

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

Katedra geoenvironmentálních věd



Bakalářská práce

**Dopady antropogenního znečištění emisemi mědi na
životní prostředí a lidské zdraví**

Vedoucí práce: Ing. Anna Francová

Bakalant: Vilma Králová

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Vilma Králová

Aplikovaná ekologie

Název práce

Dopady antropogenního znečištění emisemi mědi na životní prostředí a lidské zdraví

Název anglicky

Anthropogenic pollution impacts of copper emissions on the environment and human health

Cíle práce

Cílem bakalářské práce je zhodnotit dopady antropogenně vzniklé mědi na jednotlivé složky životního prostředí a identifikovat hlavní zdroje znečištění.

Metodika

Bakalářská práce bude pojata formou rešerše. Student podá informace týkající se výskytu Cu v různých složkách životního prostředí a hlavních antropogenních zdrojů prvku. Nedílnou součástí bude vyhodnocení dopadů zvýšených koncentrací izotopů mědi na životní prostředí a na zdraví člověka. Student využije informací především ze zahraničních, a dále pak českých zdrojů.

Doporučený rozsah práce

30 stran

Klíčová slova

měď, stabilní izotopy, antropogenní znečištění, lidské zdraví

Doporučené zdroje informací

- Andráš, P., & Sivek, M. (2014). *Staré báňské zátěže opuštěných Cu-ložisek* Vyd. 1. Chrudim: Ekomonitor
- BENEŠ, S. *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí. II. část, Vstupy prvků do půd zvětrávaním hornin, ... ve srovnání s výstupy erozní činnosti, podzemními vodami a sklizní zemědělských plodin.* Praha: Ministerstvo zemědělství České republiky v Agrospoj, 1994. ISBN 80-7084-090-0.
- ČESKO. MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ, – BENEŠ, S. *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí. Část 1, Obsahy, akumulace a kriteria hodnocení prvků v zemědělských půdách.* Praha: Agrospoj, 1993. ISBN 80-7084-051-.
- ETTLER, Vojtěch, Martin MIHALJEVIČ, Bohdan KŘÍBEK, Vladimír MAJER, Ondřej ŠEBEK a Michael KOMÁREK. Tracing the spatial distribution and mobility of metal/metalloid contaminants in Oxisols in the vicinity of the Nkana copper smelter, Copperbelt province, Zambia. *Geoderma*. 2011, 164(1-2): 73-84
- LENER, J. – BENCKO, V. – CIKRT, M. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka.* Praha: Grada, 1995. ISBN 80-7169-150-.
- Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil; Moritz Bigalke, Stefan Weyer, Jozef Kobza, Wolfgang Wilcke; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 2010
-

Předběžný termín obhajoby

2017/18 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Anna Francová

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 16. 3. 2018

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 16. 3. 2018

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 27. 03. 2018

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Dopady antropogenního znečištění emisemi mědi na životní prostředí a lidské zdraví" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce Ing. Anny Francové a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu použitých zdrojů na konci práce. Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 12.4.2018

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala Ing. Anně Francové za její vstřícnost, trpělivost, ochotu a dobré rady.

Dopady antropogenního znečištění emisemi mědi na životní prostředí a lidské zdraví

Abstrakt

Měď je prvek řazený mezi těžké kovy s přirozeným výskytem v životním prostředí. V přírodě se měď vyskytuje majoritně ve sloučeninách a její množství je v ní z velké části závislé na antropogenní činnosti. Cílem této práce je shromáždění informací o problematice antropogenního znečištění životního prostředí mědí a vlivu mědi na živé organismy včetně člověka. Metodika práce je založena na shromažďování informací a dat s jejich následnou interpretací v jednom přehledovém textu. Zjištěné výsledky ukazují, že hlavními projevy toxických koncentrací mědi na rostlinné organismy jsou inhibice jejich růstu, neprospívání až odumření rostliny. U člověka i živočichů dochází k nadměrnému ukládání mědi v orgánech, a to především v játrech a mozku. V klinickém obraze dominují porucha koagulace, neurologická symptomatologie a ikterus. Práce také shrnuje oblasti výroby a průmyslu, které jsou v nadměrné produkci mědi nejrizikovější a na které je třeba se zaměřit v rámci prevence antropogenního znečištění.

Klíčová slova

Měď, stabilní izotopy, antropogenní znečištění, lidské zdraví

Anthropogenic pollution impacts of copper emissions on the environment and human health

Abstract

Copper is an element classified as heavy metal and it can be naturally found in the environment. In the nature, copper predominantly occurs in compounds, and the amount of copper in them largely depends on the anthropogenic activity. The aim of this work is to collect data on the issue of the anthropogenic pollution of the environment by copper and the influence of copper on living organisms including human beings. The work methodology is based on collection of information and data and their subsequent interpretation in a single summarizing text. The results achieved show that the main effect of toxic concentrations of copper on plant organisms consists in inhibition of their growth, a lack of thriving and finally the death of the plant. In case of people and animals copper is saved excessively in organs, especially in the liver and brain. A clinical picture shows a malfunction of coagulation, neurologic symptomatology and icterus. The work also summarizes the areas of production and industry which are the most dangerous in terms of excessive production of copper and which it is necessary to focus on within prevention of the anthropogenic pollution.

Key words

Copper, stable isotopes, anthropogenic pollution, human health

Obsah

1. Úvod.....	1
2. Cíl práce a metodika	2
3. Měď.....	3
3.1. Fyzikální a chemické vlastnosti.....	3
3.2. Historie mědi	4
3.3. Izotopy mědi.....	4
3.4. Výskyt v životním prostředí	5
3.4.1. Půda.....	6
3.4.2. Voda	7
3.4.3. Vzduch	8
3.5. Zdroje mědi	8
3.6. Použití mědi.....	9
3.7. Vybrané možnosti stanovení obsahu mědi ve vzorcích životního prostředí a biologickém materiálu.....	10
3.7.1. Plynová chromatografie	10
3.7.2. Spektrofotometrie.....	11
3.7.3. Průtoková chronopotenciometrie	12
4. Bioindikátory těžkých kovů v životním prostředí.....	12
4.1. Houby	13
4.2. Rostliny	13
4.3. Lišejníky.....	14
5. Známé kontaminace životního prostředí mědí v ČR a ve světě.....	14
6. Vliv mědi na rostliny	15
6.1. Mechanismy eliminace mědi z rostlin.....	17
7. Vliv mědi na živočichy	18
8. Toxicita mědi pro člověka.....	20
8.1. Doporučená denní dávka mědi pro člověka	21
8.2. Fyziologická funkce mědi v organismu člověka.....	21
8.3. Wilsonova a Menkesova choroba, horečka z kovů	22

9.	Legislativní opatření v ČR.....	24
10.	Diskuze	26
11.	Závěr.....	29
12.	Přehled literatury a použitých zdrojů	30
12.1.	Odborné publikace	30
12.2.	Internetové zdroje	33
12.3.	Legislativní zdroje	34
13.	Seznam obrázků	35
14.	Seznam tabulek	36

1. Úvod

Kovy jsou nedílnou součástí životního prostředí. Přirozeně se ale v životním prostředí nachází v koncentracích, které jsou pro všechny živé organismy akceptovatelné, přínosné a často i nezbytné. Právě člověk je zde tím největším škodlivým činitelem, který tento přirozený stav svou činností narušuje, a to může mít jak v blízké budoucnosti, tak za delší časové období negativní dopad na všechny živé organismy včetně člověka samotného. Jisté antropogenní znečištění mědi i jinými kovy je vzhledem k rozvoji nových technologií i technologických postupů asi nezbytné, je ale na místě se zabývat v této oblasti kontrolami a sledovat moderní trendy v různých, především průmyslových postupech. Pravidelné kontroly mohou znečištění životního prostředí nadměrnou produkcí mědi omezit nebo mu dokonce zabránit.

Ke kontrolám, ale také ke stálému snižování množství antropogenního znečištění životního prostředí emisemi mědi, slouží jako podklad především platná legislativa, jejímž rozbořem se zabývám v závěru své bakalářské práce.

Další kapitoly jsou zaměřeny na základní fyzikální a chemické vlastnosti mědi jako prvku, zdroje mědi a její koncentrace v jednotlivých složkách životního prostředí. Následně jsou popsány vybrané možnosti stanovení obsahu mědi ve vzorcích životního prostředí a biologickém materiálu, a to metodami plynové chromatografie, průtokové chronopotenciometrie a spektrofotometrie. Závěrečné kapitoly bakalářské práce shrnují vliv nadměrného nebo naopak nedostatečného množství mědi jakožto stopového prvku na prospívání rostlin a zdravotní stav živočichů i člověka.

Práce je psaná formou rešeršní bakalářské práce. Informace jsem čerpala především z odborné literatury a publikovaných odborných článků tuzemských i zahraničních autorů.

2. Cíl práce a metodika

Cílem této bakalářské práce je zaměření se na měď jako na prvek, který může být ve vysokých koncentracích toxický. Základem práce je tedy seznámení se základními fyzikálními a chemickými vlastnostmi mědi. Dále také s fyziologickými funkcemi mědi v organismech živočichů i rostlin, zdrojích mědi a metodách zjišťování její koncentrace. Práce je psána formou rešerše, čemuž odpovídá i metodika psaní práce. Shromáždila jsem maximum informací z dostupné odborné literatury, článků a částečně také internetových zdrojů, a po jejich podrobném prostudování jsem začala psát svou bakalářskou práci jako sekundární práci shrnující zjištěná fakta z primárních zdrojů. Všechny použité zdroje jsou v textu označeny a řádně uvedeny v závěru této bakalářské práce.

Vlastním přínosem této práce je shrnutí nejdůležitějších faktů a poznatků v problematice antropogenního znečištění životního prostředí emisemi mědi a vlivu emisí na lidské zdraví do jednoho přehledného textu.

3. Měď

3.1. Fyzikální a chemické vlastnosti

Cu neboli měď je společně s kadmiem, kobaltem, chromem, manganem, rtutí, molybdenem, niklem, olovem a zinkem řazena mezi tzv. těžké kovy. Tento pojem označuje kovy s měrnou hmotností vyšší než $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$. (KALACĚ et TRÍSKA 1998) Měď je načervenalý až červenohnědý prvek kovového vzhledu, který je v periodické tabulce prvků řazen s protonovým číslem 29 mezi tzv. prvky přechodné (4. Perioda, I. B skupina). Jedná se tedy o kov s neúplně obsazeným orbitalem d. Latinský název Cuprum (značka Cu) vychází z původního řeckého označení “Aes cyprium”, které značilo skutečnost, že většina mědi té doby pocházela z Kypru. (LINDER 1991)

Měď je výborným tepelným a elektrickým vodičem. Je kujná, tvárná a tažná. Popisuje se také jako dobře spojitelná a je nadměrně odolná proti korozi, čehož se hojně využívá v těžkém průmyslu. Její teplota tání je $1\,083,4 \text{ }^\circ\text{C}$, teplota varu $2\,567 \text{ }^\circ\text{C}$, relativní atomová hmotnost 63,54 a specifická hmotnost $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$. Nejdůležitější slitinou mědi je bronz složený z mědi a cínu. Z ekologického hlediska je podstatné, že je dobře recyklovatelná. (BENCKO 1995)

Obr. č. 1: Azurit, Chessy – Francie



Zdroj: Atlas minerálů přírodovědecké fakulty UK (online) [cit. 28.9.2017], dostupné z <https://web.natur.cuni.cz/ugmnz/mineral/mineraly.html>

V přírodě nalezneme měď pouze ve dvou typech izotopů, a to ^{63}Cu a ^{65}Cu . Vyskytuje se s poměrně širokým rozpětím oxidačních čísel od Cu^+ až po Cu^{4+} , ale majoritně jako Cu^{2+} , neboť tento oxidační stav je nejstabilnější. Ryzí měď je ale velmi vzácná (v přírodě odhadem asi 6 % z celkového množství). Oproti tomu ve sloučeninách se vyskytuje hojně, nejčastěji v sulfidech, a dále také v uhličitanech a oxidech. Hlavní rudy obsahující měď jsou kuprit (Cu_2O), azurit [$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$],

bornit (CuFeS_4), malachit [$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$], chalkosin (Cu_2S) a chalkopyrit (CuFeS_2). Měď je z rud získávána především tavením. (BENCKO 1995)

3.2. Historie mědi

Názory na to, kdy začala být měď lidstvu známá se různí. Jedná se jednoznačně o kov, který byl lidmi využíván mezi prvními. Jedna část vědců se domnívá, že měď byla známa člověku krátce po objevení zlata, další skupina předpokládá, že měď byla poprvé člověkem použita již v době asi 5000 let př. Kr. v arménsko-anatolské oblasti (Arménie, Anatolie, Irán). (ENGELS et NOWAK 1977)

Do některých zemí se poznatky o mědi dostávají mnohem později. V Egyptě se objevuje kolem roku 3500 př. Kr. a v Číně asi 2800 let př. Kr. Na Sinajském poloostrově v Egyptě byly objeveny bohaté doly s mědi. Tomu, že pro Egyptany se měď stala kovem významným, odpovídají i výrobky z mědi, které byly často uloženy spolu s těly mrtvých Egyptanů. Asi 3000 let př. Kr. dochází ke tvorbě slitiny mědi a cínu a vzniká bronz. Tím se kompenzuje jedna z nevhodných vlastností mědi jako kovu pro použití na výrobu trvanlivějších nástrojů a zbraní – její relativní měkkost. Asi v letech 1500 př. Kr. byly uvedeny do provozu první doly mědi na Kypru, který dal tomuto prvku také jeho jméno. (JIRKOVSKÝ 1986)

V českých zemích byly nalezeny bronzové náramky v blízkosti obce Hustopeče, jejichž vznik se datuje asi k roku 2000 let př. Kr. V pozdní době bronzové kolem let 800 př. Kr. dochází v Evropě v souvislosti s mědí k surovinové krizi, což dává vznik dalšímu historicky důležitému období, době železné. Tím se na přechodnou dobu dostává měď svou důležitostí do pozadí. (JIRKOVSKÝ 1986)

3.3. Izotopy mědi

V přírodě se měď vyskytuje ve dvou izotopech s převahou izotopu ^{65}Cu a méně zastoupeným ^{63}Cu . První pokusy stanovení izotopů Cu jsou datovány do 40. let 20. století. V této době byla přesnost měření za použití hmotnostního spektrometru s termální ionizací (TIMS = thermal ionization mass spectrometry) poměrně nízká, ale tyto studie vedly k dalším pokusům se stále přesnějšími výsledky měření (BROWN et INGRAM 1947). Průkopnickou se v tomto ohledu jeví práce z roku 1999, kde je k měření přírodních vzorků Cu užito atomové hmotnostní spektrometrie (MARÉCHAL et al.). Aktuální přesnost 2SD stanovení stabilních izotopů Cu je lepší

než 0.05% (HOU et al. 2016). V současné době se stanovení izotopů Cu běžně provádí na multikolektorovém hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (MC-ICP-MS) a získaná data jsou porovnávána s poměrem $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ vzorku standardního roztoku podle vzorce:

$$\delta^{65}\text{Cu} = [({}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu})_{\text{sample}}/({}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu})_{\text{standard}} - 1] \times 1000$$

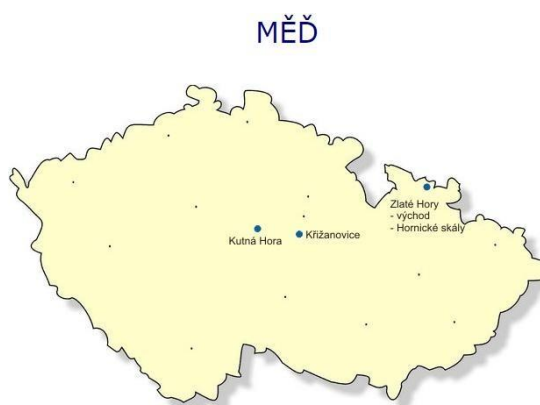
Standardní vzorek je materiál dle NIST SRM 976. (MARÉCHAL et al.)

3.4. Výskyt v životním prostředí

Měď se v životním prostředí vyskytuje zcela přirozeně. Vzhledem ke stále se zvyšující industrializaci i ve vyspělých státech roste ale stále i produkce mědi, což může v některých oblastech vést ke zvýšené zátěži životního prostředí tímto prvkem. Koncentrace mědi v zemské kůře se pohybuje kolem $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a odhaduje se, že ročně vstupuje do ŽP téměř milion tun mědi. (BENCKO 1995)

V České republice nalezneme 4 ložiska s nebilančními zásobami mědi 49 tis. tun. Dvě se nachází ve Zlatých horách a další v Kutné Hoře a Křížanovicích. (JIRÁSEK 2017)

Obr. č. 2: Ložiska zásob mědi k 31. 12. 2008



Zdroj: Ložiska nerostů (online) [cit. 8.3.2018], dostupné z http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/loziska_cr.html

3.4.1. Půda

Koncentrace mědi v půdě je velmi nerovnoměrná. Nejvíce mědi je obsaženo v minerální frakci půd. Měď se zde vyskytuje ve formě iontů Cu^{2+} a to v komplexních sloučeninách. Cu může být ve formě výměnné – kdy je vázaná na organickou hmotu, odkludované – vázané na volných oxidech železa a manganu, reziduální – na mřížkách jednotlivých minerálů a velmi malé množství se může vyskytovat i v půdním roztoku. Cu výměnná i vázaná v organických sloučeninách není pro rostliny téměř dostupná. Přístupnost rostlin k mědi je stejně jako u manganu, molybdenu a zinku závislá na hodnotě pH. (BENEŠ 1994)

V ČR byly u konkrétních půd zjištěny následující hodnoty mědi:

Tab. č. 1: Hodnoty koncentrací mědi v půdě

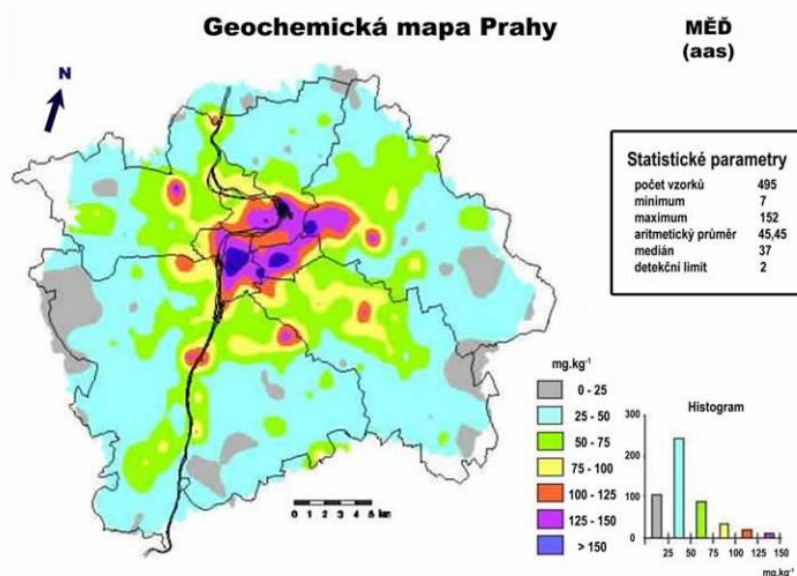
Typ půdy	Koncentrace mědi v $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Černozem	3,6-76,5
Lužní černozem	9,3-80,5
Hnědé půdy	0,3-90,5
Nivní půdy	2,5-69,7

Zdroj dat: BENCKO 1995, vlastní úprava

Jak z tabulky výše vyplývá, největší rozmezí hodnot koncentrace mědi v půdě se nachází u půd hnědých, kde byla naměřena zároveň i nejvyšší koncentrace ze všech vzorků. Současně zde byl ale také vzorek s nejnižší koncentrací mědi. Proto je velmi těžké tyto výsledky správně interpretovat. Dá se ovšem obecně říci, že nedostatkem mědi trpí především půdy podzolové, dále půdy v oblastech s vysokým podmáčením či vysokým úhrnem srážek a také půdy přehnojené, nejčastěji dusíkem, fosforem, zinkem či vápnem. Opačný extrém, tedy vysoké koncentrace mědi, nalézáme v půdách vinic a chmelnic, kde se dříve hojně užívalo měďnatých přípravků k ochraně úrody. Přitom je třeba zmínit, že vysoké hodnoty mědi jsou pro rostliny značně toxické, a to hlavně při jejich vysoké koncentraci v půdním roztoku. Prevencí je v této problematice hlavně omezení hnojení měďnatými přípravky. (BENEŠ 1994)

V letech 1993-1996 proběhlo na území hlavního města Prahy rozsáhlé geochemické mapování vybraných kontaminantů. Mezi sledovanými prvky byla i měď. Zvýšené hodnoty mědi v rozmezí 20-150 mg.kg⁻¹ byly naměřeny na území centrálních oblastí hlavního města. (ĎURIŠ 2005)

Obr. č. 3: Výskyt mědi na území hl. města Praha



Zdroj: ĎURIŠ 2005

3.4.2. Voda

Kvalita přírodní podzemní i povrchové vody se liší místo od místa. Stejně jako konkrétní složení. Koncentrace mědi v mořské vodě se uvádí v rozmezí od 1–5 µg.l⁻¹. (BENCKO 1995). V pitné vodě jsou stanoveny rozsahy hodnot, ve kterých se jednotlivé prvky mohou pohybovat, aby voda nepřišla o statut vody pitné. Koncentrace mědi v pitné vodě je závislá na vlastnostech vody jako je pH či tvrdost vody. Obsah mědi je v ní také závislý ne metodách zpracování a na materiálu, ze kterého je vyrobeno rozvodové potrubí i použité zásobní nádrže.

V České republice je dle vyhlášky č. 83/2014 Sb., kterou se změnila vyhláška č. 252/2004 Sb. zákona (vyhláška stanovující hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody), stanovena nejvyšší mezní hodnota Cu na 1000 µg.l⁻¹, přičemž musí být zachováno, že voda byla odebrána za přesně stanovených podmínek. Limitní hodnota je určena na základě předpokládané hodnoty, kdy začíná měď působit na organismus toxicky. Bohužel již při mnohem nižších

koncentracích (asi od 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$) dochází ke změnám organoleptických vlastností vody, a proto je snaha o udržení koncentrací Cu v mnohem nižších hodnotách. Tímto způsobem je riziko chronické expozice a následného nadměrného příjmu mědi z pitné vody ještě výrazněji sníženo.

V distribuční síti hlavního města Prahy (spravované společností Pražské vodovody a kanalizace) probíhají každý měsíc pravidelné kontroly kvality pitné vody. Tyto kontroly se provádí jak na stálých odběrových místech, tak z více než 50 % na variabilních místech. Plán kontrol je schválen Hygienickou stanicí hlavního města Prahy. Dle dostupných informací uváděných společností Pražské vodovody a kanalizace je obsah mědi v pitné vodě na většině míst pod limitní hodnotou stanovené metody, tedy nižší než 0,005 mg.l^{-1} . Voda je do pražské distribuční sítě distribuována z úpraven Kárány a Želivka. Průměr ze všech měření Cu byl v roce 2016 roven 0,00928 mg.l^{-1} (min. <0,005 mg.l^{-1} , max. 1,1 mg.l^{-1}) a v roce 2017 byl stanovený průměr ještě nižší 0,00511 mg.l^{-1} (min. <0,005 mg.l^{-1} , max. 0,228 mg.l^{-1}). Výsledky z těchto dvou let ale nelze porovnávat vzhledem k popsané variabilitě v místech odběru vzorků. (URL 1)

3.4.3. Vzduch

Hodnoty mědi v ovzduší zpravidla nedosahují nadlimitních hodnot, a to především proto, že částice mědi klesají ze vzduchu do vody a půdy. Z přírodních zdrojů je měď do ovzduší uvolňována především při požárech rostlinných porostů a při sopečných činnostech. Největší antropogenní znečištění je v průmyslových oblastech velkých měst. I přes relativně vyšší koncentrace mědi v ovzduší v těchto oblastech představuje ale denní příjem inhalací pouze asi 1 % průměrného celkového denního příjmu mědi. Jedná se tedy zpravidla o velmi okrajový zdroj znečištění mědi. (BENCKO 1995)

3.5. Zdroje mědi

Těžké kovy se do půdy i vody dostávají jak přímo z uvolněných vzdušných emisí, tak v rámci cyklického děje mezi těmito třemi základními složkami – půdou, vzduchem a vodou. Zdrojem vzdušných emisí je spalování fosilních paliv a zpracování rud a odpadů. (MODLÍK 2013) Antropogenní zátěž je ale daleko rozsáhlejší a podílí se na ní velkým podílem i odpadní vody z továren a galvanizoven. Právě pro úpravu galvanizováním má měď téměř ideální vlastnosti. Kovové povlaky, které jsou v tomto

procesu žádaným výsledkem zlepšují vlastnosti jako je odolnost proti korozi a mechanické erozi, zvyšují vodivost a v neposlední řadě se galvanizace užívá i jako prvek pro zlepšení estetických vlastností různých materiálů.

Díky rychlému efektu a nízké ceně jsou měďnaté sloučeniny využívány jako algicidní prostředky k likvidaci nadměrného množství řas a sinic. Z toho vyplývá, že primárním zdrojem nemusí být vždy jen vzdušné emise, ale často se jedná o zdroje mědi rozpuštěné ve vodě. (URL 2)

Procento mědi v pitné vodě je ovlivněno použitím měděného materiálu na rozvodnou síť jednotlivých domácností i větších územních celků. Důkazy o použití mědi k rekonstrukci rozvodového systému se datují již k roku 2 705 př. n. l., kde byly objeveny v Ambusirově chrámu v Egyptě. Jelikož se tento materiál již v minulosti velmi dobře osvědčil, což dokládají i další nálezy např. v Pompejích či Heracleionu, udržela si měď místo jako vhodný materiál rozvodového potrubí dodnes. (URL 2)

Přirozeným zdrojem mědi v životním prostředí jsou požáry lesních porostů, sopečná činnost, zvětrávání a rozklad biomasy.

3.6. Použití mědi

Měď je pro své jedinečné vlastnosti součástí mnoha průmyslových postupů i finálních produktů.

Měď má antimikrobiální účinky a je tedy ideálním materiálem k použití ve zdravotnictví a ošetrovatelské péči. Především v nemocničním prostředí, které je zdrojem nozokomiálních nákaz, je tento kov vysoce perspektivním materiálem. (ZAKHAROVÁ 2015) Bohužel oproti syntetickým či polosyntetickým polymerním materiálům užívaných ve zdravotnictví mnohem častěji, je nevýhodou mědi vysoká cena a váha. Přesto by se ale o užití mědi v interiérech nemocnic mělo začít více uvažovat, neboť tyto povrchy jsou nejen sami o sobě antimikrobiální, ale snadná je i jejich údržba. Dobře snáší použití dezinfekčních prostředků a jejich opotřebení je oproti plastovým materiálům minimální.

Významné antimikrobiální vlastnosti jsou využívány i v potrubních systémech a měď je tedy v mnoha státech podstatným faktorem k udržení hygienických limitů v rozvodových sítích pitné vody. Omezuje množení bakterií a šíření infekcí, které by ohrožovaly zdraví obyvatelstva. Ve vodním prostředí je to především omezení výskytu

legionel. Legionely řadíme mezi fakultativně intracelulární parazitické aerobní bakterie, které se vyskytují ve vodě a ve formě aerosolu jsou zdrojem infekce vedoucí nejčastěji ke vzniku pneumonie. Ohroženy jsou především zdravotně predisponované osoby. (JULÁK 2006) Měď má také výborné tepelné vlastnosti a tímto mechanismem vede k úspoře nákladů za energie. Měď je natolik odolná, že se její vlastnosti nemění ani dlouhodobým působením vody, vzduchu a UV záření. Pro vysokou tavnou teplotu lze měď použít také k výrobě radiátorů.

Červený kov je důležitým prvkem ve slitinách mincí využívaný již v dávné minulosti. Opět je zde významná jeho antimikrobiální vlastnost, ale jako výběr kovu pro peněžní mince musí plnit další četná kritéria – snadné lisování a tvarování, odolnost proti korozi a recyklovatelnost. Zajímavou vlastností mincí je také jejich elektrická vodivost, která je společně s velikostí jednotlivých mincí využívána k detekci hodnot jednotlivých mincí v prodejních automatech. (URL 2)

Četně je měď využívána také v dopravě a při výrobě moderních automobilů. Je součástí protiblokovacího systému brzd (ABS), automobilových senzorů tlaku, teploty a rychlosti, regulátorů rychlosti, brzdových systémů a převodovky. (URL 2)

Mimo výše uvedené oblasti je měď také významně využívána při výrobě klimatizací, systémů pro uzemnění elektronických zařízení, vodních sítí, v zemědělství, v architektuře i interiérovém designu, u fotovoltaických solárních článků a komponent větrných elektráren. (URL 3)

3.7. Vybrané možnosti stanovení obsahu mědi ve vzorcích životního prostředí a biologickém materiálu

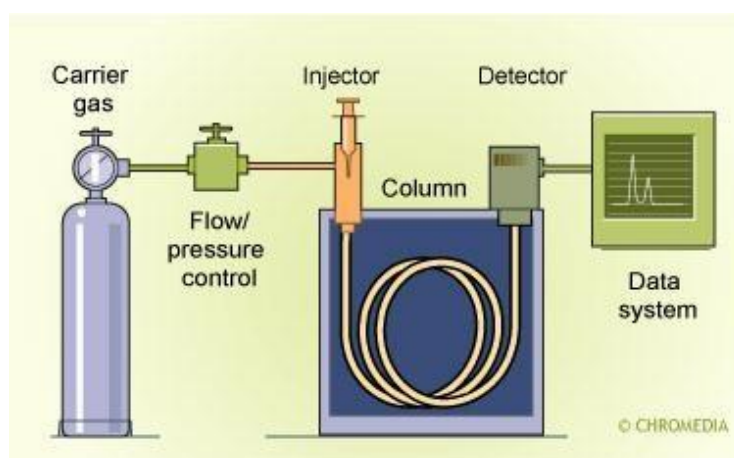
3.7.1. Plynová chromatografie

Jedná se o analytickou separační metodu, kdy se dvě látky od sebe oddělují na základě síly jejich interakce ve stacionární fázi. (MERMET et al. 2004) Dle skupenství jednotlivých složek separovaného systému dělíme plynovou chromatografii na rozdělovací plynovou chromatografii (GLC=gas-liquid chromatography), kdy oddělujeme látky v systému plyn/kapalina na základě rozdílné rozpustnosti a na adsorpční plynovou chromatografii (GSC=gas-solid chromatography), kdy se separace uskutečňuje pomocí odlišné adsorpce látek v systému pevná látka/plyn.

(ZÝKA 1988) Metoda je vhodná především pro těkavé sloučeniny. (MERMET et al. 2004)

Hnací silou celého systému je nosný plyn (dusík, helium nebo argon), který musí být inertní. Mezi základní parametry plynové chromatografie patří retenční čas a retenční objem, které jsou velmi ovlivněny podmínkami měření (především teplotou kolony). Po provedení pokusu jsou výsledky zaznamenané detektorem vyhodnoceny pomocí softwarového programu a zpracovány do formy chromatogramu (POPL et KUBÁT 1981).

Obr. č. 4: Schematické znázornění plynové chromatografie



Zdroj: Chromedia Analytical sciences (online) [cit. 28.9.2017], dostupné z <http://www.chromedia.org/chromedia?waxtrapp=wlqdcDsHiemBpdmBIIecCvBC&subNav=rwhpbjDsHiemBpdmBIIecCvBCyC>

3.7.2. Spektrofotometrie

Spektrofotometrie je optická metoda, jejímž principem je sledování změn vzniklých při pohlcení neboli absorpci elektromagnetického záření různě zředěnými roztoky molekul. Při absorpci dochází k excitaci valenčních elektronů. Výsledkem absorpce je tzv. absorpční spektrum, což je závislost propustnosti či absorbance na vlnové délce. Její nevýhodou je, že na rozdíl od plynové chromatografie můžeme při jednom měření stanovit pouze jeden kov. Kvantitativní analýza je u spektrofotometrie charakterizována Bouger-Lambert-Beerovým zákonem:

$$A = \epsilon_{\lambda} c l \rightarrow \epsilon_{\lambda} = \frac{A}{l \cdot c}$$

kdy:

ϵ_{λ} je hodnota molárního absorpčního koef. pro danou vlnovou délku [$\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

l je tloušťka kyvety (absorbující vrstvy) [cm]

c je látková koncentrace [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

A je absorbance (rovna zápornému logaritmu transmitance). (KOLMAN et RÖHM 2012)

3.7.3. Průtoková chronopotenciometrie

Průtoková chronopotenciometrie je elektrochemická metoda založená na měření náboje, který je potřebný k úplné chemické přeměně analyzované látky na jinou formu v rozdílném oxidačním stupni. Dochází ke změření prošlého náboje a následně lze pomocí Faradayových zákonů spočítat množství analyzované látky. Jedná se o velmi rychlou a citlivou metodu hojně využívanou v analytických laboratořích. (ZÝKA 1988)

Při průtokové chronopotenciometrii se lze setkat se dvěma situacemi. V první je konstantní potenciál a v druhém případě proud. (ZÝKA 1988)

4. Bioindikátory těžkých kovů v životním prostředí

Základním projevem všech živých organismů je schopnost reagovat na vnější stimuly. Mezi tyto stimuly lze zařadit i přítomnost těžkých kovů a reakci na ně můžeme považovat za základ bioindikace. Mezi organismy, které jsou nazývány bioindikátory, patří rostliny a živočichové, jejichž výskyt na určitém území (stanovišti) je specifický pro určitou vlastnost prostředí. Bioindikátory jsou používány k hodnocení znečištění životního prostředí a také k monitoraci jeho průběhu. Musí splňovat několik základních podmínek, mezi něž patří především malá pohyblivost živočichů, dostatečná hojnost druhu, rychlý metabolismus, dlouhověkost, úzká ekologická valence a schopnost dlouhodobé tolerance sledované noxy. Základní dělení bioindikátorů je na citlivé a kumulativní druhy. U citlivých druhů dochází k odumření organismu v důsledku vystavení toxické noxy a u kumulativních je látka z prostředí pohlcena a hromadí se v jejich těle. U kumulativních organismů lze pouze konstatovat, zdali je noxa přítomna či nikoliv, případně provést kvantitativní analýzu. Nejčastěji zastoupenými druhy organismů využívaných k biomonitoraci jsou zástupci řas, hub a mechorostů. (MARKERT 2003)

Monitoring můžeme dále rozdělit na aktivní a pasivní. Při aktivním biomonitoringu je rostlina vystavena vlivu vnějšího prostředí a reaguje při přítomnosti noxy odumřením (citlivé druhy) nebo akumulací (kumulativní druhy). U pasivního biomonitoringu se využívá rostlin rostoucích v zájmové oblasti a ty lze opět rozdělit na citlivé a kumulativní druhy. Existují i metody biomonitorace, kdy jsou pasivní a aktivní metody kombinovány. (MARKERT 2003)

4.1. Houby

Houby (Fungi) tvoří širokou a rozmanitou skupinu organismů. Mohou být jednobuněčné i mnohobuněčné a mají rozmanité morfologické znaky. Houby mají nepohyblivou vegetativní stélku, což je jedním ze společných znaků s rostlinami a zároveň jeden z důležitých předpokladů vhodného bioindikátoru. Schopnost příjmu těžkých kovů z prostředí probíhá nejnadhěji z tekutého prostředí (půdního roztoku, srážek) a transport látek probíhá často pomocí přenašeče. Akumulace prvků v určitém druhu hub je závislá na preferencích konkrétního druhu. Z hřibovitých zástupců jsou vhodnými indikátory například suchohřib hnědý (*Xerocomus badius*), hřib smrkový (*Boletus edulis*) a hřib žlutomasý (*Xerocomus chrysenteron*). Ze zástupců lupenitých se nejčastěji sbírá bedla vysoká (*Macrolepiota procera*), václavka sp. (*Armillaria sp.*) muchomůrka růžová (*Amanita rubescens*) a holubinka sp. (*Russula sp.*). (MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ ČR 2004)

4.2. Rostliny

Pro dlouhodobou monitoraci těžkých kovů v životním prostředí jsou vhodné i někteří zástupci vyšších rostlin. Tyto rostliny by měly ideálně splňovat především kritéria hojného výskytu a být pěstitelsky nenáročné. Z lesních dřevin jsou vhodnými zástupci např. habr a dub. Při studii v roce 2011 byly jako vhodné bioindikátory označeny i platan východní (*Platanus orientalis*) a borovice černá (*Pinus nigra*). (SAWIDIS et al. 2011) Rostliny jsou schopny poukazovat jak na toxicitu těžkých kovů přijatých při své výživě, tak stejně citlivě reagují na těžké kovy přítomné v ovzduší. Z pohledu biomonitoringu těžkých kovů jsou ale vhodnějšími bioindikátory houby.

4.3. Lišejníky

Lišejníky jsou podvojně organismy skládající se ze dvou organismů žijících v symbióze. Houby jsou heterotrofním organismem a poskytují do vzájemného vztahu minerály a vodu, zatímco řasy a sinice jsou pro houbu zdrojem organických látek. Lišejníky jsou velmi odolné organismy schopné žít v lokalitách s nehostinnými podmínkami jako jsou skály a kameny. Zároveň dobře snášejí extrémní klimatické podmínky. Tělo lišejníku je tvořeno keříčkovitou, provazčitou, lupenitou či korovitou stélkou. Ačkoliv jsou lišejníky obecně velmi odolné, jejich stélka není kryta žádnou kutikulou ani nemá jinou vhodnou ochranu, a tak reagují lišejníky velmi citlivě na znečištění prostředí různými chemickými látkami. Nejvíce jsou lišejníky využívány k biomonitoringu oxidu siřičitého v ovzduší. (SKALKA 2004)

5. Známé kontaminace životního prostředí mědí v ČR a ve světě

V České republice podle zdroje České inspekce životního prostředí došlo od r. 1964 do r. 2015 ke třem významným haváriím s kontaminací vodního prostředí mědí. První z nich se udála 24.4.1979 a zdrojem kontaminace byla firma Tesla v Rožnově pod Radhoštěm. Při neodborné manipulaci v prostorech galvanizovny došlo k úniku ohřívací lázně na podlahu, kterou se následně personál pokusil odstranit opakovanými oplachy. Mědicí kyanidová lázeň ale pronikla netěsností kanalizace do Olšovského potoka a z ní dále do řeky Bečvy. Toxické látky způsobily kompletní úhyn ryb v úseku 7 km vodstva. V Bečvě byla po havárii stanovena koncentrace kyanidů, která dosáhla hodnoty 3,2 mg/l. (URL 4)

18.9.1980 došlo k podobné situaci způsobené havárií v podniku ALBA Hořovice. Uhynuly všechny ryby v Červeném potoce a Litavce. Směs vypuštěná do potoka byla opět složená z mědi a kyanidů. V Červeném potoce byla naměřená rekordní koncentrace kyanidů 50 mg/l. (URL 4)

Poslední případ se udál 16.7.1982 v podniku AZNP Mladá Boleslav. Výsledkem kontaminace Jizery mědicí lázní byl nejen úhyn ryb, ale i dočasné znemožnění odběru vody společností Pražské vodovody a kanalizace. I zde je jako důvod kontaminace uvedena nedbalost personálu. (URL 4)

Ve světě se měď těží ve větším množství v Chile, Kanadě, Peru, Mexiku, Španělsku a Iránu. (RAYMOND 2017) Ze světových událostí, které poškozují životní prostředí úniky nadměrného množství mědi, jsou významným zdrojem kontaminace například doly v Andách v Peru. La Oroya je město nacházející se mezi vrcholky hor v Peru. Těžba těžkých kovů zde probíhá v podstatě nepřetržitě od roku 1922 a mimo mědi se zde do životního prostředí dostává při těžbě i olovo, arsen, síra a kadmium. (FRASER 2009) Podobná situace je v Rusku v okolí dolů města Norilsk. Po těžbě je zde životní prostředí zničeno mimo mědi také niklem, kobaltem, stronciem, fenoly a kyselými dešti z přítomnosti oxidu siřičitého. (EICHLER et al. 2014) V Ghaně, Argentíně a Indonésii se měď do prostředí uvolňuje hlavně z rozsáhlých neudržovaných skládek.

V roce 2000 došlo k havárii ve zlatých dolech v Baia Mare v Rumunsku. V neděli, 30.1.2000, se do potoků Zazar a Lápos v povodí řeky Szamos vylila z hráze odkaliště voda s příměsí odpadních hornin, kyanidů a těžkých kovů. Opravit hráz se podařilo až za 24 hodin. Zde se jednalo doslova o ekologickou katastrofu, neboť uhynulo více než 100 tun ryb. Znečištěna byla Tisa, Dunaj, a nakonec se kontaminanty dostaly v menším množství až do Černého moře. Podobně dramatická událost se opakovala hned 10.3.2000 poblíž města Baia Borsa. Opět zde došlo k protržení hráze a úniku asi 20 tisíc tun odpadních sedimentů s těžkými kovy (měď, olovo, zinek). Stanovit dlouhodobé následky těchto dvou havárií na životní prostředí je vzhledem k tendenci bioakumulace těžkých kovů velmi obtížné. (BERNATÍK et NEVRLÁ 2005)

6. Vliv mědi na rostliny

Měď je přirozenou součástí těl rostlin a má významnou úlohu v jejich růstu a prospívání. Je ale třeba na ni nahlížet jako na prvek potenciálně toxický. Obsah mědi v organismech rostlin je závislý na dvou hlavních faktorech, a to na konkrétním druhu rostliny a množství mědi obsaženém v okolí rostliny (především půdě a půdních roztocích). Průměrný obsah mědi se v rostlinách pohybuje v rozmezí kolem 1,5 do 8,5 ppm v sušině. (URL 5) V rámci rostliny samotné se měď vyskytuje přirozeně ve vyšším množství v listech, plodech, semenech a generativních orgánech. Měď se v rostlinách podílí na procesech fotosyntézy, na respiraci a na syntéze proteinů. (MCCAULEY et al. 2011)

Nadbytek mědi vede obecně u rostlin k inhibici růstu a k poruchám důležitých buněčných procesů. V půdě se může vyskytovat v důsledku její zvýšené koncentrace na určitých územích bez antropogenního vlivu nebo mnohem častěji vlivem antropogenního znečištění. Rostliny pěstované v přítomnosti vysokých koncentrací mědi vykazují nižší přírůstek biomasy za sledovanou časovou jednotku než rostliny v prostředí bez nadměrné zátěže tímto prvkem. Z procesů na buněčné úrovni se toxicita projevuje poruchou peroxidace lipidů, snížením celkových lipidů a změnami v zastoupení jednotlivých mastných kyselin. (SANDMAN et BOGER 1994)

Zvýšené koncentrace mědi negativně ovlivňují příjem železa (měď je jeho antagonistou, zabírá v rostlině jeho místo) a vede tedy sekundárně k chloróze. Chloróza se projevuje zpočátku na mladých listech, protože železo je v rostlině minimálně mobilní. Hlavní žilky zůstávají zelené, na listech se objevují hnědé skvrny různé velikosti, někdy až celé hnědé listy, které mohou opadávat. Starší pletiva si zachovávají zelenou barvu. Kořenová soustava postižených rostlin je nápadně krátká a má silné postranní kořeny. (URL 7)

Podobně závažným problémem jako je toxická koncentrace mědi v rostlinách je i její deficit. Rostliny reagují až na dlouhodobý a velký deficit mědi. Ten se projevuje hlavně na listech. Dochází ke ztrátě turgoru, vadnutí, žloutnutí, ztrátě struktury a špatnému růstu. Mladé listy jsou často zkroucené a deformované. Změny se vyskytují nejprve na listech starých, neboť dochází k mobilizaci mědi a jejímu transportu k listům novým. Na nedostatek mědi reagují velmi citlivě obiloviny, hlavně žito, ječmen, oves a pšenice. Pokud je jako příčina neprospívání rostlin stanoven nedostatek mědi, lze tuto situaci poměrně snadno vyřešit, a to třemi základními způsoby. První je vhodný pro dospělé rostliny a jedná se o použití hnojiv. Mezi speciální na měď bohaté hnojiva řadíme cheláty. Jedná se o nejsnadnější formu obohacení půdy ionty mědi. Mezi další formy zvýšení množství mědi v rostlinách patří přímá aplikace na listy rostlin nebo máčení semen v roztocích bohatých na Cu (např. využití síranu měďnatého nebo dusičnanu měďnatého). Vždy je třeba dávat pozor na množství užití látky kvůli nebezpečí toxického účinku. Problém s deficitem mědi v organismu rostlin je zde zmíněn právě z důvodu, že nevhodným způsobem ošetření rostliny přípravky s obsahem mědi může být tato rostlina i její okolí ohroženo paradoxně toxicitou tohoto prvku. (URL 6, URL 7)

6.1. Mechanismy eliminace mědi z rostlin

Většina těžkých kovů včetně mědi zvyšuje při vyšších koncentracích v tělech rostlin vznik hydroxylových a kyslíkových radikálů, superoxidu a peroxidu vodíku. To má za následek zvýšení oxidativního stresu v rostlinách a změny v jejich antioxidační aktivitě. Kyslíkové radikály navíc toxicitu ještě potencují, neboť se svými přeměnami v organismu podílí na vzniku dalších radikálů. Hydroxylové radikály působí jako velmi silné oxidační činidlo a vedou k degradaci proteinů a poškození DNA, což může v konečném důsledku vést až k odumření rostliny. (DIETZ et al. 1999)

Co se týká obranných mechanismů, nemá rostlina oproti živočichům většinou možnost změnit zásadně lokalitu svého výskytu. Je tedy závislá hlavně na vnitřních způsobech eliminace nadbytečného prvku a produktů oxidativního stresu. Na buněčné úrovni se na odstranění toxických radikálů podílí dva hlavní mechanismy. Prvním z nich jsou antioxidační enzymy, které mají schopnost katalyzovat vstupní sloučeniny na méně toxické nebo zcela netoxické produkty. Patří mezi ně askorbát peroxidáza, kataláza a thioredoxin peroxidáza, které eliminují hlavně peroxid vodíku, a z dalších neméně podstatná superoxid dismutáza a glutathion peroxidáza. Druhým mechanismem obrany rostlin proti různým typům radikálů je dostatečná zásoba a doplňování významných antioxidantů. Mezi tyto patří askorbát, β -karoten, redukovaný glutathion, polyaminy (putrescin), α -tokoferol, zeaxanthin a fruktan. (URL 5)

Toleranci k těžkým kovům můžeme definovat jako schopnost rostliny přežít v půdě, která je pro jiné organismy toxická a vedla by k poškození a úhynu rostliny. Hraje zde roli interakce mezi genotypem rostliny a jejím vnějším prostředím. (YRUELA 2005) Existence mědi v okolí rostliny lze považovat za jeden z významných stresových faktorů vnějšího prostředí. Příkladem rostlin, které se dokáží bránit účinkům těžkých kovů jsou např. halofyty. (MOŤKOVÁ et al.) Jsou tolerantní nejen vůči zvýšené koncentraci mědi a jiných těžkých kovů ve svém okolí, ale tolerují i vysoké koncentrace sodíkových iontů a chloridů, sucho, horko, chlad i mraz. Druhou speciální skupinu tvoří hypertolerantní druhy rostlin nazývané hyperakumulátory. Ty prvek sice vstřebávají, ale mají mechanismy, které jej bezpečně izolují v rostlinných vakuolách.

Dalším z ochranných prvků rostlin je tvorba kořenových exsudátů. Ty jsou významné především k eliminaci iontů hliníku a olova. Ovlivňují ale také svým složením počet a aktivitu půdních mikroorganismů, které jsou dalším ochranným štítem kořenového systému. Rhizosférní mikroorganismy mají schopnost uvolňovat chelatační látky či okyselovat zeminu, čímž mění biologickou dostupnost toxických prvků. Na úrovni rostlinné buňky se detoxikace účastní proteiny tepelného šoku neboli heat shock proteins. Tyto proteiny se podílejí na stabilizaci buněčných membrán a udržení správné konformace jiných proteinů. Konkrétním příkladem heat shock proteinu je exprese HSP17 u travničky přímořské (*Armeria maritima*) v přítomnosti nadbytku Cu iontů. Velká část mědi je u této rostliny také zadržena v kořenových vakuolách, kde lze naměřit vysoké koncentrace tohoto prvku, nebo eliminována žlázkami přímo z povrchu listů. (NEUMANN et al. 1995)

Fytochelatininy jsou peptidy, které byly poprvé objeveny v kvasince *Schizosaccharomyces pombe* a později i u rostlin. Jedná se o chelatační látky bohaté na cystein, které jsou v rostlině syntetizovány jako reakce na přítomnost těžkých kovů. Fytochelatininy se podílí mimo detoxikace mědi i na detoxikaci kadmia, stříbra, arsenu a olova. (FIŠER et al. 2014)

V metabolických procesech se uplatňují metalothioneiny. Účinek metalothioneinů lze demonstrovat u populace silenky nadmuté (*Silene vulgaris*), která vykazuje vysokou transkripční aktivitu genu SvMT2b jako ochranu před nadměrným množstvím Cu kolem nadzemních i podzemních částí rostliny. Tato genetická výbava se vyskytuje i u populací rostoucích mimo okolí s vysokými koncentracemi Cu. (FIŠER et al. 2014)

Poslední skupina ochranných látek je tvořena organickými kyselinami a aminokyselinami, z nichž největší význam mají organické kyseliny malát, citrát, oxalát, z aminokyselin hlavně histidin a cystein. (FIŠER et al. 2014)

7. Vliv mědi na živočichy

Měď je důležitým mikronutrientem a kofaktorem mnoha enzymů u všech živočichů. V současné době je v popředí zájmu její onkogenní potenciál a její role v rámci zánětlivých procesů v organismech živočichů. Hodnoty její fyziologické koncentrace jsou ale značně individuální pro různé druhy a často je velmi úzké rozmezí

mezi ideální a toxickou koncentrací mědi v organismu. Příjem mědi může být uskutečňován především gastrointestinálním traktem, respiračním traktem a kůží.

Funkce mědi je u živočichů mnohostranná. Podílí se na tvorbě kolagenu a elastinu, je podstatná pro správnou stavbu a metabolismus v kostech a ovlivňuje reprodukční a imunitní funkce živočichů. Toxicita mědi nastává u živočichů nejčastěji při chronickém požívání potravy nebo vody s vysokým zastoupením tohoto prvku. U domestikovaných zvířat často vlivem člověka. U zvířat, které požívají velké množství mědi v potravě, je její vysoká koncentrace obsažena i ve výkalech, což vede k nadměrné zátěži mědi i pro okolní životní prostředí a ke vzniku bludného kruhu.

Obsah mědi v krmné dávce je u býložravců asi 8-12 mg.kg⁻¹ sušiny krmné dávky. Na vysoký příjem mědi jsou dle Jelínka a Koudely citlivé především ovce, naopak dobrou snášenlivost vyšších koncentrací vykazují prasata. Intoxikace mědi se u zvířat projevuje dystrofií jater doprovázenou ikterem, poruchou přežívání erytrocytů s hemolýzou a dalším prohloubením ikteru s hemoglobinurií. Nedostatek mědi je naopak doprovázen poruchou plodnosti především vlivem zvýšeného potrácení, sníženou kvalitou srsti, poruchou nervové činnosti i krvetvorby. Pro projevy je zpravidla stejně jako u rostlin nutný dlouhodobý deficit prvku. Měď je vstřebávána v duodenu a její resorpce je závislá z velké části na jejím množství obsaženém v krmivu a na doprovodných složkách krmiva (vyšší zastoupení aminokyselin vstřebávání mědi usnadňuje). Po resorpci je měď ukládána především v játrech a nadbytky jsou společně se žlučí vyloučeny stolicí z organismu. V malé míře je měď vylučována i močí. Nejnižší koncentrace mědi se nachází v prostatě, hypofýze a štítné žláze, naopak nejvyšší koncentrace v játrech, slezině, ledvinách, srdci a mozku. (JELÍNEK et KOUDELA 2003)

Vzhledem k popsaným možnostem eliminace jsou otravy u zvířat spíše vzácné. Citlivé jsou na vysoké koncentrace mědi vodní živočichové. Jedna ze studií potvrzující tuto informaci byla publikována v roce 2010 v *Environmental science and technology*. Samci koljušky tříostné (*Gasterosteus aculeatus*) byli po dobu 4 dnů vystaveni vodě s koncentrací Cu v rozmezí 3,2-128 µg.l⁻¹ a byla sledována biologická odezva pozorovaných jedinců. Od koncentrace 10 µg.l⁻¹ Cu docházelo k poruchám exprese genetické informace v jaterních buňkách a u všech koncentrací bylo v krevních buňkách nalezeno poškození DNA. (SANTOS et al. 2010) Podobné závěry vyšly i ve studii s jelečkem velkohlavým (*Pimephales promelas*). Zde se navíc ukázalo, že míra

poškození mědi je závislá také na klimatických podmínkách. Při vyšších teplotách byli jelečkové k negativnímu působení mědi náchylnější. (LAPOINTE et al. 2011)

U suchozemských živočichů byly zjištěny velmi různé hodnoty $\delta^{65}\text{Cu}$ ve zkoumaných tkáních (játra, ledviny, mozek), které se lišily v rozmezí od $-1,5\%$ do $1,5\%$. Z výsledků lze dle Büchla také předpokládat vliv izotopů mědi na modifikaci exprese prionových proteinů. Tyto poznatky mohou být v budoucnu přínosem při studiu některých prionových onemocnění nebo Parkinsonovy choroby u lidí. (BÜCHL et al. 2008)

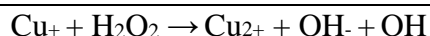
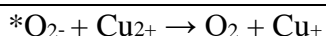
8. Toxicita mědi pro člověka

Měď řadíme u člověka mezi prvky stopové, které jsou v malých koncentracích nezbytné pro správný chod mnoha dějů v lidském těle. V organismu se vyskytuje v množství asi 0,10 až 0,15 g, z toho asi 90 % je uloženo ve tkáních (TROJAN et al. 2003). Koncentrace mědi v jednotlivých orgánech ale není stejná. Je závislá především na její místní potřebě. Nejvyšší hodnoty sledujeme podobně jako u zvířat v játrech, srdci, ledvinách a mozku, naopak nejméně mědi se nachází v žaludku. (LECH et SADLIK 2007) Měď se účastní metabolismu cholesterolu, glukózy, melaninu a železa. Je součástí faktoru V koagulační kaskády, cytochromoxidázového komplexu nebo například hlavní bílkoviny plazmy – albuminu. (ČEŠKA et al. 2010) Lidské tělo má vytvořené velmi důsledné mechanismy k regulaci příjmu a výdeje mědi, a proto k toxickému působení mědi na organismus dochází poměrně vzácně.

Kromě zdrojů mědi uvedených v kapitolách výše se u člověka ukázalo jako potenciální riziko používání měděných nádob k pití a vaření. V roce 2017 vydal Státní zdravotní ústav České republiky vyjádření k tvrzení, že pití vody z měděných nádob má být údajně zdraví prospěšné a má mít dokonce protinádorové účinky. Tato tvrzení byla označena jako sporná, tedy nedostatečně podložená a dále dle vyjádření Státního zdravotního ústavu je při používání měděných nádob reálné riziko předávkování Cu. V závěru je použití měděných nádob vyhodnoceno jako nevhodné a pro zdraví člověka rizikové. (KOŽÍŠEK 2017)

Toxicita mědi je založená především na reakcích, při kterých vznikají kyslíkové radikály. Ty jsou hlavním zdrojem následného poškození. Aby tento jev nastal, je nutné překročení vazebné kapacity ligandů v krvi, které fyziologicky reakci brání. Při vysokých koncentracích mědi reaguje volná frakce Cu s H_2O_2 za vzniku

hydroxylového radikálu. Těto reakci, která je znázorněna níže, lze zabránit antioxidačními enzymy (superoxiddismutáza, glutathionperoxidáza, kataláza) a zvýšeným příjmem antioxidačních látek, mezi něž patří především vitamíny. (GAETKE et al. 2003).



V roce 2005 dále provedl Státní zdravotní ústav biologický monitoring toxických látek. Měď lze z biologického materiálu sledovat v krvi, séru, moči a vlasech. Nejjednodušší je sledování hladin v krvi. Výsledky z let 1999–2001 ukazovaly na zvyšující se trend hodnot mědi v krvi. Koncentrace zjištěné v roce 2005 ukazují ale opak, a tak se trend růstu nebo poklesu koncentrací mědi v krvi potvrdí až v následujících letech. (URL 8)

8.1. Doporučená denní dávka mědi pro člověka

Je velmi těžké stanovit jednotnou doporučenou denní dávku mědi pro člověka, neboť ta je závislá na mnoha vnějších i vnitřních faktorech. Proto není překvapením, že se doporučení v jednotlivých státech i výrazně liší. V České republice je doporučené denní množství přijaté dávky mědi dáno vyhláškou č. 450/2004 Sb. zákona, o označování výživové hodnoty potravin a představuje pro zdravého dospělého člověka 1 mg / denně. Zvýšená potřeba (asi kolem 1, 25 mg) se vyskytuje především při těhotenství a u kojících matek. V dětství jsou DDD samozřejmě nižší a dle věku se pohybují v rozmezí od 0,4 do 1 mg.

8.2. Fyziologická funkce mědi v organismu člověka

Cu se po resorpci ve střevě váže v krvi na sérový albumin a v játrech je vestavěna do ceruloplasminu. Ceruloplasmin řadíme mezi proteiny akutní fáze a je zásobní formou mědi. (ČEŠKA 2010) Ceruloplasminová aktivita v plasmě je zásadní pro oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+} a následnou tvorbu hemu. Cu má vliv na správný průběh imunitních reakcí, při tvorbě vlasů a pigmentů a tvorbě kolagenu a elastinu. Vylučování mědi z lidského těla probíhá žlučí, při nemožnosti této cesty exkrece také močí.

Měď je důležitým prvkem pro všechny buňky lidského těla. Je kofaktorem mnoha metaloenzymů, ke kterým je vázaná koordinačně kovalentní vazbou. Mezi ty

nejvýznamnější patří například cytochrom-c-oxidáza, superoxid-dismutáza, ceruloplazmin, histamináza, hemokuprein, dopamin- α -monoaminoxidáza, tyrozináza a mnoho dalších, z nichž u některých ještě ani není známa jejich přesná fyziologická funkce v organismu. Význam vybraných enzymů je uveden v tabulce níže. (KOOLMAN 2012)

Tab.č. 2: Význam vybraných metaloenzymů

<u>Název enzymu</u>	<u>Funkce v lidském těle</u>
Cytochrom-c-oxidáza	Enzym katalyzující přenos elektronů z cytochromu-c na kyslík; konečná reakce buněčné respirace.
Superoxid dismutáza	Enzym, který slouží jako ochrana před ROS (reactive oxygen species, reaktivní formy kyslíku).
Dopamin-β-hydroxydáza	Enzym nutný k syntéze noradrenalinu a adrenalinu.
Tyrozináza	Transmembránový kuproenzym podílející se na vzniku melaninu.
Lysyl oxidáza	Tvorba kolagenové a elastinové sítě.

Zdroj dat: KOOLMAN 2012, vlastní úprava

8.3. Wilsonova a Menkesova choroba, horečka z kovů

Mezi onemocnění způsobené nadměrným množstvím mědi v lidském těle patří vrozený autosomálně recesivně dědičný defekt genu ATP7B na 13. chromosomu (13q14.3–q21.1), který se nazývá Wilsonova choroba. Výskyt je odhadován na 1:30000 a frekvence přenašečů asi na 1:90. (LUKÁŠ et al. 2007) Klinický obraz Wilsonovy choroby lze využít k pochopení většiny úrovní, na kterých měď v organismu člověka působí. Je ale třeba zmínit, že některé symptomy jsou sekundární (např. poruchou funkce jater z nadměrného ukládání mědi v tomto orgánu dochází ke snížené tvorbě koagulačních faktorů s následnou krvácivou poruchou) a nelze zde tedy hovořit o přímém toxickém působení mědi. Při mutaci genu ATP7B dochází k poruše funkce ATPázy, která se v těle podílí na transportu mědi. Nemocný má nízkou hladinu ceruloplasminu, která je patognomická pro tuto diagnostickou jednotku. Nízká je obvykle i hodnota mědi v séru. Výjimku tvoří zvýšení mědi u fulminantního jaterního

selhání. Dle nejvíce postiženého orgánu lze chorobu rozdělit do dvou forem-jaterní a neurologické. Při dominantním postižení jater se měď ukládá do jaterního parenchymu a vyvolává chronický zánět. Dochází k jaterní fibrotické přestavbě a později až k cirhotickým změnám. V klinickém obraze nalezneme anémii, poruchu koagulace z deficitu koagulačních faktorů tvořených v játrech, pavoučkovité hemangiomy, ikterus. Cirhóza vede ke vzniku portální hypertenze s tvorbou portokaválních anastomóz a s rizikem rozvoje krvácení z jícnových varixů, které mohou pacienta ohrožovat na životě. Typické je pro Wilsonovu chorobu bezpříznakové předchorobí a náhlé zhoršení s fulminantním jaterním selháním. Cirhóza je dále také hlavním rizikovým faktorem pro vznik hepatocelulárního karcinomu. U neurologické formy nacházíme řadu nespecifických příznaků jako jsou poruchy hybnosti, opistotonus, třes, změnu osobnosti, deprese a neurotické poruchy. Diagnosticky nás na tuto chorobu navede snížená hladina ceruloplasminu v krvi, fibrotické až cirhotické změny na játrech viditelné při vyšetření zobrazovacími metodami (ultrazvukové vyšetření, magnetická rezonance, výpočetní tomografie) a Kayserův-Fleischerův prstenec na okraji rohovky. Při vysloveném podezření je diagnóza potvrzena biopsií jater nebo genetickým potvrzením mutace genu ATP7B . Terapii je nutno zahájit včas a zůstává celoživotně. Pacientům s Wilsonovou chorobou se doporučuje jako podpůrná terapie omezit potraviny bohaté na měď (ryby, měkčíši, luštěniny, čokoláda, oves, mléko) a naopak zvýšit příjem zinku, který má schopnost snižovat resorpci mědi střevem. Podobně funguje umělé podávání acetát zinku. Základem ale stále zůstává chelatační léčba D-Penicilaminem v dávce 1000 mg/den. Při rychle progredujícím jaterním nálezu je pacient adeptem k transplantaci jater (WEISS 1999, LUKÁŠ et al. 2007).

Obr. č. 5: Kayserův-Fleischerův prstenec



Zdroj: Wilson disease asociation (online) [cit. 21.10.2017], dostupné z <<https://www.wilsonsdisease.org/about-wilson-disease/kayser-fleischer-rings>>

Menkesova choroba je X-vázané onemocnění, u kterého je mutací poškozen gen kódující Cu^{2+} transportující ATPázu. Střevní sliznice není schopna přenášet Cu ionty a projevy se tedy objevují velmi časně po narození. Prvními příznaky jsou křeče, snížený svalový tonus, porucha psychomotorického vývoje. Později přechází hypotonie spíše do spasticity. Charakteristické jsou také průjmy, kostní deformity a divertikly močového měchýře. Diagnosticky významná je snížená hladina mědi i ceruloplasminu v séru. Léčba je hlavně symptomatická a prognóza špatná. Většina dětí umírá do 3 let věku. (URL 9)

Horečka z kovů vzniká při akutní expozici parám mědi nebo při vdechování prašných aerosolů obsahujících měď. Pokusy o průkaz chronického poškození nejsou dle Bencka zcela přesvědčivé. Projevy mají podobu chřipkovitých příznaků – bolesti hlavy, škrábání v krku, bolesti na prsou a dráždivý kašel. Navíc je přítomna kovová chuť v ústech. Po několika hodinách od expozice se objevuje zimnice a horečka až 39°C . Příznaky většinou odezní do druhého dne, případně trvají několik dní a ustupují postupně. Může přetrvávat slabost. Rizikovým pracovištěm jsou hlavně slévárny mědi. (BENCKO 1995)

Není příliš pravděpodobné, že by u získaného nadbytku mědi dosahovaly hodnoty takové výše jako u vrozeného deficitu ceruloplasminu. Koncentrace blízké se těmto hodnotám lze pozorovat pouze u úmyslných dlouhodobých intoxikací nebo v případě rozsáhlých havárií s kontaminací. Je ale přínosné znát klinický obraz hlavně u Wilsonovy choroby, neboť toxické projevy nadměrného množství mědi v těle člověka budou vždy podobné a taktéž i základy terapie (samozřejmě s intenzitou dle aktuálních výsledků).

9. Legislativní opatření v ČR

Ochrana životního prostředí před kontaminací nebezpečnými látkami včetně mědi je v České republice realizována pomocí platné legislativy. Je zajišťována především vnitrostátními zákony, nařízeními a vyhláškami.

Mezi hlavní zákony k ochraně před kontaminací životního prostředí těžkými kovy patří zákon č. 25/2008 Sb. Zákon o integrovaném registru znečišťování životního prostředí a integrovaném systému plnění ohlašovacích povinností v oblasti životního prostředí a o změně některých zákonů účinný od 12.2.2008. Tímto zákonem se zřizuje

dle §2 části první integrovaný registr znečišťování jako veřejně přístupný informační systém pod správou Ministerstva životního prostředí.

U vodního zákona neboli zákona č. 254/2001 Sb. Zákona o vodách a změně některých zákonů účinný od 1.1.2002 je v části první §1 stanoven účel a předmět tohoto zákona. Účelem tohoto zákona je především ochrana povrchové a podzemní vody, stanovení podmínek pro hospodárné využívání vodních zdrojů a pro zachování i zlepšení jakosti povrchových i podzemních vod. Zákon dále upravuje také právní vztahy k podzemním i povrchovým vodám. Měď je uvedena v příloze č. 1 Zákona 254/2001 Sb. mezi látkami nebezpečnými a je zařazena ve skupině metaloidů, kovů a jejich sloučenin.

Vodstvo je dále chráněno nařízením vlády č. 401/2015 Sb. zákona-Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Nařízení je v účinnosti od 1.1.2016 a v jeho příloze č. 1 jsou uvedeny přípustné hodnoty znečištění v různých průmyslových oblastech. U mědi jsou přípustné stanovené hodnoty v průmyslových odpadních vodách uvedeny v rozmezí 0,3 – 1 mg.l⁻¹ dle konkrétního odvětví. Povolené hodnoty mědi v pitné vodě jsou stanoveny vyhláškou č. 83/2004 Sb. zákona, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. V její příloze č. 1 odstavec B je v tabulce fyzikálních, chemických a organoleptických ukazatelů stanoven typem limitu NMH (nejvyšší mezní hodnota) limit pro ukazatel mědi v pitné vodě na 1000 µg.l⁻¹. Další limity jsou stanoveny pro vody balené a to vyhláškou č. 275/2004 Sb. s názvem Vyhláška o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy. NMH pro balené kojenecké a pramenité vody je v ní stanovena na 0,2 mg.l⁻¹, pro balené přírodní minerální vody je pak NMH 1 mg.l⁻¹.

Ochrana ovzduší je v České republice zajištěna zákonem č. 201/2012 Sb. Zákonem o ochraně ovzduší účinného od 1.9.2012. Ochranou se zde rozumí především předcházení znečišťování ovzduší a snižování úrovně znečištění tak, aby byla snížena rizika pro životní prostředí i lidské zdraví. K zákonu se dále vztahuje vyhláška č. 415/2012 Sb. zákona-Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší.

Vyhláška č. 153/2016 Sb. o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu s účinností od 1.6.2016 udává tzv. preventivní limity rizikových látek a prvků. Preventivní hodnota obsahu Cu v zemědělské půdě zjištěná extrakcí lučavkou královskou (mg.kg^{-1}) byla pro běžné půdy stanovena na 60 mg.kg^{-1} a u lehkých půd na 45 mg.kg^{-1} . Překročení doporučených limitů by mělo vést k opatřením, které povedou ke snížení naměřených hodnot. V tabulce jsou uvedeny indikační hodnoty, při jejichž překročení jsou mědi ohroženy rostliny i hodnota půd.

Tab. č. 3: Indikační hodnoty, při jejichž překročení může být podezření z ohrožení růstu rostlin a produkční funkce půdy (mg.kg^{-1})

Rizikový prvek	pH /CaCl ₂	Indikační hodnota	
		extrakce lučavkou královskou	extrakce NH ₄ NO ₃
Cu	< 5,0	150	-
	5,0-6,5	200	-
	> 6,5	300	-
	-	-	1,0

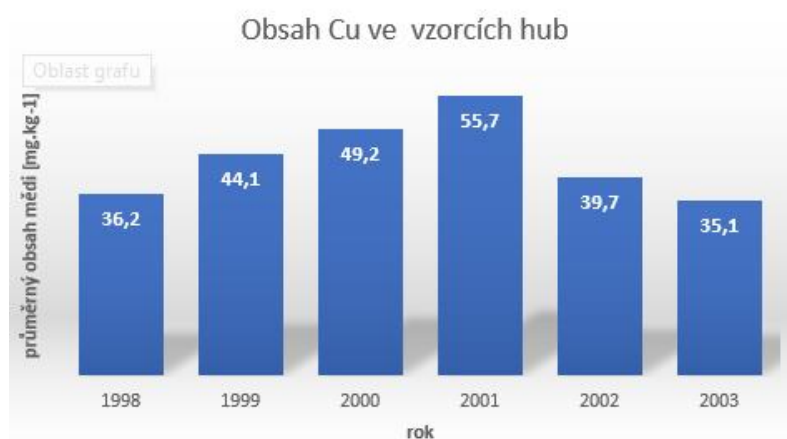
Zdroj: Zákony pro lidi, vyhláška č. 153/2016 Sb. (online) [cit. 9.3.2018], dostupné z
<<https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2016-153>>

10. Diskuze

Měď, jak je uvedeno v kapitolách výše této práce, může být jistě nebezpečným prvkem pro životní prostředí, živočichy, rostliny i lidské zdraví. Je velmi vhodné monitorovat její hodnoty v životním prostředí a mít legislativní oporu v ochraně životního prostředí před toxickými látkami včetně mědi. Největší hrozbou je asi využívání mědi v průmyslových oblastech a riziko kontaminace životního prostředí při různých haváriích. Velkým rizikem jsou ale v současnosti stále i rozsáhlé neudržované skládky (hlavně v zahraničí), z nichž se uvolňují toxické látky včetně mědi, a také místa s probíhající těžbou. V České republice je výskyt mědi v životním prostředí na většině území poměrně nízký, což dokládá například monitoring stavu lesa České republiky provedený pod záštitou výzkumného ústavu lesního hospodářství a myslivosti. Tento výzkum proběhl v letech 1984 až 2003. Byla provedena analýza těžkých kovů a perzistentních organických látek v houbách. Metodika práce byla založena na sesbírání většího počtu hub a následné analýze prvků v nich obsažených. Houby byly očištěny, sušeny v přenosné elektrické sušičce, vzorky analyzovány v laboratoři a výsledné koncentrace vyhodnoceny. Sledovány byly arsen, kadmium, chrom, měď, rtuť, nikl, mangan, olovo a zinek. Zjištěné průměrné koncentrace

sledovaných prvků byly následně porovnány se stanovenými hygienickými limity v ČR. Hygienický limit určený vyhláškou ministerstva zdravotnictví ČR č. 53/2002 Sb. zákona je u mědi stanoven na $80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Jak z grafu níže vyplývá, v žádném roce nebyl hygienický limit mědi překročen. (MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ ČR 2004)

Obr. č. 6: Monitorace množství Cu v houbách v letech 1984–2003



Zdroj dat: MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ ČR 2004, vlastní úprava

V centrálních oblastech velkých měst mohou být koncentrace mědi mnohem vyšší. Toto dokládá i geochemické mapování na území hlavního města Prahy (ĎURIŠ 2005). Stejně výsledky byly potvrzeny například studií provedenou v městě Baoji v Číně. (LU 2008)

Do lidského organismu se měď může dostávat několika cestami. Inhalací, kontaminovanou vodou a potravou. Vzdušnou cestou se jedná zejména o profesionální nákazy, které se projevují hlavně jako horečka z kovů. Ve statistických přehledech uvedených na internetových stránkách Státního zdravotního ústavu nebylo v letech 2010-2017 hlášeno do Národního registru nemocí z povolání žádné onemocnění spadající do kategorie I.16 kam se řadí nemoci z mědi a jejích sloučenin. Koncentrace mědi v pitné vodě jsou v České republice i ostatních vyspělých státech pravidelně kontrolovány a riziko otravy touto cestou tedy považují vyjma akutních kontaminací za velmi nepravděpodobné. (URL 10) U obyvatel České republiky bylo riziko vystavení mědi posuzováno také z potravin. Analýza byla provedena Státním zdravotním ústavem. V České republice je expozice populace mědi sledována od roku 1994. V letech 2014-2015 byla provedena analýza reprezentativních vzorků průměrného spotřebního koše potravin pro Českou republiku. Analyzováno bylo 220

košů zahrnujících celkem 3696 individuálních vzorků. Nebezpečí bylo stanoveno na základě limitní expoziční hodnoty ve výši $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ tělesné hmotnosti/den. Průměrná expoziční dávka dosáhla pouze hodnoty $0,014 \text{ mg.kg}^{-1}$ tělesné hmotnosti/den. Při sledování trendu expozičních dávek od roku 1994 se odhad expozice populace pohybuje pouze v malých rozmezích hodnot. Nejvyšší hodnoty byly u sledovaných potravin nacházeny ve skořápkových plodech, sóji, kakau, čokoládě, játrech, běžném pečivu, mouce a kakaových výrobcích. Závěrem je konstatování, že zdravotní riziko toxicity mědi z potravin je v ČR velmi nízké a význam má především u kojenecké výživy. (URL 11) V zemích, kde se výrazně liší skladba jídelníčku většiny obyvatel považují za rizikovou především dlouhodobou jednostrannou stravu složenou z potravin s vysokým obsahem mědi.

Z těchto výsledků, se zdá být riziko z mědi pro člověka i přírodu spíše zanedbatelné. Z minulosti ale víme, že především kontaminace z havárií mohou být i v České republice pro životní prostředí a všechny živé organismy reálnou hrozbou a podceňovat tento problém by mohlo mít v budoucnosti ještě větší negativní dopady. Preventivní opatření i důsledné kontroly dle platné legislativy jsou jistě v dnešní době na místě. V současnosti bohužel ještě nepovažují osvětu v oblasti životního prostředí v široké populaci za dostatečnou, a také není u většiny obyvatel ani ve vyspělých státech stavěna na první místo v jejich prioritách. Dokud se uvažování veřejnosti o nezbytnosti důsledné ochrany přírody nezmění, budou kontroly a stanovené hranice jedinou možností, jak se přírodu snažit co nejvíce uchovat pro následující generace.

11. Závěr

V této bakalářské práci byl uveden přehled nejdůležitějších vlastností mědi jako prvku řazeného k prvkům toxickým. Byly popsány jeho chemické i fyzikální vlastnosti, z nichž lze vyvodit přínos i negativní dopady tohoto prvku na životní prostředí. Především jeho vysoká odolnost proti korozi, kujnost, tvárnost a dobrá tepelná vodivost jsou důvodem, proč je měď hojně využívána v mnoha oblastech moderní společnosti. Při práci s mědí ale samozřejmě hrozí i největší rizika kontaminace a poškození zdraví u člověka, rostlin i živočichů. U rostlin se jedná hlavně o poruchy růstu, neprospívání až odumření celé rostliny, u živočichů i člověka je to především poškození jater a nervového systému.

Z práce vyplývá, že riziko kontaminace životního prostředí mědí je v České republice spíše nízké, což je zajištěno především platnou legislativou. Havárie uvedené v této práci byly způsobeny hlavně selháním lidského faktoru, a nikoliv nedostatečnými preventivními opatřeními či záměrnou kontaminací.

Rizika otravy živých organismů mědí jsou ve vyspělých státech také považovány spíše za nepravděpodobné. Jedním z důvodů je i fakt, že k otravě mědí je třeba dlouhá doba expozice tomuto prvku.

Přínosem této práce je zvláště shromáždění nejdůležitějších informací o mědi a jejím vztahu k životnímu prostředí do jednoho přehledného textu a tím se tato práce může stát teoretickým základem navazující diplomové práce s vlastními měřeními. Monitorace mědi může být provedena v půdě, vodě i ovzduší, případně v živých organismech, včetně člověka. Porovnávání vlastních výsledků a výsledků z jiných studií by mohlo být výstupem navazující diplomové práce.

12. Přehled literatury a použitých zdrojů

12.1. Odborné publikace

BENCKO V., CIKRT M., LENER J., 1995: Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. Grada, Praha, S. 177-184.

BENEŠ S., 1994: Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí II. Část. Ministerstvo zemědělství ČR, Praha, S. 92-94.

BERNATÍK A., NEVRLÁ P., 2005: Vliv havárií na životní prostředí. Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, Ostrava, S. 39-41.

BROWN H. et INGRAM M., 1947: The isotopic composition of meteoritic copper. *Physical Review* 72(4), P. 347.

BÜCHL A., HAWKESWORTH C.J., RAGNARSDOTTIR K.V., 2008: Re-partitioning of Cu and Zn isotopes by modified protein expression. *Geochemical Transactions* 2008 (9), P. 1-7.

ČEŠKA R., DÍTĚ P., ŠTULC T., TESAŘ V., 2010: Interna. Triton Praha, S. 286

DIETZ K. J., BAIER M., KRÄMER U., 1999: Free radicals and reactive oxygen species as mediators of heavy metal toxicity in plants. *Heavy Metals Stress in Plants*, Springer, P. 73-91.

ĎURIŠ M., 2005: Stopové prvky v půdách hlavního města Prahy. Výzkumný ústav rostlinné výroby, Praha, S. 13-14.

EICHLER A., TOBLER R., EYRIKH S., MALYGINA N., PAPINA T., SCHWIKOWSKI M., 2014: Ice-core based assessment of historical anthropogenic heavy metal (Cd, Cu, Sb, Zn) emissions in the Soviet Union. *Environmental Science and Technology* 48(5), P. 2635-2642.

ENGELS S., NOWAK A., 1977: Chemické prvky – historie a současnost, SNTL, Praha.

FIŠER J., NOVÁKOVÁ M., MACEK T., 2014: Mechanismy snižující toxicitu rizikových prvků u rostlin. *Chemické listy* 108, S. 566-571.

- FRASER B. 2009: In a town in the Peruvian Andes, a smelter provides much-needed jobs, but the long-term toll on children's health worries activists and some residents. *Environmental science and technology* 43(15), P. 5555-5557.
- GAETKE M. L., CHOW C. K., 2003: Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology* 189 (1-2), P. 147-163.
- HOU Q., ZHOU L., GAO S., ZHANG T., FENG L., YANG L., 2016: Use of Ga for mass bias correction for the accurate determination of copper isotope ratio in the NISTSRM3114 Cu standard and geological samples by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2016 (31), P. 280-287.
- JELÍNEK P., KOUDELA K., 2003: Fyziologie hospodářských zvířat. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, Brno, S. 414.
- JIRKOVSKÝ R., 1985: Abeceda chemických prvků. Alfa, Bratislava.
- JULÁK J., 2006: Úvod do lékařské bakteriologie. Karolinum, Praha, S. 271-274.
- KALAČ P. et TRŽÍSKA J., 1998: Chemie životního prostředí. Jihočeská univerzita, České Budějovice, S. 148.
- KOLMAN J. et RÖHM K., 2012: Barevný atlas biochemie. Grada, Praha, S. 84.
- KOŽÍŠEK F., 2017: Upozornění Státního zdravotního ústavu – Národního referenčního centra pro pitnou vodu na možné zdravotní riziko pití vody z měděné nádoby. SZÚ, Praha, S. 1-3.
- LAPOINTE D., PIERRON F., COUTURE P., 2011: Individual and combined effects of heat stress and aqueous or dietary copper exposure in fathead minnows (*Pimephales promelas*). *Aquatic Toxicology* 104, P. 80-85.
- LINDER M. C., 1991: Biochemistry of copper. Springer, New York, P. 1-10.
- LU X., WANG L., LEI K., HUANG J., ZHAI Y., 2008: Contamination assessment of copper, lead, zinc, manganese and nickel in street dust of Baoji, NW China, *Journal of Hazardous Materials* 161, P. 1058-1062.
- LUKÁŠ K., ŽÁK A., 2007: Gastroenterologie a hepatologie, Grada. Praha, S. 193-195.

- MARECHÁL C., TÉLOUK P., ALBARÉDE F., 1999: Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chem. geology* 1999 (156), P. 251–273.
- MARKERT B. A., BREURE A. M. a ZECHMEISTER H.G., 2003: *Bioindicators and biomonitors – Principles, Concepts and Applications*. Elsevier, Oxford, P. 485–491.
- McCauley A., Jones C., Jacobsen J., 2011: Plant nutrient functions and deficiency and toxicity symptoms. *Nutrient management module No. 9*, P. 1-14.
- MERMET J., OTTO M., VALCÁRCEL M., WIDMER M. H., 2004: *Analytical chemistry: A modern approach to analytical science second ed.* Wiley-VCH, Weinheim.
- MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ ČESKÉ REPUBLIKY, 2004: *Monitoring stavu lesa v České republice 1984–2003. Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti*, Praha, S. 121-130.
- MODLÍK M., 2013: *Příručka ochrany kvality ovzduší. Sdružení společností IREAS s.r.o. Praha a Vodní zdroje ekomonitor spol. s.r.o. Chrudim*, S. 159-161.
- MOŤKOVÁ K., PODLIPNÁ R., VANĚK T., KAFKA Z., 2014: Halofytní rostliny a jejich možné využití ve fytořemediacích. *Chem. listy* 108, S. 586-591.
- NEUMANN D., NIEDEN U. Z., LICHTENBERGER O., LEOPOLD I., 1995: How does *Armeria maritima* tolerate high heavy metal concentrations? *Journal of Plant physiology* 146, P. 704-717.
- POPL M., Kubát J., 1981: *Základy chromatografie*. SNTL, Praha.
- PRASAD M. N., STRZALKA K., 2002: *Physiology and biochemistry of metal toxicity and tolerance in plants*. Springer Science and Business Media, Netherlands, P. 262-264.
- RAYMOND F. M., 1988: *The global copper industry: Problems and prospects*. Routledge, London.
- SANTOS E. M., BALL J. S., WILLIAMS T. D., ORTEGA F., AERLE R., KATSIADAKI I., FALCIANI F., VIANT M. R., CHIPMAN J. K., TYLER CH. R., 2010: Identifying Health Impacts of Exposure to Copper Using Transcriptomics and

Metabolomics in a Fish Model. *Environmental Science and technology* 2010 44 (2), P. 820-826.

SAWIDIS T., BREUSTE J., MITROVIC M., PAVLOVIC P., TSIGARIDAS K., 2011: Trees as bioindicator of heavy metal pollution in three European cities. *Environmental Pollution* 159, P. 3560–3570.

SKALKA M., 2004: Lišejníky jako bioindikátory. *Živa* 3/2004, S. 107.

WEISS KARL HEINZ, 1999 (last update 2016): Wilson disease. *GeneReviews*, Seattle, P. 1-20.

YRUELA I., 2005: Copper in plants. *Braz. J. Plant Physiology* 17(1), P. 145-156.

ZAKHAROVÁ O. V., GODYMCHUK A. Y., GUSEV A. A., GULCHENKO S. I., VASYUKOVA I. A., KUZNETSOVD. V., 2015: Considerable Variation of Antibacterial Activity of Cu Nanoparticles Suspensions Depending on the Storage Time, Dispersive Medium, and Particle Sizes. *Biomed research International* 2015. P. 1-12.

ZÝKA J., 1988: Analytická příručka I. Díl. SNTL, Praha.

12.2. Internetové zdroje

URL 1: Pražské vodovody a kanalizace (online), [cit. 28.9.2017], dostupné z <<https://www.pvk.cz>>

URL 2: Evropský institut mědi (online), [cit. 9.3.2018], dostupné z <<http://copperalliance.eu/cz/vzd%C4%9B%C3%A1v%C3%A1n%C3%AD-a-kari%C3%A9ra/fakta-o-m%C4%9Bdi>>

URL 3: Evropský institut mědi (online), [cit. 8.3.2017], dostupné z <<http://copperalliance.eu/>>

URL 4: Česká inspekce životního prostředí (online), [cit. 8.3.2017], dostupné z <<http://www.cizp.cz/Havarie-na-vodach>>

URL 5: Petr Soudek, oxidativní stres, Laboratoř rostlinných biotechnologií, Ústav experimentální botaniky AV ČR (online), [cit. 9.3.2018], dostupné z <<http://www.petrsoudek.eu/pdf/Fytoremediace03-oxidativni%20stres.pdf>>

URL 6: Rostislav Richter, Multimediální učební texty z výživy rostlin, Mendelova univerzita (online), [cit. 14.3.2018], dostupné z

<http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/biogenni_prvky/cu.htm>

URL 7: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita Brně (online), [cit. 14.3.2018], dostupné z

<http://web2.mendelu.cz/af_291_sklad/frvs/hrudova/index_soubory/Page2098.htm>

URL 8: ČERNÁ M., BAVOROVÁ H., BATÁRIOVÁ A., BENEŠ B., ČEJCHANOVÁ M., OČADLÍKOVÁ D., ŠMÍD J., SPĚVÁČKOVÁ V., ZÍTKOVÁ L., 2006: Zdravotní důsledky expozice lidského organismu toxickým látkám ze zevního prostředí (biologický monitoring) SZÚ (online), [cit. 30.3.2018], dostupné z <http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/biomonitoring/biologicky_monitoring_05.pdf>

URL 9: Lékařské repetitorium (online), [cit. 30.3.2018], <http://www.medicabaze.cz/index.php?sec=term_detail&categId=33&letter=C&termId=2530&tname=Choroba+Menkesova&h=empty#jump>

URL 10: Státní zdravotní ústav ČR, Nemoci z povolání v České republice 2010-2017 (online), [cit 8.4.2017], dostupné z

<http://www.szu.cz/publikace/data/nemoci-z-povolani-a-ohrozeni-nemoci-z-povolani-v-ceske-republice?highlightWords=nemoci+povol%C3%A1n%C3%AD>

URL 11: Kolektiv pracovníků CZVP, SZÚ 2016: Zdravotní důsledky zátěže lidského organismu cizorodými látkami z potravinových řetězců v roce 2015 (online), [cit. 29.3.2018], dostupné z <http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/odborne_zpravy/OZ_15/Odborna_dieta_2015.pdf>

12.3. Legislativní zdroje

Zákon č. 25/2008 Sb. Zákon o integrovaném registru znečištění životního prostředí a integrovaném systému plnění ohlašovacích povinností v oblasti životního prostředí a o změně některých zákonů

Zákon č. 254/2001 Sb. Zákon o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon)

Zákon č. 201/2012 Sb. Zákon o ochraně ovzduší

Nariženi vlady č. 401/2015 Sb. Nariženi vlady o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech

Vyhláška č. 13/1994 Sb. Vyhláška Ministerstva životního prostředí, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského

Vyhláška č. 252/2004 Sb. Vyhláška, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody

Vyhláška č. 275/2004 Sb. Vyhláška o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy

Vyhláška č. 450/2004 Sb. Vyhláška o označování výživové hodnoty potravin

Vyhláška č. 415/2012 Sb. Vyhláška o přípustné úrovni znečištění a jejím zjištění a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší

Vyhláška č. 83/2014 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů

Vyhláška č. 153/2016 Sb. Vyhláška o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu

13. Seznam obrázků

Obr. č. 1: Azurit, Chessy – Francie: Atlas minerálů přírodovědecké fakulty UK (online) [cit. 28.9.2017], dostupné z <<https://web.natur.cuni.cz/ugmnz/mineral/mineraly.html>>

Obr. č. 2: Ložiska zásob mědi k 31.12.2008: Ložiska nerostů (online) [cit. 8.3.2018], dostupné z <http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/loziska_cr.html>

Obr. č. 3: Výskyt mědi na území hl. města Praha: ĎURIŠ M. 2005, Stopové prvky v půdách hlavního města Prahy, Výzkumný ústav rostlinné výroby Praha, 13 s.

Obr. č. 4: Schematické znázornění plynové chromatografie: Chromedia Analytical sciences (online) [cit. 28.9.2017], dostupné z

<<http://www.chromedia.org/chromedia?waxtrapp=wlqdcDsHiemBpdmBIIecCvBC&subNav=rwhpbjDsHiemBpdmBIIecCvBCyC>>

Obr. č. 5: Kayserův-Fleischerův prsteneček: Wilson disease asociation (online) [cit. 21.10.2017], dostupné z <<https://www.wilsonsdisease.org/about-wilson-disease/kayser-fleischer-rings>>

Obr. č. 6: Monitorace množství Cu v houbách v letech 1984–2003, vlastní úprava: MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ ČESKÉ REPUBLIKY 2004, Monitoring stavu lesa v České republice, 1984–2003, Výzkumný ústav lesního hospodářství myslivosti, 121-130 s.

14. Seznam tabulek

Tab. č. 1: Zdroj dat: BENCKO V., CIKRT M., LENER J., 1995: Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. Grada Praha, 184 s., vlastní úprava

Tab. č. 2: Zdroj dat: KOOLMAN J., RÖHM K. H. 2012: Barevný atlas biochemie, Grada Praha, vlastní úprava

Tab. č. 3: Zdroj: Zákony pro lidi, vyhláška č. 153/2016 Sb. (online) [cit. 9.3.2018], dostupné z <<https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2016-153>>