

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Fakulta rybářství a ochrany vod

Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Bakalářská práce

**Otravy ryb kyanidy – přehledová studie**

**Autor:** Tereza Švecová

**Vedoucí bakalářské práce:** doc. Ing. Hana Kocour Kroupová, Ph.D.

**Konzultant bakalářské práce:** Ing. Klára Zálhová

**Studijní program a obor:** Ochrana vod

**Forma studia:** Prezenční

**Ročník:** 3.

České Budějovice, 2023

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem autorem této kvalifikační práce a že jsem ji vypracovala pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu použitých zdrojů.

Datum:

Podpis studenta:.....

Tereza Švecová

## **Poděkování**

Ráda bych poděkovala své vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Haně Kocour Kroupové, Ph.D. a konzultantce Ing. Kláře Zálahové za spolupráci, odbornou pomoc, poskytnuté rady a cenné připomínky při vypracování této bakalářské práce.

# JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

Fakulta rybářství a ochrany vod

Akademický rok: 2021/2022

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Tereza ŠVECOVÁ  
Osobní číslo: V20B042P  
Studijní program: B0588A030002 Ochrana vod  
Téma práce: Otravy ryb kyanidy – přehledová studie  
Zadávající katedra: Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

### Zásady pro vypracování

V neznečištěných přírodních vodách se kyanidy vyskytují pouze ve stopovém množství. Jejich zdrojem mohou být některé řasy a bakterie, případně se mohou také uvolňovat z rostlinných glykosidů obsahujících CN skupinu. Ve vysokých koncentracích jsou kyanidy obsaženy v různých průmyslových odpadních vodách a kalech, především z povrchové a tepelné úpravy kovů, tepelného zpracování uhlí a výroby karbidu vápenatého, některých polymerů, hnojiv a herbicidů. Používají se rovněž k extrakci zlata a stříbra z rudy. Pokud se nevyčištěné odpadní vody či kaly s obsahem kyanidů dostanou do vodního recipientu, dochází obvykle k masovému úhynu ryb a jiných vodních živočichů.

Cílem práce je proto poskytnout ucelený přehled o publikovaných poznatcích o toxicitě a mechanismu účinku kyanidů u ryb a havarijních stavech způsobených únikem kyanidů do vodního prostředí.

Metodický postup: práce bude spočívat ve studiu vědecké literatury a dalších informačních zdrojů vztahujících se k zadanému tématu. Publikované výsledky výzkumu toxicity kyanidů pro různé druhy ryb budou přehledně zpracovány. Práce bude rovněž obsahovat přehled o významných havarijních úhynech ryb spojených s únikem kyanidů do vodního prostředí u nás i ve světě.

Rozsah pracovní zprávy: 40-60 stran  
Rozsah grafických prací: dle potřeby  
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná

### Seznam doporučené literatury:

Alabaster, J. S., Shurben, D. G., Mallett, M. J., 1983. The acute lethal toxicity of mixtures of cyanide and ammonia to smolts of salmon, *Salmo Salar* L. at low concentrations of dissolved oxygen. *Journal of Fish Biology* 22: 215-222.

Eisler, R., 1991. Cyanide Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review. U. S. Fish and Wildlife Service, Biological Report 85 (1.23), Maryland, USA, 55 pp.

Hanawa, M., Harris, L., Graham, M., Farrell, A. P., Bendell-Young, L. I., 1998. Effects of cyanide exposure on *Dascyllus aruanus*, a tropical marine fish species: lethality, anaesthesia and physiological effects. *Aquarium Sciences and Conservation* 2: 21-34.

Kovacs, T.G., Leduc, G., 1982a. Sublethal toxicity of cyanide to rainbow trout (*Salmo gairdneri*) at different temperatures. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 39: 1389-1395.

Kovacs, T.G., Leduc, G., 1982b. Acute toxicity of cyanide to rainbow trout acclimated at different temperatures. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 39: 1426-1429.

Kroupová, H., Svobodová, Z., Koller, J., Rederer, L., Máchová, J., 2006. Úhyny ryb v souvislosti s havarijními úniky kyanidů – přehled. In: Vykusová, B. (Ed.), *Sborník příspěvků z IX. České ichtyologické konference*, 73-77, Vodňany.

Leduc, G. 1984. Cyanide in water: toxicological significance. *Aquatic Toxicology* 2: 153-224.

Madeira, D., Andrade, J., Leal, M. C., Ferreira, V., Rocha, R. J. M., Rosa, R., Calado, R., 2020. Synergistic Effects of Ocean Warming and Cyanide Poisoning

in an Ornamental Tropical Reef Fish. *Frontiers in Marine Science* 7.

Smith, L. L., Broderius, S. J., Oseid, D. M., Kimball, G. L., Koenst, W. M., 1978. Acute toxicity of hydrogen cyanide to freshwater fishes. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 7: 325-337.

Soldán, P., Pavonič, M., Bouček, J., Kokeš, J., 2001. Baia Mare Accident-Brief Ecotoxicological Report of Czech Experts. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 49: 255-261.

Velíšek, J., Svobodová, Z., Blahová, J., Máchová, J., Stará, A., Dobšíková, R., Šíroká, Z., Modrá, H., Valentová, O., Randák, T., Štěpánová, S., Kocour Kroupová, H., Maršálek, P., Grabic, R., Zusková, E., Bartošková, M., Stancová, V., 2018. *Vodní toxikologie pro rybáře*. 2. upravené vydání, FROV JU, Vodňany, 658 s

Pitter, P., 2015. *Hydrochemie*. 5. vydání, VŠCHT Praha, Praha, 792 s.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Hana Kocour Kroupová, Ph.D.**  
Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Klára Zálahová**  
Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Datum zadání bakalářské práce: **21. ledna 2022**

Termín odevzdání bakalářské práce: **2. května 2023**

  
\_\_\_\_\_  
**prof. Ing. Pavel Kozák, Ph.D.**  
děkan

JIHOČESKÁ UNIVERZITA  
V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH  
FAKULTA RYBÁŘSTVÍ A OCHRANY VOD  
Zátiší 726/II  
389 05 Vodňany (2)

  
\_\_\_\_\_  
**prof. Ing. Tomáš Randák, Ph.D.**  
ředitel

## Obsah

1.	Úvod.....	8
2.	Formy výskytu kyanidů.....	9
3.	Přeměny a stabilita kyanidů ve vodním prostředí .....	11
3.1.	Biologické a biochemické děje .....	11
3.2.	Chemické přeměny .....	15
4.	Zdroje kyanidů .....	17
4.1.	Přírodní zdroje kyanidů .....	17
4.2.	Antropogenní zdroje .....	18
4.2.1.	Průmyslové zdroje kyanidů.....	18
4.2.2.	Zemědělství a rybolov.....	19
4.2.3.	Léčiva.....	20
4.2.4.	Posypová sůl.....	21
4.2.5.	Vojenské využití.....	21
5.	Mechanismus účinku.....	21
5.1.	Klinické příznaky akutních otrav.....	22
5.2.	Patologickomorfologický nález .....	23
5.3.	Detoxikace .....	24
5.3.1.	Terapie akutních otrav.....	24
6.	Toxicita kyanidů.....	24
6.1.	Akutní toxicita kyanidů .....	24
6.1.1.	Vliv fyzikálně chemických parametrů na toxicitu kyanidů .....	30
6.1.2.	Toxicita kyanidů pro různá vývojová stádia .....	32
6.1.3.	Diagnostika akutních otrav .....	33
6.2.	Sub-chronická a chronická toxicita.....	34
7.	Legislativní požadavky na kvalitu vody ve vztahu ke kyanidům .....	35

8.	Případy havarijních úhynů ryb způsobených kyanidy v České republice.....	36
8.1.	Únik kyanidů do řeky Jihlavy (1964) .....	36
8.2.	Únik kyanidů do řeky Lubině (1967) .....	37
8.3.	Únik kyanidů do řeky Lomnice a do sádek rybářství v Blatné (1968).....	37
8.4.	Únik kyanidů do řeky Ostravice (1973) .....	38
8.5.	Únik kyanidů do řeky Jizery (1976) .....	38
8.6.	Únik kyanidů do řeky Bečvy (1979).....	39
8.7.	Únik kyanidů do Červeného potoka a Litavky (1980) .....	39
8.8.	Únik kyanidů do Ohře (1981).....	39
8.9.	Únik kyanidů do řeky Svitavy (1986).....	39
8.10.	Únik kyanidů do řeky Ostravice (1998) .....	40
8.11.	Únik kyanidů do řeky Labe (2006).....	40
8.12.	Úhyn ryb na řece Bečvě (2020) .....	43
9.	Případy havarijních úhynu ryb způsobených kyanidy ve světě .....	44
9.1.	Havárie v Baia Mare (Rumunsko) .....	44
9.2.	Kyanidová havárie na řece Barskoon (Kyrgyzstán) .....	45
9.3.	Úniky kyanidů v Ghaně .....	46
9.4.	Únik kyanidů v San Juan (Argentina).....	47
10.	Závěr .....	49
11.	Přehled použité literatury .....	52
12.	Abstrakt .....	59
13.	Abstract .....	60

# 1. Úvod

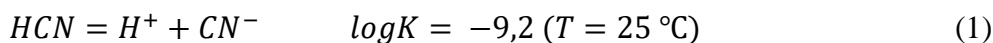
V neznečištěných přírodních vodách se kyanidy vyskytují pouze ve stopových množstvích. Přírozeně je produkují některé bakterie, řasy nebo rostliny. Vysoké koncentrace kyanidů jsou však obsaženy v průmyslových odpadních vodách. Kyanidy jsou i v nízkých koncentracích vysoce toxické a pokud dojde k jejich úniku do recipientu, často dochází k masovým úhynům ryb a dalších vodních organismů. To samozřejmě přiláká pozornost médií a široké veřejnosti.

Cílem práce bylo poskytnout ucelený přehled o formách výskytu kyanidů, o jejich mechanismu působení a toxicitě pro jednotlivé druhy ryb v závislosti na podmínkách prostředí. Cílem bylo dále shrnout přirozené i antropogenní zdroje kyanidů a vypracovat přehled případových studií o havarijních únicích kyanidů do vodních prostředí v České republice i ve světě, které byly dosud publikovány.



## 2. Formy výskytu kyanidů

Kyanidy se ve vodním prostředí mohou vyskytovat v jednoduché formě, komplexně vázané formě či v organických sloučeninách obsahujících  $CN^-$  skupinu. Souhrn všech zmíněných forem označujeme termínem celkové (veškeré) kyanidy. Jednoduché kyanidy jsou pro vodní organismy silně toxické. Mezi jednoduché kyanidy, patří anion  $CN^-$  a nedisociovaná molekula HCN (kyselina kyanovodíková). Kyselina kyanovodíková bývá také označována jako kyanovodík, kyselina kyanhydrová či kyselina prusová, poslední zmíněný termín nacházíme pouze ve starší technické literatuře (Leduc, 1984; Pitter, 2015). Kyselina kyanovodíková se řadí mezi slabé kyseliny (Pitter, 2015). Rovnováha mezi oběma formami jednoduchých kyanidů se ustanovuje podle rovnice 1:



Výskyt jednotlivých forem jednoduchých kyanidů ve vodě v závislosti na pH je uveden v Tab. č. 1.

Tab. č. 1 Závislost podílu nedisociované (HCN) a disociované ( $CN^-$ ) formy z celkové koncentrace jednoduchých kyanidů na hodnotě pH vody (Schäperclaus a kol., 1990; Velišek a kol., 2014).

pH	HCN (%)	$CN^-$ (%)
7	100	0
8	93	7
9	60	40
10	10	90
11	2	98

Anion  $CN^-$ , tedy volný kyanidový ion, má velkou schopnost koordinovat se jako ligand a vytvářet komplexní kyanidy. Stabilita vzniklých komplexů se liší a je na ní závislá jejich toxicita. Čím vyšší je stabilita komplexu, tím se jeho toxicita snižuje. Mezi jedny z nejstabilnějších patří kyanokomplexy  $[Co(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Au(CN)_4]$  a  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ . Tyto komplexy podléhají rozkladu až v silně kyselém prostředí. Naopak málo stabilní jsou kyanokomplexy  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  a  $[Cd(CN)_4]^{2-}$ , které mohou za určitých podmínek uvolňovat kyselinu kyanovodíkovou. Středně stabilní je např. kyanokomplex  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ . Některé kyanokomplexy podléhají fotochemické degradaci a uvolňují HCN. Například roztoky hexakynoželeznatanů  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  a hexakynoželezitanů  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  po expozici slunečnímu světlu vykazovaly mnohem vyšší toxicitu než vzorky uchovávané ve tmě. Tento fakt může být významný při vypouštění odpadních vod obsahujících kyanidové

komplexy do recipientu (Pitter, 2015). Hexakyanokobaltitan draselný ( $K_3[Co(CN)_6]$ ) je považován za jeden z velmi stabilních komplexů ačkoliv vykazuje značnou fotolabilitu. Vlivem působení UV záření dochází k jeho rozkladu (Little a kol. 2007).

Kyanidy se mohou dále vyskytovat v organické formě. Mezi organicky vázané kyanidy patří nitrily, kyanhydriny a kyanogenní glykosidy. Jedná se o organické sloučeniny, které obsahují atom uhlíku vázaný trojnou vazbou na atom dusíku a připojený na jakýkoliv uhlíkatý řetězec (obecný vzorec:  $R-C\equiv N$ ). Nitrily jsou obsaženy například v některých pesticidech a nylonových produktech. Přirozeně se vyskytují například v olejích rostlin. Kyanogenní glykosidy jsou běžně produkovány rostlinami a jejich hydrolyzou se uvolňuje kyanovodík. Organicky vázané kyanidy mají oproti volným kyanidům nízkou chemickou reaktivitu a jsou snadno biologicky degradovatelné (Baxter, 2006; Rabinowitz a Vogel, 2009).

Vzhledem k odlišné toxicitě volných a komplexních kyanidů a vzhledem k problémům spojeným s jejich stanovením bylo navrženo odlišovat skupiny kyanidů dle jejich toxicity. Podle tohoto kritéria je snaha analyticky dělit kyanidy na: **1) silně toxické kyanidy** (volné), **2) silně a středně toxické kyanidy** ( $HCN$ ,  $CN^-$ , komplexní kyanidy se  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Cu$  a  $Ni$ ) a **3) celkové kyanidy** (včetně kyanokomplexů železa a kobaltu). Pro toto rozdělení byla vyvinuta řada analytických metod, které však uvedené rozdělení splňují jen z části (Pitter, 2015).

Z analytického hlediska, rozlišujeme kyanidy podle podmínek pro uvolnění  $HCN$  ze vzorku. Rozlišujeme tak kyanidy **silně těkavé**, **kyanidy snadno uvolnitelné** a **celkové kyanidy**. Mezi **silně těkavé kyanidy** se řadí jednoduché kyanidy a komplexní kyanidy  $Zn$ ,  $Cd$  a částečně  $Cu$ .  $HCN$  u těchto sloučenin lze ze vzorku uvolnit difúzí při hodnotě  $pH$  6 a teplotě  $20\text{ }^\circ C$ . **Snadno uvolnitelné kyanidy** jsou takové, z kterých lze uvolnit  $HCN$  vytěsněním vzduchem při teplotě  $20\text{ }^\circ C$  a  $pH$  4 v přítomnosti Chelatonu 3 a zinku. Stanoví se takto jednoduché kyanidy a podíl kyanidů vázaných v komplexech  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Cu$  a  $Ni$  jako např.  $[Cu(CN)_4]^{3-}$ ,  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  a  $[Cd(CN)_4]^{2-}$ . Dále do této skupiny řadíme chlorované kyanidy – kyanidy  $K$ ,  $Ca$ ,  $Mg$  a  $Na$ . Kyanokomplexy s vyšší stabilitou se při těchto podmínkách nerozkládají (Horáková a kol., 2007).

Vytěsňování  $HCN$  u snadno uvolnitelných kyanidů probíhá ve speciální aparatuře složené z promývačky k zachycení  $CO_2$ , titrační baňky s dělicí nálevkou, zpětného chladiče a absorpční nádoby. Maximální stanovitelná koncentrace  $CN^-$  je  $50\text{ mg}\cdot l^{-1}$

a minimální stanovitelná koncentrace je  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Celkové kyanidy jsou stanovovány uvolněním HCN ze vzorku pomocí destilace z prostředí HCl a za přítomnosti měďných iontů (Horáková a kol., 2007).

Jednou z metod, kterou lze stanovit kyanidové ionty je spektrofotometrická metoda po reakci s pyridinem a kyselinou barbiturovou. Tato metoda je vhodná pro vzorky s koncentracemi  $\text{CN}^-$  nižšími než  $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Avšak při zbarvení nebo zákalu absorpčního roztoku nelze tuto metodu využít. Metodu dále nelze použít, pokud při vytěšňování vznikají  $\text{SO}_x$  a  $\text{NO}_x$ . Další metodou pro stanovení  $\text{CN}^-$  je odměrná argentometrická metoda s indikátorem. Tato metoda není vhodná pro zbarvené a silně zakalené absorpční roztoky. Touto metodou lze stanovit koncentrace kyanidů od  $0,005 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (Horáková a kol., 2007).

Mezi další využívané analytické metody pro stanovení kyanidů ve vzorcích patří metody chromatografické zahrnující plynovou, kapalinovou a iontovou chromatografii (Bolstad-Johnson a kol., 2000). Některé analytické metody pro stanovení kyanidů a kyanogenních sloučenin jsou založeny na chemiluminescenci či elektrochemické detekci (Kelada, 1989; Krynitsky a kol., 1986; Lundquist a Sörbo, 1989; Nonomura a Hobo, 1989; Wu a kol., 1989).

### 3. Přeměny a stabilita kyanidů ve vodním prostředí

Jednoduché kyanidy jsou ve vodách poměrně nestabilní a podléhají chemické i biochemické degradaci. Této vlastnosti lze využívat například při čištění odpadních vod obsahujících i více než  $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  kyanidů (Pitter, 2015).

#### 3.1. Biologické a biochemické děje

Navzdory vysoké toxicitě kyanidů existují mikroorganismy, které jsou schopné kyanidy asimilovat. Tyto organismy jsou označovány jako kyanotrofní a využívají kyanid jako zdroj uhlíku a dusíku pro svůj růst, přičemž dochází k přeměně kyanidů na látky méně toxické jako jsou například oxid uhličitý a amoniak. Mezi tyto organismy se řadí především některé druhy bakterií rodů *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Acinetobacter* a *Burkholderia*, kvasinek, hub (*Rhizopus oryzae*, *Rhizoctonia solani*), řas a rostlin (např. *Papaver dubium* – mák pochybný, *Phaseolus vulgaris* – fazol obecný) (Luque-Almagro a kol., 2018).

Rychlost biodegradace se primárně mění v závislosti na teplotě a pH. Nejrychleji celý proces probíhá v rozmezí hodnot pH 6-9 a při teplotě 20-40°C. Dále také zaleží na tom, v jaké formě se kyanidy vyskytují. Nejlépe degradovatelné jsou volné kyanidy. Hůře degradovatelné jsou kyanidové komplexy zinku, niklu a mědi. Nejhůře podléhají biologické degradaci komplexy kyanidu s železem. Biodegradace (neboli tzv. mikrobiální degradace) kyanidů za pomoci hub, řas, bakterií a kvasinek se prozatím jeví jako nejvhodnější způsob ekologického odstraňování kyanidů z prostředí nebo také z odpadů či odpadních vod (Luque-Almagro a kol., 2018).

Bakterie a houby k přeměně kyanidů nejčastěji využívají reakce hydrolytické. Díky kterým dochází k přímé přeměně kyanidu až na amoniak a karboxylové kyseliny. K hydrolyze kyanidu na netoxické sloučeniny je zapotřebí řada různých enzymů. Jedná se například o enzymy hydratáza, nitrilhydratáza, thiokyanáthydroláza, nitriláza, kyanidhydratáza a kyaniddihydratáza. Pomocí enzymů dochází k přeměně volných kyanidů ( $\text{HCN}$  či  $\text{CN}^-$ ) na formamid ( $\text{HCONH}_2$ ) za spotřeby vody. Ke vzniku formamidu dochází díky hydrolyze a narušení trojné vazby, kterou zajišťuje enzym kyanidhydratáza, jak je vidět v rovnici č. 2 v Tab. č. 2 (Sharma a kol., 2019). Formamid se pak dále přemění až na  $\text{CO}_2$  a  $\text{NH}_3$  (Kunz a kol., 1992). Přeměnu  $\text{HCN}$  za spotřeby vody a vzniku kyseliny mravenčí ( $\text{HCOOH}$ ) a amoniaku ( $\text{NH}_3$ ), která je znázorněna v Tab. č. 2 v rovnici 3, zajišťuje enzym kyaniddihydratáza. Dva výše zmíněné enzymy spadají do „nadrodiny nitriláz“ a nacházejí se zejména v houbách (kyanidhydratáza) a bakteriích (kyaniddihydratáza). Tyto enzymy jsou schopné takto katalyzovat i rozklad řady nitrilů (Cosmos a kol., 2020; Sharma a kol., 2019).

Enzymy nitriláza a nitrilhydratáza jsou schopné přeměny organicky vázaných kyanidů (aromatických a alifatických nitrilů) na odpovídající amid nebo kyselinu. V Tab. č. 2 je činnost těchto enzymů znázorněna v rovnicích 4 a 5 (Cosmos a kol., 2020). Biochemická hydrolyza za přítomnosti enzymů probíhá poměrně rychle. Tyto reakce mohou probíhat i bez účasti enzymů, poté se jedná o chemickou hydrolyzu, která probíhá v neutrálním prostředí velmi zvolna (Pitter, 2015).

Mezi biochemické přeměny kyanidů spadají i reakce oxidační. Během oxidační reakce dochází k rozkladu kyanidu na amoniak a oxid uhličitý vlivem reakce kyanidu s kyslíkem. Oxidační reakce vyžadují přítomnost NADPH (nikotinamidadeninukleotid fosfát), který naruší trojnou vazbu. Enzymy podílející se na oxidaci jsou kyanidmonooxygenáza,

kyanáza a kyaniddioxygenáza. Kyaniddioxygenáza umožňuje přeměnu kyanidu na amoniak a oxid uhličitý. Pomocí kyanidmonooxygenázy dojde k přeměně kyanidu na kyanát. Kyanáza poté umožňuje přeměnu kyanátu na amoniak a oxid uhličitý. Zmíněné oxidační reakce jsou znázorněny v rovnicích 7 a 8 v Tab. č. 2. Kyanáza je důležitá pro řadu bakterií, hub, rostlin i živočichů, které chrání před otravou kyanátem (Cosmos a kol., 2020).

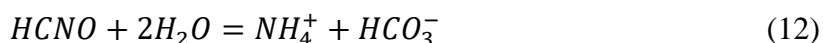
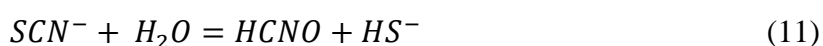
Dalšími reakcemi, které jsou však mikroorganismy využívány poměrně málo, jsou reakce redukční. Během těchto reakcí dochází k přenosu elektronů, jak je vidět v rovnici 6 v Tab. č. 2. Kyanid je využíván jako zdroj dusíku a následně dochází k produkci metanu a amoniaku. Enzym nitrogenáza umožňuje redukci dusíku prostřednictvím reakce s ATP za vzniku amoniaku (Cosmos a kol., 2020).

Některé známé mikroorganismy jako například *Escherichia coli* degradují kyanid na méně toxické sloučeniny za pomoci substitučních reakcí. Rostliny využívají tyto reakce k rozkladu kyanidu, který je v nich produkován syntézou ethylenu, pomocí enzymu  $\beta$ -kyanoalanin syntázy. Během reakce dochází k substituci thiolové skupiny cysteinu kyanidem za vzniku nitrilu  $\beta$ -kyanoalaninu a současného uvolňování sulfanu. K substituci thiolové skupiny může dojít i u alfa-L-aminokyseliny O-acetyl-L-serinu, pak vznikají acetáty (Cosmos a kol., 2020; Machingura, 2016). Oba typy těchto reakcí jsou znázorněny v rovnicích 9 a 10 v Tab. č. 2.

Tab. č. 2 Příklady biologických přeměn kyanidů

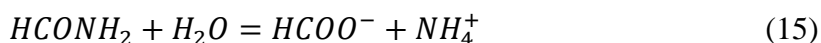
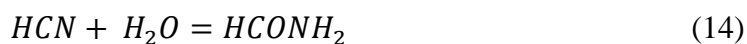
Typ reakce	Enzym	Chemická reakce	Organismus	Číslo rovnice
Hydrolytické	Kyanidhydratáza	$HCN + H_2O \rightarrow HCONH_2$	<i>Bacillus sp.</i> , <i>Stemphylium loti</i>	2
	Kyaniddihydratáza	$HCN + 2H_2O \rightarrow HCOOH + NH_3$	<i>Fusarium sp.</i> , <i>P. fluorescens</i>	3
	Nitrilhydratáza	$R - CN + H_2O \rightarrow R - CONH_2$	<i>Gloeocerospora sp.</i>	4
	Nitriláza	$R - CN + 2H_2O \rightarrow R - COOH$	<i>P. putida</i> , <i>F. lateritium</i>	5
Redukční	Nitrogenáza	$HCN + 2H + 2e^- \rightarrow CH_2 + NH + H_2O$ $HCN + 2H + 2e^- \rightarrow CH_2 + NH + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CH_3 + NH + 2H + 2e^-$ $\rightarrow CH_4 + NH_3$	<i>Rhizobium ORS5711</i>	6
Oxidační	Kyanidmonooxygenáza	$HCN + O_2 + H^+ + NAD(P)H \rightarrow HOCN + NAD(P)^+ + H_2O$	<i>Klebsiella oxytoca</i>	7
	Kyaniddioxygenáza	$HCN + O_2 + 2H^+ + NAD(P)H \rightarrow CO_2 + NH_3 + NAD(P)^+$	<i>P. chrysosporium</i>	8
Substituční	Kvanoalaninsyntáza	$Cystein + CN^- \rightarrow \beta - \text{kyanoalanin} + H_2S$ $O - \text{acetyl} - 1 - \text{serin} + CN^- \rightarrow \beta - \text{kyanoalanin} + CH_3COO^-$	<i>E. coli</i> , <i>Bacillus sp.</i>	9
			<i>A. vineladii</i>	10

Kyanidy mohou také reagovat s některými sloučeninami síry. Za přítomnosti mitochondriálního enzymu sirné transferázy (rhodanázy) dochází k přenosu síry z thiosíranu na kyanid a vzniká tak thiokyanatan ( $\text{SCN}^-$ ), který je asi sedmkrát méně toxický než kyanid. Thiokyanatan je dále biodegradován. Během biodegradace thiokyanatanu nejdříve dochází k hydrolýze podle rovnice 11, kde vzniká hydrogensulfid a kyselina fulminová ( $\text{HCNO}$ ). Následně dochází k hydrolýze vzniklé  $\text{HCNO}$  za vzniku amoniaku a hydrogenuhličitanu a k oxidaci hydrogensulfidu na sírany a vodíkový ion. Tyto reakce jsou znázorněny v rovnicích 12 a 13. Enzym rhodanáza je obsažena v játrech a ledvinách některých živočichů, dále také v některých rostlinách a bakteriích (*Escherichia coli*, *Azotobacter vinelandii*). Zdrojem sloučenin síry pro reakci s kyanidy jsou proteiny, které obsahují komplexy železa a síry a nacházejí se především v mitochondriích. Dále může být síra uvolněna z buněčných struktur v podobě sulfidické síry, působením dithiothreitolu. Dalším zdrojem sloučenin síry mohou být nerosty obsažené v podloží např. pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ) či chalkocit ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) a jejich oxidační produkty (např. polysulfidy, thiosírany) (Hung a Pavlostathis, 1997; Hyšpler a kol., 2022; Kuyucak a Akcil, 2013; Park a kol., 2017; Patočka, 2004).



### 3.2. Chemické přeměny

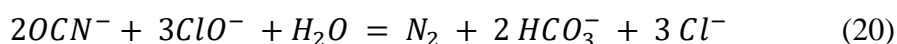
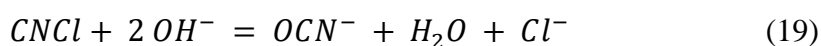
Nejběžnější chemickou přeměnou kyanidů je chemická hydrolýza. Během hydrolytických reakcí dojde k reakci kyanidu s  $\text{H}_2\text{O}$  za vzniku formamidu a následně dochází k přeměně formamidu na formiát a amoniak, jak je znázorněno v rovnicích 14 a 15 (Pitter, 2015).



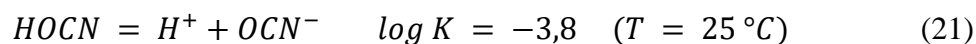
Kyanidy mohou podléhat i oxidaci, jak je patrné z rovnic 16 a 17 (Pitter, 2015). Při oxidaci kyanidů dochází k přeměně kyanovodíku na kyselinu kyanatou. Kyselina kyanatá pak dále reaguje s vodou za vzniku oxidu uhličitého a amoniaku (Yépez a Scharifker, 2003).



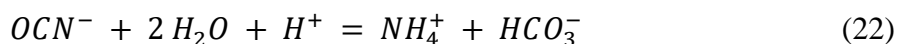
Při čištění kyanidových odpadních vod je využívána oxidace chlorem, peroxidem či ozonem. Oxidace probíhá přes kyanatany a často vyžaduje katalýzu některými kovy (např. Cu a Mn). Oxidace kyanidů je důležitá především při čištění průmyslových odpadních vod. Při oxidaci kyanidu chlorem dochází k reakcím podle rovnic 18, 19 a 20. Reakcí vzniká toxický chlorkyan (CNCl). Reakce je velmi rychlá a probíhá v širokém rozsahu hodnot pH. V alkalickém prostředí podléhá chlorkyan hydrolyze na řádově méně toxický kyanatan. V některých případech lze kyanatan oxidovat až na molekulový dusík a formy oxidu uhličitého (Pitter, 2015).



Kyanatany ( $\text{OCN}^-$ ) jsou další složkou, která bývá obsažena v průmyslových odpadních vodách. Kyanatany se ve vodě přirozeně nevyskytují, ale vznikají v odpadních vodách obsahujících kyanidy po jejich chemických úpravách (oxidací). Kyselina kyanatá disociuje dle rovnice 21 (Pitter, 2015).



V přírodních vodách a za běžných hodnot pH jsou kyanatany ve formě  $\text{OCN}^-$ . V alkalickém prostředí jsou poměrně stálé ale v kyselém či neutrálním pH dochází vlivem chemické nebo biologické hydrolyzy ke vzniku hydrogenuhličitanů a amonných iontů dle rovnice 22. Kyanatany jsou asi 1000krát méně toxické než volné kyanidy, a proto se často volné kyanidy převádějí oxidací jen na kyanatany (Pitter, 2015).



Kyanidové sloučeniny mohou podléhat fotochemické degradaci a vlivem toho následně dochází k uvolnění molekuly HCN. Tyto reakce mohou probíhat přímo a nepřímo. Přímo k nim dochází v případě, že kyanid absorbuje světelné záření a vlivem toho, dochází k jeho rozkladu. Nepřímo přenáší absorbující látka energii té látky, která je následně degradována (Burešová a kol., 2016; Pitter, 2015).



## 4. Zdroje kyanidů

Kyanidy jsou, i přes svou toxicitu, hojně rozšířené v různých formách života včetně bakterií, řas, hub a rostlin. Dokonce je nalzáme i v živočišné říši např. u stonožek, brouků nebo motýlů. Nejvýznamnějším zdrojem kyanidů jsou však průmyslové odpadní vody, které se poté mohou podílet na znečištění povrchových vod a způsobovat úhyny vodních organismů (Dubey a Holmes, 1995).

### 4.1. Přírodní zdroje kyanidů

Přírodním zdrojem kyanidů mohou být různé druhy bakterií, řas, hub a vyšších rostlin, které syntetizují a vylučují kyanidy především v rámci obranného či útočného metabolismu (Luque-Almagro a kol., 2018; Way, 1984).

Hlavní potravinářskou plodinou, která obsahuje zvýšené koncentrace kyanogenních glykosidů je maniok (*Manihot esculenta*). Maniok je základní složkou lidské stravy v řadě zemích a někdy se přidává i do krmných směsí pro zvířata jako náhrada dražších obilných semen. Maniok obsahuje 90 % celkového přítomného kyanidu ve formě linamarinu (kyanogenní glykosid) a zbytek ve formě volného kyanidu. Relativně vyšší obsah kyanidů mají dále například bambusové výhonky (*Bambusa spp.*), lněné semínko (*Linum sp.*), fazol měsíční (*Phaseolus lunatus*), čirok (*Sorghum halepense*) či proso (*Panicum Miliaceum*). Jeden z velmi často studovaných kyanogenních glykosidů je amygdalin (Laetril). Ten se může ve vyšších koncentracích vyskytovat například v meruňkách (*Prunus armeniaca*), broskvích (*Prunus persica*), jablkách (*Malus domestica*), hruškách (*Pyrus communis*) a mnoha částech bobkovišně lékařské (*Prunus laurocerasus*). Všechny tyto rostliny mají potenciál uvolňovat kyanid při požití. Mezi faktory umocňující hromadění kyanidů v kyanogenních rostlinách patří především vysoký obsah dusíku a nízký obsah fosforu v půdách. Vysoký potenciál pro zvýšený obsah kyanogenních glykosidů je u nezralých plodů a rychle rostoucích rostlin. Například v Turecku, kde jsou semínka a jádra meruněk a broskví vyhledávanou pochoutkou, dochází poměrně často k akutním otravám kyanidem (Eisler, 1991).

Kyanidy mohou být rovněž produktem metabolismu některých bakterií. Některé kmeny půdní bakterie *Pseudomonas fluorescens* vylučují řadu metabolitů, včetně HCN, a tak zabraňují hnilobě kořenů tabáku, která je způsobena houbou *Thielaviopsis basicola* (Voisard a kol., 1989). Pro *Pseudomonas* je velmi důležitá přítomnost kyslíku, bez

kterého by nedocházelo k produkci HCN. Pro optimální průběh kyanogeneze je navíc potřebná optimální koncentrace železa a fosfátů.

V přírodních neznečištěných vodách se koncentrace kyanidů pohybují v rozmezí asi 0,001 – 0,05 mg·l<sup>-1</sup>. Schopnost produkovat kyanid mají někteří zástupci fotosyntetizujících mikroorganismů, a to zelené a modrozelené řasy v rámci jejich metabolismu dusičnanů. Jednou z modrozelených řas uvolňujících značné množství HCN je *Anacystis nidulans*, která uvolňuje HCN za pomoci histidinu (Leduc, 1984).

Zdrojem kyanidů mohou být i požáry v přírodě. Spalováním biomasy se totiž do atmosféry uvolňuje HCN a acetonitril (CH<sub>3</sub>CN). Kyanid je produkován pyrolýzou aminokyselin, dikarboxylových kyselin a kyanogenních glykosidů obsažených v rostlinách. Emise obsahující kyanid se do povrchových vod dostávají difúzí, srážkami, dálkovým transportem a suchou depozicí. Kyanidové sloučeniny se mohou vyluhovat i ze zbytkového popele (Barber a kol., 2003).

## 4.2. Antropogenní zdroje

### 4.2.1. Průmyslové zdroje kyanidů

Kyanidy jsou hojně využívány v galvanickém průmyslu a také v metalurgii při extrakci zlata a stříbra z rudy. Kyanid je velmi dobře schopen vázat tyto drahé kovy, a to i přesto, že jsou v rudě obsaženy ve velmi malém množství. Těchto vlastností se využívá i při odmašťování a čištění různých kovů (Halsall, 1996; Towill a kol, 1978). Například v Kanadě se přes 90 % vytěženého zlata získává z rud kyanizačním procesem. Tento proces spočívá ve vyluhování zlata z rudy jako komplexu kyanidu a zlata a následně ve vysrážení zlata za pomoci zinkového prachu. Během toho procesu dochází ke vzniku mnoha kyanidových sloučenin (Simovic a Snodgrass, 1985). Při extrakci zlata je požadováno, aby roztoky dosahovaly minimálních hodnot pH 10,5 z toho důvodu, že se za těchto podmínek kyanid vyskytuje ve formě CN<sup>-</sup>. Při těchto podmínkách je pak ztráta kyanidu těkáním ve formě HCN omezená. Kdyby toto zajištěno nebylo, proces by byl nebezpečný, nepraktický, ekonomicky nevýhodný a ekologicky závadný (Eisler, 1991).

Kyanidy se dále vyskytují v odpadních vodách z železáren a oceláren. Také jsou využívány při výrobě karbidu vápenatého (CaC<sub>2</sub>), který je důležitým meziproduktem při chemickém zpracování uhlí a je využíván jako unikátní činidlo při řadě syntéz a v nanotechnologiích. Z výše zmíněných provozů dochází k občasnému úniku

kyanidových odpadních vod do vodních toků (Chen a kol., 2022; Eisler, 1991). Dále můžeme nalézat vyšší koncentrace kyanidů v oblastech ropných rafinérií, elektráren a spalování pevného odpadu či na skládkách určených k likvidaci kyanidových odpadů. Mezi další průmyslové zdroje kyanidů se řadí fotografický průmysl a koksárny (Eisler, 1991; Leduc, 1984).

Při výrobě různých syntetických materiálů a plastů jsou hojně využívány nitrily. Nitrily mají tendenci polymerizovat, což je jejich zásadní výhoda při výrobě syntetických vláken, pryskyřic, barviv, rozpouštědel, elastomerů, insekticidů a maziv. Kyanidy jsou jednou ze základních složek při výrobě syntetického kaučuku. Vyráběné plastické materiály obsahují látky jako polyakrylonitril a polyuretan, který je vysoce chemicky i mechanicky odolný, elastický, lehký a pevný. Polyuretan je využíván pro výrobu čalounění, matrací, nátěrových hmot, laků a textilních vláken. Polyakrylonitril se například používá při výrobě látek, potahů, ve vycpávkách a oděvech. Při likvidaci a spalování výše zmíněných materiálů dochází k uvolňování toxických forem kyanidů do ovzduší či vody. Asi 50 % hmotnosti polymeru je při tepelném rozkladu teoreticky dostupných jako HCN. V odpadních vodách z výroby těchto materiálů můžeme zaznamenat zvýšené koncentrace nitrilů včetně methylmethakrylátu, akrylonitrilů a adiponitrilu. Mnoho studií prokázalo že jsou nitrily vysoce toxické, mutagenní a karcinogenní. Přestože odpadní vody obsahující nitrily podléhají čistícím procesům, zbytkové nitrily mohou prosakovat a znečišťovat podzemní vody (An a kol., 2018; Eisler, 1991).

Kyanidy jsou také využívány při výrobě některých chemických látek určených pro zemědělství (detergentů, hnojiv, herbicidů). Dikyan ( $\text{CN}_2$ ) je další častou složkou pesticidních přípravků. Dikyan může mimo jiné vznikat jako meziprodukt při výrobě některých hnojiv. Dalším meziproduktem je například chlorkyan ( $\text{CNCl}$ ), který vzniká při výrobě herbicidů.

Průmyslové odpadní vody mohou obsahovat mezi  $0,01$  a  $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  celkových kyanidů. Obecně lze říct, že kyanidy se v průmyslových odpadních vodách vyskytují především jako komplexní sloučeniny (Eisler, 1991; Leduc, 1984).

#### 4.2.2. Zemědělství a rybolov

HCN se díky své vysoké akutní toxicitě a snadné difúzi široce využívá k fumigaci lodí, budov či skladišť. Dochází tím k vyhubení králíků, hlodavců i velkých predátorů (např.

kojotů – nyní již zakázáno). Toto opatření je využíváno i v zahradnické praxi k boji s hmyzími škůdci, kteří si vyvinuli rezistenci vůči jiným pesticidům (Ballantyne, 1988; Homan, 1987). Nejčastější složkou fumigačních prášků je bromkyan ( $\text{CNBr}$ ), kyanid vápenatý  $\text{Ca}(\text{CN})_2$  nebo kyanid sodný  $\text{NaCN}$ . Tyto prášky jsou foukány do nor nebo se aplikují na podlahu ve sklenících. Po styku s vodou se z těchto přípravků začne vyvíjet plynná  $\text{HCN}$ .  $\text{HCN}$  uvolňovaná z  $\text{Ca}(\text{CN})_2$  je využívána k aplikaci na mandle, obiloviny, ořechy a koření (Eisler, 1991).

V zemědělství nacházejí dále své využití např. thiokyanatan sodný ( $\text{NaSCN}$ ) jako součást herbicidů; thiokyanatan amonný ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) jako defoliant bavlny nebo kyanamid vápenatý ( $\text{Ca}(\text{CN}_2)$ ), který je obsažen v rostlinných hnojivech. Kyanidové sloučeniny se také využívají při konzervaci syrové zeleniny (Eisler, 1991).

V Anglii a Skotsku se dříve sloučeniny kyanidu využívaly i k „lovu“ ryb. Kyanid sodný byl aplikován do vodního prostředí a ryby byly poté odloveny, přičemž na rybách nebyly viditelné žádné známky poškození. Kyanid sodný se také dříve využíval při kontrolních odlovech ryb v některých státech USA. V současnosti je kyanid sodný využíván při odlovu v tropických oblastech jako jsou Filipíny, Indonésie nebo Srí Lanka. Kyanid sodný je aplikován v takových koncentracích, které ryby neusmrtí ale způsobí jim malátnost a apatii. Odlov ryb v těchto zemích je nelegální, sankce však nejsou v dostatečné výši, aby dosáhly úplného odstranění těchto praktik. Výše zmíněné země jsou jedněmi z největších celosvětových exportérů tropických ryb. Bylo prokázáno, že kyanid sodný vypouštěný do prostředí nepůsobí negativně nejen na ryby ale i korály, které bělají. Dochází totiž k narušení jejich biologie a následně může dojít k tak závažnému poškození, které vede až k jejich úhynu (Bale, 2016; Eisler, 1991; Towill a kol., 1978).

#### 4.2.3. Léčiva

Dříve byly kyanidové sloučeniny obsaženy i v některých léčivech. Kyanidové sloučeniny byly využívány k léčbě hypertenze a rakoviny. Nitroprusid sodný ( $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) byl používán více než 30 let k léčbě těžké hypertenze a k minimalizaci krvácení během operací. Amygdalin, jako výtazek z meruňkových jader, byl využíván k léčbě rakoviny (Eisler, 1991). Kontrolované klinické studie však nepotvrdily, že by měl amygdalin příznivé účinky na pacienty s rakovinou, naopak dochází k neustále větším pochybnostem kvůli vedlejším účinkům. I přesto, že Úřad pro

potravin a léčiva (FDA) v USA a Evropská komise zakázaly jeho používání, je stále možné ho nelegálně koupit (Milazzo a kol., 2006).

V odpadech ze zdravotnictví nebývají nalézány zvýšené koncentrace kyanidů, avšak po úpravě chlorací je možné naměřit koncentrace dosahující až 64  $\mu\text{g/l CN}^-$ . Bylo zjištěno, že se v nemocničních odpadních vodách vyskytovaly látky (jednalo se především o hydantoin, látku využívanou jako konzervační a antibakteriální složku v drogistice), které byly zdrojem zvýšené koncentrace kyanidů. Díky tomuto zjištění bylo navrženo, že při čištění nemocničních odpadních vod se bude provádět pečlivá optimalizace dávkování oxidačních činidel, upravování pH a oxidačně redukčního potenciálu, aby bylo vzniku kyanidů zamezeno (Tatsumoto a Hattori, 1988).

#### 4.2.4. Posypová sůl

Posypová sůl je aktivně využívána v zemích s vyšší intenzitou sněhových srážek. Po její aplikaci snadno dochází ke splavení a kontaminaci povrchových vod. Posypové soli se běžně upravují protispékavými látkami, aby docházelo k rovnoměrnému rozsypávání soli. Příkladem protispékavé látky je hexakynoželezitan sodný, který se vlivem slunečního světla rozkládá za vzniku vysoce toxického volného kyanidu. Další protispékavou látkou je hexakynoželezitan tetrasodný  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (ferrokyanid sodný), která je pro ryby vysoce toxický (Eisler, 1991; Ohno, 1989).

#### 4.2.5. Vojenské využití

Poprvé byly kyanidy použity jako chemická zbraň (bojová chemická látka) během 1. světové války, kdy Francie vyrobila asi 3,6 milionů kyseliny kyanovodíkové a využívala ji v různých směsích. Použití však nebylo příliš úspěšné. Více než 500 000 kg HCN bylo dále vyrobeno během 2. sv. v. Japonskem, Sovětským svazem a USA. Není však známo, do jaké míry byla HCN jako chemická zbraň použita (Eisler, 1991).

## 5. Mechanismus účinku

Jednoduché kyanidy se dostávají do těla ryb difúzí zejména ve formě HCN, jelikož molekula HCN prostupuje snáze buněčnými membránami než forma  $\text{CN}^-$ . V momentě, kdy se kyanidy dostanou přes žábry, kůži nebo střevní epitel do těla ryb, jsou molekuly HCN okamžitě přenášeny krví do všech orgánů a tkání (Eisler, 1991; Pitter, 2015). Toxický účinek kyanidů spočívá v blokaci enzymatických systémů obsahujících kovy, a to především železa. Dochází tím zejména k narušení mechanismů, zajišťujících

tkáňové dýchání, blokováním enzymu cytochromoxidázy v mitochondriích. Samotná blokáce cytochromoxidázy je dvoustupňový proces, kdy v prvním stupni kyanid pronikne do proteinové štěrbině a naváže se na železo v cytochromoxidáze. Následně dojde ke vzniku stabilního komplexu cytochromoxidáza-CN. Tím je zabráněno přenosu elektronu z cytochromoxidázy na molekulu kyslíku a dochází k narušení celého dýchacího řetězce a zastavení buněčného dýchání. Buňky pak nejsou schopny přijímat kyslík a ten se hromadí v krvi. V důsledku toho je koncentrace kyslíku ve venózní krvi stejná jako v arteriální. Dochází tedy k takzvané arterializaci venózní krve. Tento jev bývá snadno opticky pozorovatelný, krev a žábry totiž vykazují nápadně jasnou červenou barvu (Eisler, 1991; Leduc, 1984; Piskač a kol., 1985; Svobodová a Sehonová, 2021). V důsledku nedostupnosti kyslíku ve tkáních pak dochází k přechodu z aerobního metabolismu na anaerobní a vyčerpání některých energeticky bohatých látek jako je glykogen, adenosintrifosfát a fosfokreatin. Následně dochází k rozvoji metabolické acidózy vlivem tvorby laktátu anaerobní glykolýzou. Hypoxií a acidózou je nejvíce narušen centrální nervový systém, což vede k zástavě dechu a následně až ke smrti (Eisler 1991; Velíšek a kol., 2014). Kyanidy rovněž způsobují inhibici aktivity adenosintrifosfatázových enzymů (Dube a Hosetti, 2010; Shwetha a kol., 2012). U ryb dochází k narušení osmoregulačního mechanismu právě vlivem inhibice adenosintrifosfatáz (ATPáz) a následné blokáce aktivního transportního systému žaberního epitelu i chloridových buněk (Velíšek a kol., 2014). Kyanidy blokují celou řadu dalších enzymů a biologických systémů např. nitrátreduktázu, nitritreduktázu, katalázy a peroxidázy. Vážou se i na myoglobin (Eisler, 1991).

### 5.1. Klinické příznaky akutních otrav

Klinické příznaky při otravě ryb kyanidy jsou charakterizovány nervovými poruchami, poruchami dýchání a dlouhou dobou agonie (Velíšek a kol., 2014). Objevuje se zvýšená ventilace, zrychlené a nouzové dýchání u hladiny, ztráta rovnováhy, tonicko-klonické křeče, třes a nekoordinované pohyby. Mezi další nepříznivé účinky kyanidů patří zhoršená schopnost plavání a zvýšená náchylnost vůči predaci (Eisler, 1991; Velíšek a kol., 2014). U lososovitých ryb může nevratně narušit schopnost plavání koncentrace volného kyanidu již od  $0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (Doudoroff, 1976).

## 5.2. Patologickomorfologický nález

Charakteristickým znakem otravy kyanidy bývá na první pohled jasně červené zbarvení žaber a krve vlivem překysličení. V některých případech se v tělní dutině vyskytuje i transudát s krví. Na kůži se mohou objevit krváceniny (Svobodová a kol., 1987; Velíšek a kol., 2014). Dále dochází k rozsáhlému poškození a nekrotickým jater. Vystavení ryb po dobu 9 dnů koncentracím  $0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  HCN způsobilo rozsáhlé nekrózy na játrech ačkoli na žábách nebylo zaznamenáno žádné větší poškození (Eisler, 1991).



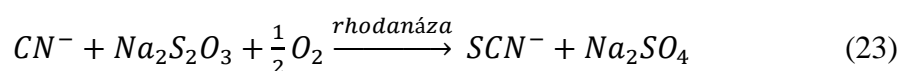
Obr. č. 1 Jasně červená barva žaber jako důsledek otravy kyanidy (z archivu Laboratoře vodní toxikologie a ichthyopatologie FROV JU)



Obr. č. 2 Krváceniny na kůži intoxikovaných ryb (Český rybářský svaz)

### 5.3. Detoxikace

Detoxikační mechanismus kyanidů je zprostředkován enzymem rhodanáza. Rhodanáza detoxikuje v žábrech, játrech a ledvinách kyanidový ion. Dochází k tomu, že většina  $CN^-$  reaguje s thiosíranem a vzniká téměř netoxický thiokyanatan ( $SCN^-$ , thiokyanát, rhodanid). Reakce je znázorněna v rovnici 23. Thiokyanatan je následně vylučován z těla po dobu několika dnů. Díky tomu, že je detoxikační proces poměrně rychlý, mohou ryby přijímat určité subletální dávky kyanidů po dlouhou dobu bez vážnějšího poškození (Eisler, 1991; Goldstein a Rieders, 1953; Lanno a Dixon, 1996; Leduc, 1984; Piskač a kol., 1985;). Aplikace thiosíranu do vody obsahující kyanidy snižuje toxicitu kyanidů pro ryby, pravděpodobně zvýšením rychlosti detoxikace kyanidu na thiokyanatan (Towill a kol. 1978).



#### 5.3.1. Terapie akutních otrav

U ryb, které nejsou nevratně poškozeny a jsou včas přeneseny do čisté vody, dochází k poměrně rychlé regeneraci a odbourání kyanidů z těla. Aplikací thiosíranu sodného do vody můžeme zvýšit rychlost detoxikace kyanidů na thiokyanatany (Towill a kol., 1978).

## 6. Toxicita kyanidů

### 6.1. Akutní toxicita kyanidů

Toxicita kyanidů pro vodní organismy je závislá na poměru výskytu jednotlivých forem kyanidů, ne na koncentraci celkových kyanidů. Pro vodní organismy jsou vysoce toxické především volné kyanidy (Pitter, 2015). Koncentrace  $0,003 - 0,005 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  HCN je pro sladkovodní ryby uváděna jako bezpečná (Leduc, 1984). V tabulce č. 3 jsou shrnuty hodnoty letálních koncentrací jednoduchých kyanidů pro různé druhy ryb. V testech toxicity, ze kterých byly získány údaje pro tabulku č. 3, byly použity jako zdroj kyanidů různé kyanidové soli, a to kyanid sodný, kyanid draselný, kyanid zinečnatý nebo kyanid měďný. Aby bylo možné porovnávat letální koncentrace kyanidů pro jednotlivé druhy ryb i v případě, že byly v testu toxicity použity různé kyanidové soli, přepočítala jsem hodnoty koncentrací jednotlivých kyanidových sloučenin na HCN, protože tyto látky ve vodě zcela disociují a za běžných hodnot pH vody pak převládá forma HCN. Jak je vidět



v Tab. č. 3, tak například pro pstruha duhového byla letální koncentrace 72hLC50 HCN velmi nízká, a to 0,039 mg·l<sup>-1</sup>. Dalším vysoce citlivým druhem ryby z hlediska kyanidů byl cejn černý, pro kterého byla zjištěna hodnota 96hLC50 HCN 0,039 mg·l<sup>-1</sup>. Ze 14 zkoumaných druhů ryb naopak vyšší odolnost vůči jednoduchým kyanidům vykazovala katla obecná (*Gibelion catla*), živorodka duhová (*Poecilia reticulata*), příčnoústka indická (*Cirrhinus mrigala*), kapr obecný (*Cyprinus carpio*) a karas zlatý (*Carassius auratus*). Letální koncentrace HCN při 96hodinové expozici se pro různé druhy ryb pohybovaly v rozsahu od 0,039 mg·l<sup>-1</sup> do 0,551 mg·l<sup>-1</sup>. Z Tab. č. 3 je zřetelné, že s rostoucí délkou expozice se toxicita pro téměř všechny zkoumané druhy zvyšovala. Výjimkou byla živorodka duhová, pro kterou byly hodnoty LC50 stejné při expozici trvající 24 i 96 hodin.

Tab. č. 3 Akutní toxicita jednoduchých kyanidů pro různé druhy ryb

Druh ryby	Sloučenina	LC50 sloučeniny; (LC50 HCN) (mg·l <sup>-1</sup> )	Expozice (h)	Teplota (°C)	pH	Literatura
Katla obecná ( <i>Gibelion catla</i> )	CuCN	0,76 (0,229)	96	27±1	7,4±0,2	Basaling, a Praveen, 2011
Okoun říční ( <i>Perca fluviatilis</i> )	KCN	0,24 (0,100)	144	12,1±0,4	7,78±0,13	Solbé a kol., 1985
Plotice obecná ( <i>Rutilus rutilus</i> )		0,27 (0,110)	168	15,8±0,2	7,78±0,21	
Příčnoústka indická ( <i>Cirrhinus mrigala</i> )	Zn(CN) <sub>2</sub>	0,35 (0,160)	96	27±1	7,4±0,2	Shwetha, a Hosetti, 2009
Cejn černý ( <i>Acanthopagrus butcheri</i> )	NaCN	0,07 (0,039)	96	*	*	Manar a kol., 2011; Pablo a kol., 1997
Okoun australský ( <i>Macquaria novemaculeata</i> )		0,109 (0,060)	96	*	*	Manar a kol., 2011; Pablo a kol., 1997
Kapr obecný ( <i>Cyprinus carpio</i> )		1,00 (0,551)	96	24	7,2±0,3	David a kol., 2009
Karas zlatý ( <i>Carassius auratus</i> )		0,856 (0,472)	6	25,0± 0.1	7,74±0,08	Cardwel a kol., 1976
		0,330 (0,182)	24			
	0,318 (0,175)	96				
	0,309 (0,170)	120				
Slunečnice velkoploutvá ( <i>Lepomis macrochirus</i> )	0,176 (0,097)	6	25,4± 0.2	7,68±0,13	Cardwel a kol., 1976	
	0,149 (0,082)	24				
	0,134 (0,074)	48				
	0,124 (0,068)	120				

Vysvětlivky: \* = Údaj není k dispozici

Tab. č. 3 Akutní toxicita jednoduchých kyanidů pro různé druhy ryb – pokračování

Druhy ryby	Sloučenina	LC50 sloučeniny (LC50 HCN) (mg·l <sup>-1</sup> )	Expozice (h)	Teplota (°C)	pH	Literatura
Jelec jesen ( <i>Leuciscus idus</i> )	NaCN	0,5 (0,276) 0,07 (0,039)	24 48	*	*	Velišek a kol., 2014; Wasserschadstoffkatalog, 1981
Jeleček velkohlavý ( <i>Pimephales promelas</i> )		0,196 (0,108) 0,181 (0,100) 0,120 (0,120)	3 6 120	25,3± 0,2	7,64±0,08	Cardwel a kol., 1976
Siven americký ( <i>Salvelinus fontinalis</i> )		0,260 (0,143) 0,196 (0,108) 0,156 (0,086)	6 24 96	15,4± 0,5	7,83±0,03	Cardwel a kol., 1976
Sumeček tečkovaný ( <i>Ictalurus punctatus</i> )		0,249 (0,137) 0,166 (0,092)	6 20	25,2± 0,2	7,85±0,10	Cardwel a kol., 1976
Tilapie nilská ( <i>Oreochromis niloticus</i> )		0,387 (0,213)	96	25 ± 0,3	7,9±0,05	Ramzy, 2014
Pstruh duhový ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	KCN	0,07 (0,039)	72	*	*	Velišek a kol., 2014; Wasserschadstoffkatalog, 1981
Živorodka duhová ( <i>Poecilia reticulata</i> )		0,8 (0,332) 0,8 (0,332)	24 96	*	*	

Vysvětlivky: \* = Údaj není k dispozici

Údaje o akutní toxicitě komplexních sloučenin kyanidů pro ryby jsou uvedeny v Tab. č. 4. Všechny letální koncentrace kyanokomplexů jsou zde přepočítány i na hodnoty koncentrací HCN, aby bylo možné lépe porovnávat toxicitu jednotlivých sloučenin mezi sebou. Toxicita komplexně vázaných kyanidů je závislá na stabilitě celého komplexu (Pitter, 2015). Toxicita se zvyšuje se snižující se stabilitou komplexu, protože z nestabilního komplexu se snáze uvolňuje HCN. Nejvíce stabilní jsou kyanokomplexy kobaltu, zlata a železa. Mezi jedny z nejméně stabilních komplexů se řadí komplexy kyanidu se zinkem, kadmíem nebo mědí (Pitter, 2015). Právě komplexy mědi a kadmia vykazovaly při testech toxicity jeden z nejvyšších toxických účinků na ryby, jak je uvedeno v Tab. č. 4. K relativně vysoké toxicitě těchto komplexů může přispívat i vliv mědi a kadmia, které patří mezi toxické kovy.

V toxicitě kyanokomplexů pro různé druhy ryb existují poměrně velké rozdíly, jak je patrné z Tab. č. 4. Komplex  $K_3[Fe(CN)_6]$ , kterému byly vystaveni jedinci živorodky duhové, cejna černého a okouna australského, působil toxicky na každý uvedený druh ryb jinou měrou. U živorodky duhové byla pozorována vysoká odolnost vůči tomuto kyanokomplexu. Hodnota 96hLC50 pro tento kyanokomplex dosahovala až  $1200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Poměrně vysoká citlivost byla zjištěna u okouna australského, pro kterého hodnota 96hLC50 byla  $2,83 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Nejvyšší citlivost vykazoval cejn černý s hodnotou 96hLC50  $1,73 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Stejně druhy ryb byli dále vystaveni i kyanidovému komplexu  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Podobně jako v předchozím případě, nejvyšší odolnost vykazovala živorodka duhová, pro kterou hodnoty 96hLC50 dosahovaly až  $816 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Pro okouna australského byla zjištěna hodnota 96hLC50  $285 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Nejtoxičtější byl komplex  $K_4[Fe(CN)_6]$  pro cejna černého, u kterého byla vypočtena hodnota 96hLC50  $205 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Na živorodce duhové bylo testováno 7 různých kyanokomplexů (Velíšek a kol., 2014; Wasserschatstoffkatalog, 1981). Vzhledem k tomu, že každý z těchto kyanokomplexů má ve své molekule kov o jiné atomové hmotnosti, je podle mého názoru správnější porovnávat hodnoty LC50 jednotlivých kyanokomplexů přepočítané na HCN. Jako nejtoxičtější z testovaných kyanokomplexů byl prokázán  $K_2[Hg(CN)_4]$ , kde hodnota 96hLC50 HCN byla  $0,06 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Toxicita zbylých komplexů klesala v tomto pořadí:  $K_2[Cd(CN)_4]$ ,  $K_2[Fe(CN)_4]\cdot 3H_2O$ ,  $Na_3[Cu(CN)_4]$ ,  $K_4[Ni(CN)_4]\cdot 3H_2O$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$ , Nejméně toxický byl pro živorodku duhovou komplex  $K_3[Fe(CN)_6]$ , pro který byla naměřena hodnota 96hLC50 HCN  $590 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Tab. č. 4 Akutní toxicita komplexních sloučenin kyanidů pro ryby (převzato z Velíšek a kol., 2014, upraveno a doplněno).

Druh ryby	Sloučenina	LC50 sloučeniny; (LC50 HCN) (mg·l <sup>-1</sup> )	Expozice (h)	Literatura
Živorodka duhová ( <i>Poecilia reticulata</i> )	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	816 (359)	96	Wasserschadstoffkatalog,1981
Cejn černý ( <i>Acanthopagrus butcheri</i> )		205 (90)	96	Manar a kol., 2011; Pablo a kol., 1997
Okoun australský ( <i>Macquaria novemaculeata</i> )		285 (125)	96	Manar a kol., 2011; Pablo a kol., 1997
Živorodka duhová ( <i>Poecilia reticulata</i> )	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	1200 (590)	96	Wasserschadstoffkatalog,1981
Cejn černý ( <i>Acanthopagrus butcheri</i> )		1,73 (0,85)	96	Manar a kol., 2011; Pablo a kol., 1997
Okoun australský ( <i>Macquaria novemaculeata</i> )		2,83 (1,39)	96	Manar a kol., 2011; Pablo a kol., 1997
Pstruh duhový ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	Na <sub>3</sub> [Cu(CN) <sub>4</sub> ]	0,55 (0,25)	96	Wasserschadstoffkatalog,1981
Živorodka duhová ( <i>Poecilia reticulata</i> )	K <sub>2</sub> [Cd(CN) <sub>4</sub> ]	1,64 (0,61)	24	
		1,53 (0,56)	96	
	K <sub>2</sub> [Hg(CN) <sub>4</sub> ]	5,5 (1,55)	24	
		0,2 (0,06)	96	
	K <sub>4</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ].3H <sub>2</sub> O	382 (111)	24	
		92 (27)	96	
	K <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>4</sub> ].3H <sub>2</sub> O	2,1 (0,78)	24	
		2,1 (0,78)	96	
	Na <sub>3</sub> [Cu(CN) <sub>4</sub> ]	5,8 (2,65)	24	
		2,7 (1,23)	96	

### 6.1.1. Vliv fyzikálně chemických parametrů na toxicitu kyanidů

Obecně lze uvést, že až na výjimky se toxicita kyanidů snižuje se zvyšující se teplotou. Tento fakt je přisuzován tomu, že se zvyšující se teplotou dochází ke zvyšování aktivity enzymu rhodanázy, což je enzym, který se podílí na detoxikaci kyanidů. Hodnoty letálních koncentrací kyanidů pro některé druhy ryb v závislosti na teplotě jsou zaznamenány v Tab. č. 5. Vliv teploty na toxicitu kyanidů pro různá vývojová stadia u jednotlivých druhů ryb je patrný z údajů v Tab. č. 6. U pstruha duhového (*Oncorhynchus mykiss*) a pstruha obecného (*Salmo trutta*) se toxicita kyanidů se zvyšující teplotou jednoznačně snižovala. Snižování toxicity kyanidů se vzrůstající teplotou bylo patrné, i když méně výrazné, i u slunečnice velkoploutvé (*Lepomis macrochirus*), sivena amerického (*Salvelinus fontinalis*) a okouna žlutého (*Perca flavescens*) Vliv teploty na toxicitu kyanidů však nebyl prokázán například u jelečka velkohlavého (*Pimephales promelas*) (Kovacs, 1979; Leduc, 1984; Schäperclaus a kol., 1990; Smith a kol., 1979; Svobodová a kol., 1987; Svobodová a kol., 2008).

Tab. č. 5 Vliv teploty na akutní toxicitu kyanidů pro jednotlivé druhy ryb (převzato z Velíšek a kol., 2014, upraveno a doplněno).

Druh ryby	Teplota (°C)	96hLC50 HCN (mg·l <sup>-1</sup> )	Literatura
Pstruh duhový ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	6	0,028	Kovacs, 1979
	12	0,042	
	18	0,068	
Pstruh potoční ( <i>Salmo trutta</i> )	4	0,053	Smith a kol., 1979
	6	0,062	
	9	0,068	
	12	0,073	
	15	0,098	
	18	0,143	
Jeleček velkohlavý ( <i>Pimephales promelas</i> )	15	0,121	
	20	0,137	
	25	0,129	
Slunečnice velkoploutvá ( <i>Lepomis macrochirus</i> )	15	0,075	
	20	0,108	
	25	0,125	
Okoun žlutý ( <i>Perca flavescens</i> )	15	0,090	
	18	0,094	
	21	0,102	
Siven americký ( <i>Salvelinus fontinalis</i> )	7	0,075	
	10	0,088	
	13	0,099	

Při poklesu pH pod 7 dominuje nedisociovaná forma HCN, anion CN<sup>-</sup> začíná být dominantní formou až při vzrůstu hodnot pH nad 9,2 (Pitter, 2015). Při hodnotách pH

6,8 - 8,7, tedy hodnotách, které se ve vodách přirozeně vyskytují, není vliv pH na toxicitu kyanidů příliš významný (Velíšek a kol., 2014). Vliv změn pH na toxicitu kyanidů u jelečka velkohlavého (*Pimephales promelas*) je znázorněn v Tab. č. 6. Jeleček velkohlavý byl pro test vybrán z důvodu své poměrně velké tolerance k různým podmínkám prostředí. Přežívá jak v kyselých rašelinných jezerech, tak i v jezerech s vysokým pH. V rozsahu pH od 6,8 do 8,2 se letální koncentrace kyanidů pro jelečka velkohlavého nijak výrazně nelišily. V rozsahu pH od 8,3 do 9,2 docházelo však k mírnému poklesu letálních koncentrací kyanidů, tzn. toxicita kyanidů se mírně zvyšovala. V druhém uvedeném rozsahu hodnot pH už nabývá ve vodě na významu disociovaná forma kyanidů ( $\text{CN}^-$ ). Tyto výsledky tedy úplně neodpovídají předpokladu, že by nedisociovaná forma (HCN) měla být toxicitější formou než  $\text{CN}^-$  (Smith a kol., 1979).

Tab. č. 6 Vliv změny pH na akutní toxicitu HCN u jelečka velkohlavého (*Pimephales promelas*) (Smith a kol., 1979)

pH	96hLC50 HCN ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )
6,8	0,124
7,6	0,115
8,2	0,122
8,7	0,109
9	0,104
9,2	0,083

Při vyšší koncentraci rozpuštěného kyslíku ve vodě se toxicita kyanidů snižuje. U lososa obecného (*Salmo salar*) byla stanovena hodnota 24hLC50 HCN ve výši  $0,024 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  při koncentraci rozpuštěného kyslíku  $3,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Při  $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  rozpuštěného kyslíku byla hodnota 24hLC50 rovna  $0,073 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (Velíšek a kol., 2014). U váčkového plůdku pstruha potočního, který byl vystaven koncentracím rozpuštěného kyslíku od  $3,50$  do  $7,96 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  bylo prokázáno, že toxicita HCN byla významně ovlivněna obsahem rozpuštěného kyslíku. Při koncentraci rozpuštěného kyslíku  $3,50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  byla 96hLC50 HCN  $0,071 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , oproti tomu při koncentraci  $7,96 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  rozpuštěného kyslíku vzrostla 96hLC50 na  $0,207 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Pokles hladiny rozpuštěného kyslíku pod  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  způsobil u juvenilních stádií ryb zvýšenou citlivost ke kyanidům, jak lze vidět v Tab. č. 7 (Smith a kol., 1979). Změny obsahu kyslíku ve vodě a jejich vliv na toxicitu kyanidů pro testované druhy ryb jsou znázorněny v Tab. č. 7.

Tab. č. 7 Vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku (při stejné teplotě) na toxicitu kyanidů pro jednotlivé druhy ryb (v juvenilním stádiu) (Smith a kol., 1979)

Rybí druh	Teplota (°C)	Koncentrace rozpuštěného kyslíku (mg·l <sup>-1</sup> )	96hLC50 HCN (mg·l <sup>-1</sup> )
Siven americký ( <i>Salvelinus fontinalis</i> )	10	4	0,077
		6	0,088
		8	0,094
Jeleček velkohlavý ( <i>Pimephales promelas</i> )	20	4,7	0,082
		5,2	0,125
		6,1	0,137
Slunečnice velkoploutvá ( <i>Lepomis macrochirus</i> )	25	3,5	0,098
		5,0	0,113
		7,0	0,125
Okoun žlutý ( <i>Perca flavescens</i> )	21	5	0,096
		6	0,102
		7	0,108

### 6.1.2. Toxicita kyanidů pro různá vývojová stádia

Ze všech vývojových stádií vykazují nejvyšší odolnost vůči kyanidům larvy a embrya, naopak vyšší citlivost ke kyanidům se projevila u juvenilů a dospělců. Letální koncentrace kyanidů pro různá vývojová stádia při rozdílných teplotách jsou zaznamenány v Tab. č. 8. Oplozené rybí jikry jsou obvykle vůči kyanidům rezistentní do doby tvorby blastuly. Opožděné účinky, včetně snížení přežití a výskytu malformací embryí a nově vylíhlých jedinců se většinou objevují při koncentracích 0,06 – 0,1 mg·l<sup>-1</sup> HCN (Eisler, 1991). V testech toxicity bylo prokázáno, že se při vyšších teplotách zvýšila toxicita HCN pro jikry jelečka velkoploutvého. Bylo to pravděpodobně z toho důvodu, že u jiker není dostatečně vyvinut detoxikační systém, a proto nemá teplota na detoxikaci žádný vliv, ale zato urychlí příjem kyanidů do organismu. U embryí lososa obecného způsobily koncentrace pouze 0,01 mg·l<sup>-1</sup> HCN různé vývojové vady jako vodnatelnost žloutkového váčku, malformace páteře, úst a očí (Leduc, 1984; Eisler, 1991). U vykuleného plůdku slunečnice velkoploutvé, jejíž jikry byly vystaveny téměř letálním koncentracím HCN, se objevili četné malformace či předčasné líhnutí (Smith a kol., 1979).

Juvenilní ryby jsou obecně citlivější k zvýšeným koncentracím kyanidů při nižších teplotách. Při testování juvenilních jedinců slunečnice velkoploutvé při teplotách od 8,4 do 25 °C se hodnoty letálních koncentrací zvyšovaly společně s teplotou od 0,083 mg·l<sup>-1</sup> HCN až na 0,120 mg·l<sup>-1</sup> HCN (Smith a kol., 1979).



Tab. č. 8 Akutní toxicita kyanidů pro různá vývojová stádia ryb za rozdílných teplot (Smith a kol., 1979)

Rybí druh	Vývojové stádium	Teplota (°C)	96hLC50 HCN (mg·l <sup>-1</sup> )
Jeleček velkohlavý ( <i>Pimephales promelas</i> )	jikra	15	0,352
		20	0,273
		25	0,196
	larva	15	0,121
		20	0,099
		25	0,113
	juvenil	15	0,121
		20	0,137
		25	0,129
Slunečnice velkoploutvá ( <i>Lepomis macrochirus</i> )	larva	20	0,365
		25	0,276
	juvenil	8,4	0,083
		15	0,087
		20	0,108
25	0,120		
Okoun žlutý ( <i>Perca flavescens</i> )	jikra	14	0,317
		18	0,276
	larva	10	0,357
		14	0,395
		18	0,338
	juvenil	15	0,090
		18	0,094
21		0,102	
Siven americký ( <i>Salvelinus fontinalis</i> )	jikra	7	0,212
		10	0,228
		13	0,232
	larva	10	0,35
		13	0,257
	juvenil	6,9	0,075
		10	0,088
13		0,098	

### 6.1.3. Diagnostika akutních otrav

Pro správnou diagnostiku jsou stěžejní anamnestické údaje, uvádějící potenciální zdroj znečištění. Přítomnost kyanidů může být indikována typickým zápachem vody po hořkých mandlích. Vzorek vody je potřeba fixovat a následně stanovit jednoduché a veškeré kyanidy.

K fixaci vzorku jsou využívány látky: **a) kyselina chlorovodíková**, roztok  $c_{\text{(HCl)}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ; **b) hydroxid sodný**, roztok  $c_{\text{(NaOH)}} = 5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a  $c_{\text{(NaOH)}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ; **c) roztok chloridu cínatého**, který je připraven rozpuštěním 5 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  ve 40 ml HCl ve 100ml odměrné baňce a doplní se destilovanou vodou po rysku. Roztok je stálý 1 týden. **d) fenolftalein**, indikátorový roztok – 0,03 g fenolftaleinu rozpuštěno v 90 ml

96%ního ethanolu a přidá se 10 ml trichlormethanu; **e) síran zinečnatý a kademnatý**, roztok – v destilované vodě je rozpuštěno 10 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a 10 g  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  a roztok se dolní do 100 ml destilovanou vodou. **f) síran měďnatý**, roztok – v destilované vodě je rozpuštěno 20 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a doplněno do 100 ml. **g) Chelaton 3**, v 940 ml teplé destilované vody se rozpustí 100 g Chelatonu 3 a doplní se do 1000 ml. **h) tlumivý roztok**, pH = 4. V 1000ml baňce se rozpustí 80 g hydrogenftalanu draselného v 920 ml teplé destilované vody a doplní po rysku; **i) zinek** – prášek (Horáková a kol., 2007).

Ihned po odebrání a zhomogenizování vzorku je dávkováno na 1 litr vzorku 5 ml 5ti molárního roztoku NaOH, 10 ml roztoku fenoftaleinu a 5 ml roztoku  $\text{SnCl}_2$ . Pomocí roztoku HCl nebo NaOH ( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) se upraví pH. Poté se na 1 litr vzorku aplikuje 10 ml roztoku  $\text{ZnSO}_4$  a  $\text{CdSO}_4$ . Vzorek se analyzuje co nejrychleji po odebrání, pokud nelze tak rychle vzorek analyzovat, uchovává se ve tmě a v chladu (Horáková a kol., 2007). Vzhledem k detoxikaci kyanidů v těle ryb, se neprovádí analýza kyanidu v tkáních, v úvahu připadá pouze rozbor tkáně žaber (Velíšek a kol., 2014).

## 6.2. Sub-chronická a chronická toxicita

Chronická expozice ryb subletálními koncentracemi kyanidů má vliv na některé jejich životní funkce. Sledován byl především vliv na růst, reprodukci a schopnost pohybu. Kyanidy negativně ovlivňují reprodukci ryb, a to především snížením produkce spermatogonií (Costa a Ruby, 1984) a snižováním množství a životaschopnosti jiker v důsledku zpomalování procesu sekundárního ukládání žloutku v ovariích (Lesniak a Ruby, 1982; Ruby a kol., 1986). Pro normální vývoj jiker je důležitý vitellogenin. Jedná se o glykolipofosfoprotein přítomný v plazmě ryb během procesu utváření žloutku. Za stimulační estrogenu je syntetizován v játrech a následně uvolňován do ovarií (Eisler, 1991).

U jelečka velkohlavého došlo k významnému snížení počtu vyprodukovaných jiker na samici již při koncentracích  $0,0196 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  HCN. K snížení líhivosti docházelo již při koncentraci  $0,044 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  HCN. U slunečnice velkoploutvé došlo při koncentraci  $0,005 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  HCN po dobu 57 až 289 dnů k úplné inhibici tření. Při koncentraci  $0,019 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  HCN a expozici 57 dní došlo k snížení přežití u plůdku. U pstruha duhového došlo ke snížené produkci spermatogonií po 18 dnech dlouhé expozici kyanidům v koncentraci  $0,01 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  HCN (Eisler, 1991). U pstruha duhového po vystavení

koncentraci pouze 0,01 mg·l<sup>-1</sup> HCN po dobu 12 dnů během počínajících reprodukčního cyklu došlo ke značnému snížení plazmatické hladiny vitellogeninu a snížení hmotnosti ovarii. Jikernačky keříčkovce červenolemého (*Clarias gariepinus*), které byly vystaveny KCN o koncentracích 0,05 mg·l<sup>-1</sup>, vykazovaly významný pokles hladiny vitellogeninu v plasmě po 2–4 týdnech expozice. U samců bylo naopak pozorováno významné zvýšení hladiny vitellogeninu (Authman a kol., 2013; Leduc, 1984).

Bylo zjištěno, že schopnost plavání u sivena amerického byla po měsíční expozici 0,01 mg·l<sup>-1</sup> volného kyanidu výrazně narušena. Schopnost plavat se ještě zhoršila při zvýšení koncentrace na 0,03 mg·l<sup>-1</sup> a následně na 0,05 mg·l<sup>-1</sup> HCN. Průměrná doba plavání se snížila o 75 až 95 %. Po návratu do čisté vody bylo pozorováno zlepšení plavecké rychlosti, ne však navrácení do původního stavu (Smith a kol., 1979). U pstruha duhového byl plavecký výkon vlivem přítomností kyanidů také inhibován a při nižších teplotách docházelo navíc k postupnému zvyšování negativního vlivu kyanidů na schopnost plavat. U lososa kisuč (*Oncorhynchus kisutch*) došlo během osmidenní expozice kyanidům o koncentraci 0,007 mg·l<sup>-1</sup> ke zhoršení plaveckého výkonu o 50 % (Kovacs, 1979).

U cichlid (*Cichlasoma bimaculatum*) vystavených po dobu 12 dnů koncentraci HCN od 0,06 mg·l<sup>-1</sup> až po 0,1 mg·l<sup>-1</sup> došlo k výraznému snížení rychlosti růstu. Po tomto časovém úseku pak došlo v následujících 24 dnech naopak ke stimulaci růstu. V důsledku toho byl vliv na růst za 36 dní téměř zanedbatelný. To nasvědčuje určité aklimatizaci ryb na zvýšené koncentrace kyanidů (Smith a kol., 1979). U ryb dlouhodobě vystavených vysokým koncentracím HCN docházelo k nadměrnému zvětšení hloubky a šířky těla, ale docházelo k inhibici růstu těla do délky. Dále bylo pozorováno, že ploutve testovaných ryb byly abnormálně křehké (Doudoroff, 1976).

## 7. Legislativní požadavky na kvalitu vody ve vztahu ke kyanidům

Volný kyanid (CN<sup>-</sup>) je ve směrnici Evropského parlamentu a Rady č. 2008/105/ES na seznamu „Látek podléhajících přezkumu pro případnou identifikaci jako prioritní látky nebo prioritní nebezpečné látky“. Limitní koncentrace kyanidů pro vodní prostředí České republiky jsou uvedeny v Nařízení vlády č. 445/2021 Sb. (Nařízení vlády, kterým se mění nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění

povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech). Limitní koncentrace celkových kyanidů pro povrchové vody, které jsou využívány nebo u kterých se předpokládá jejich využití jako zdroje pitné vody, vztahující se k místu odběru vody pro úpravu na vodu pitnou je  $0,023 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Pro povrchové vody užívané pro vodárenské účely je limitní koncentrace celkových kyanidů  $0,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Pro snadno uvolnitelné kyanidy je zde uveden limit  $0,005 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Pro odpadní vody z koksárenského průmyslu je pro snadno uvolnitelné kyanidy limit  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Odpadní vody z povrchových úprav kovů včetně plastů a odpadní vody z tepelného upravování kovů mají limitní koncentraci pro celkové kyanidy  $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a pro kyanidy snadno uvolnitelné  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Pro odpadní vody z elektrotechnického průmyslu je stanovena limitní koncentrace pro celkové kyanidy  $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a pro kyanidy snadno uvolnitelné  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Dle vyhlášky č. 275/2004 Sb. (Vyhláška o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy) je pro balenou pramenitou a kojeneckou vodu maximální přípustná koncentrace  $0,005 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  celkových kyanidů.

## 8. Případy havarijních úhynů ryb způsobených kyanidy v České republice

V této kapitole jsou uvedeny případy havarijních úhynů ryb, které se staly na území České republiky a byly zdokumentovány v literatuře.

### 8.1. Únik kyanidů do řeky Jihlavy (1964)

22. 9. 1964 uniklo do řeky Jihlavy 150 kg kyanidů. Havárie byla zapříčiněna vypuštěním kalicí lázně ze závodu národního podniku Tona Jihlava. Došlo k chybnému provedení kvalitativní zkoušky na koncentraci kyanidů, což mělo za následek rozsáhlou otravu ryb a všech dalších vodních živočichů v řece Jihlavě na úseku asi 60 km. Řeka byla zamořena až k Třebíči. K analýze vody došlo až 3. den po havárii a nejvyšší naměřené koncentrace celkových kyanidů ve vodě byly okolo  $0,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Během havárie byla snaha o zmírnění jejího průběhu a bylo proto uskutečněno několik zásahů. Jednalo se o vypouštění ředící vody z vodních nádrží a dále o zachycování vlny toxické látky v předem vypuštěných jezových nádržích. Tato opatření se však jevila jako neúčinná. Tento případ byl významným impulzem pro zpřísnění a rozvoj legislativních norem

v oblasti ochrany vodního prostředí v tehdejší Československu (Česká inspekce životního prostředí; Svobodová a Sehonová, 2021).

## 8.2. Únik kyanidů do řeky Lubině (1967)

V řece Lubině, v místě od vyústění Kopřivničky až po soutok Lubiny s Odrou, došlo 17. 6. 1967 k úhynu ryb. Úhyn byl způsoben únikem kyanidových odpadních vod ze závodu Tatra národní podnik. Kopřivnice. V řece byla zjištěna koncentrace celkových kyanidů  $2,4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . V závodu byly shledány nedostatky jak na potrubí, které odvádělo kyanidové odpadní vody, tak na neutralizační stanici, kam byly kyanidové vody sváděny. Potrubí bylo opatřeno otvory pro čištění, které nebyly zakryty a došlo k přelití na podlahu a z ní do šachet splaškové kanalizace, kde byly zjištěny koncentrace kyanidů až  $221 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . V místě, kde byly vylity kyanidové ionty, nastalo i smísení s kyselými vodami za vzniku jedovatého kyanovodíku. V závodě byli ohroženi i lidé (Česká inspekce životního prostředí; Svobodová a Sehonová, 2021).

## 8.3. Únik kyanidů do řeky Lomnice a do sádek rybářství v Blatné (1968)

V rybářství Blatná došlo 30. 12. 1968 v sádce, která byla první na přítoku vody do sádek, ke změnám chování tržních kaprů, kteří byli připraveni na export. Kapři se shromažďovali u stříku do sádky. Docházelo u nich k nouzovému dýchání a nekoordinovaným pohybům. Zhruba hodinu poté bylo stejné chování pozorováno i v následujících sádkách. Teplota vzduchu byla  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ , voda v sádkách byla zamrzlá vyjma místa u stříku. Obsah kyslíku se zde pohyboval v rozmezí hodnot  $8 - 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Voda zapáchala po hořkých mandlích. Voda do sádek byla přiváděna z řeky Lomnice, která v tu dobu byla také pokryta ledem. Nad přivaděčem vody na sádky byly do řeky Lomnice zaústěny odpadní vody několika průmyslových podniků například z průmyslu potravinářského nebo elektrotechnického. Byly odebrány vzorky vody ze dvou sádek a odeslány na rozbor do VÚRH Vodňany. Vzhledem k tomu, že se na místě vyskytoval zápach hořkých mandlí, byly mimo základních fyzikálně-chemických parametrů, vyhodnoceny i koncentrace celkových kyanidů. Výsledky analýzy vody potvrdily výskyt kyanidů ve vodě (výsledky vyšetření vody na celkové kyanidy jsou uvedeny v Tab. č. 9). Všechny ostatní měřené parametry se neodchylovaly od hodnot běžných pro sádkování. Bylo odebráno 5 kusů ryb o hmotnosti  $2,5 - 3 \text{ kg}$ , které vykazovaly známky otravy. Vyšetření ryb nenasvědčovalo tomu, že by úhyn ryb způsobilo parazitární onemocnění.

V tělní dutině byl zpozorován zvýšený nástřik cév vnitřních orgánů a hlenový povlak na sliznici střeva, které bylo prázdné.

Tab. č. 9 Vyšetření vody v sádkách v Blatné

Stanovený parametr	Sádka č. 1	Sádka č. 2
Barva vody	bezbarvá	bezbarvá
Zápach vody	po hořkých mandlích	po hořkých mandlích
Zákal vody	žádný	žádný
pH	6,8	6,9
Celkové kyanidy ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	1,5	1,2

Sádky byly zbaveny ledu, ryby vyloveny a ihned převezeny do připravených sádek v 5 km vzdálených Tchořovicích, které byly naplněny čistou vodou. Kapři se velmi rychle zotavili a došlo jen k minimálním ztrátám. Tato situace velmi dobře ukazuje na to, že změny vyvolané otravou kyanidy jsou u ryb vratné a nemusí dojít k masovým ztrátám, pokud jsou detoxikační opatření prováděna správně a neprodleně po zjištění otravy (Svobodová a kol., 2014).

#### 8.4. Únik kyanidů do řeky Ostravice (1973)

Z národního podniku Válcovny plechu Frýdek-Místek došlo k úniku mořirenských kalů obsahujících kyanidy do řeky Ostravice. Uniklo asi 600 m<sup>3</sup> kalů, které způsobily úhyn ryb na úseku řeky dlouhém 17 km. K úniku došlo vlivem prasknutí nádrže sloužící k hromadění kalů. Výsledky rozboru vody včetně údajů o naměřených koncentracích kyanidů nejsou k dispozici (Česká inspekce životního prostředí).

#### 8.5. Únik kyanidů do řeky Jizery (1976)

V noci z 12. na 13. října 1976 došlo k úniku alkalické lázně s obsahem zinku a kyanidů z národního podniku Šroubárny Trutnov. Příčinou úniku kyanidových vod byla špatně těsnící spodní část zásobní nádrže (šroubový spoj s gumovou těsnicí vložkou) na alkalicko-kyanidovou lázeň. Tato lázeň se dostala do Odolenovického potoka průsakem z kabelového kanálu do závodní kanalizace a následně do veřejné kanalizace. Pro šroubárnu nebyl zpracován havarijní ani provozní řád. Obsluha řádně nevykonávala dozor nad technickým stavem a neznala možné únikové cesty. Vlivem úniku alkalicko-kyanidových vod došlo k znečištění Odolenovického potoka a následně řeky Jizery. Do těchto toků uniklo 208,5 kg NaCN a 121,5 g zinku. To mělo za následek rozsáhlý úhyn ryb v Odolenovickém potoce a v řece Jizeře na 11 km délky toku. V Odolenovickém potoce dosahovaly koncentrace celkových kyanidů až 15,8 mg·l<sup>-1</sup>. Tato havárie vedla

k zastavení vodárenského odběru vody pro Prahu v Káraném po dobu 37 hodin (Česká inspekce životního prostředí; Svobodová a Sehonová, 2021).

### 8.6. Únik kyanidů do řeky Bečvy (1979)

24. 4. 1979 došlo v nedostatečně zabezpečené galvanizovně národní podnik Tesla Rožnov pod Radhoštěm k úniku mědicí kyanidové lázně, která obsahovala 64 kg kyanidů, do řeky Bečvy. Únik kyanidových vod byl způsoben otevřením ventilu nepřímého parního vytápění a kyanidové mědicí lázně obsluhovatelem, který se z pracoviště vzdálil. Odpadní voda se dostala do řeky Bečvy, kde způsobila hromadnou otravu ryb na 7 km délky toku. V Bečvě byly naměřené koncentrace celkových kyanidů  $3,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a po určitou dobu musel být pozastaven odběr vody pro vodárnu ve Valašském Meziříčí (Česká inspekce životního prostředí).

### 8.7. Únik kyanidů do Červeného potoka a Litavky (1980)

Na Červeném potoce pod Hořovicemi byla 18. 9. 1980 členy Českého rybářského svazu zjištěna havárie. V n. p. ALBA Hořovice došlo k úniku nedostatečně vyčištěné lázně s vysokým obsahem mědi a kyanidů. Na Červeném potoce a na Litavce došlo k totálnímu úhynu vodních živočichů. Naměřené koncentrace celkových kyanidů dosahovaly až  $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  na Červeném potoce a  $10,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  na Litavce. Hrozilo i zasažení řeky Berounky a omezení vodárenského odběru pro Prahu na Vltavě v Praze – Podolí (Česká inspekce životního prostředí).

### 8.8. Únik kyanidů do Ohře (1981)

Vlivem úniku odpadní vody z národního podniku Šroubárna Žatec došlo k znečištění řeky Ohře a hromadnému úhynu ryb. Vypuštěná odpadní voda obsahovala velké množství kyanidu a zinku. Konkrétní naměřené koncentrace kyanidů v řece nejsou k dispozici. Dále byly po určitou dobu omezeny odběry vody pro obyvatelstvo a pro řadu průmyslových podniků (Česká inspekce životního prostředí).

### 8.9. Únik kyanidů do řeky Svitavy (1986)

Dne 22. 7. 1986 v 10 hod byl na řece Svitavě v úseku pod Adamovem zjištěn úhyn ryb. U ryb bylo pozorováno střelovité vyrážení nad hladinu směrem ke břehu a křečovitý pohyb u hladiny v nepřírozené poloze. V zasaženém úseku se vyskytoval například lipan podhorní, střevle potoční, pstruh potoční a cejn velký. Je pravděpodobné, že zdrojem znečištění byl strojírenský podnik Adast Adamov, jelikož nad vyústěním odpadních vod

z tohoto podniku nebyl pozorován žádný úhyn ani známky poškození ryb. V odpoledních hodinách (cca 16 hod) procházela toxická vlna Bílovicemi a úhyn v té době kulminoval. Proud ve Svitavě v té době unášel průměrně 44 kusů poškozených nebo mrtvých ryb za minutu. Úhyn ryb odezníval asi po 20 hodinách v Brně-Maloměřicích. Voda v řece silně zapáchala po hořkých mandlích. Analýza odebraných vzorků vody jasně prokázala, že za úhynem ryb stály vysoké koncentrace kyanidů a zinku ve vodě. Konkrétní naměřené koncentrace nejsou k dispozici. Ryby byly vyšetřeny a byl vyloučen úhyn v důsledku infekčních onemocnění, což tvrzení, že se jedná o otravu kyanidy, podpořilo. Příčinou úhynu bylo především poškození nervového systému a dušení (Svobodová a Sehonová, 2021).

#### 8.10. Únik kyanidů do řeky Ostravice (1998)

26. 9. 1998 večer byl na řece Ostravici pod soutokem s Odrou pozorován úhyn ryb, jednalo se především o drobné ryby. Příčina úhynu nebyla na místě zjištěna a bylo proto zahájeno další šetření. 28. 9. 1998 ráno, došlo k masovému úhynu ryb v toku. Zdrojem kontaminace vody byly odpadní vody z odpovídávacích nádrží z podniku a. s. Vítkovice (železářny). V odpadních plynech z provozu byly obsaženy kyanidy, které se dostaly přes pračku plynů do odpadních vod a následně do řeky. V odpadních vodách ústících do řeky byly v 7 hod naměřeny koncentrace kyanidů  $58,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , ve 12:30  $36,4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a v odpadních vodách z plynočističího zařízení dokonce koncentrace  $127 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Uhynulé ryby byly zachycovány stacionárními normým stěnami. Uhynulé ryby, které se nepodařilo zachytit, byly odplaveny proudem až do Polska. Analýza vody odhalila zvýšenou alkalitu a přítomnost kyanidů. Vlivem vydatných srážek došlo až k sedminásobnému zvýšení průtoku v Ostravici, voda v řece se dostatečně naředila a došlo tak k znatelnému zmírnění vzniklých škod (Česká inspekce životního prostředí; Svobodová a Sehonová, 2021).

#### 8.11. Únik kyanidů do řeky Labe (2006)

9. 1. 2006 ráno došlo v Lučebním závodě Draslovka a.s. Kolín k úniku znečištěné vody z provozu do řeky Labe. V  $30 \text{ m}^3$  odpadních vod bylo obsaženo 600 kg celkových kyanidů z toho 100 kg v toxické formě. Únik odpadní vody byl způsoben selháním plovákového hladinoměru, který signalizoval maximální výšku hladiny v detoxikační jámě. Selhání plováku bylo pravděpodobně způsobeno silnými mrazy okolo  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ , které plovák poškodily. Dále selhal i lidský faktor. Obsluha by při správném výkonu práce s velkou pravděpodobností závadu včas odhalila. Nebyly zjištěny ani zvýšené



koncentrace kyanidů v odpadních vodách, lze tedy předpokládat, že obsluha chybně (jestli vůbec), provedla i kontrolní měření odpadních vod. Vlivem všech těchto faktorů došlo k přeplnění detoxikační jímky, odpadní voda se dostala na zpevněnou okolní plochu a následně se dostala do podnikové kanalizace a odtud do řeky.

Den po havárii, na jezu v Kolíně, byly pozorovány první změny chování ryb. První hlášení o havárii obdržela ČIŽP až 12. 1. 2006 ráno z Nymburka a Poděbrad. Zde byly na vodních dílech Poděbrady (17,7 km od Draslovky) a Nymburk (25,8 km od Draslovky) zaznamenány rozsáhlé úhyny rybí populace. V první fázi šetření byl vyloučen úhyn zapříčiněný nedostatkem kyslíku. Následně byly vzorky ryb a vody analyzovány. Analýza prokázala přítomnost kyanidů. V Nymburce byly naměřeny nejvyšší koncentrace kyanidů v toxické formě. Tyto koncentrace dosahovaly  $0,316 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  volných kyanidů. Celkové kyanidy zde byly naměřeny v koncentraci  $0,688 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Ve dnech od 15. 1. do 17. 1. byly pozorovány další velké úhyny v lokalitě Lysé nad Labem (44,2 km od Draslovky), dále v Brandýse nad Labem (64,7 km od Draslovky), Lobkovicích (71,9 km od Draslovky) a také v Obráštví, které je od Draslovky vzdálené téměř 80 km. V celém osmdesátikilometrovém úseku Labe došlo k rozsáhlému úhynu ryb, které se na toku zachycovaly v česlech malých vodních elektráren. V česlech byly nalezeny druhy ryb jako cejn, kapr, tolstolobik, amur, candát a parma. Uhynulé ryby byly dále pozorovány zachycené pod ledem, na dně řeky anebo byly odnášeny dál po proudu. Místní rybáři nakládali uhynulé ryby do kontejnerů a odváželi je do kafilérie.

Aby došlo ke snížení koncentrace kyanidů v Labi byl od 17. 1. na žádost Povodí Labe navýšen průtok Vltavy ze  $120 \text{ m}^3/\text{s}$  na  $160 \text{ m}^3/\text{s}$ , a to odpouštěním zásob vody z vltavské kaskády po dobu 2 dnů. Od tohoto kroku nebyl již žádný další úhyn zaznamenán. Situace na Labi byla také ohlášena německým úřadům, prostřednictvím Mezinárodní hlavní varovné centrály (MHVC). Únik kyanidů se ale na německé straně téměř vůbec neprojevil. Celkově došlo v Labi k úhynu 9-10 tun ryb a výše škody na rybách dosáhla 414 tis. Kč. Obnova rybí obsádky byla predikována cca do 4 let a náklady činily cca 2 mil. Kč. V létě 2006 byl tok Labe monitorován a neprokázalo se žádné výrazné poškození vodních živočichů kyanidy. Zvýšené koncentrace nebyly zjištěny ani v naplaveninách a sedimentech (Česká inspekce životního prostředí; Český rybářský svaz; Kroupová a kol., 2006).



Obr. č. 3 Mapa úseku řeky Labe znečištěného kyanidy (Foto Tomáš Daněk)



Obr. č. 4 Uhynulé ryby vylovené z řeky Labe (Český rybářský svaz)



Obr. č. 5 Uhynulé ryby v Labi zachycené pod ledem (Český rybářský svaz)

### 8.12. Úhyn ryb na řece Bečvě (2020)

20. 9. 2020 asi v 10:00 byl místními rybáři zjištěn úhyn ryb v řece Bečvě pod Valašským Meziříčím asi 1 km nad mostem u Choryně. Masový úhyn byl zaznamenán na úseku toku dlouhém 40 km. Nejvíce postižená oblast byla v úseku mezi Lhotkou nad Bečvou a Hranicemi. Ve 12:46 došlo k zásahu příslušníků Hasičského záchranného sboru Zlínského kraje. Hasiči popisovali podezřelé chování ryb. Ryby měly poškozené žábry (poškození připomínalo popáleniny) a vykazovaly rychlý pohyb u hladiny a velmi pomalý pohyb u dna. Na první pohled nebyly patrné žádné změny hladiny vody ani výskyt podezřelých látek ve vodě, tudíž nebyla natažena norná stěna ani použit sorbent. Hasiči odebrali kbelík vody i s několika kusy uhynulých ryb. Dále bylo změřeno pH vody, které se pohybovalo v rozmezí 6,5 – 7. Vzorky byly předány příslušnému vodoprávnímu úřadu ve Valašském Meziříčí. Na 7 lokalitách byl odebrán makrozoobentos a fytobentos. Monitoring bentických organismů nevykazoval žádné závažnější známky poškození. Celkem bylo odebráno cca 70 vzorků vody na 20 různých lokalitách na řece Bečvě a Moravě. Avšak v den havárie pravděpodobně došlo k odběru pouze jednoho vzorku (nad místem, kde byly pozorovány první změny chování), a to zrovna v době, kdy byl navýšen průtok z vodní nádrže Bystřička o 1,45 m<sup>3</sup>/s, což způsobilo naředění znečištění. Následující den byly odebrány 4 vzorky a další den ani jeden. Výsledky analýz vzorků nebyly zveřejněny a docházelo ke spekulacím o typu kontaminantu. ČIŽP oznámila, že havárii způsobil vnik látky neznámého složení s obsahem kyanidů do řeky. Další údaje nejsou k dispozici především v důsledku pochybení při odběru vzorků.

odebralo první vzorky až 4 dny po zjištění úhynu. V době psaní bakalářské práce nebyl potvrzen původce havárie. Celkem bylo vyloveno přibližně 40 t uhynulých ryb. Došlo k úhynu zejména četných populací ostroretky stěhovavé. Tato havárie je označována jako jedna z největších ekologických havárií na území České republiky (Svobodová, a Sehonová, 2021; Patočka a Vlasatá, 2020; Verner, 2020).

## 9. Případy havarijních úhynu ryb způsobených kyanidy ve světě

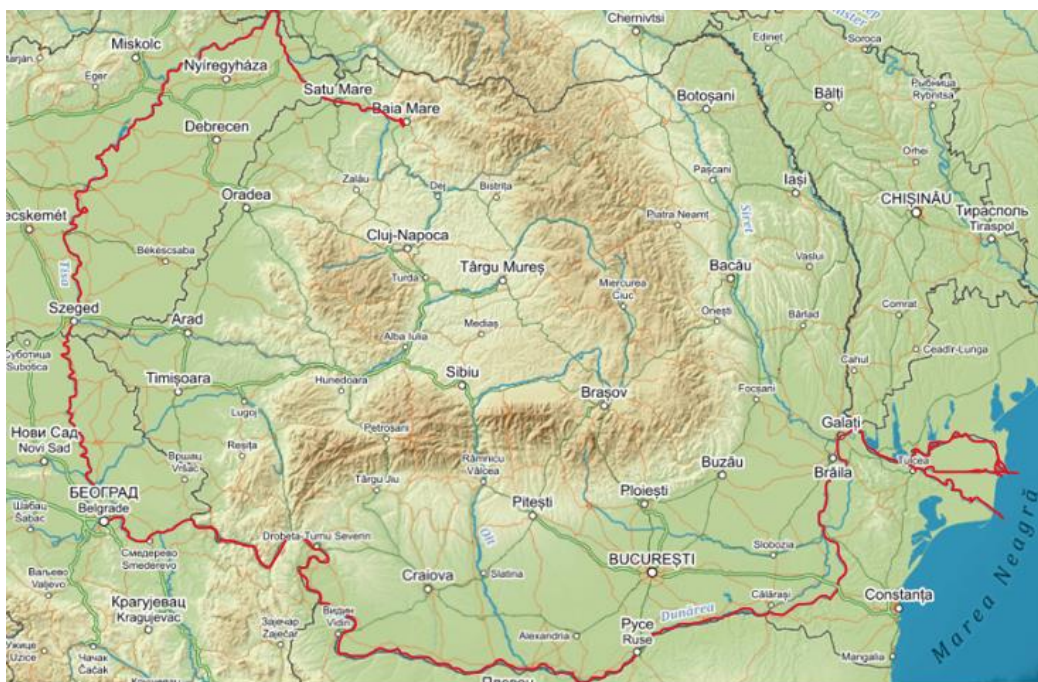
V této kapitole jsou shrnuty informace o nejvýznamnějších havarijních úhynech zapříčiněných únikem kyanidů ve světě, které byly zdokumentovány ve vědecké literatuře. Výčet havárií není ani zdaleka úplný, k dalším haváriím však nejsou k dispozici důvěryhodné zdroje informací.

### 9.1. Havárie v Baia Mare (Rumunsko)

Dne 30. 1. 2000 nedaleko rumunského města Baia Mare došlo k úniku přibližně 100 000 m<sup>3</sup> odpadních vod s obsahem kyanidů a kovů ze společnosti Aurul SA Baia Mare Company. Společnost v roce 1999 zahájila těžbu zbytkového zlata a stříbra z 30 let starého odkaliště. K extrakci drahých kovů byl využíván kyanid sodný. Znečišťující látky se dostaly do řeky Sasar. Z této řeky pak doputovaly do řeky Lapus a následně do řeky Somes. Řeka Somes je jedním z přítoků řeky Tisy, která se vlévá do Dunaje. Přes řeku Tisu a Dunaj se znečišťující látky dostaly až do Černého moře. Havárie postihla území Rumunska, Maďarska, Spolkové republiky Německo, Jugoslávie a Bulharska. Úseky řek znečištěných kyanidy jsou vyznačeny na Obr. č. 6. Uniklé kyanidy způsobily úhyn přibližně 1300 tun ryb (Cunningham, 2005; Čapoun a kol., 2009; Soldán a kol., 2001).

Příčinou havárie byla kombinace špatné konstrukce záchytného zařízení, nepříznivých povětrnostních podmínek a neobvykle velkého množství srážek, což způsobilo protržení hráze. 30. 1. 2000 ve 22:00 došlo k prolomení 25 metrů dlouhého úseku opěrné zdi, která se zřítla a došlo k přetečení 10 000 m<sup>3</sup> kalu, včetně 50-100 t kyanidu a neurčeného množství těžkých kovů. Vlna znečištění se pohybovala rychlostí asi 2,1 – 2,4 km/h. Celý provoz závodu Aurul byl hodinu po havárii uzavřen. Do uniklých odpadních vod byl aplikován chlornan za účelem oxidace kyanidů na méně toxické sloučeniny. Zbývající voda byla odvedena do jednoho z nedalekých odkališť. Sedimenty z ostatních odkališť byly využity k utěsnění a zpevnění hráze. OSN vyslala k havárii mezinárodní misi

expertů, mezi které patřili i čtyři Češi. Po 3 týdnech od začátku havárie analýza vody v rumunských řekách prokázala obsah kyanidů ve vodě. Potok přítékající do řeky Sasar obsahoval 0,79 až 0,94 mg·l<sup>-1</sup> celkových kyanidů. V řece Lapus byly naměřeny koncentrace celkových kyanidů 0,091 mg·l<sup>-1</sup>. V řece Somes byly zjištěny koncentrace celkových kyanidů v rozsahu od 0,036 mg·l<sup>-1</sup> do 0,055 mg·l<sup>-1</sup>. V řece Tise celkové kyanidy dosahovaly koncentrace 0,024 mg·l<sup>-1</sup> (Cunningham, 2005; Soldán a kol.,2001).



Obr. č. 6 Úseky řek znečištěných kyanidy po havárii u Baia Mare (Foto autor, převzato a upraveno z Google mapy)

## 9.2. Kyanidová havárie na řece Barskoon (Kyrgyzstán)

20. května 1998 došlo vlivem nehody nákladního vozu k úniku téměř 2 t kyanidu sodného do řeky Barskoon v Kyrgyzstánu. Nákladní auto havarovalo při cestě do zlatého dolu Kumtor. Kyanid sodný se takto do dolu Kumtor dodával každý den. Řeka Barskoon se vlévá do rozsáhlého jezera Issyk-Kul. Podél toku se voda z řeky využívala jako zdroj pitné vody v domácnostech a závlah v zemědělství. Vstupy do zavlažovacích kanálů byly v době nehody plně otevřené. Znečištěná voda se tak poměrně rychle dostala na pole i na zahrady obyvatel.

K ohlášení nehody úřadům došlo až druhý den po havárii. Informace byly navíc neúplné a nepřesné. Analýza vody prokázala přítomnost kyanidů, konkrétní koncentrace však nejsou k dispozici. Došlo k úhynu vodních živočichů v řece, ale i domácích zvířat podél toku řeky, zasaženi byli i lidé. Lidé si stěžovali na bolest hlavy, závratě, podráždění

očí a křeče. Ke zmírnění dopadu kyanidu byla do vody aplikována látka s příměsí chlóru, není však známo, o jakou látku se jednalo, ale pravděpodobně šlo o kyselinu chlornou nebo chlornan sodný. Dalším z opatření na zmírnění dopadu znečištění bylo uzavření zavlažovacích kanálů. O vhodnosti tohoto opatření se následně polemizovalo. Výhodou je zamezení další distribuce znečištění. Kdyby se však kyanid dostal zavlažovacími kanály do polí, došlo by k jeho rozptýlu na větší ploše a následně k jeho rozkladu, ať už fyzikálně-chemicky nebo biologicky. Po několika dnech byly zavlažovací kanály znovu otevřeny. Po týdnu byly znovu odebrány vzorky vody a naměřená koncentrace celkových kyanidů byla  $0,001 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Sedm dní po nehodě bylo evidováno okolo 1000 pacientů zasažených kyanidy a na otravu kyanidem zemřela jedna žena.

12. a 14. den po nehodě byly znovu odebrány vzorky vody a kyanidy byly nalézány v nepatrných koncentracích. Až 15. den (4. června) po nehodě bylo evakuováno 3500 obyvatel z jižního břehu jezera Issyk-Kul na severní břeh. Tato havárie místní obyvatele velmi ovlivnila. Zdrojem obživy je zde zemědělství, které bylo nejvíce dotčeno. To mělo za následek strach lidí, neklid, ztrátu práce a následné obživy. Obyvatelé pak protestovali proti těžbě zlata v dané lokalitě, avšak neúspěšně.

Při této havárii došlo k řadě chybných postupů. Ze strany podniku Kumtor došlo k zatajování faktů a k podávání nepřesných a chybných informací, aby nedošlo k ještě většímu poškození jeho pověsti. Stály proti sobě dvě strany, na jedné straně to byl stát zajišťující bezpečí obyvatel zároveň se zájmem nezničit státní ekonomiku a na druhé straně podnik Kumtor, hájící své vlastní zájmy (Cleven, a Bruggen, 2000).

### 9.3. Úniky kyanidů v Ghaně

Mezi lety 1989 až 2000 došlo v Ghaně osmkrát k náhodným únikům kyanidů. V roce 1989 uniklo po silném dešti z dolu Obenemase, který se nachází poblíž řeky Kongo, značné množství kyanidů. Vlivem velkého množství srážek došlo k přeplnění nádrží a přelití jejich hrází. Znečištění kontaminovalo jeden z přítoků řeky Owerii.

V roce 1991 unikly kyanidy z dolu Biliton Bogoso Gold Limited. Dále došlo při přepravě kyanidu sodného do tohoto dolu v roce 1994 k havárii přepravního nákladního automobilu. Nákladní vůz havaroval v oblasti Samahu Tarkwa a kyanid se uvolnil do okolního prostředí, což způsobilo úhyn žab a dalších obojživelníků v této oblasti.

Po silných deštích v roce 1996 došlo ve společnosti Teberebie Goldfields Limited k úniku kyanidů do potoka Angonaben. Kyanidy unikly z nádrže obsahující kyanidové sloučeniny. Potok Angonaben tvoří jeden z hlavních přítoků řeky Bonsy. Havárie způsobila úhyn všech vodních živočichů v tocích.

Ke dvěma incidentům došlo v roce 1999. Prvním bylo prasklé potrubí odkaliště v Bibiani, které způsobilo znečištění řeky Tano. Tato nehoda byla neprodleně po zjištění závady ohlášena a nedošlo tak k rozsáhlým ztrátám. I přesto, byl pozorován úhyn ryb. Druhým případem byl únik vod z odkaliště Dokyiwa v Ashanti Goldfields Limited, Obuasi, které obsahovaly kyanid. Došlo k znečištění nedaleké řeky Nyam. K dalším dvěma incidentům došlo v roce 2001, během dvou týdnů. Úniky byly rovněž z těžařských společností v západní oblasti Ghany. Více podrobností o incidentech není k dispozici. Dne 25. 10. 2004 došlo v Bogoso Gold Mines Limited k úniku kyanidů. V okolí místa úniku byly hlášeny rozsáhlé úhyny vodních živočichů. 3. ledna 2012 došlo k úniku kyanidu, který způsobil úhyn 3000 ryb (Amegbey a Adimado, 2003; Amenorfe, 2015). Po sérii těchto úniků kyanidů proběhl monitoring kvality vody v nejvíce zasažených lokalitách. Koncentrace celkových kyanidů v povrchových vodách byla naměřena v rozsahu od 20,52 mg·l<sup>-1</sup> do 22,25 mg·l<sup>-1</sup>. Koncentrace volných kyanidů se pohybovaly v rozmezí 0,11 mg·l<sup>-1</sup> až 0,22 mg·l<sup>-1</sup> (Amenorfe, 2015).

#### 9.4. Únik kyanidů v San Juan (Argentina)

12. 9. roku 2015 došlo k úniku 1 072 m<sup>3</sup> kyanidového roztoku s velkým množstvím kovů v městě San Juan v Argentině. Kyanidy byly do prostředí uvolněny ze zlatého dolu Veladero, který vlastní kanadská společnost Barrick Gold. Jedná se o jednu z největších těžařských společností na světě. Únik byl pravděpodobně způsoben tím, že nedošlo k uzavření záklopky u potrubí odvádějícího kyanidové odpadní vody a tyto odpadní vody se dostaly do řeky Potrerillos. Došlo k rozsáhlému znečištění řek Potrerillos, Jáchal, Las Taguas, Palca a Blanco. Informace o koncentracích kyanidů v řekách a jejich vliv na vodní život nejsou bohužel v dostupné literatuře k dispozici. V tomto případě nebyl problémem pouze únik kyanidů ale také umístění dolu v přírodní rezervaci a tím porušení řady místních zákonů např. zákonu o ledovcích. Zákony země by měly zaručovat uzavření této těžební společnosti, ale i přesto důl Veladero nadále funguje. Popsaný únik kyanidů zde nebyl výjimkou, k úniku kyanidů do okolního prostředí docházelo v minulých letech

opakovaně, jen během let 2015 – 2016 třikrát a další únik kyanidu následoval v březnu 2017 (Eisenacht, 2020; Heguy, 2016).



## 10. Závěr

Kyanidy patří mezi jedny z nejtoxičtějších polutantů a při vniku do vodního prostředí často způsobují nemalé škody. Ve vodě se vyskytují v různých formách, pro ryby jsou nejvíce toxické jednoduché kyanidy HCN a  $\text{CN}^-$ . Kyanidy se dále mohou ve vodě vyskytovat například ve formě komplexů s kovy a v organické formě, kam řadíme nitrily, kyanhydriny a kyanogenní glykosidy.

Všechny formy kyanidů podléhají biochemickým a chemickým přeměnám. K biochemickým přeměnám sloučenin kyanidů dochází v různých kyanotrofních organismech, které dokážou přeměňovat kyanidy za pomoci enzymů na méně toxické látky. Většinou se jedná o bakterie, houby, kvasinky a řasy, ale i o rostliny. Mezi nejčastější chemické přeměny se řadí hydrolyza a oxidace. Oxidace je zároveň často využívána při čištění kyanidových odpadních vod, kdy oxidací jednoduchých kyanidů dochází ke vzniku kyseliny kyanaté, která pak dále reaguje s vodou a vzniká tak oxid uhličitý a amoniak.

Zdroje kyanidů v životním prostředí mohou být přírodní i antropogenní. Za přírodní zdroje kyanidů lze považovat organismy, které v rámci svých obranných nebo útočných mechanismů kyanid syntetizují. Hlavními zdroji, odkud jsou kyanidy uvolňovány do vodního prostředí, jsou však zdroje antropogenní. Mezi jedny z nejvýznamnějších zdrojů toxických kyanidů je řazen galvanický průmysl a metalurgie. Kyanidy jsou využívány k extrakci zlata a jiných drahých kovů, protože se velmi dobře s těmito kovy vážou. Vysoké koncentrace kyanidů také obsahují odpadní vody z oceláren a železáren. Nitrily (organicky vázané kyanidy) jsou hojně využívány při výrobě syntetických materiálů. Pokud dojde k úniku kyanidových odpadních vod z těchto provozů do recipientu, může to způsobit naprostou devastaci vodního ekosystému.

Ve vodním prostředí působí kyanidy negativně na ryby a další vodní organismy. Kyanidy se do těla ryb dostávají difúzí přes žábry, kůži nebo střevní epitel a jsou okamžitě transportovány krví do všech orgánů. Mechanismus působení kyanidů spočívá v blokaci enzymatických systémů obsahujících kovy, především železo. Jedním z nejdůležitějších blokových enzymů je cytochromoxidáza. V důsledku blokace cytochromoxidázy dochází k poškození mechanismů zajišťujících tkáňové dýchání. Z blokové cytochromoxidázy nepřechází elektrony na molekuly kyslíku a dochází tak k narušení

celého dýchacího řetězce. Buňky nejsou schopny přijímat kyslík, který se následně hromadí v krvi a dochází k tzv. arterializaci venózní krve.

Toxicita kyanidů pro ryby je ovlivněna řadou faktorů. Ve své bakalářské práci jsem se snažila shromáždit a přehledně prezentovat informace o toxicitě různých forem kyanidů pro různé druhy ryb v odlišných podmínkách prostředí. Když porovnáme toxicitu volných a komplexních kyanidů pro stejný druh ryby za stejných podmínek prostředí je jasně patrné, že hodnoty LC50 jsou až na výjimky nižší u jednoduchých než u komplexních kyanidů. Rozdíly v toxicitě jsou i mezi jednotlivými kyanokomplexy. Toxicita kyanokomplexu závisí na jeho stabilitě, méně stabilní komplexy jsou toxičtější, protože ze své molekuly snadněji uvolňují toxickou HCN. Významný vliv na toxicitu kyanidů má teplota. U většiny druhů ryb se toxicita kyanidů snižuje se zvyšující se teplotou. Rozdílnou citlivost ke kyanidům vykazovala různá vývojová stádia ryb. Jako nejodolnější se jevila embrya a larvy. Naopak nejvíce citliví ke kyanidům byli juvenilové a dospělci.

Ve své práci jsem se rovněž snažila zpracovat přehled publikovaných informací o havarijních úhynech ryb způsobených únikem kyanidů do vodního prostředí na území České republiky. Dále jsou uvedeny i některé z významných světových kyanidových havárií jako je například havárie Baia Mare v Rumunsku, při které došlo k zasažení několika významných evropských řek a kyanidové odpadní vody kontaminovaly i Černé moře. Na území České republiky byly zdrojem kontaminace vodního prostředí většinou průmyslové odpadní vody ze zpracování a úpravy kovů či přímo z výroby kyanidů. Ve světě pak byly ve většině případů zaznamenány úniky kyanidů v souvislosti s těžbou zlata a stříbra. Hlavními příčinami úniku kyanidů do vodního prostředí bylo selhání některého z kontrolních nebo pojistných zařízení (záklapka na potrubí, plovák měřící hladinu odpadních vod apod.) v detoxikačních nádržích a v odkalištích obsahujících kyanidové odpadní vody. V mnoha případech selhal i personál, který neodhalil poruchu včas.

Jedinou možnou cestou, jak zabránit dalším otravám ryb kyanidy je zamezení vniku kyanidů do vodního prostředí. Preventivní opatření pro zamezení úniků kyanidů by měla spočívat především v důsledné a přísnější kontrole odpadních vod a technologií v podnicích nakládajících s kyanidy. Dále by měl být kladen důraz na proškolení, informovanost a připravenost personálu pracujícího v provozech, kde je potenciaální riziko úniku kyanidových odpadních vod. Dalším možným preventivním opatřením je zvýšení sankcí za nedodržení norem či postupů, případně úplné uzavření podniku. Pokud

k havárii dojde, měla by být ihned nahlášena a příslušné instituce by měly neprodleně učinit kroky k nápravě způsobených škod. Zejména by měly být co nejdříve, správně a v dostatečném množství odebrány vzorky vody a živé ryby s příznaky otravy k vyšetření, aby bylo možné určit, co bylo příčinou a zdrojem havárie. Kyanidy jsou i v malém množství schopny významně ovlivnit či úplně zničit vodní život a způsobit kolaps celého ekosystému.

Pokud dojde k včasnému odhalení havarijního úniku kyanidů, je díky schopnosti detoxikace kyanidů u zasažených ryb možné předejít rozsáhlým škodám, a to přenesením ryb do čisté vody, kde se mohou poměrně rychle zregenerovat. V případě, že ke kontaminaci dojde v nějakém toku a ryby není možné přesunout do čisté vody, mělo by být snahou znečištěnou vodu v toku naředit, například zvýšením průtoku vody. Kyanidy ve vodním prostředí naštěstí rychle degradují, tudíž nehrozí dlouhodobější zátěž ekosystému.

## 11. Přehled použité literatury

- An, X., Cheng, Y., Huang, M., Sun, Y., Wang, H., Chen, X., Wang, J., Li, D., Li, C., 2018. Treating organic cyanide-containing groundwater by immobilization of a nitrile-degrading bacterium with a biofilm-forming bacterium using fluidized bed reactors. *Environmental Pollution*. 237, 908-916.
- Amegbey, N. A., Adimado, A. A., 2003. Incidents of cyanide spillage in Ghana Mining Processing and Extractive metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C). Vol. 112 page 126-130.
- Amenorfe, P. L., 2015. *Free and total cyanide in environmental samples from Kenyase, a Mining Community in the Brong Ahafo Region of Ghana*.
- Authman, M. M., Abbas, W. T., Abumourad, I. M., Kenawy, A. M., 2013. Effects of illegal cyanide fishing on vitellogenin in the freshwater African catfish, *Clarias gariepinus*. *Ecotoxicology and environmental safety*. 91, 61-70.
- Bale, R., 2016. The horrific way fish are caught for your aquarium—with cyanide. *National Geographic*. 10.
- Ballantyne, B., 1988. Toxicology and hazard evaluation of cyanide fumigation powders. *Clinical Toxicology*. 26, 325-335.
- Barber, T. R., Lutes, C. C., Doorn, M. R., Fuchsman, P. C., Timmenga, H. J., Crouch, R. L. 2003. Aquatic ecological risks due to cyanide releases from biomass burning. *Chemosphere*. 50(3), 343-348.
- Basaling, H., Praveen, D., 2011. Evaluation of acute toxicity of copper cyanide to freshwater fish, *Catla catla* (Hamilton). *Journal of Central European Agriculture*. 135 – 139.
- Baxter, J., Cummings, S. P., 2006. The current and future applications of microorganism in the bioremediation of cyanide contamination. *Antonie Van Leeuwenhoek*. 90, 1-17.
- Bolstad-Johnson, D. M., Burgess, J. L., Crutchfield, C. D., Storment, S., Gerkin, R., Wilson, J. R., 2000. Characterization of firefighter exposures during fire overhaul. *American Industrial Hygiene Association*, 61(5), 636-641.
- Burešová, H., Formánek, Z., Pařízek, O., Kočí, V., 2016. Komplexní řešení pro sanaci lokalit kontaminovaných kyanidy. In *WASTE*, s. 66.
- Cardwell, R. D., 1976. Acute toxicity of selected toxicants to six species of fish. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Environmental Research Laboratory, pp. 22-26.
- Cleven, R. F. M. J., van Bruggen, M., 2000. The cyanide accident in Barskoon (Kyrgyzstan).

- Cosmos, A., Erdenekhuyag, B. O., Yao, G., Li, H., Zhao, J., Laijun, W., Lyu, X., 2020. Principles and methods of bio detoxification of cyanide contaminants. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 22, 939-954.
- Costa, H. D., a Ruby, S. M., 1984. The effect of sublethal cyanide on vitellogenic parameters in rainbow trout *Salmo gairdneri*. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 13.1, 101-104.
- Cunningham, S. A., 2005. Incident, accident, catastrophe: cyanide on the Danube. *Disasters*. 29(2), 99-128.
- Česká inspekce životního prostředí [online]. [cit. 2023-01-21]. Dostupné z: <https://www.cizp.cz/>
- Český rybářský svaz [online]. Praha [cit. 2023-03-26]. Dostupné z: <https://www.rybsvaz.cz>.
- Daněk, T., 2006. Kyanidy v Labi. In: *Aktuálně.cz* [online]. Atlas, Economia [cit. 2023-03-26]. Dostupné z: <https://zpravy.aktualne.cz/domaci/za-kyanid-v-labi-padla-pokuta-2-miliony/r~i:article:174963/>.
- Čapoun, T., 2009. *Chemické havárie*. Praha: MV - generální ředitelství Hasičského záchranného sboru ČR, s. 149.
- David,, M., Ramesh,, H., Deshpande,, S.P., Chebbi,, S.G. and Krishnamurth,, G., 2009. "Respiratory distress and behavioral changes induced by sodium cyanide in the fresh water teleost, *Cyprinus carpio* (Linnaeus)" *Journal of Basic and Clinical Physiology and Pharmacology*, vol. 20, no. 1, pp. 55-66.
- Doudoroff, P., 1976. Toxicity to fish of cyanides and related compounds: A review. 48, 70,
- Dube, P. N., Hosetti, B. B., 2010. Assessment of acute toxicity of sodium cyanide to a freshwater teleost, *Labeo rohita* (Ham). *Online Journal of Veterinary Research*. 14(2), 176-187.
- Dubey, S.K., Holmes, D.S., 1995. Biological cyanide destruction mediated by microorganisms, *World Journal. Microbiology. Biotechnology*. 11, 257–26.
- Eisenacht, C. G., 2020. Dinámicas de poder en la minería extractiva argentina: el caso de Mina Veladero: Power dynamics in Argentina's extractive mining: Veladero mine case. *Revista Estudios Ambientales-Environmental Studies Journal*. 8(2).
- Eisler, R., 1991. *Cyanide hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review* (No. 23). US Department of the Interior, Fish and Wildlife Service.
- Goldstein, F., a Rieders, F., 1953. Conversion of thiocyanate to cyanide by an erythrocytic enzyme. *American Journal of Physiology-Legacy Content*. 173(2), 287-290.

Halsall, C.J., 1996. Pollution: Causes, Effects and Control (3rd Edition). By Roy M. Harrison (Editor). Royal Society of Chemistry. 124-139, 332.

Heguy, S., 2016. Incidente en San Juan. [online]. Cianuro: admiten que el derrame fue 4 veces mayor a lo informado. En Clarín (en línea) [cit. 2023-03-16]. Dostupné z: <https://www.clarin.com/sociedad/cianuro-san-juan-barrick-gold-veladero-4-vec-es-mayor-un-millon-de-litros-0-rylehqMFwXI.html>.

Homan, E. R., 1987. Reactions, processes and materials with potential for cyanide exposure. Clinical and experimental toxicology of cyanides. IOP Publishing Ltd.(Wright), Bristol, United Kingdom. 1-21.

Horáková, M., Janda, V., Koller, J., Kollerová, E., Koubíková, J., Palatý, J., Pokorná, D., Ptáková, H., Schejbal, P., Smrčková Š., Strnadová, N., Sýkora, V., 2007. Analytika vody, dotisk 2. vydání. ed. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, s. 199 – 204.

Hyšpler, R., Tichá, A., Zadák, Z. 2022. Antioxidační účinky sulfanové síry. Klinická biochemie a metabolismus.79.

Hung, C. H., a Pavlostathis, S. G. 1997. Aerobic biodegradation of thiocyanate. Water Research. 31(11), 2761-2770.

Chen, Z., Cai, P., Cai, J., Hao, S., Chen, Y., Yu, W., Xu, F., You, K., Luo, H. A., 2022. Effects of carbon short-range structure and Co-based catalyst on solid-phase synthesis of calcium carbide at moderate temperatures. Journal of Solid State Chemistry. 309, 123012.

Kelada, N. P. 1989. Automated direct measurements of total cyanide species and thiocyanate and their distribution in wastewater and sludge. Journal (Water Pollut. Control Federation). 61, 350-356.

Kovacs, T. G., 1979. The effect of temperature on cyanide toxicity to rainbow trout (*Salmo gairdneri*) (Doctoral dissertation, Concordia University).

Kroupová, K. H., Svobodová, Z., Koller, J., Rederer, I., Máchová, J. 2006. Úhyny ryb v souvislosti s havarijními úniky kyanidů–přehled. In: Vykusová B.(Ed.): Sborník příspěvků z IX. České ichtyologické konference, Vodňany, s.73-77.

Krynitsky, A. J., Wiemeyer, S. N., Hill, E. F., a Carpenter, J. W., 1986. Analysis of cyanide in whole blood of dosed cathartids. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal. 5, 787-789.

Kunz, D. A., Nagappan, O., Silva-Avalos, J., Delong, G., 1992. Utilization of cyanide as nitrogenous substrate by *Pseudomonas fluorescens* NCIMB 11764: evidence for multiple pathways of metabolic conversion. *Applied and Environmental Microbiology*. 58(6), 2022-2029.

Kuyucak, N., Akcil, A., 2013. Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes. *Minerals Engineering*. 50, 13-29.

Lanno, R. P., a Dixon, D. G., 1996. The comparative chronic toxicity of thiocyanate and cyanide to rainbow trout. *Aquatic toxicology*. 36(3-4), 177-187.

Leduc, G., 1984. Cyanides in water: toxicological significance. *Aquatic toxicology series*, 2, pp. 153-224.

Lesniak, J. A., a Ruby S. M., 1982. Histological and quantitative effects of sublethal cyanide exposure on oocyte development in rainbow trout. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 11:343-352.

Little, E. E., Calfee, R. D., Theodorakos, P., Brown, Z.A., Johnson, C.A., 2007. Toxicity of cobalt-complexed cyanide to *Oncorhynchus mykiss*, *Daphnia magna*, and *Ceriodaphnia dubia*: Potentiation by ultraviolet radiation and attenuation by dissolved organic carbon and adaptive UV tolerance. *Environmental Science and Pollution Research-International*. 14, 333-337.

Lundquist, P., Sörbo, B., 1989. Rapid determination of toxic cyanide concentrations in blood. *Clinical Chemistry*. 35 (4), 617-619.

Luque-Almagro, V. M., Cabello, P., Sáez, L. P., Olaya-Abril, A., Moreno-Vivián, C., Roldán, M. D., 2018. Exploring anaerobic environments for cyanide and cyano-derivatives microbial degradation. *Applied microbiology and biotechnology*. 102(3), 1067-1074.

Machingura, M., Salomon, E., Jez, J. M., Ebbs. S. D., 2016. The  $\beta$ -cyanoalanine synthase pathway: beyond cyanide detoxification. *Plant, Cell & Environment*. 39(10), 2329-2341.

Manar, R., Bonnard, M., Rast, C., Veber, A. M., Vasseur, P., 2011. Ecotoxicity of cyanide complexes in industrially contaminated soils. *Journal of hazardous materials*. 197, 369-377.

Milazzo, S., Ernst, E., Lejeune, S., a Boehm, K., 2006. Laetrile treatment for cancer. *Cochrane Database of Systematic Reviews* (2).

Nonomura, M., Hobo, T., 1989. Ion chromatographic determination of cyanide compounds by chloramine-T and conductivity measurement. *Journal of Chromatography A*. 465, 395-401.

Pablo, F., Stauber, j. L., Buckney, R. T., 1997. Toxicity of cyanide and cyanide complexes to the marine diatom, *Nitzschia closterium*, *Water Res.* 31, 435–2442.

Park, J. M., Trevor Sewell, B., Benedik, M. J., 2017. Cyanide bioremediation: the potential of engineered nitrilases. *Applied microbiology and biotechnology*. 101(8), 3029-3042.

Patočka, J., 2004. *Vojenská toxikologie*. Grada Publishing as., s. 89-91.

Patočka, J., Vlasatá Z., 2020. denikreferendum.cz [online]. Trojice profesorů k otravě Bečvě: verze s rožnovským kanálem „není možná“ [cit. 2023-02-03]. Dostupné z:

<https://denikreferendum.cz/clanek/33314-trojiceprofesoru-k-otrave-becivy-verze-s-roznovskym-kanalem-neni-mozna>.

Piskač, A., Bártík, M., Kačmár, P., Procházka, Z., Svobodová, Z., Šíkula, J., 1985. Veterinární toxikologie. SZN, Praha, s. 254.

Pitter, P., 2015. Hydrochemie. 5. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, s. 306-311.

Rabinowitz, H., Vogel, S., (ed.). 2009. The Manual of Scientific Style: a Guide for Authors, Editors, and Researchers, Elsevier, Amsterdam, pp. 411.

Ramzy, E. M., 2014. Toxicity and stability of sodium cyanide in fresh water fish Nile tilapia. *Water Science*. 28(1), 42-50.

Ruby, S. M., Idler, D. R., So, Y. P. 1986. The effect of sublethal cyanide exposure on plasma vitellogenin levels in rainbow trout (*Salmo gairdneri*) during early vitellogenesis. *Archives of environmental contamination and toxicology*. 15, 603-607.

Sharma, M., Akhter, Y., Chatterjee, S., 2019. A review on remediation of cyanide containing industrial wastes using biological systems with special reference to enzymatic degradation. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 35.5: 1-14.

Smith, L. L., Broderius, Jr. S. J., Oseid, D. M., Kimball, G. L., Koenst, W. M., a Lind, D. T., 1979. Acute and chronic toxicity of HCN to fish and invertebrates. U.S. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, Environmental Research Laboratory, pp. 6-27.

Soldán, P., Pavonič, M., Bouček, J., a Kokeš, J. 2001. Baia Mare accident—brief ecotoxicological report of Czech experts. *Ecotoxicology and environmental safety*. 49(3), 255-261.

Shwetha, A., Dube, P.N., Hosetti, B.B., 2012. Effect of exposure to sublethal concentrations of zinc cyanide on tissue ATPase activity in the fresh water fish, *Cirrhinus mrigala* (Ham). *Acta Zoologica Bulgarica*. 64: 185 – 190.

Shwetha, A., Hosetti, B. B., 2009. Acute effects of zinc cyanide on the behaviour and oxygen consumption of the Indian major Carp *Cirrhinus mrigala* (Hamilton). *World Journal of Zoology*. 4(3), 238-246.

Schäperclaus, W., Kulow, H., Schreckenbach, K., 1990 *Fischkrankheiten*. Akademik Verlag, Berlin

Simovic, L., Snodgrass, W. J., 1985. Natural Removal of Cyanide in Gold Milling Effluents-Evaluation of Removal Kinetics. *Water Quality Research Journal*. 20(2), 120-135.



- Solbé, J. D. L., Cooper, V. A., Willis, C. A., Mallett, M. J., 1985. Effects of pollutants in fresh waters on European non-salmonid fish I: Non-metals. *Journal of Fish Biology*. 27, 197-207.
- Svobodová, Z., Gelnarová, J., Justán J., Krupauer, V., Máchová J., Simanov, L., Valentová, V., Vykusová, B., Wohlgemuth, E., 1987. Toxikologie vodních živočichů. SZN, Praha , s.231.
- Svobodová, Z., Máchová, J., Kroupová, H., 2008. Otravy ryb. In: Svobodová, Z., (Ed.), Veterinární toxikologie v klinické praxi. Profi Press, Praha, s. 201-217.
- Svobodová, Z., Máchová, J., Kroupová, H., Kocour, H. 2014. Otrava tržních kaprů kyanidy. In: Velíšek, J. (Ed.): Vodní toxikologie pro rybáře, FROV Vodňany, s.232-233.
- Svobodová, Z., Sehonová, P., 2021. Úhyny ryb zapříčiněné havarijními úniky kyanidů v ČR – přehled ochrana zvířat a welfare 2021 animal. 326 - 329.
- Ohno, T. 1989. Spectrophotometric determination of total cyanide in surface waters following ultraviolet induced photodecomposition. *Analyst*. 114(7), 857-858.
- Tatsumoto, H. a Hattori, T., 1988. Appearance of cyanide from waste solutions containing no cyanides. *Environmental Technology*. 9(12), 1431-1435.
- Towill, L. E., Drury, J. S., Whitfield, B. L., Lewis, E. B., Galyan, E. L., Hammons, A. S. 1978. *Reviews of the environmental effects of pollutants*. V. Cyanide (No. ORNL/EIS-81; EPA-600/1-78-027). Oak Ridge National Lab., TN (USA).
- Verner, S., 2020. denikreferendum.cz [online]. Masový úhyn ryb v Bečvě. [cit. 2023-02-03]. Dostupné z: <https://denikreferendum.cz/clanek/33136-masovy-uhyn-ryb-v-becve-jedinymmozyj-zdrojem-otravy-daneho-typu-je-deza>.
- Velíšek, J., Svobodová, Z., Blahová, J., Máchová, J., Stará, A., Dobšíková, R., Šíroková, Z., Modrá, H., Valentová, O., Randák, T., Štěpánová, S., Kocour, Kroupová, H., Maršálek, P., Grabic, R., Zusková, E., Bartošková, M., Stancová, V., 2014. Vodní toxikologie pro rybáře. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod, 225 - 235.
- Voisard, C., Keel, C., Haas, D., Dèfago, G., 1989. Cyanide production by *Pseudomonas fluorescens* helps suppress black root rot by tobacco under gnotobiotic conditions. *EMBO Journal*. 8(2), 351-358.
- Wasserschadstoffkatalog, 3.,1981. Lieferung, Institut fur Wasserwirtschaft, Berlin.
- Way, J. L., 1984. Cyanide intoxication and its mechanism of antagonism. *Annual Review. Of Pharmacology and Toxicology*. 24(1), 451-481.

Wu, X. Z., Yamada, M., Hobo, T., Suzuki, S., 1989. Uranine sensitized chemiluminescence for alternative determinations of copper (II) and free cyanide by the flow injection method. *Analytical Chemistry*. 61, 1505-1510.

Yépez, O., Scharifker, B. R. 2003. Mechanistic Pathways During Oxidation of Cyanate on Platinum Single Crystal Faces. (S1574-0331), 04.

## 12. Abstrakt

### Otravy ryb kyanidy – přehledová studie

Cílem této bakalářské práce bylo poskytnout ucelený přehled o publikovaných poznatcích o toxicitě a mechanismu účinku kyanidů u ryb a havarijních stavech způsobených únikem kyanidů do vodního prostředí. Kyanidy se ve vodním prostředí vyskytují jednak ve formě jednoduchých kyanidů ( $\text{CN}^-$  a  $\text{HCN}$ ), jednak v komplexní a organické formě. Kyanidy tvoří komplexy s kovy a toxicita těchto komplexů je závislá na jejich stabilitě. Méně stabilní komplexy jsou toxicitější, protože ze své molekuly snadněji uvolňují toxickou  $\text{HCN}$ . Mezi organické formy se řadí nitrily, kyanogenní glykosidy a kyanhydriny. Zdroje kyanidů mohou být přírodního i antropogenního původu. Nejvýznamnějšími zdroji kyanidů jsou zdroje antropogenní. Mezi hlavní producenty kyanidového znečištění patří průmyslová odvětví zabývající se extrakcí, úpravou a zpracováním kovů. Z těchto provozů dochází nejčastěji k úniku kyanidů do vodního prostředí.

Toxicita kyanidů pro ryby je ovlivněna řadou faktorů. V této bakalářské práci jsou shromážděny a přehledně prezentovány informace o toxicitě různých forem kyanidů pro různé druhy ryb v odlišných podmínkách prostředí. Pokud porovnáme toxicitu jednoduchých a komplexních kyanidů pro stejný druh ryby za stejných podmínek prostředí je až na výjimky jasně patrné, že hodnoty  $\text{LC}_{50}$  jsou nižší u jednoduchých než u komplexních kyanidů. Významný vliv na toxicitu kyanidů má teplota. U většiny druhů ryb se toxicita kyanidů snižuje se zvyšující se teplotou. Rozdílná citlivost ke kyanidům byla pozorována u různých vývojových stádií ryb. Jako nejodolnější se jevila embrya a larvy. Naopak nevíce citliví ke kyanidům byli juvenilové a dospělci.

Ve své bakalářské práci jsem rovněž zpracovala přehled publikovaných informací o havarijních úhynech ryb způsobených únikem kyanidů do vodního prostředí na území České republiky a některých významných světových haváriích. Na území České republiky byly zdrojem kontaminace vodního prostředí většinou průmyslové odpadní vody ze zpracování a úpravy kovů či z výroby kyanidů. Ve světě pak byly zaznamenány úniky kyanidů zejména v souvislosti s těžbou zlata a stříbra. Hlavními příčinami úniku kyanidů do vodního prostředí bývá selhání některého z kontrolních nebo pojistných zařízení v detoxikačních nádržích a v odkalištích obsahujících kyanidové odpadní vody. V mnoha případech selhal i personál, který neodhalil poruchu včas.

**Klíčová slova:** Havárie, kyanidy, letální koncentrace, odpadní vody, ryby, toxicita

## 13. Abstract

### **Cyanide fish poisoning - a review study**

The objective of this bachelor thesis was to provide a comprehensive review of published data on the toxicity and mechanism of action of cyanides in fish and on emergency conditions caused by cyanide spills into the aquatic environment. Cyanides are present in simple form such as  $\text{CN}^-$  and  $\text{HCN}$ . They also occur in complexes and organic forms. Cyanides form complexes with metals. The cyanocomplexes of cadmium and zinc are the most toxic. Conversely, cyanocomplexes with gold are the least toxic. The organic forms include nitriles, cyanogenic glycosides and cyanohydrins.

Sources of cyanides are natural and anthropogenic. Anthropogenic sources are the most important sources of cyanide. The main producers of cyanide pollution and frequent sources of cyanide spills into the aquatic environment include industries involved in the extraction, treatment, and processing of metals.

Information about the toxicity of different forms of cyanide to different fish species under various environmental conditions is collected and clearly presented in this bachelor thesis. When comparing the toxicity of simple and complex cyanides to the same fish species under the same environmental conditions, it is evident that, with few exceptions, the  $\text{LC}_{50}$  values are lower for simple than for complex cyanides. Temperature has a significant effect on the toxicity of cyanides. Cyanide toxicity decreases with increasing temperature for most fish species. Different sensitivities to cyanide have been observed in different life stages of fish. Embryos and larvae appeared to be the most resistant. In opposite, juveniles and adults were the most sensitive to cyanide.

In my bachelor thesis I also made a review of published information on accidental fish kills caused by the release of cyanide into the aquatic environment in the Czech Republic and some of the world's major cyanide accidents. The source of contamination of the aquatic environment was mostly industrial wastewater from metal processing and treatment or from cyanide production in the Czech Republic. Cyanide spills have been recorded, particularly in connection with gold and silver mining in the world. The main causes of cyanide spills into the aquatic environment were the collapse of a control or safety device in detoxification tanks and tailings ponds containing cyanide wastewater. In many cases, staff failed to detect the malfunction in time.

Keywords: Cyanide, accident, toxicity, wastewater, lethal concentration, fish