminace dnových sedimentů a plavenin v Labi nad pardubickým průmyslovým areálem v Němčicích a pod Pardubicemi ve Valech. Příslušné nálezy jsou zobrazeny na obr. 2 [34].



Obr. 2. Koncentrační nálezy specifických organických polutantů v sedimentech a plaveninách Labe v odběrových profilech Němčice a Valy (ng/g) [34]

K porovnání průměrné zátěže vodního prostředí Labe nad a pod PA Pardubice-Semtín byla sledována kontaminace ryb ve třech úsecích Labe, oddělených jezy (viz odběry vzorků). Na obr. 3 jsou zobrazeny průměrné koncentrace sledovaných organických polutantů v lyofilizované svalovině ryb odchycených v jednotlivých úsecích Labe. Z výsledků sledování na obr. 3 je zjevný nikoliv dramatický, ale přesto prokazatelný nárůst koncentrací jednotlivých sledovaných látek ve dvou níže ležících úsecích Labe (Pardubice a Valy), tedy v oblasti, která je v kontaktu s PA Pardubice-Semtín [34].



Obr. 3. Koncentrace specifických organických polutantů v tkáni rybí svaloviny (jelec tloušť) [34]

ZÁVĚR

Látky upravující vůni se nyní velmi často uplatňují v různých odvětvích. Používají se jak přírodní suroviny, tak i syntetické. Jako přírodní vonné látky se označují produkty rostlinného nebo živočišného původu. Mezi syntetické vonné látky patří alkoholy, aldehydy atd.

Mošusové látky lze rozdělit na přírodní a syntetické. Syntetická pižma byla vyráběna jako náhrada za dražší a vzácné přírodní pižma získané z kabara pižmového. Mezi syntetické vonné látky patří alkoholy, aldehydy atd.

Existují dvě hlavní skupiny syntetických mošusových látek, tj. nitromošusové vonné látky, například mošus-xylen a mošus-keeton, a polycyklické mošusové vonné látky, jako Galaxolid® (HHCB) a Tonalid® (AHTN). Nitrované mošusy se zvolna opouštějí a místo nich se stále více používají indanové a tetralinové deriváty.

Existuje řada mošusem vonících syntetických látek, které v posledních letech získaly rostoucí pozornost vzhledem k zvyšování jejich objemu výroby, rozšíření v životním prostředí a jejich možný dopad na biotu a ekosystémy.

Výzkumy naznačují, že mošusové látky nejsou zcela bezpečné látky. Vzbuzují obavy z nežádoucích účinků na životní prostředí a lidské zdraví. Mají lipofilní charakter, tudíž se akumulují v tukové tkáni živočichů, zejména ryb. Protože jsou velmi stabilní, nerozkládají se a jejich koncentrace v životním prostředí narůstá.

Výrobky obsahující mošusové látky jsou vyráběny a používány ve velkém množství po celém světě a proniknou do vodního prostředí zejména prostřednictvím odpadních vod. Dobrymi příklady jsou mýdla, prací prostředky, parfémy, atd. Jak dokazuje celá řada studií, jedná se o látky perzistentní, všudypřítomné šířící se potravním řetězcem. Patří do skupiny endokrinních disruptorů tj. látek které i při stopových (ng) koncentracích významně ovlivňují hormonální rovnováhu organismu. V ČR se pochybují v desítkách až stovkách, v USA se nacházejí až v tisících.

Nitro a polycyklické mošusy se vyskytují u řady vodních živočichů, např. pstruha, jelce, škeblí atd. Zajímavé je i to, že mošusové látky nebyly zjištěny u většiny rybích olejů.

Ve filetech se polycyklické mošusy nacházely v koncentracích až 100 mg/kg, zatímco u nitromošusových látek byla jejich koncentrace pouze několik µg/kg.

Mimo jiné byly nalezeny také v lidském mléce a krvi, kde koncentrace činily stovky $\mu\text{g}/\text{kg}$ v mléce, respektive ng/l v krvi.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HÁJKOVÁ, K. Chub (*Leuciscus cephalus*) as a Bioindicator of Contamination of the Vltava River by Synthetic Musk Fragrances. *Arch Environ Contam Toxicol*. 2007, č. 53.
- [2] ČERVENÝ, L. Syntetické vonné a chuťové látky. *Chemické listy* [online]. 1999, [cit. 2010-05-23]. Dostupný z WWW: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1999_07_412-420.pdf>.
- [3] VONÁŠEK, F. A KOLEKTIV. *Látky vonné a chuťové*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987. 437 s.
- [4] KINDL, H., WÖBER, G. *Biochemie rostlin*. Praha: Academia, 1981. 392 s. ISBN 509-21-857.
- [5] *Silice v rostlinách* [online]. [cit. 2010-03-22]. Dostupný z WWW: <<http://www.gymfry.cz/zmp0607/kamenicka/teoretickacast.htm>>.
- [6] *Výroba vonných látek* [online]. [cit. 2010-04-11]. Dostupný z WWW: <<http://www.tech-info.cz/parfumerie/vyroba-vonných-látek.html>>.
- [7] OTHMER, K. *Encyklopedia of Chemical Technology*. 1983, roč. 3, č. 23.
- [8] JIRÁT, E. A KOLEKTIV. *Látky vonné a chuťové*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1964.
- [9] DAVÍDEK, J. A KOLEKTIV. *Chemie potravin*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1983. 629 s.
- [10] DODGE, F. *The Oleoresin Handbook*. 1974, roč. 2.
- [11] UHER, J. A KOLEKTIV. *Výroba nápojů z ovoce*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1975. 336 s.
- [12] PEČOVÁ, D. *Organická chemie*. 2. vyd. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 2002. 127 s. ISBN 80-7182-142-0.
- [13] KULESZA, J. *Chemia i technologia związków zapachowych*. 1.vyd. Warszawa, 1961. 601 s.
- [14] FELIX, D. A KOLEKTIV. *Helvetica chimica acta*. 1971, č. 54.
- [15] DIXON, M. P. A KOLEKTIV. *Food Process and Market*. 1969, č. 38.
- [16] PITTER, P. *Hydrochemie*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2009. 592 s. ISBN 978-80-7080-701-9.

- [17] *Pižmo* [online]. [cit. 2010-05-01]. Dostupné z WWW: <http://www.firesnake.eu/ruzne_clanky/pizmo.htm>.
- [18] PATOČKA, J. *Pižmo a jeho syntetické náhražky – toxikologická rizika* [online]. [cit. 2010-03-19]. Dostupné z WWW: <<http://www.toxicology.cz/modules.php?name=News&file=article&sid=323>>.
- [19] *Mošus* [online]. [cit. 2010-03-22]. Dostupné z WWW: <<http://www.nezavislyporadce.cz/str/zdroje2.php>>.
- [20] *Musk xylene solution* [online]. [cit. 2010-04-25]. Dostupné z WWW: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=Product%20No.%7CBRAND_KEY&N4=46383%7CFLUKA&N25=0&QS=ON&F=SPEC>.
- [21] OČENÁŠKOVÁ, V. Syntetické mošusové látky v povrchových vodách České republiky. *Vodní hospodářství*. 2008, roč. 58, č. 2. ISSN 1211-0760.
- [22] DUEDAHL-OLESEN, L. A KOLEKTIV. Synthetic musk fragrances in trout from Danish fish farms and human milk. *Chemosphere*. 2005, č. 61.
- [23] LEE, I.-S. A KOLEKTIV. *Occurrence and fate of synthetic musk compounds in water environment*. 2010. ISSN 0043-1354.
- [24] EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. *Musk xylene*. 2008.
- [25] ROOSENS, L. *Concentration of synthetic musk compounds in personal care and sanitation products and human exposure profiles through dermal application*. 2007. ISSN 0045-6535.
- [26] *Pižmo* [online]. [cit. 2010-05-01]. Dostupné z WWW: <<http://voda.chmi.cz/ojv2/htm/pasporty/moschus/Muskketon.htm>>.
- [27] HUMAN AND ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT. *HHCB*. 2004.
- [28] STRAFF, W. *Use of fragrances. What about the side effects?*. 2005. ISSN 1436-9990.
- [29] HUMAN AND ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT. *AHTN*. 2004.
- [30] SALVITO, D. *Synthetic musk compounds and effects on human health?*. 2005. ISSN 0091-6765.
- [31] RUBINFELD, S. A., LUTHY R. G. Nitromusk compounds in San Francisco Bay sediments. *Chemosphere*. 2008, č. 73.

- [32] GATERMANN, R. A KOLEKTIV. Polycyclic and nitro musks in the environment: A comparison between Canadian and European aquatic biota. *Chemosphere*. č. 38.
- [33] HUTTER, H.-P. A KOLEKTIV. Blood concentrations of polycyclic musk in healthy young adults. *Chemosphere*. 2005, č. 59.
- [34] KUŽÍLEK, M., LOCHOVSKÝ, P. Vliv průmyslového areálu Pardubice-Semtín na kvalitu složek vodních ekosystémů Labe z hlediska specifických organických polutantů. *Vodohospodářské technicko-ekonomické informace* [online]. 2010, č. 1, [cit. 2010-05-26]. Dostupný z WWW: <http://www.vuv.cz/fileadmin/user_upload/pdf/vtei/2010/vtei2010_01.pdf>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

HHCB	Galaxolid®
AHTN	Tonalid®
PPCP	léčiva a látky používané pro osobní péči
SHU	Scovilleho jednotka pálivosti
IARC	Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny
K_{ow}	rozdělovací koeficient oktanol-voda
LD	letální (smrtící) dávka
UV	ultrafialové záření
PCB	polychlorované bifenyly
DDT	dichlorodifenyltrichloroetan
GC	plynová chromatografie
MS	hmotnostní spektrometrie
PA	průmyslový areál
cca	přibližně

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Xylenové pižmo [20]	27
Obr. 2. Koncentrační nálezy specifických organických polutantů v sedimentech a plaveninách Labe v odběrových profilech Němčice a Valy (ng/g) [34]	38
Obr. 3. Koncentrace specifických organických polutantů v tkáni rybí svaloviny (jelec tloušť) [34]	39

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Nitromošusové vonné látky [21]	28
Tab. 2. Polycyklické mošusové vonné látky [21]	29
Tab. 3. Průměrné koncentrace specifických organických polutantů v odpadní vodě z ČOV v průmyslovém areálu Pardubice-Semtín (průměrné koncentrace z několika měření v 1. pololetí 2008 v ng/l) [34]	37
Tab. 4. Koncentrace Tonalidu® a Galaxolidu® (průměr a C ₉₀) ve vodě a sedimentu malých vodních toků odvodňujících PA Pardubice-Semtín [34]	38