

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**

**Přírodovědecká fakulta**

**Katedra anorganické chemie**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Toxicita, biodostupnost a relativní nebezpečnost kovů

**OLOMOUC 2012**

**LUKÁŠ NOVÁK**

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Aleny Klanicové, Ph.D. a použil pouze uvedených zdrojů.

Olomouc, duben 2012

Podpis:

.....

## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych chtěl velmi poděkovat Mgr. Aleně Klanicové, Ph.D. za její cenné rady a připomínky, trpělivý přístup, uvedení do problematiky chemie kovů a rovněž také za komplexní pohled na řešené téma.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat firmě LITOLAB, spol. s.r.o., zejména RNDr. Pavlu Kubovi, která mi umožnila provést experimentální část této práce s využitím jejího přístrojového vybavení.

# OBSAH

1. ÚVOD .....	5
2. OBECNÁ CHARAKTERISTIKA KOVŮ .....	6
2.1 Základní fyzikální a chemické vlastnosti kovů .....	6
2.2 Dělení kovů podle esenciality a toxicity pro vyšší živočichy a člověka .....	8
2.3 Formy výskytu kovů .....	9
2.4 Biodostupnost kovů .....	10
3. KOVY A ORGANISMUS, METABOLISMUS .....	11
3.1. Faktory ovlivňující relativní nebezpečnost kovů.....	11
3.2. Příčiny toxicity kovů .....	13
3.3 Interakce kovových kontaminantů s životně důležitými látkami v organismu .....	15
3.3.1 Interakce toxické látky s organismem na molekulární a buněčné úrovni .....	15
3.3.2 Interakce toxické látky s organismem.....	16
3.4 Metabolismus vybraných kovů a projevy jejich toxicity (Cd, Pb, Hg, As, Cu, Ni, Zn, Cr).....	25
4. PŘEMĚNA KOVŮ SPOJENÁ S NÁRŮSTEM TOXICITY .....	30
4.1 Biomethylace .....	30
5. MONITORING VÝSKYTU KOVŮ V PŘÍRODĚ .....	35
5.1 Používané přístroje .....	35
5.2 Metody monitoringu .....	39
5.3 Využití monitoringu v praxi.....	41
6. DEKONTAMINACE KOVŮ ZE SLOŽEK ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ .....	42
7. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	45
7.1 Seznámení s danou problematikou a používanými přístroji.....	45
7.2 Odběr a zpracování vzorku.....	49
7.3 Vlastní měření.....	51
7.4 Vyhodnocení výsledků a jejich interpretace.....	51
8. ZÁVĚR.....	56
9. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A INTERNETOVÝCH ZDROJŮ.....	57
10. ÚDAJE O BAKALÁŘSKÉ PRÁCI.....	60
11. PŘÍLOHY .....	62

# 1. ÚVOD

Tato bakalářská práce je zaměřena na toxicitu, biodostupnost a relativní nebezpečnost kovů. Řeší problematiku základních poznatků z oblasti chemie kovů, jejich metabolismus a projevy toxicity, příčiny toxicity kovů, interakci kontaminantů s organismy, a rovněž procesy, které jsou spojeny s nárůstem toxicity (např. biomethylace).

Práce je rozdělena na část teoretickou a experimentální. Teoretická část řeší nejprve problematiku základních fyzikálních a chemických vlastností kovů, následně se zabývá esencialitou a toxicitou kovů pro vyšší živočichy a člověka. Jednotlivé kapitoly, které jsou věnovány formám výskytu kovů a s nimi související biologické dostupnosti, čtenáře podrobněji uvedou do problematiky toxicity kovů. Pozornost je věnována faktorům, které ovlivňují relativní nebezpečnost a příčiny toxicity kovů, a dále také interakcím kovových kontaminantů s organismem. Nezanedbatelnou část tvoří kapitola popisující metabolismus vybraných kovů, která pojednává o látkové přeměně v živých tkáních a s ní spjatých projevech toxicity. S metabolismem souvisí také další kapitola biomethylace zabývající se procesy přeměn anorganických forem kovů na toxické organokovy. Následuje monitoring výskytu kovů v přírodě, který čtenáře seznamuje se základními metodami monitoringu a používanými přístroji pro měření koncentrace kovů. Závěr teoretické části je poté věnován dekontaminaci kovů ze složek životního prostředí. V rámci části experimentální bylo provedeno proměření vzorku vody a půdy z místa bydliště autora. Tyto vzorky byly odebrány a následně zpracovány pro měření obsahu Hg, Cr, Cd a Pb. Vlastní měření se uskutečnilo v akreditované laboratoři LITOLAB s.r.o., kde se autor seznámil s používanými přístroji pro měření obsahu kovů v životním prostředí. Výsledná data byla porovnána se směrnici pro obsah vybraných kovů v životním prostředí, která vyplývá z metodického pokynu Ministerstva životního prostředí z 31. července 1996.

## 2. OBECNÁ CHARAKTERISTIKA KOVŮ

### 2.1 Základní fyzikální a chemické vlastnosti kovů

Kovy se vyznačují mnohými typickými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Projevuje se u nich vysoký lesk způsobený schopností kovů odrazet viditelné světlo (v oblasti vlnové délky 380 – 760nm). Jelikož kovy takřka nepropouštějí viditelné světlo, jsou neprůhledné. Dále jsou obvykle kujné, tažné a jsou dobrými vodiči tepla i elektrického proudu, jejich elektrická vodivost s rostoucí teplotou klesá. Tyto zmíněné vlastnosti se uplatňují pouze v jejich tuhém a kapalném stavu. V plynném skupenství jejich charakteristické vlastnosti zanikají a páry kovů se v podstatě v chování neliší od ostatních plynných látek.[1]

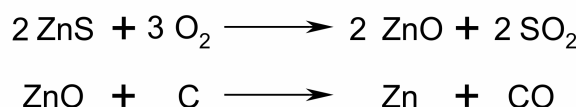
Uvnitř kovů jsou volně pohyblivé elektrony, které přenášejí elektrický náboj. S vedením proudu v kovech není obecně spjatý přenos hmoty jako u elektrolytického vedení proudu. Fotoelektrický jev (ozáření) nebo žhavení může působit uvolňování elektronů z kovu. Mezi další základní charakteristické jevy pro kovy tedy patří elektrická vodivost a dobrá tepelná vodivost. Dle zákona Wiedemannova a Franzova, který říká, že elektrická a tepelná vodivost jsou navzájem úměrné, má podíl  $\lambda/\kappa \cdot T$  ( $\lambda$  = tepelná vodivost,  $\kappa$  = elektrická vodivost, T = absolutní teplota) stejnou hodnotu nezávislou na povaze kovu.[2]

U mnoha kovů dochází při ochlazení na velmi nízké teploty k tomu, že elektrická vodivost náhle stoupne a kovy nekladou při průchodu proudu žádný znatelný odpor. Tento jev je označován jako supravodivost. V uzavřeném proudovém obvodu, který je tvořen supravodivým kovem, teče v kovu vytvořený proud trvale dál, jelikož nepotřebuje k udržení žádnou elektromotorickou sílu. Supravodivost objevil v roce 1911 Kamerlingh Onnes u rtuti. Později byl tento jev ještě pozorován u Ga, In, Tl, Sn, Pb, Ti, Th, Nb, Ta a Mo. Slitiny těchto kovů s kovy, které nejsou supravodiči, mohou být rovněž supravodivé. Také sloučeniny, které mají kovovou vodivost (např. nitridy, karbidy a boridy mnohých přechodných prvků) se mohou za hlubokých teplot stát supravodivými.[2]

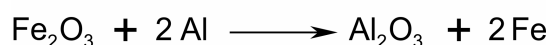
Kovy můžeme připravit například těmito metodami:

a) Redukce chemickou cestou

Jako redukčního činidla se v laboratoři používá zejména vodík, v technické praxi především uhlík a to v podobě koksu.<sup>1</sup> Při této redukci se vychází z oxidů kovů. Sulfidy se převedou zahříváním v proudu vzduchu na oxidy. Tento jev se nazývá pražení. Vzniklé oxidy se dají redukovat tím snáze, čím jsou jejich slučovací tepla nižší.



V případě, kdy redukce uhlíkem vede k tvorbě karbidů, se k přípravě technicky čistých kovů využívá hojně hliníku (aluminotermie).[2]



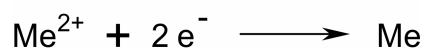
b) Elektrolýza roztoků nebo tavenin

Elektrolytického vylučování kovů z jejich vodných roztoků se používá hlavně k přípravě kovů v čistém stavu. Kovy, jež nerozkládají vodu, lze elektrolyticky vyloučit z vodného roztoku zpravidla bez velkých obtíží. Při vylučování kovů na katodě, které nemohou být vyloučeny z kyselého roztoku, může dojít k vzniku rušivého oxidu. Tomuto se lze vyhnout přidáním komplexotvorných přísad (např. šřavelany nebo kyanidy). Tyto přísady rovněž podporují vylučování kovů v kompaktní formě. Těto metody se využívá především u ušlechtlejších kovů. Elektrolytické vylučování kovů z roztoků se používá k vytváření ochranných povlaků na předmětech ze snadno korodujících kovů (galvanostegie). Elektrolytické vyučování je také způsobem, kterým se povrchu kovu dodává určitý reliéf, na němž vylučování probíhá (galvanoplastika). V případě, kdy pro silně elektro pozitivní charakter kovu není možno elektrolytického vylučování z vodných roztoků a také chemickými reakcemi lze obtížně dosáhnout redukce, se v laboratoři používá elektrolýzy nevodných roztoků (např. roztoků v pyridinu). Nejčastějším způsobem technické přípravy

---

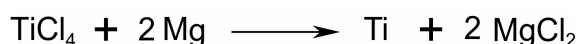
<sup>1</sup>Přibližná míra redukovatelnosti je dána postavení kovu v řadě napětí. Oxidy kovů, které jsou méně elektro pozitivní než zinek, se dají vodíkem i uhlíkem redukovat lehce. Při přípravě silněji elektro pozitivních kovů je vodík bezvýznamný. Některé z těchto kovů sice ještě lze uvolnit vodíkem, ale za použití velmi vysokých teplot. Uhlíkem je možno redukovat oxid zinečnatý, dokonce i oxidy alkalických kovů. Ostatní ze silně elektro pozitivních kovů reagují s uhlíkem za tvorby karbidů. Tvorbě karbidů se může zamezit použitím slitin místo čistých kovů, například při výrobě slitin železa s manganem.

silně elektropozitivních kovů je však elektrolytické vylučování z taveniny. Takto se průmyslově vyrábí především hliník, vápník, sodík a z části také hořčík.[2]



### c) Tepelný rozklad sloučenin

Tepelným rozkladem vhodných sloučenin je možné získat mnohé kovy ve velmi čistém stavu. Nejčastějším výrobním postupem, při kterém se používá tepelného rozkladu, je výroba niklu rozložením jeho karbonylu. Podobně se rozkladem pentakarbonylu železa vyrábí čisté železo. Výhodou obou případů je velká těkavost zmíněných karbonylů, která umožňuje dokonalé odstranění všech nečistot. Tepelného rozkladu se používá také v případě, když je získání kovu v čistém stavu chemickými pochody příliš obtížné. Například titan, zirkonium a thorium lze získat chemickou redukcí jejich sloučenin pouze v práškovém stavu. Tyto prášky se dají jen stěží stavět na celistvé kusy. I v případě, že se to podaří, získají se kovy ne zcela čisté. Naopak u tepelného rozkladu jejich halogenidů (nejideálněji jodidů) se připraví v kompaktním stavu dokonale čisté. Těto metody se dá použít u kovů, jejichž oxidy při vysoké teplotě vedou elektrický proud a které se při disociačních teplotách těchto oxidů ještě silně nevypařují.[2]



(tzv. Krollův proces, 900°C)

## 2.2 Dělení kovů podle esenciality a toxicity pro vyšší živočichy a člověka

V přírodě se vyskytuje přibližně 90 prvků, z nichž valná většina (80) je reprezentována kovy. Ty dělíme dle hustoty na těžké a lehké. Těžkým kovem rozumíme takový, jehož hustota je větší než 5 g/cm<sup>3</sup>. To, že je kov těžký však neznamená, že je rovněž toxický. Například Be je toxickým kovem, ale není těžký. Naopak Fe a Mn jsou kovy těžké avšak nikoliv kovy toxické.[3]

Dále můžeme kovy dělit podle toho, zda jsou součástí biologických systémů a funkcí. Tyto kovy nazýváme esenciální. Jsou pro život nezbytné, ale mohou se stát i toxickými, a to když překročí určitou hodnotu koncentrace. Dle esenciality a toxicity můžeme kovy rozdělit do následujících skupin.[4]



- a) **Esenciální** – jako jsou např. Ca, Mg, Na, Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Mo, Se, Cr, Sn. Jak už bylo řečeno výše, jsou v malých koncentracích nezbytné pro biologickou funkci organismu. Tvoří například aktivátory enzymu.
- b) **Pravděpodobně esenciální** – jejich nezbytná funkce nebyla prokázána, ale předpokládá se (Ni či Ba).
- c) **Pravděpodobně neesenciální** – jsou to kovy jako Al, Hg, Au, Ag, Pb, Ti. U nich esencialita není předpokládána, i když tyto kovy jsou v tkáních přítomny.
- d) **Kovy velmi toxické** – pro organismus bývají velkou zátěží (Hg, Cd, Pb, As, organokovové sloučeniny Sn)

### 2.3 Formy výskytu kovů

Toxicita závisí na tom, v jakém oxidačním stavu se kov nachází a také na biodostupnosti kovu. Dále rovněž závisí na již zmiňované koncentraci. Kov se může vyskytovat v různých formách. Tyto formy můžeme rozdělit například podle rozpustnosti na rozpuštěné a nerozpuštěné formy. Mezi rozpuštěné formy řadíme neasociované ionty či komplexy s anorganickými nebo organickými ligandy. Nerozpuštěné formy kovů jsou v iontovém stavu či ve vysrážených koloidních částicích (hydroxidů, uhličitánů), které jsou adsorbované na tuhou fázi, např. na částice jílu u sedimentů ve vodě. Dále do nerozpuštěných forem patří kovy, jež jsou inkorporované do biomasy organismů. Podle fyzikálně chemické podstaty dělíme kovy do anorganických a organických forem. Anorganické formy se mohou vyskytovat například jako elementární kovy a to v horninách či uměle vyrobených materiálech. Dále v podobě iontových sloučenin, jejichž kationy, např. ve vodě či v půdě, mohou rostliny přijímat. V neposlední řadě i jako anorganické komplexy. Jsou to komplexy kovů s anorganickými ligandy jako např.  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $OH^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $H^-$ . Organické formy kovů jsou také velmi časté, jelikož některé organické látky mají vysokou afinitu ke kovům a tvoří s nimi komplexy. Nejběžnějšími organickými ligandy jsou alkyl, acyl, aryl, vinyl, allyl, amin, karbonyl atd. Do organických forem patří také vliv bakterií, kdy dojde k biomethylaci na organokovovou částici (např. u Hg, Pb, As, Sn, Se).[4]

V přírodě se kovy mohou vyskytovat jako elementární kovy (tj. například v horninách), jednoduché ionty (např. kationty ve vodě) či v celé řadě sloučenin.

V následujícím textu se zaměříme na výskyt velmi toxických kovů v životním prostředí. Rtuť se vyskytuje převážně v podobě svého sulfidu,  $\text{HgS}$ , jako rumělka. V nepatrném množství se v rumělce vyskytuje také ryzí Hg v podobě rozptýlených kapiček. Další nerosty rtuti jsou tiemannit  $\text{HgSe}$ , coloradoit  $\text{HgTe}$ , kalomel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , coccinit  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ . Kadmium často doprovází zinek v jeho rudách, zvláště pak v kalamínu a ve sfaleritu. Oba tyto minerály obsahují vždy větší či menší množství sulfidu kademnatého. Čisté sloučeniny kadmia se v přírodě vyskytují velmi vzácně. Ojedinele se vyskytuje sulfid kademnatý,  $\text{CdS}$ , zvaný také greenockit. Vzácněji se pak vyskytuje oxid či uhličitán kademnatý. Olovo se získává z galenitu, což je po chemické stránce sulfid olovnatý. Elementární olovo se vyskytuje v přírodě velmi vzácně. Mezi další méně běžné minerály patří cerusit ( $\text{PbCO}_3$ ) a anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ). V zemské kůře je Pb zastoupeno zřídka, ale jeho izotopy jsou konečným produktem uranových a thoriových rozpadových řad, a proto se obsah Pb v zemské kůře zvyšuje. Chrom se vyskytuje v podvojném oxidu železnato-chromitém,  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Další sloučeninou je krokoit,  $\text{PbCrO}_4$ . Nemalou měrou se chrom vyskytuje v nerostech hliníku, kde Al zastupuje. Z tohoto důvodu známe chromové spinely, turmaliny, granáty, slídy a chlority. Chrom je rovněž přítomen v pravém smaragdu (beryl), který je zbarven tmavozeleně vstupem chromu místo hliníku.[2]

## 2.4 Biodostupnost kovů

Kovy mohou být rozptýleny v půdě, vodě a atmosféře. Ty, které jsou rozptýleny v sedimentech, se rozpouští do povrchových a podzemních vod. Rovněž mohou být přítomny v již zmiňované atmosféře, kde se dostaly přírodními geochemickými procesy či antropogenním vlivem. V celkové studii biodostupnosti musí být zohledněny toky kovů v jednotlivých složkách životního prostředí. Celkové koncentrace kovů v prostředí nemusí korespondovat s jejich biologickou dostupností.[5]

Biologickou dostupností rozumíme komplexní funkce mnoha faktorů, včetně koncentrace, redoxního potenciálu, teploty, celkového organického obsahu, množství vody a její dostupnost zejména ve vyprahlých oblastech. Rovněž důležitým faktorem pro dopravu kovů v atmosféře je vítr a množství srážek, které odstraňují kovy z atmosféry. V důsledku toho může jeden měnící se faktor ovlivnit celou biologickou dostupnost kovů.[5]

Biodostupnost kovů v půdě je ovlivněna následně uvedenými faktory. Prvním vstupem kovu do řetězce je jeho příjem rostlinou. Prostřednictvím potravinového řetězce je rostlina

k dispozici býložravcům či přímo člověku. Limitujícím faktorem pro vstup kovu je jeho dostupnost pro rostlinu. Tento krok závisí na koncentraci kovu v půdě, fyzikálně chemických podmínkách daného stanoviště, velikosti pórů v sedimentech a půdní vlhkosti. Klima prostředí značně ovlivňuje půdní typy a tedy do jisté míry také dostupnost kovů.[5]

Před zachycením kovu organismem, se kov nachází v rozhraní pevné fáze (sedimenty) a kapalně fáze (voda). Na povrchu půdy se vytváří komplex kov-ligand, který je přilnutý k podkladu. Studie biologické dostupnosti ukazují, že vodní organismy vychytávají volné ionty kovů a kovové hydroxidy velmi efektivně, na rozdíl od suchozemských zvířat, která mají tuto schopnost nižší.[5]

### **3. KOVY A ORGANISMUS, METABOLISMUS**

#### **3.1. Faktory ovlivňující relativní nebezpečnost kovů**

Relativní nebezpečnost ovlivňuje především forma kovu - organická či anorganická. Dalším důležitým faktorem, který má vliv na relativní nebezpečnost je forma látek, se kterými kov reaguje a jejich fyzikálně chemické vlastnosti a náboj. Zásadní roli hraje koncentrace kovu. Celková koncentrace kovu v prostředí je důležitá, avšak důležitější je koncentrace jednotlivých forem kovu.[3]

Význam má také pH. Ovlivňuje rozpustnost, biodostupnost, formu kovu a náboj adsorbátu. (Adsorbátem se rozumí kov vázaný, adsorbovaný, na koloidech, sedimentech a půdních částicích.) pH má zásadní vliv na formu výskytu kovu. Obecně platí, že při poklesu pH dojde k nárůstu jednoduchých iontů kovů v prostředí, což zvýší toxicitu. Naopak, v alkalickém prostředí se ve vodě vylučují nerozpustné sraženiny hydroxidů (např.  $Mn(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Cu(OH)_2$ ). Hodnota povrchového náboje koloidů, tedy kovu dispergovaného ve vodě na samostatné atomy, molekuly či jejich shluky, je významně ovlivňována pH. Tyto koloidy mají důležitou úlohu při adsorpci kovů. Jelikož v koloidech se kovy s původní kapalinou chemicky nespojí, nevytvoří usazeniny ani sraženiny, tedy zůstávají stabilní a s rostoucím pH stoupá adsorpce kovu na pevnou fázi.[4] Oblast stopových kovových prvků v povrchových vodách ovlivňuje hlavně pH. Hlavním důvodem je přímá

závislost sorpce, srážení a rozpuštění na koncentraci vodíkových iontů. Hlavním zdrojem  $H^+$  jsou srážkové vody. Ty vlivem průmyslových exhalací, především  $SO_2$  a  $NO_x$ , nabývají hodnot pH až pod 4. Příčinou jsou kyselina sírová a dusičná, které vznikají v atmosféře oxidací uvedených plynů. Přírodním zdrojem kyselosti v povrchových vodách jsou huminové kyseliny (na obrázku č. 1 je znázorněna hypotetická struktura huminové kyseliny podle Stevensona) a fulvokyseliny, které vznikají při rozkladu organické hmoty v půdách. Celková hodnota pH je výsledkem složitého procesu ustanovení rovnováh mezi sloučeninami ve srážkách a půdách. pH tedy závisí zejména na koncentracích aniontů silných kyselin ( $SO_4^{2-}$  a  $NO_3^-$ ) a bazických kationtů ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  a  $K^+$ ). Zdroje kyselosti, jak už bylo popsáno dříve, jsou prakticky dva. Jedním je antropogenní kyselá depozice  $H_2SO_4$  a  $HNO_3$ , druhým organické kyseliny.[6]

Neopomenutelným faktorem je mikrobiální aktivita, která způsobí mobilizaci kovu ze sulfidů (např. působením trojmocného železa na sulfidové minerály dochází k tvorbě kovových sulfátů a dvojmocného železa, které využívají mikroorganismy jako donor elektronů a poté dochází k jeho reoxidaci na trojmocné železo, čímž dochází k obnově reaktantu) nebo může mikrobiální aktivita vyvolat biomethylaci. Hodnota redoxního potenciálu ovlivňuje pro změnu rozpustnost a oxidační stav kovu. Faktor adsorpce závisí na formě výskytu adsorbátu kovu. Klíčový význam má vazba na koloidech, sedimentech a půdních částicích. Kovy se nejlépe sorbují na hlinitokřemičitanech (jílech), hydratovaných oxidech a organických látek.[3]

Účinky kovů v rámci toxicity jsou synergické<sup>2</sup> a antagonické<sup>3</sup>. Příkladem spolupůsobení je  $Cd + Zn$ ,  $Hg + Cu$  či  $Ni + Zn$ . Sloučeniny kovů, které jsou dobře rozpustné ve vodě, bývají zpravidla mnohem více toxické.[4]

Kromě zmiňovaných faktorů ovlivňující relativní nebezpečnost kovu se uplatňují faktory, které jsou spojené s organismem. Mezi ně patří tolerance konkrétního organismu. Například zinek, který je poměrně málo toxický pro člověka, je toxický pro ryby (ty jsou však na to přizpůsobeny adaptacemi<sup>4</sup>). Nedílnou součástí je schopnost bioakumulace a dekulace z biomasy. Důležitým faktorem je také postavení v potravním řetězci. Vnitřním faktorem organismu jsou věk, zdravotní stav, pohlaví atd., které hrají také významnou roli.[4]

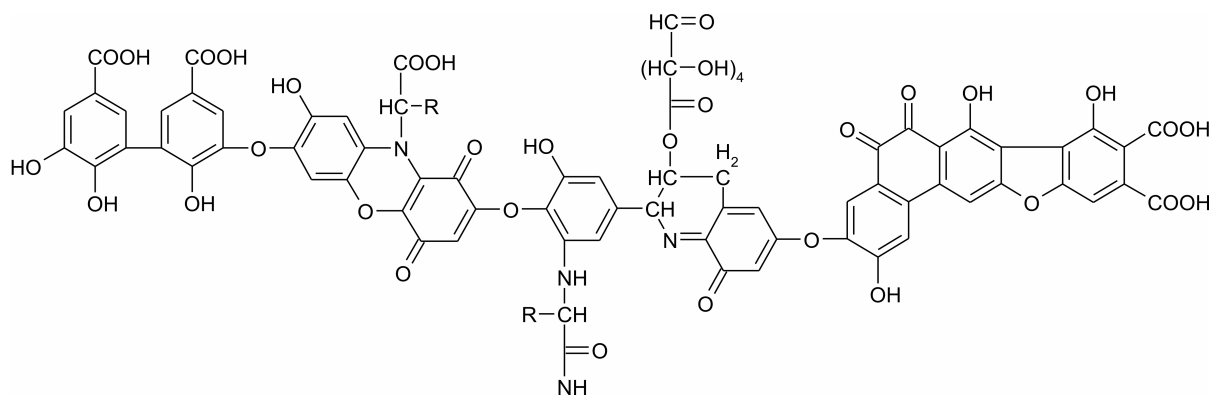
---

<sup>2</sup> Synergické účinky jsou takové, jejichž vzájemným spolupůsobením se zvyšuje jejich účinek.

<sup>3</sup> Antagonické, nebo-li protichůdné účinky zpravidla dvou kovů, naopak vzájemně snižují svůj účinek.

<sup>4</sup> Adaptací se rozumí přizpůsobení organismu vzniklým podmínkám. Při intoxikaci zinkem dochází k poškození dýchacích cest, proto ryby vyplouvají na hladinu a polykají vzdušný  $O_2$

Nejdůležitější roli v intenzitě toxického účinku kovu na organismus je nejen celkové množství přijatého kovu do organismu za časovou jednotku, ale také forma přijatého kovu a způsob, jakým vstupuje kov do organismu.[3]



Obr. 1 Předpokládaná struktura huminové kyseliny podle Stevensona[7]

### 3.2. Příčiny toxicity kovů

Toxické kovy se vážou na funkční skupiny jako jsou  $-SH$ ,  $-COOH$  a  $-NH_2$ . Tyto skupiny jsou charakteristické proaminokyseliny, které jsou součástí bílkovinných enzymů. Při navázání kovů na biomolekulu aminokyseliny mění její strukturu, funkci a tedy působí jako tzv. enzymatický jed. Příkladem je inaktivace antioxidačního enzymu glutathion peroxidázy, který hraje majoritní roli při detoxikaci kovů z organismu.[8]

Toxické kovy mohou katalyzovat reakce, při nichž vznikají volné radikály a ty následně způsobí oxidativní stres. Toxické kovy mohou být rovněž kompetitivní s esenciálními kovy a mohou způsobit jejich následnou náhradu v tkáních (Pb nahrazuje Ca v kostech, Cd nahrazuje Zn v určitých enzimech).[4]

Nejtoxičtější formy kovů bývají jednoduché iontové formy. Při nízkých hodnotách pH (pod  $pH=4$ ) ve vodě převažují toxické kovy (jsou tak více reaktivní a snadněji prostupují organismem).[3]

Hlavně sloučeniny, které jsou dobře rozpustné ve vodě, mají toxické účinky. Méně toxické jsou komplexy kovů s anorganickými i organickými látkami. Výjimku tvoří biomethylované organokovy.[4]

Otázky toxicity a rizika jsou stále otevřeným problémem. Sřetávají se zde názory odborné veřejnosti z řad chemiků, biologů, lékařů nebo hygieniků. Toxicitu definují jako vlastnost látky, kterou je možno vyvolat intoxikaci. Toxicita je tedy určena fyzikálně-chemickými vlastnostmi látky, čistotou látky a druhem rozpouštědla, množstvím látky, procentuálním zastoupením aktivní látky ve sloučenině, způsobem vniku látky do organismu, metabolismem látky v těle, fyziologickým stavem hostitele látky a jeho věkem.[8]

To, že látka je riziková, nutně neznamena, že musí poškodit organismus. Mluvíme o jisté pravděpodobnosti poškození organismu - riziko je tedy dáno toxicitou látky a její koncentrací, formou aplikace, dobou působení na organismus, mikroklimatem pracoviště, dodržování postupu práce, zdravotních prohlídek a hygienických opatření. V tomto případě platí obecné pravidlo, že pokud pracujeme i s velmi toxickou látkou, nemusí pro nás znamenat vážné riziko a naopak, když pracujeme s málo toxickou látkou a nedodržíme pracovní postupy a opatření, může se pro nás stát potenciálně nebezpečnou.[8]

Příčinou toxicity je působení jedů na receptory v živém organismu. Podle způsobu narušení chemického pochodu toxickou látkou u organismu můžeme jejich účinek rozdělit<sup>5</sup> na korozivní, metabolický, mutagenní<sup>6</sup>, karcinogenní<sup>7</sup> a teratogenní<sup>8</sup>. Korozivní účinek mají látky, které rozrušují živé tkáně a patří sem především  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $HNO_3$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ , aj. Jedná se o silné kyseliny a zásady, které působí nejdříve na pokožku dehydratačně a posléze katalyzují hydrolýzu peptidu. Dále zde patří také látky, které působí jako silná oxidační činidla ( $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $ClO^-$ ). Ty rozrušují specifické funkční skupiny enzymů ( $-SH$ ,  $-S-S$ ) nebo narušují jejich vazbu. Rozrušení funkční skupiny a narušení jejich vazby může být rovněž způsobeno silně redukčními činidly ( $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ). Metabolický účinek nezpůsobí hrubé narušení živé tkáně, ale působí nenápadně a jeho přítomnost je často zpozorována příliš pozdě. Patří sem např. oxid uhelnatý, který reaguje s hemoglobinem a způsobí zabránění navázání kyslíku, kyanidy, těžké kovy a některé metaloidy. Některé metabolické účinky jsou omezeny pouze na nervový systém a v tomto případě hovoříme o neurotoxinech. Příkladem neurotoxinu je strychnin a kurare.[8]

---

<sup>5</sup>Rozdělení je dle Zákona č. 356/2003 Sb. ze dne 23. září 2003 o chemických látkách a chemických přípravcích a o změně některých zákonů

<sup>6</sup>Mutagenní účinek působí na změnu v genetické informaci buňky. Chemické mutageny indikují mutace genové, chromosomové a genomové. U genových mutací se jedná o změny v pořadí bází DNA. Chromosomové mutace mění strukturu chromozómu a u genomových mutací dochází ke změnám počtu chromozómů.

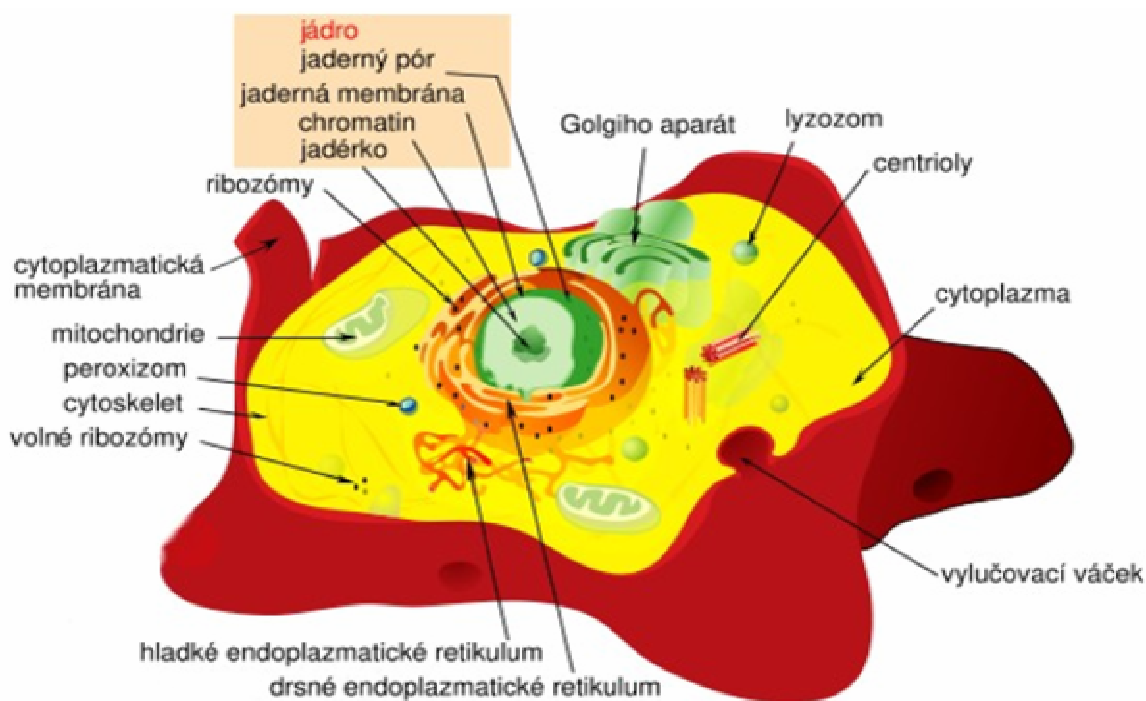
<sup>7</sup>Karcinogenní účinky vyvolávají zhoubné bujení buněk a tkání.

<sup>8</sup>Teratogenní účinky vyvolávají vrozené vady nebo poškození vývoje v postnatálním období růstu organismu, ovšem pokud na organismus působily v době gravidity.

### 3.3 Interakce kovových kontaminantů s životně důležitými látkami v organismu

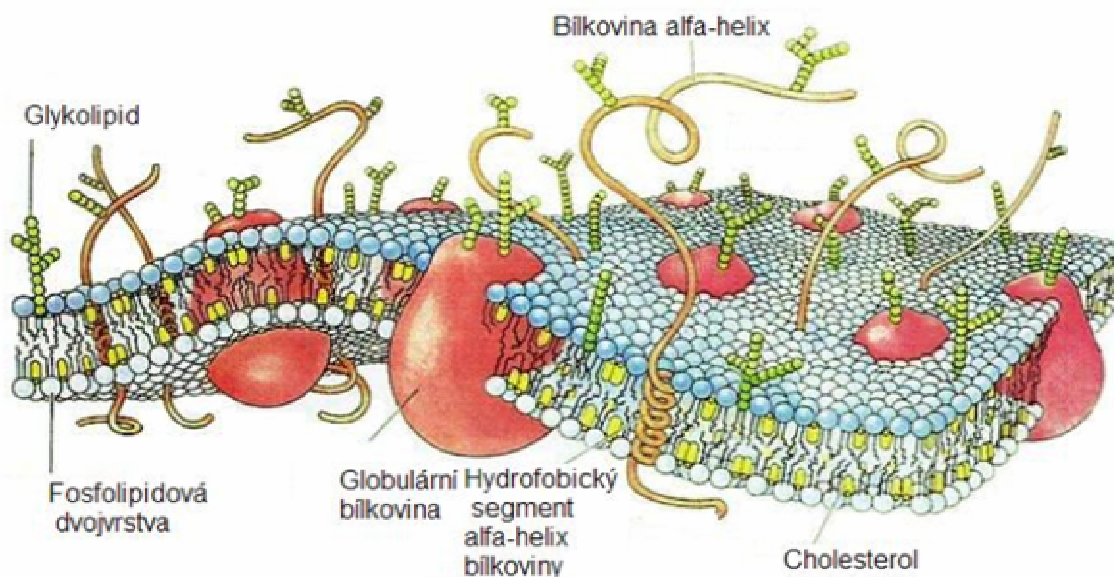
#### 3.3.1 Interakce toxické látky s organismem na molekulární a buněčné úrovni

Interakci toxické látky s organismem na molekulární úrovni nám charakterizuje stupeň poškození buňky. Ten má cytopatický efekt, kdy dojde k narušení některých procesů, které probíhají v buňce, avšak buňka si zachová svou životaschopnost. Dále působí cytostatickým efektem na buňku, tzn., že základní funkce jsou zachovány, ale dojde ke ztrátě reprodukčních schopností. Cytotoxický efekt vede k jednorázovému usmrcení buňky. Nebo k postupnému odumírání buněk, tzv. nekrobióze buněk. Poškození buňky při styku s toxickou látkou působí na regenerační tkáň (ty mají za úkol odstranění poškození), na diferenciaci buněk (každá buňka má rozdílnou citlivost na stejnou toxickou látku, tzv. individuální citlivost). Buňky však nejsou bezmocné a brání se adaptačními mechanismy. Syntetizují si enzymy, které podporují detoxikaci či selektují rezistentní buňky (nevýhodou je častá mutace genetické informace).[9] Zjednodušená stavba živočišné buňky, jakožto nejmenší morfologické a funkční jednotka živé hmoty, je popsána na Obr. 2.



Obr. 2 Struktura živočišné buňky[10]

Největší význam pro vstup škodlivé látky má membrána buňky. Ta tvoří tzv. obal buňky a může být propustná prostou difuzí látek, aktivním transportem pomocí přenašečových proteinů či nepropustná pro určitý typ látek. Transport závisí především na struktuře membrány. Ta se skládá z lipidové dvojvrstvy, kterou obklopuje z obou stran vrstva proteinová. Stavba buněčné membrány je znázorněna na Obr. 3.[9]

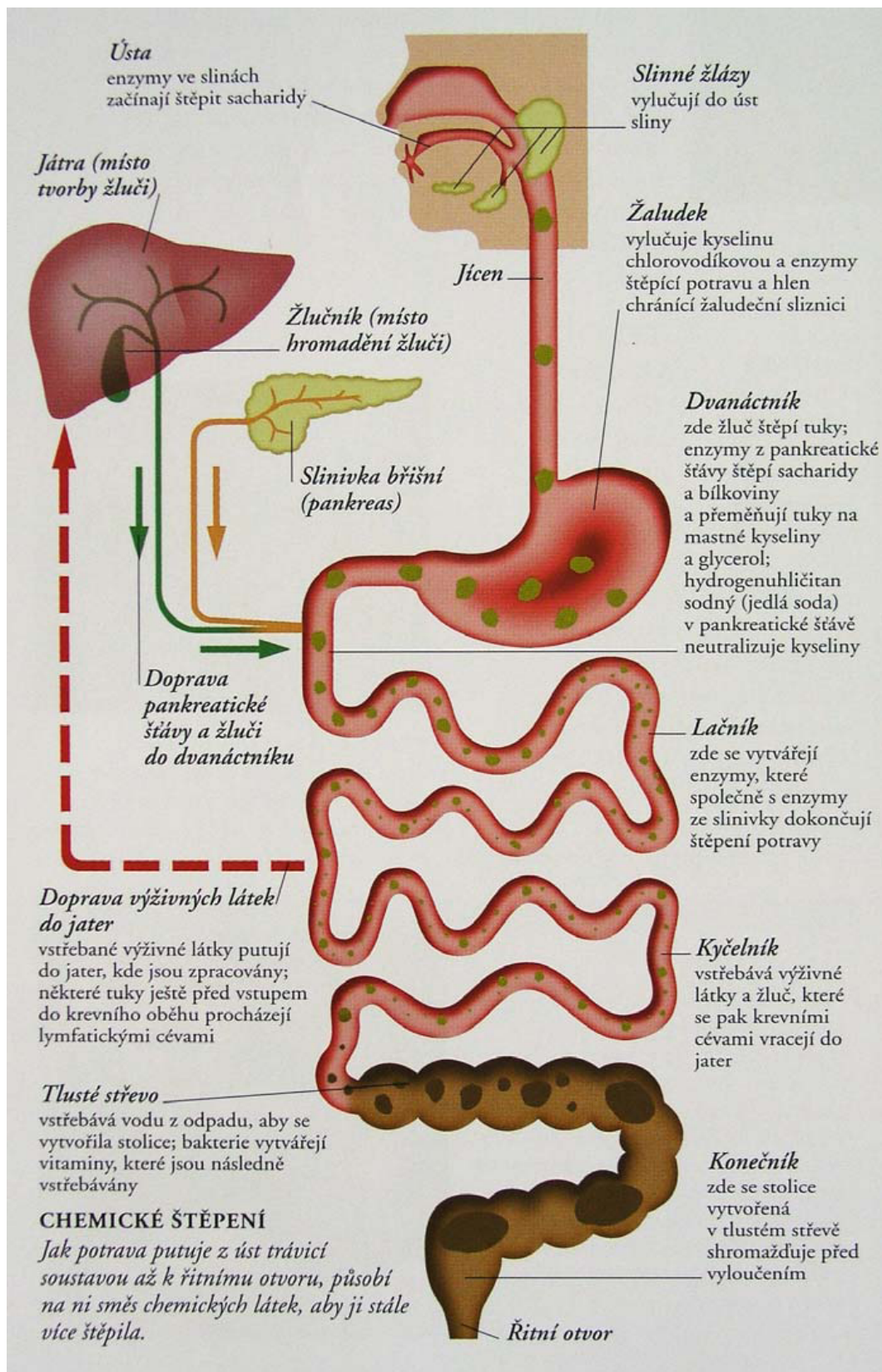


Obr. 3 Struktura buněčné membrány[11]

### 3.3.2 Interakce toxické látky s organismem

Cesty vstupu toxické látky do organismu jsou různé. Nejčastěji se tak děje přes respirační trakt, pokožku, sliznici či zažívací trakt, který je znázorněn na obrázku číslo 4. Ve výjimečných případech, například při poraněních, vstupuje toxická látka nitrosvalově nebo podkožně. Vlastní toxický účinek je převážnou měrou závislý na charakteru toxické látky. Pevné látky pronikají kupříkladu přes zažívací trakt, kůži apod. Oproti tomu látky kapalné, které se za normální teploty vyskytují ve formě páry, a látky plynné pronikají především přes trakt respirační. Způsoby průniku do organismu jsou tedy následující: inhalací (vdechováním), resorpcí (vstřebávání kůží = dermálně, nebo sliznicemi), injekcí (podkožní = subkutánní, nitrosvalovou = intramuskulární, nitrožilní = intravenózní), per os (přes zažívací trakt = orálně, perorálně), per rektum (konečníkem) a per uretrum (močovou trubicí).[12]





Obr. 4 Místa působení toxické látky v lidském organismu[11]

Interakci toxické látky s organismem můžeme rozdělit do několika bodů:

1. Primární kontakt
2. Penetrace (pronikání)
3. Absorpce, resorpce (vstřebávání)
4. Distribuce a transport na zásahové místo (receptor)
5. Interakce s receptorem
6. Metabolizace (biotransformace)
7. Eliminace a exkrece

Vlastní interakce začíná primárním kontaktem s toxickou látkou a způsobuje globální účinek na organismus. Ve zcela výjimečných případech může způsobit prvotní interakce pouze účinek lokální. Důkazem toho je poleptání kůže, sliznice a také důsledek inhalace některých organických rozpouštědel.[9]

Při penetraci toxické látky hraje největší roli difuze přes buněčnou membránu. Difuzí pronikají látky rozpustné v tucích. Jedná se o tok ve směru koncentračního spádu a konečným důsledkem je vyrovnání koncentrací na obou stranách membrány. Dále se při vstupu toxické látky uplatňují membránové póry, těmi pronikají látky nerozpustné v tucích, ale rozpustné ve vodě. Výsledkem průběhu tohoto průniku je vyrovnání hydrostatických tlaků na obou stranách membrány. Dalším způsobem penetrace je transport pomocí přenašečů. Děje se tak pomocí speciálních nosičů, které jsou obsaženy v membráně buňky. Látka, jež má být takto transportována, se naváže na nosič a vytvoří s ním komplex. Ten poté volně proniká membránou dovnitř buňky. Zde se komplex rozpadne, látka se uvolní a nosič se vrací zpět. Dalším, zcela výjimečným transportem, je tzv. pinocytóza. Ta umožňuje průnik do organismu velkým molekulám tak, že se molekuly navážou na membránu a vytvoří s ní útvar, který je následně překlopen do nitra buňky.[9]

Absorpci je možné chápat jako děj, kterým látka proniká z místa interakce do přilehlých krevních vlásečnic a do krevního řečiště. Největší význam má pro toxikologii stanovení tzv. experimentální akutní toxicity. Nejčastější metodou je podání přes zažívací trakt a to cestou orální nebo perorální. Zabráněním primární resorpci v ústní dutině se předchází tak, že se zavádí sonda až do žaludku. Na aplikovanou látku působí žaludeční

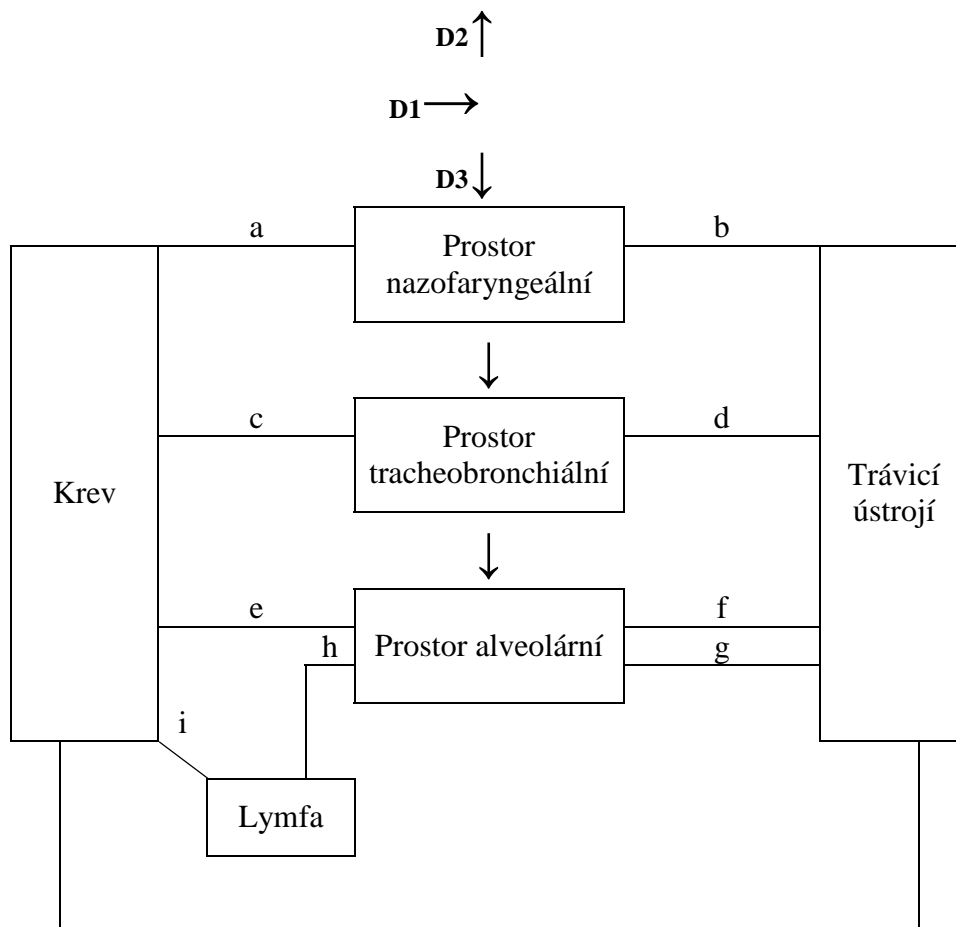
kyselina a trávicí enzymy. Tím mohou u některých látek nastat významné změny (např. hydrolýza, rozpuštění bazických látek, tvorba méně ionizovatelných solí atd.). Stěna žaludku a její sliznice je propustná pro neionizované formy látek rozpustné v lipidech (soli slabých organických kyselin, např. benzoáty). Tyto látky jsou při kyselém prostředí žaludku neionizovány, a tudíž se vstřebávají. Naopak slabé báze jsou v kyselém prostředí z větší části ve své ionizované formě, a proto se sliznicí žaludku nevstřebávají.[9]

V tenkém střevě je již škodlivina daleko lépe vstřebávána. Především díky velkému povrchu střeva. V tenkém střevě je také kyselé pH (okolo 5,3) a rovněž zde dochází ke vstřebávání. Platí zde, že slabé kyseliny jsou zde oproti žaludku vstřebávány méně a slabé báze více. Látky, které vstřebává žaludek a tenké střevo, jsou poté krví dopraveny do jater. Tady dochází buď k metabolickým přeměnám, nebo ke kumulaci. Toxická látka je v játrech aktivována či naopak deaktivována.[9]

Toxické látky mohou do organismu pronikat různými cestami. Tyto cesty jsou podmíněny formou toxické látky a její strukturou. Vnikají inhalací dýchacím ústrojím, resorpcí přes pokožku, orálně či uměle (injekcí).[13]

Vstup dýchacím ústrojím – plicemi:

Kovy do dýchacího ústrojí vstupují ve formě plynů, par nebo částic. Rychlost inhalovaných částic kovů, případně jejich sloučenin je ovlivňována třemi procesy. Těmi jsou depozice, alveolární clearance a mukociliární eskalátor. Jednotlivý podíl procesů na celkové plicní clearanci je zachycen na Obr. 5. Pojem clearance znamená zbavování se či očišťování orgánu nebo biologické tekutiny od určité látky. Mukociliární eskalátor je tok mukusu (tj. sekret pohárkových buněk a mukózních žlázek) a aktivita řasinek epitelu tracheobronchiálního a nazofaryngeálního systému. Depozice částic je závislá na jejich velikosti ve třech plicních zónách a těmi jsou nazofaryngeální, tracheobronchiální a alveolární.[13]



Obr. 5 Schéma clearance prachových částic[14]

D1: celkové inhalované množství prachu

D2: obsah prachu ve vydechovaném vzduchu

D3: množství prachu deponované v nazofaryngeálním prostoru

D4: množství prachu deponované v tracheobronchiálním prostoru

D5: množství prachu deponované v alveolárním prostoru

a: rychlý průnik materiálu zachyceného v nazofaryngeálním prostoru do krve

b: mukociliární clearance z nazofaryngeálního prostoru do trávicího ústrojí

c: přímý průnik materiálu deponovaného v tracheobronchiálním prostoru do krve

d: mukociliární clearance

e: přímé vstřebávání z alveolárního prostoru do krve

f: pohlcení deponovaných částic v alveolárním prostoru makrofágy a následný transport mukociliárním eskalátorem do trávicího ústrojí

g: stejný mechanismus jako f, ale pomalejší

h: pomalé odstraňování prachových částic lymfatickým systémem

i: transport prachu lymfou do krve v návaznosti na předchozí proces h

j: vstřebávání v trávicím ústrojí do krve v návaznosti na předchozí procesy b, d, f, g

#### Vstup trávicím ústrojím:

Do trávicího ústrojí se kovy a jejich sloučeniny dostávají po perorálním příjmu s potravou či nápoji. Také v podobě prachových částic, které jsou zachyceny na hlenu v laryngu, kterým se dále dostávají do trávicího ústrojí. Transport kovu z lumen trávicího ústrojí do epitelových buněk střevní sliznice nemusí být pokaždé následovaný transportem kovu do krevního řečiště. Vstřebávání kovových iontů závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech iontů kovu a jeho sloučenin, na pH v trávicím ústrojí, rychlosti pasáže<sup>9</sup>, biotransformaci kovu střevní flórou, množství a složení potravy, přítomnosti komplexotvorných látek, organických látek, interakcí kovů s jinými kovy či jejich sloučeninami při vstřebávání, biochemickém mechanismu vstřebávání (tj. pasivní difuze, aktivní transport, facilitovaná difuze) a fyziologickém stavu organismu.[13]

Při vstřebávání kovu střevní stěnou se vychází z faktu, že sliznice střeva má vlastnosti lipidní membrány opatřené póry. Průnik látky tedy závisí na tom, zda je látka ionizována či nikoliv. Látka tedy prochází přes lipidní fázi membrány nebo přes póry v membráně spolu s tokem vody. Z toho vyplývá, že látky, které jsou rozpustné v tucích, procházejí přes lipidní membránu a látky rozpustné ve vodě přes póry v membráně střeva.[13]

#### Vstřebávání kůží:

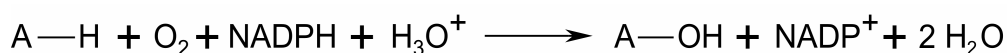
Nepoškozená kůže zabraňuje vstřebáváním látek rozpustných ve vodě. Je to dáno strukturou kůže a jejím významem při regeneraci. Kůže má schopnost odpuzovat vodu. Avšak látky rozpustné v tucích kůží pronikají. Například zvířata se silnou vrstvou podkožního tuku v něm akumulují toxické látky.[13]

---

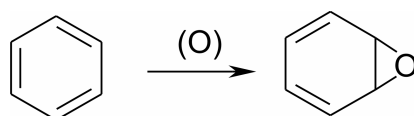
<sup>9</sup> Rychlostí pasáže se rozumí, jak rychle trávenina žaludkem projde a následně, jak rychle je vstřebávána.

Kůže při styku s toxickou látkou reaguje podrážděním, zánětem či jejím olupáváním. Rozsah vstřebávání závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech látky, jako jsou velikost molekuly, rozpustnost ve vodě a v tucích, stupnice ionizace atd. a rovněž závisí na lokálních faktorech, jako je teplota, krevní zásobení a integrita (neporušenost) kůže. Vstřebávání přes kůži se předpokládá nebo bylo potvrzeno u organických a anorganických sloučenin rtuti, zinku, mědi, zlata, beryllia, thalia, arsenu, kobaltu a niklu.[13]

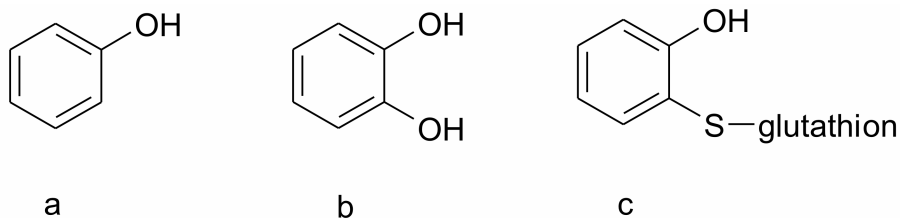
Po proniknutí dochází k pohybu v organismu, penetraci, resorpci, distribuci, transportu k receptoru, interakci s receptorem (někdy může nastat až po metabolizaci toxické látky), metabolizaci (tedy biotransformaci) a následné exkreci a eliminaci. Biotransformací je tedy označována metabolická přeměna toxické látky v organismu. Biotransformační procesy lze z hlediska toxikologie rozdělit do dvou hlavních skupin. V první skupině se škodlivá látka detoxikuje a v druhé skupině aktivuje. Z hlediska molekulární úrovně rozdělujeme biotransformační děje do dvou fází. První fáze je označována jako syntetická a druhá pak jako konjugační. Mechanismus biotransformace je vysoce závislý na struktuře chemické škodliviny. Podobně pak mechanismus konjugační fáze je závislý na přítomnosti skupin, které jsou schopny konjugace. V první fázi je většina chemických škodlivin biotransformována za katalytického přispění specifických enzymatických systémů. Reakce, ke kterým dochází je možno rozdělit do tří hlavních skupin, a to na reakce oxidační, redukční a reakce založené na hydrolýze. Do oxidačního mechanismu patří největší podíl detoxikačních přeměn. Obecně lze tento proces zapsat rovnicí:



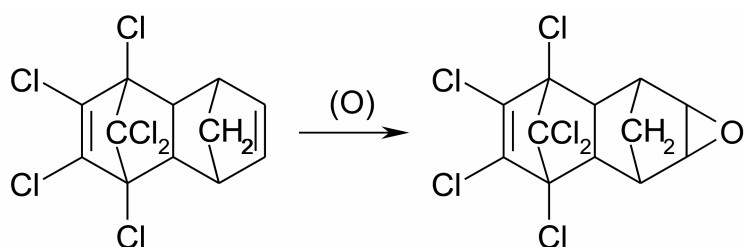
Kde A-H je oxidovaná látka, NADPH je nikotinamidadeninukleotidfosfát působící jako donor protonu a vlastní oxidace je uskutečněna molekulárním kyslíkem prostřednictvím enzymatické katalýzy cytochromem P450. Oxidační reakce je možno rozdělit také na ty, které jsou katalyzovány mikrosomálními a nemikrosomálními enzymy. Mezi oxidační reakce katalyzované mikrosomálním systémem patří epoxidace a hydroxylace aromatického jádra. Oxidaci aromatického jádra probíhající epoxidickou formou lze demonstrovat na základním benzenu následovně. Molekula benzenu reaguje s molekulou kyslíku za vzniku arenoxidu.



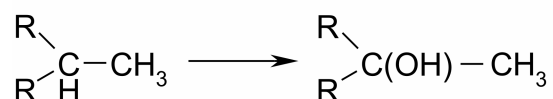
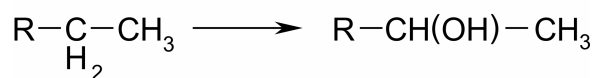
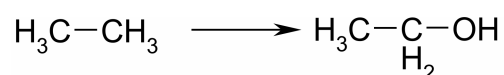
Arenoxid je vysoce reaktivní látka, která se stabilizuje spontánní isomerací na molekulu fenolu (a) nebo enzymaticky katalyzovanou adicí molekuly vody na 1,2 – dihydroxybenzen (b) a nebo se aduje na molekulu glutationu (c).



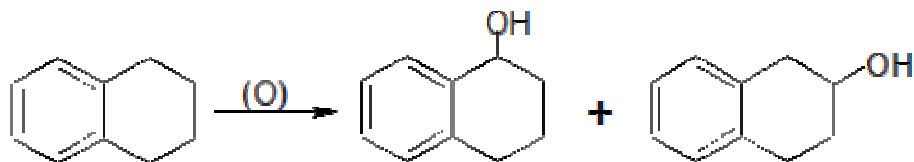
Ve výše uvedeném případě došlo ke vzniku poměrně nestálého arenoxidu. Naopak u dále uvedeného příkladu oxidace aldrinu na dieldrin, vzniká epoxidická sloučenina, která je poměrně stálá.



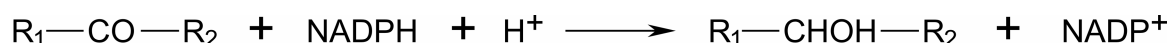
Hydroxylace probíhá například u alifatických a alicyklických sloučenin. U alifatických nenasycených uhlovodíků je hydroxylován atom uhlíku s nejmenším počtem vodíkových atomů. Toto pravidlo však neplatí ve všech případech. Jelikož při oxidaci uhlovodíkové struktury může dojít k tvorbě jak sekundárního, tak primárního alkoholu, který se oxiduje až na odpovídající karboxylovou kyselinu.



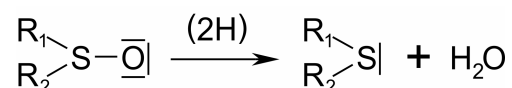
Dalším příkladem je C-hydroxylace alicyklické sloučeniny tetralinu.



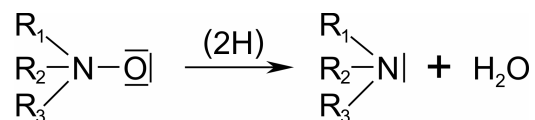
Do redukčních mechanismů patří především redukce karbonylové skupiny, organických sulfoxidů, N-oxidů, aromatických nitro- a azosloučenin, redukční dehalogenace, aromatické dehydroxylace aj. Redukce sloučenin s karbonylovou skupinou lze obecně znázornit následovně:[12]



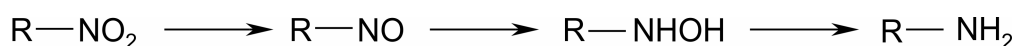
Redukci organických sulfoxidů lze znázornit obecnou rovnicí:



Další redukce aminoroxidů lze vyjádřit schématem:

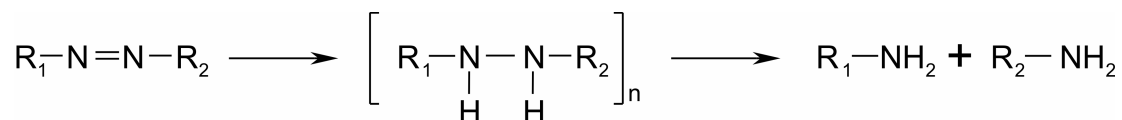


Redukce nitroskupiny v aromatických sloučeninách probíhá podle rovnice:



(zde R = aryl)

U aromatických azosloučenin lze redukci vyjádřit takto:



Redukční dehalogenace je poměrně vzácný případ biotransformace. Byl prokázán u halogenovaných anestetik a u preparátu DDT.

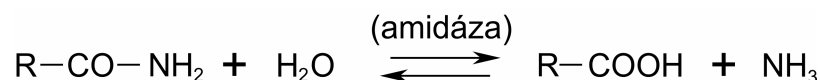
Poslední skupinou reakcí patřící do první fáze biotransformačních přeměn jsou reakce založené na hydrolýze. Patří sem hydrolýza esterů, amidů a hydratace epoxidů. Hydrolýza esterů je charakterizována následujícím reakčním schématem:



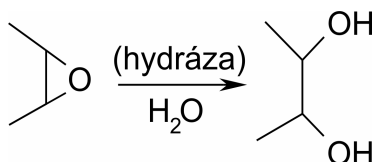


(zde R může být alkyl i aryl)

Hydrolýzu amidů lze vyjádřit schématem:



Hydrolýzu epoxidů vyjadřujeme obecnou rovnicí:



V druhé fázi biotransformačních přeměn dochází k interakci vzniklého metabolitu z první fáze s konjugačním činidlem a výsledný produkt je poté méně aktivní (je detoxikovaný) než původní látka. Konjugační reakce se zpravidla dělí do dvou skupin. V první skupině se jedná o vznik aktivovaného konjugátu, který pak reaguje s vhodným metabolitem za vzniku konečného konjugovaného produktu. V druhé skupině pak reaguje konjugovaný produkt s aminokyselinou za vzniku konečného konjugačního produktu. Mezi nejrozšířenější typy konjugačních reakcí patří konjugace s kyselinou glukuronovou. Podle toho, kde se váže glukuronidový zbytek, se tyto reakce dělí ty, při nichž dochází k tvorbě O – glukuronidů, N – glukuronidů a S – glukuronidů. Dále může být konjugace založená na acylaci. Tento druh konjugace má význam především pro biotransformaci látek obsahujících v molekule aminokyselinu. Dalšími významnými konjugačními reakcemi jsou konjugace založené na tvorbě kyseliny merkapturové a konjugace založené na methylační reakci.[12]

### 3.4 Metabolismus vybraných kovů a projevy jejich toxicity (Cd, Pb, Hg, As, Cu, Ni, Zn, Cr)

#### *Kadmium Cd*

Kadmium vstupuje do organismu inhalací, např. z cigaretového kouře. V tomto stavu se vstřebává velmi dobře. Dále se může dostat do životního prostředí a následně z něj do organismu ze spalování fosilních paliv. Nebo také vstupuje do těla spolu s přijímanou potravou. Vstřebávání probíhá v závislosti na formě kovu a jeho rozpustnosti v potravě.[4] Kadmium je nebezpečné při svém zpracování a převádění do slitin, kdy může dojít k jeho inhalaci nejen v podobě kovového kadmia, ale také ve formě CdO. K akutním otrávám

kadmiem dochází rovněž požitím potravin, které přišly do styku s pokadmiovaným plechem.[12] Kadmium se kumuluje v kůře nadledvinek, játrech (zde je ukládáno ve formě metalothioneinů, které vážou až 90% Cd) a kostech. Pokud máme málo Ca v potravě, dochází k vysoké kumulaci Cd. Z těla ven se dostává v moči a stolici. Projevy toxicity jsou dušnost, zvracení, průjem atd., dochází k selhání ledvin, srdce, plic. Váže se na aminokyseliny obsahující –SH skupinu (např. cystein).[4] Dalším projevem otravy kadmiem může být poškození varlat, anemie (ovlivňuje metabolismus Fe) a odvápnění kostí (souvisí se změnou metabolismu Ca). Díky pomalé detoxikaci kadmium patří mezi zvlášť nebezpečné látky a je klasifikováno také jako karcinogen.[15]

### *Olovo Pb*

Olovo vstupuje do organismu zejména inhalací (15 – 90 %). Dále u člověka vstupuje ingescí, a to 5 – 20% Pb. Když je již v těle, je transportováno krví (nejvíce jej zachytí erythrocyty, až 95%). Poté je kumulováno v kostech (98%), zbytek je uložen v játrech, ledvinách a v centrální nervové soustavě. Ven z těla se dostává hlavně stolicí. Jeho nebezpečnost spočívá hlavně v tom, že ionty  $Pb^{2+}$  jsou kompetitivní s  $Ca^{2+}$  a  $Fe^{2+}$  a vážou se na –SH skupinu esenciálních aminokyselin. Akutní intoxikace olovem se to projevuje hlavně poškozením centrálního nervového systému (CNS), anoxií a bolestmi břicha doprovázenými zácpou.[15] Chronická toxicita se projevuje únavou, nespavostí, nechutenstvím, malátností a poruchami krvevotvorby, které vedou až k poškození CNS a ledvin. Karcinogenní účinky olova sice nebyly přímo prokázány, přesto se tento kov řadí mezi potenciální karcinogeny.[4]

### *Rtuť Hg*

Rtuť vystupuje ve třech formách s odlišnou toxicitou. První je elementární, která se vypařuje již za průměrných denních teplot. Je značně toxická při inhalaci, ale málo toxická při ingesci (přijímání buňkou). Druhou toxickou formou jsou její anorganické sloučeniny, které se do těla vstřebávají se především po pozření. Ionty rtuťnaté  $Hg^{2+}$  jsou přítomny v tzv. sublimátu ( $HgCl_2$ ), který je prudkým jedem dobře rozpustným ve vodě. Při otravě se po krátké chvíli projeví pálení v ústech, slinění, bolesti na prsou apod. Po požití větší dávky může dojít ke kolapsu s fatálními důsledky. Stupňují se bolesti břicha a dostávají se krvavé průjmy. Následujícího dne po intoxikaci jsou zřetelně zduřeny slinné žlázy a začíná zánět ústní sliznice. Za 2 až 3 dny se projeví typické příznaky otravy rtuťí spojené s poruchou funkce ledvin a s ní souvisejícím omezením vylučování. Následuje zánět břišní sliznice a poškození jater. Další osud postiženého je závislý na stupni poškození ledvin. Tento průběh

otravy je shodný pro všechny anorganické sloučeniny rtuti bez ohledu na způsob vstupu do organismu. Mezi toxické anorganické soli rtuti patří již zmiňovaný chlorid rtuťnatý, dále chlorid rtuťný (tzv. kalomel), síran rtuťnatý, oxid rtuťnatý, kyanid rtuťnatý, fluoroctan rtuťnatý a dusičnan rtuťný. Podstatně větší toxicitu mají sloučeniny rtuťnaté, které jsou více rozpustné.[12] Poslední formou jsou organické sloučeniny rtuti, které se vstřebávají do těla velmi dobře. Příkladem organicky vázané rtuti je dimethylrtuť, která má velmi vysokou toxicitu a je těkavá. Podstatou toxicity u rtuti je vysoká afinita k –SH skupinám organických látek. Dochází k narušení některých enzymů v těle a změnám propustnosti membrán. Akutní otrava rtutí nebo jejími sloučeninami závisí na způsobu vstupu do organismu. Po inhalaci poškodí plíce a způsobí krvavé průjmy, zvracení, poleptání sliznic, selhání ledvin, poškození CNS, které se projevuje třesem i poruchami sluchu a zraku. Chronická toxicita je dána především ingescí. Nejprve jsou příznaky slabé. Člověk se cítí unaven, oslaben. Často trpí bolestí hlavy a poruchami trávení, konečný stav může vést až k poruchám CNS. Bioakumulace rtuti může být kupříkladu v rybách (viz hromadná otrava lidí v Japonsku roku 1956).[4]

#### *Arsen As*

Arsen se v přírodě vyskytuje především ve formě sulfidů, například arsenopyritu (FeAsS). Do organismu se ve sloučeninách dostává zejména jako trojmocný, a to při ingesci a rovněž inhalaci. V těle je kumulován hlavně v játrech a ledvinách. Hlavním mechanismus vylučování arsenu je močí. Akutní toxicita je opět způsobena vazbou na –SH skupinu. Arsen způsobuje žaludeční a střevní potíže, obrnu dýchání, encefalitidu (zánět mozkových blan), nefritidu (zánět ledvin), myelitidu (zánět míchy) a také dermatitidu (zánět kůže). Chronická toxicita vede k poruchám CNS, hyperpigmentaci pokožky, která může končit až gangrénou. Rovněž se podílí na břišních kolikách, anorexii a sideropenické anémii (nejčastější druh anémie způsobený nedostatkem Fe). Sloučeniny arsenité jsou toxické (např. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sloučeniny arsenu v oxidačním stavu V jsou navíc karcinogenní.[4]

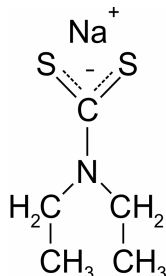
#### *Měď Cu*

V lidském těle je obsaženo asi 1,4 – 2,1 mg Cu/kg. Měď patří mezi významné biogenní prvky. Je součástí důležitých enzymatických systémů a uplatňuje se při krvetvorbě. Deficit v těle způsobuje chudokrevnost a sníženou aktivitu cytochromoxidasy. Akutní toxicita způsobená Cu<sup>2+</sup> ionty se projevuje zvracením, bolestmi břicha, krvavými průjmy, hemolýzou a poškozením jater a ledvin. Organické sloučeniny mědi jsou toxičtější než anorganické

sloučeniny. Chronická otrava mědí je velmi málo obvyklá a případy, kdy k ní dochází, jsou velmi vzácné. Projevuje se žaludeční nevolností, bolestmi břicha a průjmy. Měď je přednostně ukládána do jater, po dlouhém působení se však může ukládat kolem zubních krčků, kde způsobuje červený lem, a také do vlasů, čímž dochází k jejich nazelenalému zbarvení. Z organismu je měď vylučována hlavně stolicí a v menší míře močí a potem, do životního prostředí se dostává zvětráváním hornin, větrnou erozí, roznášením prachu větrem, říčním odnosem do oceánů a sopečnou činností. Toxickým účinkům jsou vystaveni hlavně zaměstnanci dolů, sléváren a zejména měděných hutí i úpraven.[15]

### *Nikl Ni*

Biologická funkce niklu nebyla doposud prokázána. V lidském těle je obsaženo cca 10mg tohoto kovu. Akutní otrava se projevuje drážděním zažívacího traktu, dochází k poškození cév, ledvin a srdečního svalu. Od ostatních sloučenin niklu se svou vysokou toxicitou a karcinogenními účinky odlišuje  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Inhalace jeho par vyvolává závratě, bolesti hlavy, horečku a zvracení. Jako antidotum se osvědčil diethyldithiokarbamát sodný (Obr. 6).[15]



Obr. 6 Diethyldithiokarbamát sodný

Chronická intoxikace nemá výraznější příznaky. Celkově dochází k poškození jater, ledvin a srdce. Častý je znám také účinek na kůži, který je vyvolaný kontaktem s poniklovanými předměty či při inhalaci prachu. Sloučeniny niklu nevykazují velkou akutní a chronickou toxicitu s výjimkou již zmiňovaného  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Do životního prostředí se nikl dostává antropogenní cestou. Hlavními zdroji emisí niklu v ovzduší jsou procesy při výrobě a zpracování tohoto kovu, spalování uhlí či ropy, těžba a úprava rud, výroba a zpracování NiCd-akumulátorů atd.[15]

### *Zinek Zn*

Zinek patří mezi biogenní prvky. Je důležitý pro funkci různých enzymů u savců i člověka. Je znám také jeho vztah k syntéze bílkovin a k transportu a využití glukosy v organismu. Deficit zinku se projevuje špatným hojením ran, malým vzrůstem a opožděným pohlavním vývojem. Vstřebávání zinku trávicím ústrojím je regulováno buňkami střevní sliznice, kde se váže na bílkovinu metalothionein. V krvi je zinek vázán na bílkoviny plazmy. Z těla se vylučuje hlavně stolicí. Akutní toxicita se neprojevuje celkovým účinkem. Při injekčním podáním působí tlumivě na CNS a při větších dávkách může způsobit obrnu. Ze sloučenin jsou středně toxické stearan, fosfid, chroman a kyanid zinečnatý. Chronická toxicita taktéž nemá zřejmé projevy. Při delší expozici byla pozorována degenerace pankreatu, chudokrevnost, osteoporóza, glykosurie, zástava růstu a neplodnost. Je také prokázáno, že sloučeniny chromanu a chloridu zinečnatého jsou karcinogenní. Do přírody se dostává zinek částečně z přírodních zdrojů a to ze zvětralých hornin či ze sopečného prachu. Větší podíl připadá antropogenním zdrojům, jako jsou průmyslové emise z úpravy rud, pokovování, výroby skla, spalování uhlí a odpadů a celá řada odvětví související se zpracováním zinku a jeho rud. Toxickým a karcinogenním účinkům zinku jsou vystaveni rovněž ti, kteří pracují v hutích při primárním procesu zpracování kovu a dalších slitin.[15]

### *Chrom Cr*

Průměrný obsah chromu v lidském těle je 0,1 mg/kg. Z celkového denního příjmu se vstřebá zhruba 10%, zbytek se vyloučí močí z těla ven. Chrom má významné účinky nejen na rostliny, ale také na člověka. Jeho nedostatek se projevuje opožděným růstem, cévními poruchami, zrychlením procesu stárnutí a degenerativními změnami na aortě. Do organismu se dostává nejčastěji dýchacími cestami. V těle je  $\text{Cr}^{\text{III}}$  vázán na proteiny v krevní plazmě a  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  na červené krvinky. Z těla se uvolňuje jen velmi pozvolna, a to močí a stolicí. Chrom v trojmocenství je esenciálním elementem, který hraje důležitou roli např. při metabolismu inzulínu. Sloučeniny chromu v oxidačním čísle VI jsou silnými oxidačními činidly a mají toxické účinky. Závažnou vlastností  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  sloučenin je karcinogenita a alergizující účinky. Akutní otrava je velmi vzácná. Při vdechnutí se projevuje prudký zánět dýchacích cest, zvracení, krvavé průjmy a poškození jater a ledvin. Chronická otrava se projevuje drážděním dýchacích cest, rýmou, krvácením z nosu či astmatem. Dalšími projevy jsou bolest hlavy, závratě, hubnutí, chudokrevnost. Při požití může dojít k poleptání zažívacího traktu. Na kůži působí prachový chrom dráždivě až leptavě. Do životního prostředí se dostává jak přirozenou

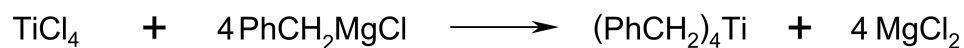
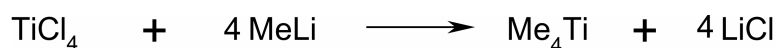
cestou (zvětrávání hornin), tak i lidskou činností - spalováním fosilních paliv, průmyslovou emisí, těžbou rud.[15]

## 4. PŘEMĚNA KOVŮ SPOJENÁ S NÁRŮSTEM TOXICITY

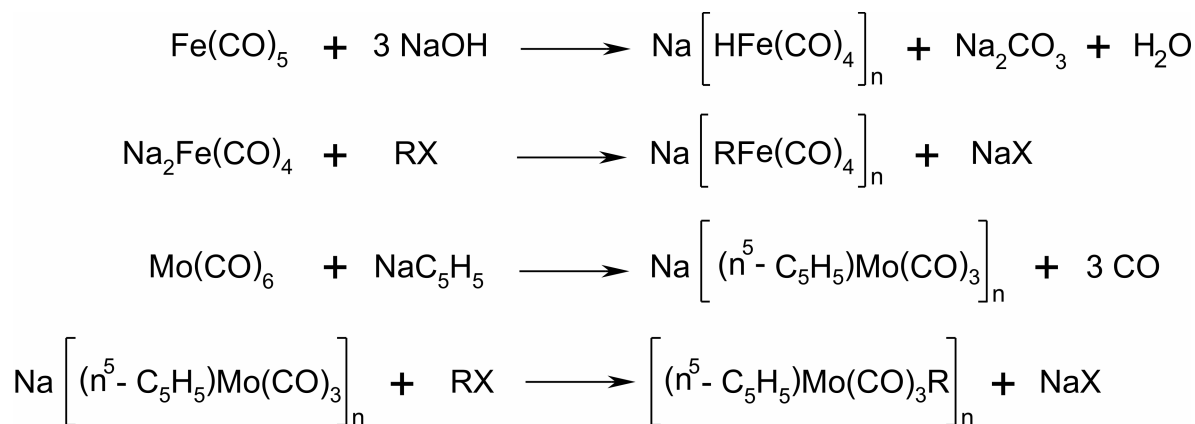
### 4.1 Biomethylace

Biomethylací rozumíme proces přeměny anorganických forem kovů na organokovy. Tento proces je spojený s nárůstem toxicity. Probíhá jak v prostředí anaerobním (tedy bezkyslíkatém), tak i v aerobním (tj. prostředí s přístupem kyslíku). Proces biomethylace je lokalizován hlavně ve vodních sedimentech a trávicím traktu obratlovců. Biomethylují se hlavně kovy jako jsou Hg, As, Pb, Sn, apod. Může nastat také opačný proces nazvaný demethylace, kde se jedná například o fotolýzu.[16]

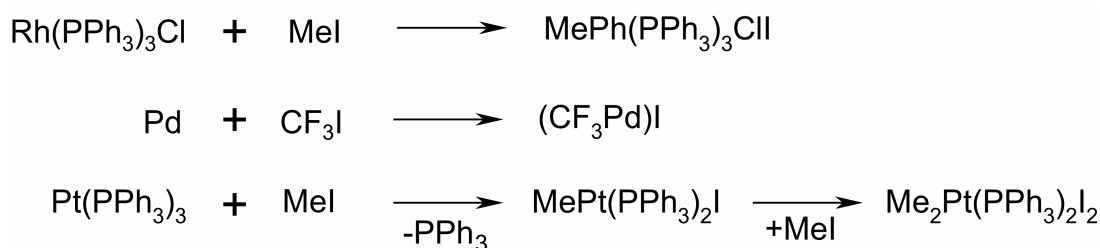
Organosloučeniny přechodných kovů s jednoelektronovými ligandy (alkyl, aryl, acyl, alkenyl, alkynyl) byly do roku 1950 považovány za nestálé. Stabilitu organokovových sloučenin do značné míry ovlivňuje i substituce. Například zcela fluorované deriváty jsou v obecné rovině stabilnější. Oproti tomu  $\text{MeCo}(\text{CO})_4$  je stabilní jen do teplot 240 K. U již zmiňovaných fluorovaných derivátů se výrazně projevuje jejich polární charakter vazby  $\text{M} - \text{CF}_3$ . Rovněž arylderiváty kovů jsou oproti alkylkovým sloučeninám stabilnější. Sloučeniny jen s jedním typem ligandu byly popsány (kromě Tc, Ru, Rh, Os a Ir) u všech přechodných kovů. Příprava těchto sloučenin využívá následujících postupů. Alkylace halogenidů za pomoci alkylsloučenin nepřechodných kovů:



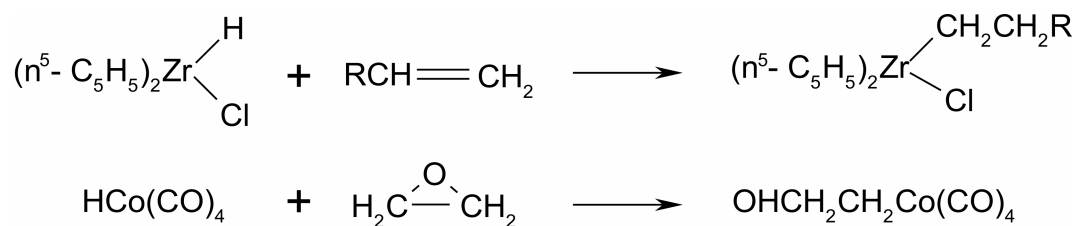
Nadbytek alkylačního činidla může vést i ke vzniku komplexů jako je například  $\text{Li}[\text{TiMe}_5]$  či  $\text{Li}_2[\text{PtMe}_6]$ . Následuje reakce alkyhalogenidů s aniontovými komplexy přechodných kovů:



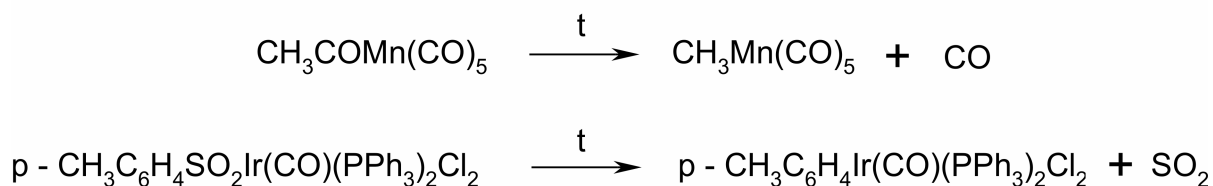
Další reakce je založená na oxidativně adičním mechanismu:



Reakce představující migraci alkylové skupiny, hydridového ligandu a eventuálně halogenidu na  $\pi$  ligand za současného vzniku sigma vazby patří do skupiny reakcí syntézy spojené s inserčními reakcemi a jsou chemicky popsány na následujícím příkladu:



Následující příprava organokovů je syntéza s eliminačními reakcemi. Reakce je spojená s odštěpováním molekul  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  apod.



Jak již bylo řečeno výše, alkylosloučeniny přechodných kovů nejsou příliš stábe. Snadno u nich dochází ke štěpení vazby M – C působením halogenů či halogenovodíků.[17]

Organokovy obsahující Hg, As, Pb, Sn apod. jsou vysoce toxické, persistentní a s velkým obsahem BCF (sorpční potenciál pro bakterie). K biomethylaci dochází především z toho důvodu, že se tak organismy (bakterie) zbavují toxických kovů. Biomethylace neprobíhá pouze u bakterií, ale také například u organismů fytoplanktonu.[16]

Biologická methylace vede ke vzniku alkylových sloučenin. Tyto sloučeniny jsou těžké a mohou procházet difuzí z vodního prostředí do atmosféry. Takto methylují především výše zmiňované kovy Hg, Sn, As a Se.[4]

Činností bakterií se v sedimentech a půdě přeměňuje rtuť z její anorganické formy na methylovanou  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  a následně až na těžkou dimethylrtuť  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ . Vznik dimethylrtuti je vázaný na zásadité prostředí. Podobným procesem vzniká také  $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ . Arsen je anorganicky vázaný v podobě  $\text{As}^{\text{V}}$ . V půdě a sedimentech se redukuje na  $\text{As}^{\text{III}}$ , který postupnou methylací přechází na  $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ . Obdobou je tomu tak i u Se a Sn. U procesu methylace olova se názory vědců liší.[18]

Pochopitelně methylací arsenu nedochází pouze k tvorbě  $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ , ale mohou vznikat také sloučeniny jako dimethylarzanová kyselina  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ . Methylarzanová kyselina  $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ , dimethylarzan  $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$  a trimethylarsan  $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ . Tvorba těchto sloučenin je nepravděpodobněji spjata s detoxikačními mechanismy. Tyto sloučeniny ovlivňují distribuci arsenu mezi jednotlivými fázemi složek životního prostředí. Především mezi vodou (kapalná fáze) a půdou (pevná fáze). Rovněž je tvorba těchto methylderivátů upřednostněna v eutrofních<sup>10</sup> vodách. V oligotrofních<sup>11</sup> dochází k methylaci také, ale už ne v takové míře. Arsen se může v biomase vázat do sloučenin arsenobetainu, arsenocholinu a arsenofosfolipidů.[18]

U cínu mají methylované sloučeniny a alkylderiváty fungicidní účinek. Tvorba derivátů je těsně spjata s hodnotou pH prostředí. V kyselém prostředí se především vyskytují kationové alkylové formy cínu, například  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}^+$ . Naopak v alkalickém prostředí se vyskytují formy bez náboje jako  $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$  a  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOH}$ . Při vyšších koncentracích chloridů ve vodách se mohou vyskytovat i nedisociované formy  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ .

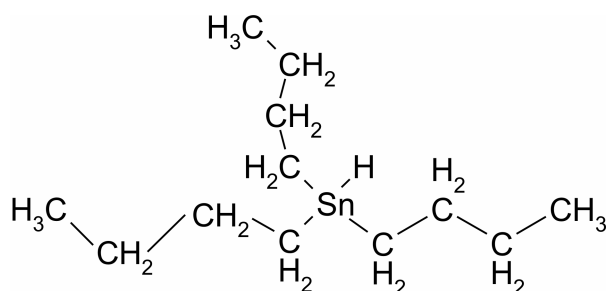
---

<sup>10</sup> Eutrofní vody jsou bohaté na živiny.

<sup>11</sup> Oligotrofní vody jsou chudé na obsah živin.



Po vytvoření těchto zmíněných organokovových sloučenin cínu, mohou tyto sloučeniny vytvářet komplexy s huminovými látkami, které jsou přítomny ve vodách. Vzniklé polyalkyl cíničité deriváty podléhají ve vodách chemické a biologické degradaci za vzniku alkylovaných derivátů. Příkladem toho je tributylcín (Obr. 7), který se postupně degraduje až na di- a monobutylcín. Avšak na druhé straně může rovněž za aerobních i anaerobních podmínek docházet k biochemické methyloci, která vede ke vzniku methylcíničitých sloučenin. Konečným produktem poté může být velmi těžký tetramethylcín  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ . Pro vysokou toxicitu alkylderivátů ve vodách je nutné sledovat jejich výskyt. Jelikož na seznamu prioritních škodlivin se nachází tetra-, tri- a monobutylcíničité sloučeniny.[18]



Obr. 7 Strukturní vzorec tributylcínu

Samozřejmě musíme dodat, že ve vodě probíhají také demethylační procesy. Ty vedou k rozkládání alkylderivátů na anorganické sloučeniny. Z chemického hlediska se jedná o reakci zvanou fotolýza. Vzhledem k tomu, že anorganické formy kovů se dobře kumulují a sorbují v biomase, sedimentech a půdě, bývá koncentrace těchto volných methylderivátů asi o řád nižší než celková koncentrace kovu ve vodě.[18]

Mezi biochemické transformace kovů patří také oxidace  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a  $\text{Mn}^{\text{II}}$  železitými a manganovými bakteriemi. Tato oxidace vede k vyloučení málo rozpustných hydratovaných oxidů, které se hromadí v příslušných bakteriích. Některé bakterie jsou schopny oxidace  $\text{Fe}^{\text{II}}$  i v docela silně kyselém prostředí ( $\text{pH} = 2$ ). Jedná se o bakterii *Thiobacillus ferrooxidans*, která je znázorněna na Obr. 8. Na Obr. 9 můžeme vidět charakteristické zbarvení říčního dna, kde je tato bakterie přítomna.[16]



Obr. 8 Thiobacillus ferrooxidans [19]



Obr. 9 Zbarvení říčního dna bakterií Thiobacillus ferrooxidans[20]

Některé kovy, které jsou přítomny ve vodě, mohou katalyzovat reakce probíhající tamtéž. Tuto vlastnost vykazují Cu, Co, Ni aj. Jedná se o procesy oxidace sulfidické síry,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ . [16]

Při vytvoření komplexu s huminovými látkami, se nejenom liší různou toxicitou, ale v půdě migrují různou rychlostí. Tato rychlost je podmíněna nábojem a velikostí molekuly.

Komplexy lze obecně obtížněji odstranit z vodního prostředí než jednoduché iontové formy. U Cd a Pb byl prokázán významný vliv na remobilizaci a migraci kovů bakteriálními a extracelulárními polymery.[18]

## **5. MONITORING VÝSKYTU KOVŮ V PŘÍRODĚ**

### **5.1 Používané přístroje**

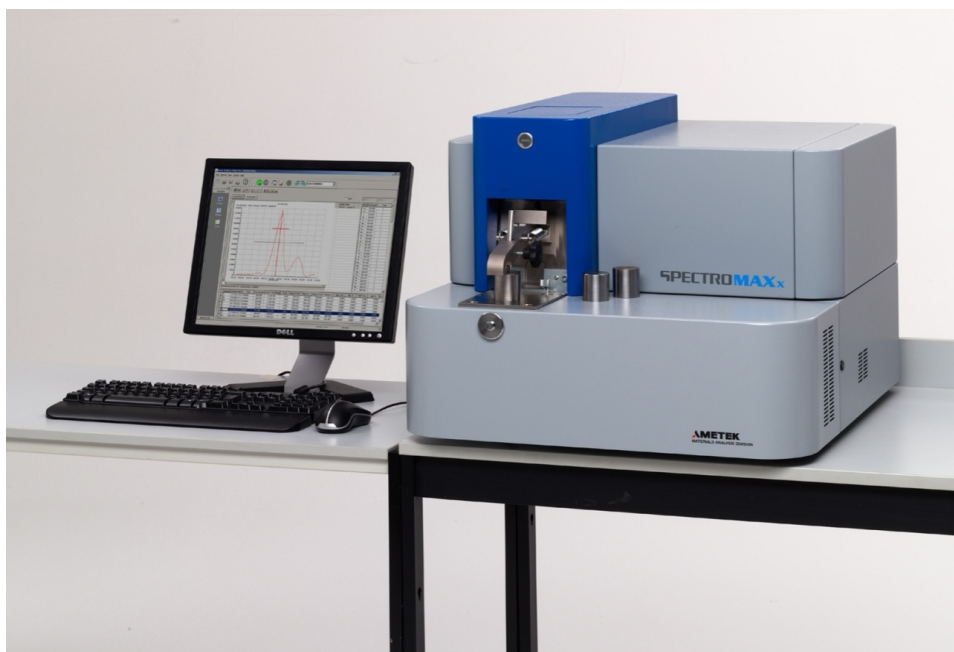
Mezi nejpoužívanější přístroje pro monitoring kovů patří spektrometry. Používají se také pro analýzu průmyslových odpadních vod a jiných kapalin. V tomto případě je třeba zmínit ICP (optický emisní spektrometr), který se využívá nejen ke zmíněné analýze kapalin, ale také pro stanovení čistých kovů a jejich nejnižších koncentrací ve vzorku. Analýza drahých kovů se nejčastěji provádí na XRF (fluorescenční spektrometr), jehož využití spočívá také v analýze povlaků a automatické detekci inkluzí.[21]

Pro analýzu kovů přímo v terénu se používají různé mobilní analyzátory. Ty hodnotí obsahy kovů přímo na místě. Jedním takovým je model SPECTRO xSORT(Obr. 10). Tento přístroj pracuje s unikátní přesností a rychlostí. Poskytuje nám výsledky na místě měření, jež jsou kompatibilní s daty, kterých bychom dosáhli v laboratoři. Jeden měřicí cyklus u tohoto přístroje trvá několik sekund (může vyhodnotit až 41 prvků během 2 sekund). Výjimku tvoří prvky, jako jsou Mg, Al a Si, u kterých je analýza o trochu delší. SPECTRO xSORT zpracovává záznam z fluorescenčního záření SDD detektorem. Přenos signálu z detektoru do vlastní měřicí části probíhá pomocí impulsů. Přístroj obsahuje lichoběžníkové filtry zabraňující nežádoucím účinkům, které mohou nastat v důsledku rozdílných časů mezi jednotlivým měřením, jelikož jednotlivé prvky mohou být stanoveny pouze v jednom měřicím cyklu. SPECTRO xSORT není vhodný pro komplexní měření např. zeminy, jelikož půda obsahuje značné množství odlišných prvků. Každý z prvků má jiné energetické spektrum, které přístroj nedokáže současně rozpoznat.[22]



Obr. 10 SPECTRO xSORT [23]

Mezi stacionární kovové analyzátory patří Optická emisní spektrometrie (OES), která za pomoci oblouku a jiskry excitace je preferovanou metodou pro určení chemického složení kovových vzorků. Systémy jako Arc/Spark OES jsou neúčinnější při zpracování slitin. Tyto spektrometry jsou používány ke kontrole materiálů, zpracování kovů, kontroly kvality výrobků a v mnoha dalších případech, kde je vyžadováno chemické složení kovových materiálů. Existují typy spektrometrů jako například SPECTROMAXx (Obr. 11) a SPECTROLAB. Jedná se o přístroje, které byly navrženy tak, aby splňovaly co nejvíce požadavků na rychlou a přesnou analýzu a jednoduchost použití a jeho spolehlivost při měření. Přístroje pracují na principu optické emisní spektrometrie. Ta využívá elektrické energie v podobě jiskry, která vzniká mezi elektrodou a kovovým vzorkem. Atomy jsou převedeny do excitovaného stavu (plazmatu), ve kterém vytváří charakteristické emisní spektrum. Toto spektrum je specifické pro každý prvek. Intenzita jednotlivých emisních spekter závisí na koncentraci prvku ve vzorku.[22]



Obr. 11 SPECTROMAXx[24]

Mezi další velmi nezbytně používané přístroje patří spektrometry s buzením zdroji ICP. Jedná se o optické emisní spektrometry. Mají snadné použití, vysokou citlivost a přesnost. ICP – OES systém je analytická metoda, která má širokou řadu aplikací. Dnes nově vyvinutý spektrometr SPECTRO ARCOS, má unikátní optický systém a nejrychlejší ICP. Jiným typem je SPECTRO GENESIS (Obr. 12), ten je jediný ICP – OES spektrometr, který má k dispozici kompletní sadu kalibračních roztoků pro environmentální a průmyslové aplikace. Přístroj funguje na principu emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Roztok analytického vzorku je zmlžen a veden proudem argonu do hořáku, kde je za pomoci střídavého vysokofrekvenčního magnetického pole udržováno argonové plazma o teplotě 6000 – 10000 K. Za těchto podmínek se rozpouštědlo okamžitě odpaří a zanikají také chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin. V plazmatu je dostatečná energie k tomu, aby došlo k excitaci elektronů přítomných v dané sloučenině do vyšších energetických hladin. Excitovaný stav atomu není stabilní, vybuzené elektrony se vrací zpět na své původní energetické hladiny a při tomto ději emitují světlo s přesně definovanou vlnovou délkou, která je dána rozdílem energií obou hladin. Emitované světlo je poté vedeno velmi výkonným monochromátorem, který rozdělí zachycené záření podle jeho vlnových délek a fotony tohoto rozděleného světla dopadají na citlivý detektor. Ten převede intenzitu dopadajícího záření na elektrický signál. Intenzita takového signálu odpovídá vlnové délce světla vzniklého přechodem energetických stavů daného prvku.[22]



Obr. 12 SPECTRO GENESIS [25]

Závěrem bych se ještě zmínil o XRF-spektrometrech. Pro stanovení chemického složení mnoha druhů materiálů je vhodné použít jednu z nejehospodárnějších a nejjednodušších analytických metod ED-XRF (Obr. 13), tedy energie disperzní rentgenové fluorescenční technologie. Nevyžaduje skoro žádné přípravy vzorku a je vhodný pro pevné, kapalné a práškové vzorky. Principem metody je interakce rentgenového záření se vzorkem. Dochází při ní k vysrážení elektronu z vnitřních slupek zkoumané látky. Poté dojde k přesunu elektronu z vyšší energetické hladiny a vyzáření sekundárního rentgenového záření, jenž je charakteristické pro všechny prvky. Toto záření je následně detekováno. Fluorescenční spektrometry dělíme na disperzní a energeticky disperzní. U vlnově disperzních spektrometrů dochází k separaci rentgenového záření na krystalu v důsledku různých vlnových délek. Naopak u energeticky disperzních spektrometrů dojde k detekci na základě různých energií fotonů sekundárního rentgenového záření.[22]



Obr. 13ED-XRF[26]

## 5.2 Metody monitoringu

Ke stanovení kovů je možné použít celou řadu metod, které se liší mezí detekce, náročností a přístrojovým vybavením. Běžně se používají dvě skupiny metod stanovení a to metody atomové spektrometrie a metody voltametrické. Výjimečně se mohou použít i jiné, avšak velmi zřídka tomu tak je.[21]

Metody atomové spektrometrie:

Existují 3 druhy:

a) Absorpční atomová spektrometrie (AAS)

- Principem je atomizace plamenem. Obsahuje výbojky s dutou katodou, která je určena pro koncentrace  $10^{-5}\text{g.l}^{-1}$  až  $10^{-6}\text{g.l}^{-1}$ . Pro nižší nároky na koncentraci a objem sledovaného roztoku se používá elektrotermická atomizace v grafitové nebo wolframové kyvetě.

b) Emisní atomová spektrometrie (AES)

- Jde o vyhodnocování záření, které je emitováno atomy nebo ionty v plazmatu, jiskrový nebo obloukový výboj mezi grafitovými elektrodami, na nichž byl předem nanesen vzorek a vysušen. U moderních přístrojů se využívá indukčně vázané plazma.

c) Fluorescenční atomová spektrometrie

- V tomto případě se jedná o méně používané metody. Pro stanovení rtuti ve vodě byl vyvinutý fluorescenční detektor, který měří fluorescenci par rtuti.

Metody voltametrické:

Provádí se za pomoci rtuťové kapkové elektrody:

Stanovení několika kovů v koncentracích  $10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup>, které se nacházejí vedle sebe, se používá polarografie se rtuťovou kapkovou elektrodou.[21]

Pro zaznamenání nižších detekcí v rozmezí koncentrací  $10^{-7}$  mol.l<sup>-1</sup> až  $10^{-8}$  mol.l<sup>-1</sup> se používá diferenční pulsní metoda. Další snížení meze detekce umožňuje anodická rozpouštěcí voltametrie, při které se kovy nejdříve elektrolyticky rozštěpí a nahromadí na pracovní elektrodě. Tou může být rotující uhlíková elektroda nebo visící rtuťová kapka. Po určité době se elektroda polarizuje a vyloučené prvky se zpět oxidují a rozpouští do roztoku. Pozoruje se anodický proudový signál v závislosti na potenciálu pracovní elektrody. Díky tomuto signálu získáme koncentraci prvku.[22]

Mezi dále používané metody bych zmínil neutronovou aktivační analýzu. Jedná se o jednu z přístrojově nejnáročnějších metod, kde se upravený vzorek ozařuje tokem neutronů. Tím se vytvoří ve vzorku radioaktivní izotopy. Obsah jednotlivých prvků se určuje rozbořením radioaktivního záření. To je pro jednotlivé příslušné izotopy charakteristické. Jde o velmi citlivou metodu. Její stanovení není ovlivněno chemickou formou prvků. Mez detekce je pro tuto metodu  $10^{-9}$  g až  $10^{-10}$  g. Další metodou, která se používá pro organometalické sloučeniny je plynová chromatografie. Pro komplexní sloučeniny s dithizonem (tedy difenylthiokarbazonem) se používá UV spektrometrie, jelikož vznikají barevné komplexní sloučeniny.[22]



Metody vzorkování vod pro stanovení Pb, Cd a Hg:

U Pb, Cd a Hg jsou jejich analyty prakticky stálé a nedochází k jejich těkání. Ovšem s výjimkou jejich organometalických sloučenin, které těkavé jsou. Problém však nastává v případě stopových koncentrací. Jedná se o materiál nádob, ve kterých je vzorek odebírán a uchováván. Je všeobecně známo, že sklo uvolňuje velké množství celé řady iontů (dle svého složení) a ty se pak dostávají do vzorku a znehodnocují ho. Z toho důvodu je vhodné používat různé plastové nádoby pro odběr vzorku. Nejlépe vyhovují nádoby vyrobené z teflonu či polyethylenu, které byly předem louženy zředěnými minerálními kyselinami, jako jsou HCl a HNO<sub>3</sub>. Výjimkou je rtuť, u které se používají skleněné vzorkovnice. Skladování vzorku je při teplotách 4°C. U delšího časového intervalu až při -20°C a také v případě, že mají být stanovovány organometalické sloučeniny.[21]

### 5.3 Využití monitoringu v praxi

Monitoring se využívá v praxi pro zjištění obsahu analytů, pro analýzu olejů a pohonných hmot, plastů, gumy, textilu, farmaceutických výrobků, potravin, kosmetiky, hnojiv, minerálu, rud, skal, písků, strusek, tmelů, skla, keramiky, fólií, polyesterů a v neposlední řadě také kovů, pro účely třídění kovových slitin a monitorování odpadních vod.[21] V chemickém průmyslu jsou používané spektrometry univerzálními a všestrannými pomocníky. Dále se vyrábí také mobilní kovové analyzátory, které jsou učené pro zkoušení všeho, co se skládá z jednotlivých kovových komponentů. Tyto analyzátory jsou schopny identifikovat a analyzovat použité materiály s velmi vysokou přesností za krátkou časovou jednotku. Dále se používají k určení základního složení surovin při sledování a řízení výrobních procesů. Důležitou roli hraje správný výběr přístroje. Mezi nejdůležitější kritéria patří rychlost analýzy a požadavky na přesnost.[22]

Monitoring se využívá také při analytických pracích v hutnictví. Speciálně navržené mobilní kovové analyzátory se používají k identifikaci, třídění a analyzování kovů během výrobních procesů. Rovněž velký význam mají pro vnitřní recyklaci na staveništích a

v chemických závodech. Vyšší přesnosti dosahují stacionární analyzátory. Jsou proto používány pro řízení procesů ve výrobě a zpracování kovů. Typickou aplikací pro analýzu odpadních vod a jiných kapalin je spektrometr ICP. Využívá se také při stanovování čistých kovů s velmi malými koncentracemi ve vzorku.[22]

U životního prostředí je důležitý monitoring z toho důvodu, že jsou vypracované důležité předpisy a normy o obsahu kovů, které se musí dodržovat. Kovy, především těžké, vstupují do prostředí prostřednictvím potravinového řetězce, vnějším ovzduším a pitnou vodou. Bohužel, od začátku průmyslové revoluce došlo ke značnému znečištění vodních toků a životního prostředí. Proto dnešní právní předpisy určují maximální možné množství toxických látek v přírodě. Důsledkem toho je nezbytné monitorování úrovně kontaminace např. městských, průmyslových a odpadních vod, půd a kalů z čistíren. Nejvhodnějšími přístroji pro toto monitorování jsou ICP a XRF spektrometry. Poskytují bezkonkurenční analýzu v oblasti environmentálních vzorků, vod, půd, kalů a odpadů. Jedná se o robustní stacionární přístroje se spolehlivými a citlivými analytickými systémy, které nám zachytí již nízké koncentrace prvků ve sledovaném materiálu.[22]

Neopomenutelný význam hraje monitoring také v agronomii. Jelikož kontaminace půdy má přímý a nepřímý vliv na potraviny a pitnou vodu. Vhodnými přístroji pro analýzu půd jsou SPECTRO GENESIS a SPECTRO ARCOS ICP spektrometry. SPECTRO XEPOS nám poskytuje rychlou a komplexní analýzu půdních vzorků. Všechny tři zmiňované spektrometry jsou vhodné pro stanovení těžkých kovů a nežádoucích prvků v zemědělských produktech.[21]

## **6. DEKONTAMINACE KOVŮ ZE SLOŽEK ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ**

Dekontaminační procesy můžeme rozdělit do 4 základních skupin. Těmi jsou fyzikálně-chemické, termické, biologické a jiné. Dle dekontaminovaného média se sanační technologie dělí na použitelné pro:[27]

- a) sedimenty, zeminy a kaly
- b) pro podzemní, povrchové vody a průsaky

c) pro vzdušné emise

Dekontaminační technologie je možné třídit na základě různých hledisek. Tyto hlediska zohledňují dekontaminovaná média, používané strategie a místo realizace. Při dekontaminačních technologiích se používají tři základní strategie. První z nich je destrukce či změna kontaminantu, druhá extrakce nebo separace kontaminantu od environmentálního média a třetí imobilizace kontaminantu.[27]

Dle zmíněného dekontaminovaného média se pro odstranění používají metody termické, biologické a chemické. Kombinací různých metod lze dosáhnout nejefektivnějšího dekontaminačního mechanismu. Pro ošetření lokalit kontaminovaných kovy či jinými anorganickými látkami se užívají stabilizační technologie. Všeobecně platí, že k dosažení uspokojivého vyčištění nestačí pouze jedna sanační metoda, ale kombinace více metod. Rovněž záleží na místě realizace. Jsou-li technologie prováděny ve speciálních zařízeních, jedná se o tzv. *ex situ* technologii. Naopak, když jsou prováděny přímo na místě (*in situ*), je jejich výhoda v tom, že mají daleko nižší náklady na technologie v porovnání s metodami *ex situ*. Ale nevýhodou je obtížnější kontrola průběhu sanace. Praktický výběr dekontaminační technologie se řídí následujícími kritérii: zda mají kontaminanty fyzikální, chemické a toxikologické vlastnosti, je-li v médiu, ze kterého má být kontaminant odstraněn, ve fázi pevné, kapalné nebo plynné. Rovněž důležitou roli hrají geologické a klimatické poměry stanoviště a neopomenutelné ekonomické aspekty.[28]

Anorganické kontaminanty můžeme nejčastěji nalézt u chemických provozů, skládek chemických odpadů, bakteriálních skládek, spalenišť, manipulačních vrtů, vsakovacích prostor, skládek pro radioaktivní odpady, barvíren a lakoven a požární tréninkové plochy. Typickými kontaminanty v této kategorii jsou těžké kovy, kyanidy, fluoridy, radioaktivní kontaminanty atd. Nevýhodou anorganických kontaminantů je neochota vstupovat do biochemických destrukčních procesů. U sanačních metod je snaha k zakoncentrování a poté převedení do formy, ve které může být kontaminant využit či uložen. Ekonomická náročnost tohoto procesu v současné době v České republice výrazně omezuje používání tohoto procesu a vede k ukládání kontaminovaných materiálů na skládkách. V případě netypických anorganických kontaminantů, jako jsou například rtuť či azbestová vlákna, je však specifický přístup nepostradatelný.[28]

Při vyšších koncentracích a za nepříznivých podmínek představují kovy dlouhodobé ohrožení životního prostředí (zejména vody a půdy). Každá zemina vykazuje určitou sorpční schopnost, která je v nekontaminovaném stavu nasycena především vápníkem a hořčíkem. Většina těžkých kovů má ovšem mnohem vyšší sorpční schopnosti a dokáže vápník a hořčík vytěsnit. Při úplném vytěsnění kovů ze zeminy jim již nic nebrání k dalšímu šíření především do podzemní vody. Pohyb kovů jednotlivými složkami je daleko náročnější. Je nutné uvažovat např. přenos prachovými částicemi, emisemi atd. Pro transportní mechanismus kontaminujících kovů platí obecné charakteristiky a těmi jsou vliv náboje, vliv komplexotvorných látek, srážecích činidel a vliv pH. Vlivem náboje, pokud neuvažujeme elementární formu, která je s výjimkou rtuti nevýznamná, je kontaminující kov transportován ve formě kationtu nebo aniontu. Velikost a typ náboje určují sorpční schopnosti. Zeminu z laického pohledu můžeme chápat jako hlinito – křemičitou fázi, která má negativní náboj a chová se jako anex. Kladně nabité kontaminanty se na ni tudíž vážou větší měrou, kdežto záporně nabité kontaminanty prakticky procházejí bez zachycení.[28]

Přítomnost komplexotvorných látek výrazně zvyšuje ochotu kontaminujících kovů přecházet z nerozpuštěného stavu do roztoku. V zemině se přirozeně vyskytují ve formě komplexu huminové kyseliny. Vedle nich jsou uměle vázány v komplexech kyanidy, amoniak či EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová). U komplexních sloučenin kovů, které mají většinou záporný náboj a v roztoku jsou mimořádně stabilní, se při vyšších hodnotách pH, kdy dojde u nekomplexotvorných látek ke srážení, již komplexy prakticky nerozkládají. Naopak u srážecích činidel je výsledkem imobilizace kovu a tím tedy snížení jeho aktuální nebezpečnosti. Nejsnadnějším a rovněž nejčastějším způsobem vysrážení kovů v kontaminovaných zeminách je zalkalizování této zeminy. Vzniklé hydroxidy jsou obecně chápány jako nerozpustné sraženiny. Mezi další příklady srážecích činidel se řadí fosforečnany a sulfidy. Hodnota pH má tedy zásadní význam při posuzování pohyblivosti kontaminujících kovů. Například celkový obsah těžkých kovů nemusí znamenat akutní nebezpečnost. V okamžiku, kdy se pH např. podzemní vody snižuje, se začnou přítomné kovy rozpouštět (v pořadí Zn, Cd, Cu, Pb, Cr a Ni). Z uvedeného vyplývá, že při posuzování kontaminace těžkých kovů je nutná znalost celkového obsahu kovů a pH podmínky v dané lokalitě.[27]

## **7. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

### **Základní postup při stanovení vybraných kovů v odebraných vzorcích vody a půdy:**

#### **7.1 Seznámení s danou problematikou a používanými přístroji**

V dnešní době je důležité monitorování kovů z důvodu velkého kontaminování životního prostředí např. při výrobních procesech či zakládání neoprávněných skládek a mnohých dalších zdrojů. Monitorování slouží k získání přesných hodnot, které se posléze porovnávají s hraničními hodnotami danými legislativou. Rovněž jsou kontrolovány vstupní a výstupní hodnoty obsahu kovů a jiných polutantů u čističek odpadních vod. Všechny tyto úkoly plní akreditované laboratoře. Experimentální část této práce jsem založil na zjištění obsahu vybraných kovů ve vzorcích dešťové vody a povrchové půdy v Olomouci (ulice Na Vozovce). V okolí Olomouce se analýzou vod a půd zabývá firma LITOLAB s.r.o., která mi umožnila provést proměření mnou odebraných vzorků.

V této laboratoři jsem byl seznámen s používáním přístrojů na detekci kovů. Bylo mi umožněno pracovat na jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrofotometru (AMA 254) a na emisním spektrofotometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).

Jednoúčelový atomový absorpční spektrofotometr slouží ke stanovení obsahu rtuti v pevných a kapalných vzorcích bez potřeby chemické předúpravy vzorku jako je mineralizace apod. Využívá se techniky generování par kovové rtuti s následným zachycením na zlatém amalgamátoru. Tak se dosahuje mimořádně vysoké citlivosti stanovení a nezávislosti výsledků stanovení na matici vzorku.

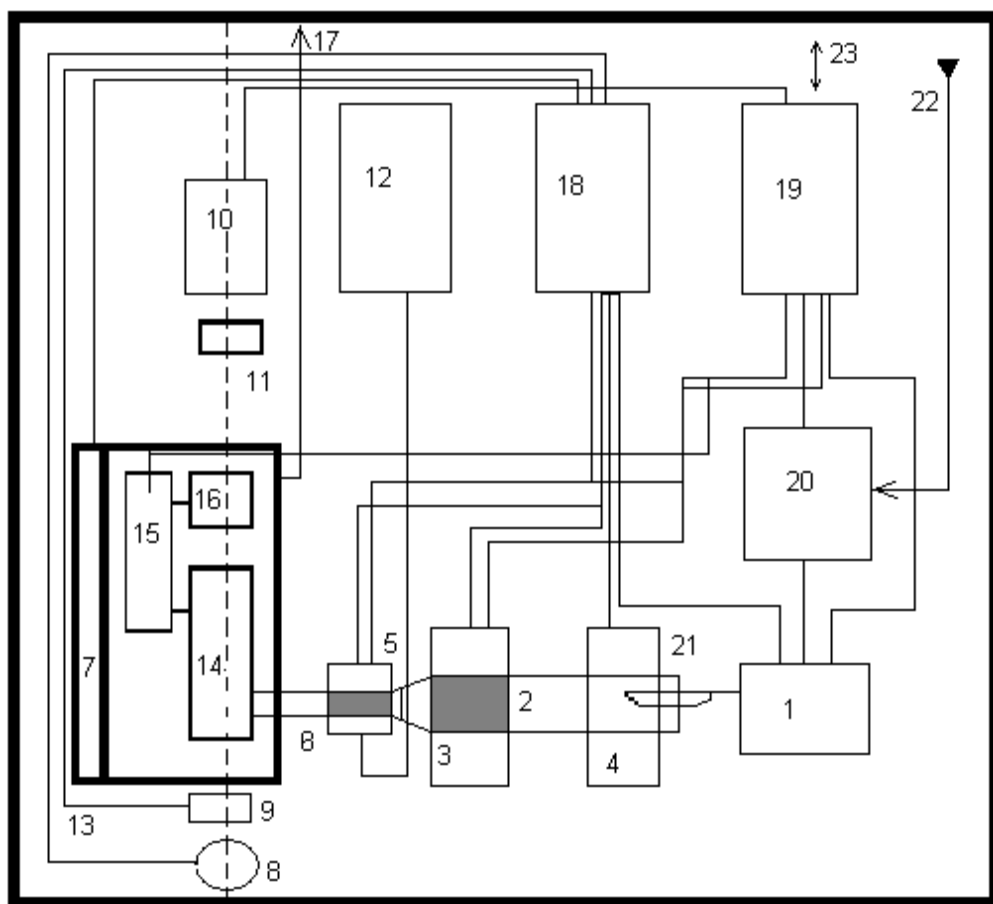


Obr. 14 Analyzátor AMA 254

Základní části analyzátoru AMA 254:

Tento analyzátor obsahuje dávkovací zařízení s dávkovací lodičkou, která slouží k zavádění vzorku do přístroje. Vstupní část spalovací trubice slouží pro termický rozklad vzorku pomocí spalovací pece, druhá část spalovací trubice je vyplněna katalyzátorem, který je vyhříván na konstantní teplotu pomocí katalytické pece. Amalgamátor slouží k zachycení rtuti z produktu rozkladu vzorku. Zachycená rtuť je pak následně uvolněna ohřevem pomocí vypuzovací pece. Blok vyhřívacích kyvet, které jsou vyhřívány na teplotu 120 °C pomocí topného elementu, obsahuje dvě sériově uspořádané kyvety. Délka první a druhé kyvety jsou v poměru 10:1. Zpoždovací nádobka, která je zapojena mezi těmito dvěma kyvetami, je umístěna mimo optickou osu přístroje. Objem zpoždovací nádoby je větší než objem delší měřicí kyvety. Nízkotlaká rtuťová výbojka slouží jako zdroj záření. Může být zastíněna clonkou. Interferenční filtr, izolující čáru v oblasti 253,65 nm, je součástí detektoru. Chladicí čerpadlo slouží k urychlení chladnutí amalgamátoru po vypuzení rtuti. Analogová elektronika obsahuje zdroj pro rtuťovou výbojku, napájecí zdroje pro digitální část a výkonné spínače pro pece a ostatní součásti přístroje. Digitální část mikroprocesoru 8051 obsahuje kromě čističových obvodů také bitový A/D převodník a zesilovače detektoru a činidel. Sériová komunikace umožňuje propojení s PC. Celým přístrojem trvale protéká kyslík, jehož průtok je

udržován na konstantní hodnotě pomocí regulátoru průtoku. Funkční schéma AMA 254 je uvedeno na obr. 15.



Obr. 15 Funkční schéma AMA 254

1. dávkovací zařízení, 2. spalovací trubice, 3. katalytická pec, 4. spalovací pec, 5. amalgamátor, 6. vypuzovací pec, 7. blok měřících kyvet, 8. rtuťová výbojka, 9. clonka, 10. detektor, 11. interferenční filtr, 12. chladicí zařízení, 13. topení bloku měřících kyvet, 14. delší měřící kyveta, 15. zpožďovací nádoba, 16. kratší měřící kyveta, 17. vstupní kyslík, 18. analogová technika, 19. mikropočítač, 20. regulátor průtoku kyslíku, 21. dávkovací lodička, 22. vstup kyslíku, 23. komunikace s PC.

Základní části optického emisního spektrofotometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP – OES, Obr. 16).

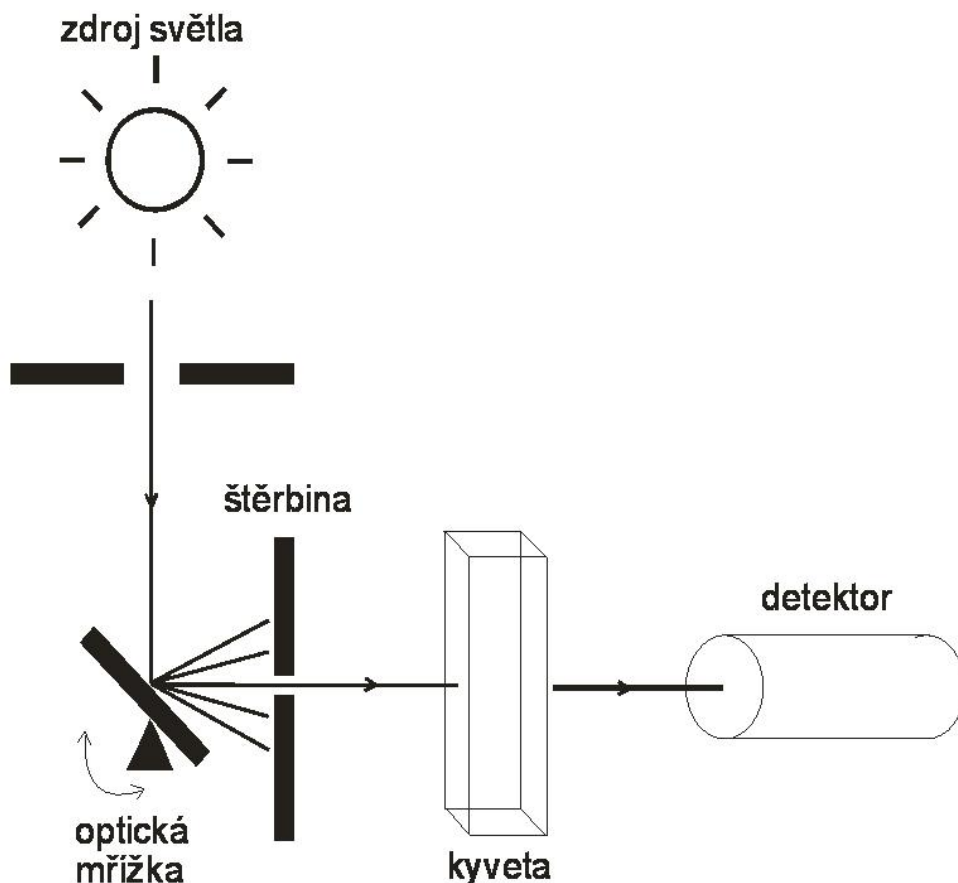


Obr. 16 ICP – OES (spektrofotometr s indukčně vázaným plazmatem)

U tohoto přístroje je nutné, aby vzorek byl převeden v mlhu, která je proudem argonu vedená do hořáku, ve kterém je za pomoci střídavého vysokofrekvenčního magnetického pole udržováno argonové plazma o teplotě 6000 – 10000 K. Za těchto podmínek se rozpouštědlo okamžitě odpaří a zanikají chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin. Energie, která je přítomna v plazmatu, postačí k tomu, aby došlo k excitaci elektronů přítomných atomů do vyšších energetických hladin. Excitovaný stav je nestabilní a vybuzené elektrony se vrací zpět na původní energetické hladiny a přitom emitují světlo o přesně definované vlnové délce, které je určeno energetickým rozdílem obou hladin. Toto emitované světlo je poté vedeno na velmi výkonný monochromátor, který vyzářené záření rozdělí podle jejich vlnových délek a fotony tohoto rozděleného světla poté dopadají na velmi citlivý detektor. Ten převede intenzitu dopadajícího záření na elektrický signál. Intenzita signálu odpovídá charakteristické vlnové délce, která vzniká přechodem energetických stavů. Z toho vyplývá, že intenzita signálu odpovídá množství prvku přítomného v analyzovaném vzorku.



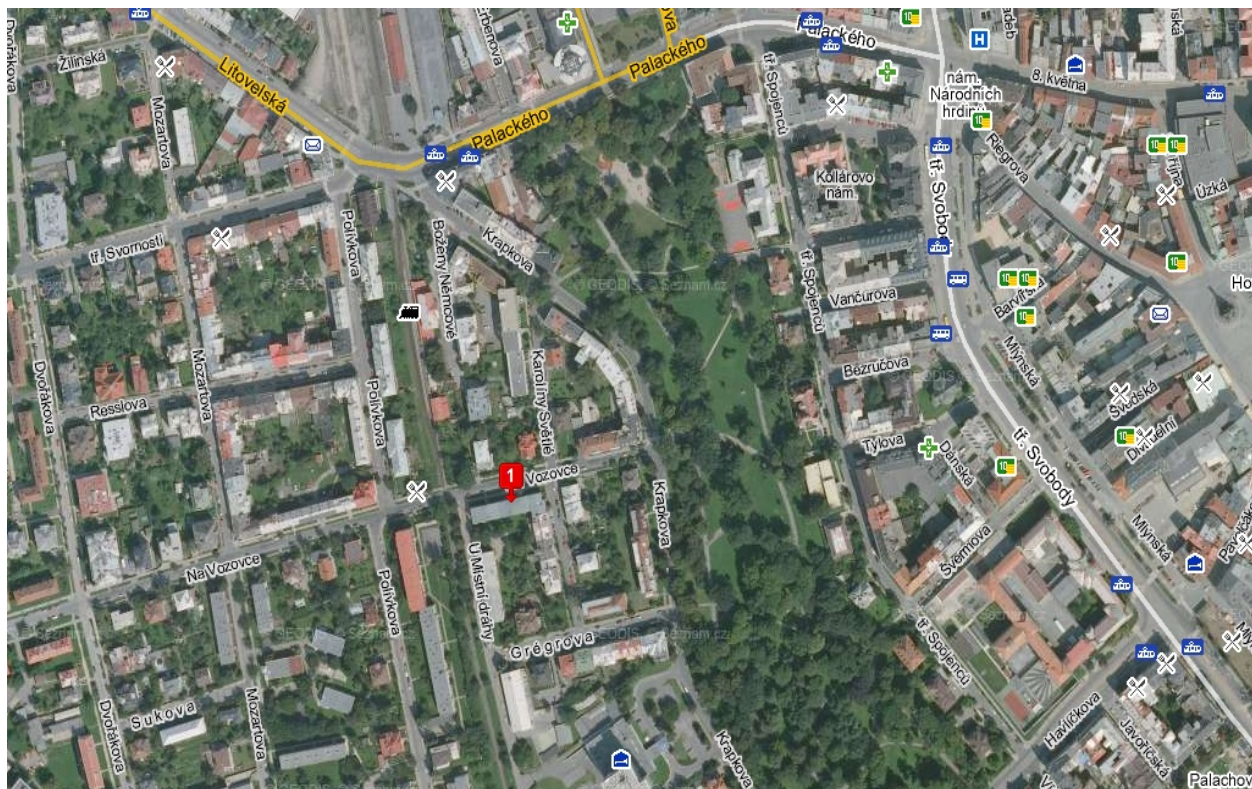
U vzorků, které jsou touto metodou měřeny, je důležité, aby byly převedeny do roztoku. Transport analytu probíhá pomocí peristaltické pumpy. Tím se vzorek dostane do zamlžovače a ten jej převede v jemný aerosol. Vzniká mlha je vedena do plazmatového hořáku. Pro vedení do hořáku se obvykle používá třicestné čerpadlo. To v prvním kanále transportuje roztok vzorku, ve druhém roztok inertního standardu a třetí může být použito pro in-line ředění příliš koncentrovaných analytů. Základní části ICP – OES jsou znázorněny na obr. 17.



Obr. 17 Základní části ICP - OES

## 7.2 Odběr a zpracování vzorku

Pro analýzu jsem odebral vzorek dešťové vody a povrchové půdy v zastavěné části v Olomouci Na Vozovce 7 (Obr. 18).



Obr. 18 Fotomapa – Olomouc, Na Vozovce 7[29]

Ve vzorku vody jsem stanovoval na AMA 254 obsah rtuti a na ICP – OES Cr, Cd a Pb. U půdy jsem provedl analýzu stejných kovů. Po příjmu vzorků v laboratoři dostal každý z nich průvodní evidenční číslo. Půda se musela nechat týden při pokojové teplotě vyschnout. Vodu jsem musel nejdříve přefiltrovat a zbavit ji tak případných hrubých nečistot a kalu. Výjimku tvořilo stanovení rtuti na jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrofotometru, kde se vzorek vody nepřefiltroval. Jelikož rtuť se může navázat na drobné částičky hlíny ve vodě a případným přefiltrováním by mohlo dojít ke ztrátám. Obecně platí u rtuti, že čím vyšší manipulace se vzorkem, tím se měření více odchyluje od skutečnosti. Poté se tedy nepřefiltrovaný vzorek proměřil na AMA 254 a přefiltrovaný na ICP – OES.

Povrchová půda se po týdnu sušení rozdrtila a přesála. Poté se proměřila její absorbance na AMA 254. U použití ICP – OES byla provedena ještě mikrovlnná mineralizace v lučavce královské z důvodu toho, abychom z pevného vzorku dostali vše potřebné a aby byl v kapalném skupenství. Takto připravený vzorek byl již vhodný pro stanovení vybraných kovů metodou ICP – OES.

### 7.3 Vlastní měření

Po všech úpravách vzorku již mohlo dojít k samotnému proměření vlastních vzorků. Jak již jsem uváděl výše, pracoval jsem na analyzátoch AMA 254 a na ICP – OES.

AMA 254:

Dešťová voda: Do lodičky jsem napipetoval 200 µl nepřefiltrované vody. Po proměření jsem zjistil, že ve vzorku je koncentrace Hg 0,001267ppm.

Povrchová půda: Lodičku jsem nejdříve vyvážil a posléze do ní navážil 21,7 mg vzorku půdy. Posléze jsem lodičku umístil do AMA 254 a zahájil měření. Obsah Hg stanovený touto metodou byl 0,209790ppm.

ICP – OES:

Výsledky získané z měření opticky emisního spektrofotometru s indukčně vázaným plazmatem jsou shrnuty v Tab. 1.

Tab. 1 Výsledky z měření opticky emisního spektrofotometru s indukčně vázaným plazmatem

Stanovovaný kov	Chemická značka	Vzorek - voda	Vzorek - půda
Chrom	Cr	4,00 µg/l	39,9 mg/kg suš.
Kadmium	Cd	menší než 0,50 µg/l	0,257 mg/kg suš.
Olovo	Pb	menší než 1,00 µg/l	20,7 mg/kg suš.
Rtuť	Hg	1,3 µg/l	0,210 mg/kg suš.

### 7.4 Vyhodnocení výsledků a jejich interpretace

Získané výsledky jsem porovnával s kritérii znečištění zemin, podzemních vod a půdního vzduchu dle metodického pokynu Ministerstva životního prostředí ze dne 31. července 1996.

Kritéria jsou rozdělena do tří skupin (A, B a C) a stanovena následujícím způsobem:

#### Kritéria A:

Tato skupina odpovídá přibližně přirozeným obsahům sledovaných látek v přírodě. Překročení kritéria A se posuzuje jako menší znečištění příslušné složky životního prostředí. Výjimku tvoří oblasti s přirozeným vyšším výskytem sledovaných látek. Pokud není překročena kritéria B, pak znečištění není pokládáno za natolik významné, aby bylo nutné získávat podrobnější údaje či zahájit průzkum nebo znečištění monitorovat.

#### Kritéria B:

Překročení kritérií B se již posuzuje jako znečištění, které může mít negativní vliv na zdraví člověka a jednotlivé složky životního prostředí. Je třeba shromažďovat další údaje pro posuzování, zda se jedná o významnou ekologickou zátěž a jaká jsou rizika, která z ní vyplývají. Při překročení kritéria B je nutné a žádané se znečištěním dále zabývat a vyhodnocovat rizika plynoucí z tohoto znečištění.

#### Kritéria C:

Překročení tohoto kritéria představuje již znečištění, které může vést k ohrožení člověka či složek životního prostředí. Závažnost rizika se může potvrdit pouze důkladnou analýzou problému. V závislosti na výsledku analýzy existují doporučené hodnoty cílových parametrů pro asanaci. Tedy mohou být vyšší než jsou uvedená kritéria C. Nejenom výsledky analýzy slouží k rozhodnutí o způsobu nápravy, ale rovněž studie, které zhodnotí technické a ekonomické aspekty navrhovaného řešení.

V Tab. 2 jsou uvedeny hodnoty v jednotlivých kategoriích pro zeminu dle Ministerstva životního prostředí.

Tab. 2 Hodnoty jednotlivých kategorií pro pevný vzorek

<b>Kovy</b>	<b>A</b> <b>mg.kg<sup>-1</sup></b> <b>sušiny</b>	<b>B</b> <b>mg.kg<sup>-1</sup></b> <b>sušiny</b>	<b>C – obyč.</b> <b>mg.kg<sup>-1</sup></b> <b>sušiny</b>	<b>C – rekr.</b> <b>mg.kg<sup>-1</sup></b> <b>sušiny</b>	<b>C – prům.</b> <b>mg.kg<sup>-1</sup></b> <b>sušiny</b>
As	30	65	70	100	140
Ba	600	900	1000	2000	2800
Be	5	15	20	25	30
<b>Cd</b>	<b>0,5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>25</b>	<b>30</b>

Co	25	180	300	350	450
<b>Cr celk.</b>	<b>130</b>	<b>450</b>	<b>500</b>	<b>800</b>	<b>1000</b>
Cr <sup>6+</sup>	2	12	20	25	50
Cu	70	500	600	1000	1500
<b>Hg</b>	<b>0,4</b>	<b>2,5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>
Mo	0,8	50	100	160	240
Ni	60	180	250	300	500
<b>Pb</b>	<b>80</b>	<b>250</b>	<b>300</b>	<b>500</b>	<b>800</b>
Sb	1	25	40	50	80
Sn	15	200	300	400	600
V	180	340	450	500	550
Zn	150	1500	2500	3000	5000

V Tab. 3 je uvedeno porovnání naměřených hodnot u půdy s hodnotami uvedených v kritériích Ministerstva životního prostředí.

Tab. 3 Porovnání naměřených hodnot u půdního vzorku

<b>Kov</b>	<b>Naměřené hodnoty mg.kg<sup>-1</sup> sušiny</b>	<b>Hodnoty kritéria A mg.kg<sup>-1</sup> sušiny</b>	<b>Výsledek</b>
Cr	39,9	130	<b>Vyhovuje</b>
Cd	0,257	0,5	<b>Vyhovuje</b>
Pb	20,7	80	<b>Vyhovuje</b>
Hg	0,210	0,4	<b>Vyhovuje</b>

Výsledkem mé práce u půdního vzorku bylo zjištění, že povrchová půda splňuje požadavky Ministerstva životního prostředí a nebyly překročeny žádné hodnoty v oblasti sledovaných kovů. Výskyt těchto kovů přibližně odpovídá jejich přirozenému výskytu.

V Tab. 4 jsou shrnuty hodnoty jednotlivých kategorií pro vodu dle Ministerstva životního prostředí.

Tab. 4 Hodnoty jednotlivých kategorií pro kapalný vzorek

<b>Kovy</b>	<b>A</b> <b>µg.l<sup>-1</sup></b>	<b>B</b> <b>µg.l<sup>-1</sup></b>	<b>C</b> <b>µg.l<sup>-1</sup></b>
Al <sup>3+</sup>	100	250	400
As	5	50	100
Ba	50	1000	2000
Be	0,2	1	2,5
<b>Cd</b>	<b>1,5</b>	<b>5</b>	<b>20</b>
Co	20	100	200
<b>Cr celk.</b>	<b>3</b>	<b>150</b>	<b>300</b>
Cr <sup>6+</sup>	1	35	75
Cu	20	200	500
<b>Hg</b>	<b>0,1</b>	<b>2</b>	<b>5</b>
Mo	5	180	350
Ni	20	100	200
<b>Pb</b>	<b>20</b>	<b>100</b>	<b>200</b>
V	50	150	300
Zn	150	1500	5000

V Tab. 5 jsou porovnány naměřené hodnoty u vzorku dešťové vody s hodnotami uvedenými v kriteriích Ministerstva životního prostředí.

Tab. 5 Porovnání naměřených hodnot u vzorku dešťové vody

<b>Kov</b>	<b>Naměřené hodnoty</b> <b>µg.l<sup>-1</sup></b>	<b>Hodnoty kritéria A</b> <b>µg.l<sup>-1</sup></b>	<b>Výsledek</b>
Cr	4,00	3	<b>Vyhovuje</b>

Cd	menší než 0,500	1,5	<b>Vyhovuje</b>
Pb	menší než 1,00	20	<b>Vyhovuje</b>
Hg	1,3	0,1	<b>Vyhovuje</b>

U dešťové vody byl výsledek rovněž pozitivní. V mém vzorku se nevyskytovaly žádné odchylky od přirozeného výskytu kovů. U Cd a Pb byly hodnoty natolik nízké, že je přístroj nedokázal ani zachytit. Cr sice překročil hodnotu kritéria A, ale jen velmi málo. Výsledná hodnota u Cr, přibližně odpovídá jeho přirozenému výskytu.

## 8. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo seznámení se se základní problematikou v oblasti chemie kovů, především s jejich toxicitou a metabolismem, který je spojen s nárůstem toxicity. Práce se rovněž zabývá monitoringem výskytu kovů ve složkách životního prostředí.

V dnešní době je monitoring výskytu kovů nepostradatelným faktorem v udržování čistého životního prostředí, proto je experimentální část věnována monitoringu obsahu kovů ve vzorcích dešťové vody a půdy v místě bydliště.

Měření obsahu kovů v odebraných vzorcích bylo provedeno za použití jednoúčelového atomového absorpčním spektrofotometru (AMA 254) a emisního spektrofotometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Prvním z výše uvedených přístrojů byla analyzována rtuť. Jedná se o velmi citlivou metodu, která využívá amalgamátoru na bázi zlata. Dalšími stanovovanými kovy byly Cr, Cd a Pb. Analýza uvedených kovů byla provedena na spektrofotometru s indukčně vázaným plazmatem. U tohoto přístroje je nutné převedení



vzorku v mlhu, která je proudem argonu vedená do hořáku, ve kterém je za pomoci střídavého vysokofrekvenčního magnetického pole udržováno argonové plazma o teplotě 6000 – 10000 K.

Experimentálním měřením bylo zjištěno, že v odebraných vzorcích vody a půdy byly obsahy kovů zanedbatelné. Tento závěr je vyvozen z porovnání získaných dat s legislativně danou normou dle metodického pokynu Ministerstva životního prostředí ze dne 31. července 1996. Z uvedeného vyplývá, že v místě bydliště není prostředí znečištěné kovovými kontaminanty. Vzorek půdy byl odebrán nedaleko pozemní komunikace, kde se daly očekávat zvýšené hodnoty koncentrace kovů v důsledku emisí vznikajících používáním dopravních prostředků, avšak tato domněnka nebyla potvrzena. Na tomto místě je třeba uvést, že výsledky uvedených měření mají pouze informativní charakter. Primárním cílem experimentální části bylo praktické seznámení se s používanými přístroji a chodem akreditované laboratoře. Vzhledem k nedostatečnému počtu opakování prováděných analýz (z důvodu jejich vysoké ceny) nebylo možné získané výsledky statisticky zhodnotit.

## 9. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A INTERNETOVÝCH ZDROJŮ

[1] GAŽO, J. *Všeobecná a anorganická chemia*. Vyd. 1. Brno: ALFA, 1974. 780 s. ISBN 63-553-74.

[2] REMY, H. *Anorganická chemie - II. díl*. Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1962. ISBN 04-626-62.

[3] *Google* [online]. 2010 [cit. 2010-09-19]. Toxické kovy. Dostupné z WWW: <<http://ekologie.upol.cz/ku/etxo/Toxickekovy.pdf>>.

[4] PAVLIŠ, M. *Google* [online]. 2005 [cit. 2010-09-19]. *Toxické kovy*. Dostupné z WWW: <[http://ekologie.upol.cz/ku/etxo/toxikologie\\_kovu.pdf](http://ekologie.upol.cz/ku/etxo/toxikologie_kovu.pdf)>.

[5] DAVID, A., LEVENTHAL, J. *Bioavailability of metals*. Bioavailability [online]. 2010, 98, [cit. 2011-04-20]. Dostupný z WWW:

<http://www.unalmed.edu.co/rrodriguez/MODELOS/depositosambiente/BioaviabilityOfMetal.pdf>>.

[6] HRUŠKA, V., MAJER, J. a FOTTOVÁ, D. *Vliv kyselé depozice na chemismus povrchových vod*. 2006, 43: 95–110., s. 1-16. DOI: Opera Corcontica. Dostupné z: [http://opera.knap.cz/\\_pdf/43/oc43-6.pdf](http://opera.knap.cz/_pdf/43/oc43-6.pdf)

[7] VESELÁ, L., KUBA, M., KOZLER, J., INNEMANOVÁ, P. *Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu*. Chemické listy, 2005, roč. 99, s. 711-717

[8] HOLOUBEK, I. *Google: Vybrané typy enviromentálních polutantů* [online]. 2005 [cit. 2010-09-19]. Chemie životního prostředí III. Dostupné z WWW: <<http://recetox.muni.muni.cz>>.

[9] TICHÝ, M. *Toxikologie pro chemiky: Toxikologie obecná, speciální, analytická a legislativa*. 2. vydání: Karolinum, Praha 1, Ovocný trh 3, 2004. 119 s. ISBN 80-246-05-X.

[10] *Struktura živočišné buňky* [online]. 2011 [cit. 2011-04-18]. Google. Dostupné z WWW: <<http://www.google.cz/imgres?imgurl=http://>>.

[11] *Ekotox I* [online]. 2010 [cit. 2010-12-07]. Google. Dostupné z WWW: <<http://www.primat.cz/upol-prf/predmety/ekotoxikologie-q10224/ekotox-1-m27093/>>.

[12] MATRKA, M., RUSEK, V. *Průmyslová toxikologie: Úvod do obecné a speciální toxikologie*. Pardubice: ofsetem v Edičním středisku Univerzity Pardubice, 1998. ISBN 80-7194-131-X.

[13] BENCO, V., CIKRT, M., LENER, J. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. 1. vyd. Praha: Grada Publishing, 1995. 288 s. ISBN 80-7169-150-X.

[14] BENCO, V., CIKRT, M., LENER, J. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. 1. vyd. Praha: Grada Publishing, 1995. Metabolismus kovů, s. 38. ISBN 80-7169-150-X.

[15] NEKVASIL, F. *Toxické kovy*. 1. vyd. Praha: REPRO FETTERLE, 1998. 509 s.

[16] KOMÍNKOVÁ, D. *Ekotoxikologie*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2008. 156 s.

[17] KAŠPÁREK, F. *Chemie organokovových sloučenin - 2. díl: Deriváty přechodných kovů*. Olomouc: PřF UP Olomouc, 1993.

[18] *Google* [online]. 2003 [cit. 2011-03-07]. *Formy výskytu nejvýznamnějších kovů ve vodách*. Dostupné z WWW: <<http://www.ekosystem.cz/vav/x/11.htm>>.

[19] *Google* [online]. 2010 [cit. 2011-03-07]. *Thiobacillus Ferrooxidans*. Dostupné z WWW: <<http://www.google.cz/imgres?imgurl=http://>>.

[20] *Google* [online]. 2010 [cit. 2011-03-07]. *Říční dno*. Dostupné z WWW: <http://www.google.cz/imgres?imgurl=http://www.waterminder.com>.

[21] LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY. *Chem. Listy* 92, 807 - 815 [online]. 1998, 92, [cit. 2011-04-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.chemicke-listy.cz/>>.

[22] *Google* [online]. 2010 [cit. 2011-03-28]. *Používané přístroje*. Dostupné z WWW: <<http://www.spectro.com/>>.

[23] *Google* [online]. 2010 [cit. 2011-03-28]. *SPECTRO xSORT*. Dostupné z WWW: <<http://www.google.cz/imgres?imgurl=http://>>.

[24] *Google* [online]. 2010 [cit. 2011-03-28]. *SPECTROMAXx*. Dostupné z WWW: <<http://www.google.cz/imgres?imgurl=http://>>.

[25] *Google* [online]. 2010 [cit. 2011-03-28]. *SPECTRO GENESIS*. Dostupné z WWW: <<http://www.google.cz/imgres?imgurl=http://>>.

[26] *Google* [online]. 2010 [cit. 2011-04-24]. *ED-XRF*. Dostupné z WWW: <<http://www.google.cz/imgres?imgurl=http://>>.

[27] *Google* [online]. 2010 [cit. 2011-04-03]. *Dekontaminační technologie*. Dostupné z WWW: <<http://www.vscht.cz/uchop/CDmartin/2-trideni/trideni.html>>.

[28] KADUKOVÁ, J., VIRČÍKOVÁ, E. *Minerálne biotechnológie III: Biosorpcia kovov z roztokov*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2003. 91 s. ISBN 80-284-0244-9.

[29] *Mapy.cz* [online]. 2011 [cit. 2011-04-24]. Olomouc, Na Vozovce 7. Dostupné z WWW: [http://www.mapy.cz/#mm=TtTcFP@sa=s@st=s@ssq=Olomouc%20na%20vozovce%207@ss=1@ssp=139085408\\_134588424\\_139099872\\_134599088@x=139581760@y=134274080@z=15](http://www.mapy.cz/#mm=TtTcFP@sa=s@st=s@ssq=Olomouc%20na%20vozovce%207@ss=1@ssp=139085408_134588424_139099872_134599088@x=139581760@y=134274080@z=15)

[30] CYTOPLAZMATICKÁ MEMBRÁNA [online]. 2012 [cit. 2012-05-08]. Dostupné z: [www.google.cz/imgres?hl=cs&safe=off&biw=1137&bih=567&gbv=2&tbm=isch&tbnid=D39yRC69XA8OiM:&imgrefurl=http://www.i15.cz/cytoplazmaticka-membrana/](http://www.google.cz/imgres?hl=cs&safe=off&biw=1137&bih=567&gbv=2&tbm=isch&tbnid=D39yRC69XA8OiM:&imgrefurl=http://www.i15.cz/cytoplazmaticka-membrana/)

## 10. ÚDAJE O BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

**Příjmení a jméno autora:** Novák Lukáš

**Instituce:** Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci

**Název práce:** Toxicita, biodostupnost a relativní nebezpečnost kovů

**Školitel:** Mgr. Alena Klanicová, Ph.D.

### **Anotace:**

V bakalářské práci byla řešena problematika toxicity, biodostupnosti a relativní nebezpečnosti kovů. Práce je zaměřena především na základní poznatky z obecné charakteristiky chemie kovů a na jejich metabolismus spojený s nárůstem toxicity. Práce je

dále věnována příčinám toxicity a interakci toxické látky s organismem. V neposlední řadě se autor zabývá monitoringem výskytu kovů v životním prostředí.

Práce je rozdělena na část teoretickou, která uvádí se základní fakta a poznatky v oblasti chemie kovů a na část experimentální, v níž autor provedl proměření odebraného vzorku dešťové vody a půdy. Výsledná data jsou porovnávána s normami danými vyhláškou dle metodického pokynu Ministerstva životního prostředí ze dne 31. července 1996.

V rámci experimentální části se autor také seznámil s provozem a chodem akreditované laboratoře a s používanými přístroji.

**Klíčová slova:** kovy, toxicita, biodostupnost, monitoring, esencialita, biomethylace

**Počet stran:** 63

**Počet příloh:** 2

**Jazyk práce:** cz

**Author:** Novák Lukáš

**Institute:** Faculty of Science, Palacký University in Olomouc

**Theme:** Toxicity, Bioavailability and Relative Hazard of Metals

**Supervisor:** Mgr. Alena Klanicová, Ph.D.

Annotation:

This bachelor thesis deals with toxicity, bioavailability and relative metal dangerousness. The thesis is focused particularly on basic facts of the general metal chemistry and metal metabolism leading to the toxicity increase. The thesis is concerned with toxicity origin and interaction with an organism. Last, but not least, the author considers monitoring of metal presence in the environment.

The thesis is divided into the theoretical part, which introduces basic facts and findings, and experimental part, in which the author analysed rainwater and soil samples. The ascertained data are compared with the standards prescribed by a decree according to the methodical instruction of Ministry of Environment dated 31 July 1996.

Within empirical researching the author got to know the operation and functioning of an accredited laboratory and used their equipment as well.

**Key words:** metals, toxicity, bioavailability, monitoring, essentiality, biomethylation


**Pages:** 63

**Appendices:** 2

**Language:** written in Czech

# 11. PŘÍLOHY

Protokol o analýze vzorku č.1 :

	<b>ZKUŠEBNÍ LABORATOŘ</b> AKREDITOVANÁ ČESKÝM INSTITUTEM PRO AKREDITACI O.P.S.	 
---	---	---

## PROTOKOL O ANALÝZE VZORKU č. 83/ODP

<b>Zákazník:</b> LITOLAB, spol. s r.o. Chudobín č.p. 83 783 21 CHUDOBÍN	<b>IČO:</b> 49608568
<b>Matrice:</b> Půda <b>Druh vzorku:</b> Půda - ostatní <b>Způsob odběru:</b> Prostý vzorek <b>Vzorkoval:</b> Zákazník	<b>Datum odběru:</b> 17.03.11 <b>Čas odběru:</b> 19:00 <b>Datum přijetí:</b> 18.03.11 <b>Datum zpracování:</b> 18.03.11 - 25.03.11
<b>Identifikace vzorku:</b> Olomouc, Na Vorovce 7, zemina u cesty	
<b>Postup vzorkování:</b> Odběr vzorku nebyl proveden pracovníkem laboratoře	<b>Analýza č.:</b> 129 H

### Rozbor vzorku půdy po rozkladu lučavkou královskou

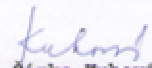
PARAMETR	SYMBOL	VÝSLEDEK	JEDNOTKA	SOP	METODA	NEJ.
Chrom	Cr	39.9	mg/kg suš.	21	ICP OES	14 %
Kadmium	Cd	0.257	mg/kg suš.	21	ICP OES	21 %
Olovo	Pb	20.7	mg/kg suš.	21	ICP OES	22 %
Rtuť	Hg	0.210	mg/kg suš.	22	ČSN 75 7440	25 %

**Nejistota stanovení:** Ve sloupci "NEJ." jsou uvedeny rozšířené nejistoty jednotlivých stanovení jako součin směrodatné odchylky opakovatelnosti a koeficientu rozšíření ( $k=2$ ), což pro normální rozdělení odpovídá pravděpodobnosti pokrytí 95%. Uvedené nejistoty nezahrnují nejistotu vzorkování.

**Prohlášení:** Výsledky analýz se vztahují pouze na zkoušený vzorek. Bez písemného souhlasu zkušební laboratoře nesmí být protokol reprodukován jinak než celý. Číslo akreditované zkoušky je uvedeno ve sloupci "SOP". Stanovení označená "\*" nejsou akreditovaná, "s" jsou provedena u subdodavatele. Zkoušky označené (PV) ve sloupci "METODA" byly provedeny na pracovišti Prostějov-areál ACHP, 798 12 Kralice n/H.

**Schválení:**

Zpracoval a schválil:

  
RNDr. Šárka Kubová  
zástupce vedoucího laboratoře



<b>Datum vystavení protokolu:</b> 25.03.11	<b>Číslo protokolu:</b> 83/ODP	<b>Strana:</b> 1/1
--	--------------------------------	--------------------

LITOLAB, spol. s r.o., Chudobín - č.p. 83, PSČ: 783 21, Česká republika, tel.: 585 377 001-2, fax: 585 377 003, e-mail: laborator@litolab.cz  
ZAPIS DO OBCHODNÍHO REJSTŘÍKU: Krajský obchodní soud v Ostravě, oddíl C, vložka 11160. DIČ: CZ49608568, IČO: 49 60 85 68



**PROTOKOL O ANALÝZE VZORKU**

Protokol číslo: 998/VOD

<b>Zákazník:</b> LITOLAB, spol. s r.o. Chudobín č.p. 83 783 21 CHUDOBÍN		<b>IČO:</b> 49608568
<b>Matrice:</b> Voda <b>Druh vzorku:</b> Voda povrchová <b>Způsob odběru:</b> Prostý vzorek <b>Vzorkoval:</b> Zákazník	<b>Datum odběru:</b> 17.03.11 - <b>Čas odběru:</b> 19:30 <b>Datum přijetí:</b> 18.03.11 <b>Datum zpracování:</b> 18.03.11 - 25.03.11	
<b>Identifikace vzorku:</b> Olomouc, Na Vozovce 7, dešťová voda (Místo odběru)		
<b>Postup vzorkování:</b> Odběr vzorku nebyl proveden pracovníkem laboratoře		<b>Analýza č:</b> 1225 V

**Stanovení vybraných ukazatelů ve vzorku povrchové vody**

**Fyzikální, chemické a organoleptické ukazatele:**

PARAMETR	SYMBOL	VÝSLEDEK	JEDNOTKA	SOP	METODA	NEJ.
Chrom celkový	Cr	4.00	µg/l	21	ČSN EN ISO 11885	13 v
Kadmium	Cd	<0.500	µg/l	53	ČSN EN ISO 5961	
Olovo	Pb	<1.00	µg/l	53	ČSN EN ISO 5961	
Rtuť	Hg	1.3	µg/l	22	ČSN 75 7440	

**Nejistota stanovení:** Ve sloupci "NEJ." jsou uvedeny rozšířené nejistoty jednotlivých stanovení jako součin směrodatné odchylky opakovatelnosti a koeficientu rozšíření (k=2), což pro normální rozdělení odpovídá pravděpodobnosti pokrytí 95%. Uvedené nejistoty nezahrnují nejistotu vzorkování.  
**Prohlášení:** Výsledky analýz se vztahují pouze na zkoušený vzorek. Bez písemného souhlasu zkušební laboratoře nesmí být protokol reprodukován jinak než celý. Číslo akreditované zkoušky je uvedeno ve sloupci "SOP". Stanovení označená "\*" nejsou akreditovaná, "s" jsou provedena u subdodavatele. Zkoušky označené "(V)" ve sloupci "METODA" byly provedeny na pracovišti Prostějov-areál ACHP, 798 12 Kralice n/H..

**Schválení:**



Zpracoval a schválil:  
  
 RNDr. Šárka Kubová  
 zástupce vedoucího laboratoře

Datum vystavení protokolu: 25.03.11	Číslo protokolu: 998/VOD	Strana: 1/1
-------------------------------------	--------------------------	-------------

LITOLAB, spol. s r.o., Chudobín - č.p. 83, PSČ: 783 21, Česká republika, tel.: 585 377 001-2, fax: 585 377 003, e-mail: laborator@litolab.cz  
 ZAPIS DO OBCHODNÍHO REJSTŘÍKU: Krajský obchodní soud v Ostravě, oddíl C, vložka 11160, DiČ: CZ49608568, IČO: 49 60 85 68