

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Fakulta rybářství a ochrany vod

Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Bakalářská práce

**DISTRIBUCE RTUTI V TĚLE KAPRA OBECNÉHO TRŽNÍ
VELIKOSTI**

Autor: Lukáš Pál

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Olga Valentová

Konzultant: Ing. Jana Máchová Ph.D

Studijní program: Zootechnika, Studijní obor: Rybářství

Forma studia: Prezenční

Ročník: 5.

České Budějovice 2014

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury. Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění, souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě, případně v úpravě vzniklé vypuštěním vyznačených částí archivovaných FROV JU. Zveřejnění probíhá elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne:

Lukáš Pál

.....

Rád bych poděkoval všem, kteří se podíleli na úspěšném dokončení této bakalářské práce. Zejména pak paní Ing. Valentové za cenné rady a trpělivost, paní Ing. Máchové Ph.D za cenné a podnětné připomínky a manželům Vránkovým za korekci textu a úpravy slohového útvaru.

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

Fakulta rybářství a ochrany vod

Akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Lukáš PÁL**
Osobní číslo: **V09B078P**
Studijní program: **B4103 Zootechnika**
Studijní obor: **Rybářství**
Název tématu: **Distribuce rtuti v těle kapra obecného tržní velikosti**
Zadávající katedra: **Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický**

Zásady pro vypracování:

Bude zpracován literární přehled zahrnující obecné pojednání o rtuti, jejím výskytu v životním prostředí, zvláštní důraz bude kladen na její výskyt ve vodním prostředí.

Bude posouzena distribuce celkové rtuti v těle 10 kusů kapra obecného (syntetického maďarského lysce)- odchovaného na rybníku Okrouhlice III ve Vodňanech. U každého kusu budou odebrány 3 vzorky bílé svaloviny a 3 vzorky červené svaloviny, 2 vzorky jater a gonády. Stanovení obsahu rtuti bude provedeno na jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrofotometru AMA 254.

Na základě výsledků analýz bude hodnocen vliv místa odběru vzorků jednotlivých tkání na získané hodnoty.

Rozsah grafických prací: 4 grafy, 2 tabulky, 3 obrázky

Rozsah pracovní zprávy: 15 - 20 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná

Seznam odborné literatury:

AMA 254 návod k obsluze. Altec s.r.o. Praha 1997. 97 s.

Bencko, V., Cikrt, M., Lener, J., 1995. Toxické kovy v životním prostředí a pracovním prostředí. Avicenum, Praha, 282 s.

Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1993. Chemie prvků. Informatorium, Praha, Svazek II. 1635 s.

Svobodová a kol., 1987. Toxikologie vodních živočichů. Státní zemědělské nakladatelství v Praze. 232 s.

Valentová, O., 2002. Kovy v povrchových vodách České republiky (přehled). Bulletin VÚRH Vodňany, 38 (2): 75-88.

Svobodová, Z., Máchová, J., Kroupová, H., 2008. Otravy ryb. In: Veterinární toxikologie v klinické praxi, Ed. Svobodová, Z., Profi Press, 201-217.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Olga Valentová

Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

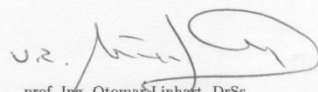
Konzultant bakalářské práce:

Ing. Jana Máchová, Ph.D.

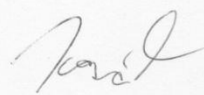
Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Datum zadání bakalářské práce: 30. listopadu 2010

Termín odevzdání bakalářské práce: 30. dubna 2012


prof. Ing. Otomar Linhart, DrSc.
děkan

JIHOČESKÁ UNIVERZITA
V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
FAKULTA RYBÁŘSTVÍ A OCHRANY VOD
Zátiší 728/II
389 25 Vodňany (2)


doc. Ing. Pavel Kozák, Ph.D.
ředitel

V Českých Budějovicích dne 14. ledna 2011

Obsah

1. Úvod.....	7
2. Literární přehled	8
2.1. Výskyt rtuti v životním prostředí.....	8
2.1.1. Přírozené zdroje rtuti	8
2.1.2. Antropogenní zdroje rtuti.....	8
2.1.2.1. Spalování fosilních paliv	9
2.1.2.2. Průmyslová výroba	9
2.1.2.4. Zemědělství.....	10
2.2 Fyzikální a chemické vlastnosti rtuti	10
2.2.1. Fyzikální a chemické vlastnosti.....	10
2.2.2. Toxicita rtuti	11
2.2.2.1. Vliv rtuti na ryby.....	11
2.2.2.2 Otravy rtutí u člověka	11
2.2.2.3. Minamata	12
2.2.2.4. Kloboučnický třes	12
2.3. Využití rtuti.....	13
2.3.1. Lékařství	13
2.3.2. Průmyslová výroba	14
2.4. Výskyt rtuti ve vodním prostředí	14
2.4.1. Formy rtuti ve vodním prostředí.....	14
2.4.2. Koloběh rtuti	15
2.4.2.1. Faktory abiotické	16
2.4.2.2. Faktory biotické	17
2.4.3. Obsah rtuti ve vodním prostředí	18
2.4.3.1. Hodnoty rtuti v sedimentech.....	18
2.4.3.2. Obsah rtuti v nezatížených lokalitách	19
2.4.3.3. Obsah rtuti v zatížených lokalitách.....	19
2.4.3.4. Obsah rtuti v rybách.....	19
2.5. Limity rtuti v potravinách	20
2.5.1. Tolerovaný týdenní příjem rtuti	20
3. Metodika	21
3.1. Odebrání a příprava vzorků	21
3.2. AMA 254 - Advanced mercury analyser.....	22
3.2.1. Analýza vzorků	23

3.3. Statistické vyhodnocení naměřených dat.....	24
4. Výsledky a diskuse	25
4.1. Naměřené hodnoty rtuti	25
4.2. Diskuse.....	28
5. Závěr	29
6. Literární zdroje	30
7. Příloha.....	34
8. Abstakt.....	36
9. Abstract.....	37

1. Úvod

S rozvojem průmyslových výroby docházelo mj, k růstu produkce kovů a následně ke zvyšování jejich koncentrace v různých složkách životního prostředí – v ovzduší, v půdě a ve vodách. Vodní organismy a zejména ryby, jako nejvyšší článek vodního ekosystému, mají schopnost kovy ve svých tělech ukládat a kumulovat. Jedním z nejvýznamnějších kovových kontaminantů je rtuť. Ryby jsou nejrozšířenějším zdrojem rtuti v potravinovém řetězci a dlouhodobá konzumace kontaminovaných ryb může vážně poškodit lidské zdraví. V uplynulém století došlo ve světě v důsledku takové konzumace k několika hromadným epizodám s tragickými následky. Vzhledem k uvedeným skutečnostem se problematikou obsahu rtuti ve vodách a vodních organismech zabývalo již mnoho vědců po celém světě.

Důležitým poznáním je znalost způsobu ukládání rtuti v jednotlivých tkáních ryb, případně v různých místech svalové tkáně. Volba odběrného místa je významným faktorem pro objektivní vyhodnocení úrovně kontaminace.

Cílem této práce je v obecné části zpracování literárního přehledu zahrnujícího informace o výskytu rtuti v životním prostředí se zvláštním důrazem na vodní prostředí. V praktické části je cílem práce posoudit distribuci celkové rtuti v tělech 10 kusů kapra obecného – odchovaných na rybníku Okrouhlice III ve Vodňanech. U každého kusu budou analyzovány vzorky vždy ze třech definovaných míst bílé i červené svaloviny, z velkého a středního laloku jater a z gonád. Stanovení obsahu rtuti bude provedeno na atomovém absorpčním spektrofotometru AMA 254. Získané výsledky budou statisticky vyhodnoceny.

2. Literární přehled

2.1. Výskyt rtuti v životním prostředí

V dřívější době byly ryby převážně kontaminované zdrojem rtuti pocházející z antropogenní činnosti, a to ze zpracování a spalování fosilních paliv, odpady z farmacie, laboratoří a také průmyslovými a zemědělskými postupy“ (Bencko 1995). Nebezpečím rtuti a její silně toxické formy methylrtuti je její dlouhodobá kumulace v organismech v průběhu celého potravního žetězce. Proto je nutné předcházet výskytům rtuti ve vodách, které by mohly mít negativní vlivy na vodní ekosystém (Horák, 2004) a zamezit její kumulaci v organismech a životním prostředí. Houserová a kol. (2006a) udává, že rtuť je uvolňována do životního prostředí ze zdrojů přírodních a antropogenních, které činí asi 60 – 80 % z celkového množství uvolněné rtuti.

2.1.1. Přírozené zdroje rtuti

V přírodě se rtuť vyskytuje v horninách hlavně ve formě sulfidů. Z dvaceti minerálů, které obsahují rtuť, je nejvíce zastoupena rumělka či cinabarit (HgS) (Holoubek, 2004). Největší světová ložiska tohoto nerostu se nacházejí ve Španělsku, Slovinsku, Itálii, USA a Rusku (Greenwood a Earnshaw, 1993).

Pitter (1999) uvádí, že rtuť a ostatní kovy a polokovy jsou ve vodách obsaženy ve stopových množstvích, a to v závislosti na geologických podmínkách, kde se rtuť uvolňuje do prostředí kontaktem vody s horninami a půdou. Autor také uvádí, že důležitými přírodními zdroji jsou vulkanická činnost a kontakt vody s výše zmíněnými horninami.

Kalač a Tříška (1998) uvádějí, že minimálně 30 000 tun se ročně dostává do životního prostředí vypařováním rtuti ze zemského povrchu (půdy) a z oceánů. Poměr antropogenních a přírodních zdrojů rtuti je často udáván jako 1:4.

2.1.2. Antropogenní zdroje rtuti

Pitter (1999) uvádí, že neméně důležité zdroje jsou zdroje antropogenní, a to zejména spalování fosilních paliv, odpadní vody původem z průmyslu a zdravotnických či ýzkumných zařízení.

Z antropogenních zdrojů je rtuť uvolňována především do atmosféry v podobě elementární rtuti. Další 15 % je uvolňováno do půdy v důsledku přímého používání hnojiv, fungicidů a ukládání tuhého komunálního odpadu s obsahem rtuti (např. baterie

a teploměry). Zbýlých 5 % pak připadá na vypouštění průmyslových odpadních vod do vodních útvarů.

Autoři Ordonez a kol. (2013) uvádějí příklad antropogenního zdroje rtuti lokalitu z Asturijské těžební oblasti ve Španělsku. Tato oblast v severozápadním Španělsku s výskytem bohatých ložisek rtuti byla vlivem nekontrolované těžební činnosti z dob před zavedením norem a předpisů na ochranu životního prostředí silně znečištěna rtuťnatými polutanty. Tato těžba měla vliv na silné lokální znečištění a rtuť obsažená v půdě, vodě, rostlinách a ve zvířatech několikanásobně překročila později zavedené normy.

V současné době je jedním z největších světových producentů rtuti Indie. Indie v roce 2001 vyprodukovala 415 tun emisí a v roce 2010 310 tun. Do roku 2020 se předpokládá zvýšení emisí rtuti na 540 tun. V roce 2010 bylo 76% této rtuti uvolněno do atmosféry. Původcem tohoto uvolněného množství bylo spalování uhlí a produkce zinku. V roce 2001 bylo dalších 700 tun a v roce 2010 1125 tun uloženo v popelu na skládkách, které budou v budoucnosti problematické z důvodu silné kontaminace rtutí (Chakraborty a kol., 2013).

2.1.2.1. Spalování fosilních paliv

Kalač a Tříška (1998) uvádějí, že uhlí spolu s ropou obsahují různá množství rtuti a jejich spalováním se rtuť uvolňuje do atmosféry. Zjistili, že roční úroveň emisí z těchto zdrojů přesáhla 5000 tun. Pitter (1999) upřesňuje, že tato rtuť obsažená v atmosféře se do hydrosféry uvolňuje přes znečištěné exhalace, které se kondenzací uvolňují do povrchových vod.

2.1.2.2. Průmyslová výroba

Kalač a Tříška (1998) shodně s Manahanem uvádějí (2010), že největším průmyslovým zdrojem rtuti byla výroba acetaldehydu a vinyl chloridu, která je nyní ve většině států zakázána z důvodu tvorby toxických polutantů. Jako nejznámější příklad kontaminace vod rtutí se udává případ otravy rtutí ve městě Minamata v Japonsku (viz Minamata). V České republice je nejznámější chemický závod Spolana Neratovice.

Dalším příkladem průmyslového využití rtuti je leptání zlata a stříbra amalgamační výrobou (Klikorka a kol., 1989). Podle Manahana (2010) je jedním z největších zdrojů rtuťnatých polutantů je využívání rtuti k extrakci zlata ze zlatých rud. Manahan (1992) také

uvádí, že během procesů extrakce zlata se celosvětově spotřebovává 650 – 1000 tun rtuti, což má za následek masivní lokální znečištění v oblastech zpracování zlata. V současné době jsou takto velmi silně znečištěny rozvojové země v Africe.

Cibulka (1986) je toho názoru, že dalším zdrojem rtuti z průmyslu jsou čistírenské kalý obsahující rtuť v kalových sedimentech. Pitter (1999) také uvádí, že se v některých odpadních vodách vyskytuje rtuť pocházející z průmyslových syntéz, využívající rtuť jako katalyzátor výrobních procesů.

2.1.2.4. Zemědělství

Příkladem kontaminace zemědělské půdy rtutí je použití čistírenských kalů jako organických hnojiv. Aplikací kalů do půdy se řeší i problém likvidace velkého množství kalů, které se hromadí v čistírnách odpadních vod. Bylo prokázáno, že těžké kovy včetně rtuti, obsažené v kalech, mohou kontaminovat nejen půdu samotnou, ale sekundárně i na ní rostoucí vegetaci a tím potravní řetězec (Cibulka, 1986).

V některých zemích se rtuť používá jako mořidlo obilí (fenylmerkuriacetát). Špatně namožené obilí může být zdrojem methylrtuti, která se může dostat do stravy člověka i prostřednictvím obilím krměných ryb (Kalač a Tříška, 1998).

Organortuťnaté sloučeniny (př. fenylmerkuriacetát) se často používají jako rtuťnaté pesticidy (převážně fungicidy) ke konzervaci řezných emulzí (Pitter, 1999).

2.2 Fyzikální a chemické vlastnosti rtuti

2.2.1. Fyzikální a chemické vlastnosti

Rtuť se přirozeně vyskytuje v životním prostředí a je to kov, který patří do třídy přechodných kovů. Značka rtuti (Hg) je odvozena z latinského názvu hydrargyrum, což znamená kapalné stříbro (Greenwood a Earnshaw, 1993).

Rtuť patří do 12. skupiny periodické soustavy prvků společně s kadmíem a zinkem. Rtuť má atomovou hmotnost 80. Toto číslo má i v pořadí prvků v tabulce. Relativní atomová hmotnost rtuti je 200,6 g a specifická hmotnost $13,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Bencko a kol. 1995). Za běžné laboratorní teploty 20°C je rtuť v kapalném stavu a při běžném tlaku vzduchu je bod varu 356°C a bod tání $-38,9^\circ\text{C}$. V kapalném stavu má stříbrolesklou barvu. Při prudkém zchlazení tvoří pravidelné osmistěny. Kapalná rtuť má na kov výjimečně vysoké povrchové napětí a měrný elektrický odpor, což umožnilo použít rtuť jako elektrický standard. Velmi ochotně se slučuje se sírou a s kyslíkem, snadno se

rozpouští v kapalném jodovodíku, koncentrované HNO₃ a horké koncentrované H₂SO₄. S vodou a vodní párou nereaguje. Slitiny rtuti s kovy jsou známé jako amalgámy (Greenwood a Earnshaw, 1993).

2.2.2. Toxicita rtuti

Rtuť se vyznačuje velmi silnou afinitou k síře. Proto se pevně váže na thiolové skupiny bílkovin včetně enzymů a negativně tak ovlivňuje jejich funkčnost. Rovněž se váže na sérový albumin a hemoglobin, a tím poškozuje krevní buňky (Kafka a Punčochářová, 2002). Rtuť má velkou afinitu k SH skupinám aminokyselin a působí tak jako enzymový jed (Svobodová a kol., 2008).

2.2.2.1. Vliv rtuti na ryby

Rtuť se do organismu ryb dostává s potravou přes trávicí ústrojí, žábry a kůži. Největší význam z hlediska procesu kumulace rtuti má vstřebávání rtuti z trávicího ústrojí (Svobodová a kol, 1987).

Mechanismus působení rtuti na ryby je různý. Toxicita rtuti a ostatních kovů je pro ryby výrazně ovlivněna výskytem formy ve vodě. Anorganické a organické nerozpustné nebo méně rozpustné komplexy jsou zpravidla méně toxické než jednoduché ionty. Negativní vliv se u ryb projevuje zejména na reprodukčních orgánech a raných vývojových stádiích ryb (Svobodová a kol., 2008), přičemž poločas vylučování methylrtuti z organismu ryb je okolo 2,5 roku (Svobodová a kol, 1987).

Bylo prokázáno, že sloučeniny rtuti poškozují některé další orgány a tkáně ryb a mohou mít škodlivý vliv na jejich reprodukci. Ve velmi malých koncentracích způsobuje snížení životnosti spermií, sníženou produkci jiker a sníženou přežitelnost oplozených jiker i plůdku. Nejvyšší přípustná koncentrace organických sloučenin rtuti ve vodě je $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mg.l}^{-1}$ (Svobodová a kol, 1987).

2.2.2.2 Otravy rtutí u člověka

Rtuť a její sloučeniny patří mezi staré známé jedy, které znali již staří Římané, Kartaginci, Féničané a Řekové (Bencko, 1995). Z tohoto tvrzení je patrná historická známost negativních vlastností rtuti na lidský organismus.

Bylo zjištěno, že do lidského organismu se rtuť dostává z 90% zažívacími cestami. Methylrtuť se kumuluje především v játrech, ledvinách a mozku. Rtuť je ledvinovým a nervovým jedem kumulativního charakteru. Při otravě vyššími koncentracemi dochází

k vážným poruchám centrální nervové soustavy s možností úplného ochrnutí (Pitter, 1999).

Rtuť a její sloučeniny se v těle kumulují v šedé kůře mozkové, ledvinách a později i v játrech. V krvi se váže na erythrocyty, jejichž následné vylučování je velice pomalé (Jelínek, 2014).

2.2.2.3. Minamata

Otravy rtuť a jejími sloučeninami jsou velice nebezpečné a způsobují vážné poškození organismu a mohou končit smrtí. Otrava se projevuje prudkými bolestmi břicha, rychlým selháním ledvin. Jako další symptomy se projevuje zvýšená agrese, neovladatelný třes, poškození zraku a řeči (Kaplan a Pesce, 1996).

Nejznámější případ otravy methylrtuť se udál v Japonsku v zálivu Minamata v pobřežní části města Minamata, kde se nacházelo ústí chemického závodu způsobující primární znečištění sloučeninami rtuť používaných při syntéze acetaldehydu a výrobě vinylchloridu. Tato otrava postihla především konzumenty rybiho masa, převážně členy rybářských rodin s vyšším příjmem ryb ve stravě (Manahan, 2010). V březnu roku 2001 bylo diagnostikováno u 2265 vážné zdravotní poškození, a celkem na následky této otravy zemřelo 1784 osob (Allen and Burns, 2009).

Výzkumy potvrdily, že příčinou otrav byl chlorid methylrtuťnatý, který se nahromadil v rybách a mořských korýších. Rtuť z odpadních vod se hromadila v sedimentech zátoky, byla zde mikroorganismy methylována a resorbována rostlinným a živočišným planktonem, který konzumovaly ryby a korýši.

Odhaduje se, že hodnoty se pohybovaly mezi 20 – 40 $mg \cdot kg^{-1}$ rtuť ve svalovině. Kromě těchto případů otrav v okolí Minamata byla ve světě zaznamenána řada onemocnění lidí způsobených požitím potravin živočišného i rostlinného původu, kontaminovaných rtuť. To se stalo pobídkou k provádění intenzivních výzkumů stupně znečištění rtuť u všech potravin a především u sladkovodních a mořských ryb (Svobodová a kol., 1987).

2.2.2.4. Kloboučnický třes

Greenwood a Earnshaw (1993) zmiňují onemocnění známé jako „Kloboučnický třes“, které způsobilo používání solí rtuť při výrobě plstí na klobouky, kde prach

vznikající ve špatně větraných dílnách při sušení plsti způsobil onemocnění pracovníků, kteří se takto otrávil.

2.3. Využití rtuti

Průmyslové využití rtuti přináší vážné ekologické, zdravotní a společenské problémy. Evropská unie proto přijala strategii eliminace rtuti, která má zahrnovat snížení emisí rtuti do prostředí, řešení problému dlouhodobých přebytků rtuti, ochranu lidí a podporu mezinárodních akcí týkajících se rtuti. Připravovaná strategie by se měla bezprostředně dotýkat také sektoru nakládání s odpady (Greenwood a Earnshaw, 1993).

2.3.1. Lékařství

Některé prameny uvádějí, že i staří Egypťané již znali výrobu almagámů a jejich využití v lékařské praxi, a to díky nálezům v hrobkách, kde tyto amalgámy již byly obsaženy (Jelínek, 2014).

V medicínské praxi se rtuť využívala již ve 4. stol. př. n. l. (dle prvních písemných dokladů ve spisech Aristotelových o snaze použít rtuť k léčebným účelům), kde je elementární rtuť nazývána „tekutým stříbrem“ a doporučována k léčení některých kožních chorob.

Velmi významné uplatnění našla rtuť a její sloučeniny v Římě. Znalosti převzali Římané od Řeků a rtuť byla používána při výrobě zlata amalgamací. Ze sloučenin rtuti našla největší uplatnění zejména rumělka („rumělkový okr“), která se používala jako dekorační pigment ve stavebnictví a v kosmetice, ale byla hojně využívána i v lékařství při léčení očních chorob a kožních onemocnění. S pádem Říma poklesla popularita rtuti i její spotřeba. Nicméně, i nadále byla rumělka používána při terapii v případech zavšivení, svrabu, svědění, různých vyrážek a dokonce i lepry.

Popularitu ve středověku získal Paracelsus (1493 – 1541), který používal rtuť kromě léčení svrabu a zavšivení i k léčbě syfilidy. Terapie byla pak hojně rozšířená a dodnes můžeme její aplikaci detekovat na kosterních pozůstatcích.

V moderní medicíně byla rtuť účinnou složkou diuretik, antiseptik a léků v kožním lékařství (ještě v minulém století se užívala i při léčení syfilidy). Rtuť je dosud nezbytnou komponentou zubních výplní a ani novější technologie nedokázaly zubní výplně na bázi amalgamu vytlačit. Dříve byly některé sloučeniny rtuti (např. chlorid

rtuťnatý nebo kyanid rtuťnatý) používány v medicíně jako účinná antiseptika (Cibulka, 1986).

2.3.2. Průmyslová výroba

Dle Lněnickové (2002) se mnoho let využívala rtuť při výrobě stříbřeného skla za pomoci roztoku rtuti, cínu, bismutu a jiných směsí kovů. Rtuť se využívala ve formě HgS k barvení skla, které pak získávalo růžový nádech.

Rtuť se také využívá k výrobě teploměrů, amalgámových plomb a tlakoměrů. O tyto zdroje rtuti se již zajímá česká legislativa, konkrétně Nařízení komise č. 847/2012, která zakazuje výrobu a prodej teploměrů, barometrů, vlhkoměrů, manometrů, stygmonanometrů, tenziometrů, k datu 10. 4. 2014 z důvodu potencionálního zdroje rtuti po celý životní cyklus těchto zařízení.

V zařízeních pro elektrolytickou výrobu chloru v chemickém průmyslu se používá velké množství rtuti. Tato zařízení jsou energeticky náročná a jsou také významným zdrojem znečištění životního prostředí rtutí, a z tohoto důvodu se postupně nahrazuje modernějšími metodami výroby. V České republice provozuje tuto technologii např. chemička Spolana Neratovice, v jejímž areálu přes 250 tun kovové rtuti a jejich organických sloučenin kontaminovalo několik výrobních objektů a desítky tisíc metrů kubických zeminy na břehu Labe (Šuta, 2002).

2.4. Výskyt rtuti ve vodním prostředí

2.4.1. Formy rtuti ve vodním prostředí

Rtuť se ve vodních ekosystémech vyskytuje v několika formách zahrnujících elementární rtuť (Hg^0), anorganickou rtuť (Hg^+ , nebo přesněji řečeno Hg^0 zvýšená na Hg^{2+}) a organické formy rtuti, především monomethylrtuť (CH_3Hg^+) a dimethylrtuť [$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$]. Formou rtuti převážně se vyskytující v tkáních (až 100 %) většiny druhů ryb je monomethylrtuť, která je nejtoxičtější formou rtuti vzhledem ke svým neurotoxickým účinkům (Kannan a kol., 1998).

Tyto jednotlivé formy rtuti se od sebe podstatně liší svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, jako je rozpustnost ve vodním prostředí, reaktivita, schopnost akumulace, toxicita a jejich chování v ekosystému. Anorganické formy rtuti se na bioakumulaci v ekosystémech prakticky nepodílejí, proto je pro výzkum bioakumulace rtuti nezbytné stanovení jejich organických forem. Anorganická rtuť je ve sladkovodních

ekosystémech methylována na formu methylrtuti. Methylace vyžaduje jak biotickou, tak abiotickou fázi. Biologická produkce methylrtuti závisí do značné míry na anaerobních bakteriích rodu *Methanobacterium*. S postupem methylrtuti v potravním řetězci se methylrtuť kumuluje v rybách a ty jsou hlavním zdrojem kontaminace methylrtutí u lidí. Obsah celkové rtuti v tkáních ryb je tvořen ze 70 - 95 % právě methylrtutí (Houserová a kol., 2006a).

Jednotlivé iontové nebo komplexní sloučeniny rtuti bývají navázány na pevné částice přítomné ve vodě, přičemž až 70 % rtuti je navázáno na organickou matici. Sloučeniny nasorbované na pevné částice klesají spolu s částicemi vodním sloupcem na dno, kde se ukládají v sedimentech. Největší koncentrace rtuti bývají tedy ve vodě detekovány blízko rozhraní voda - sediment. Naproti tomu těkavé sloučeniny rtuti, jakými jsou dimethylrtuť nebo elementární rtuť, jsou z vodního prostředí uvolňovány těkáním do atmosféry (Houserová a kol., 2006b).

2.4.2. Koloběh rtuti

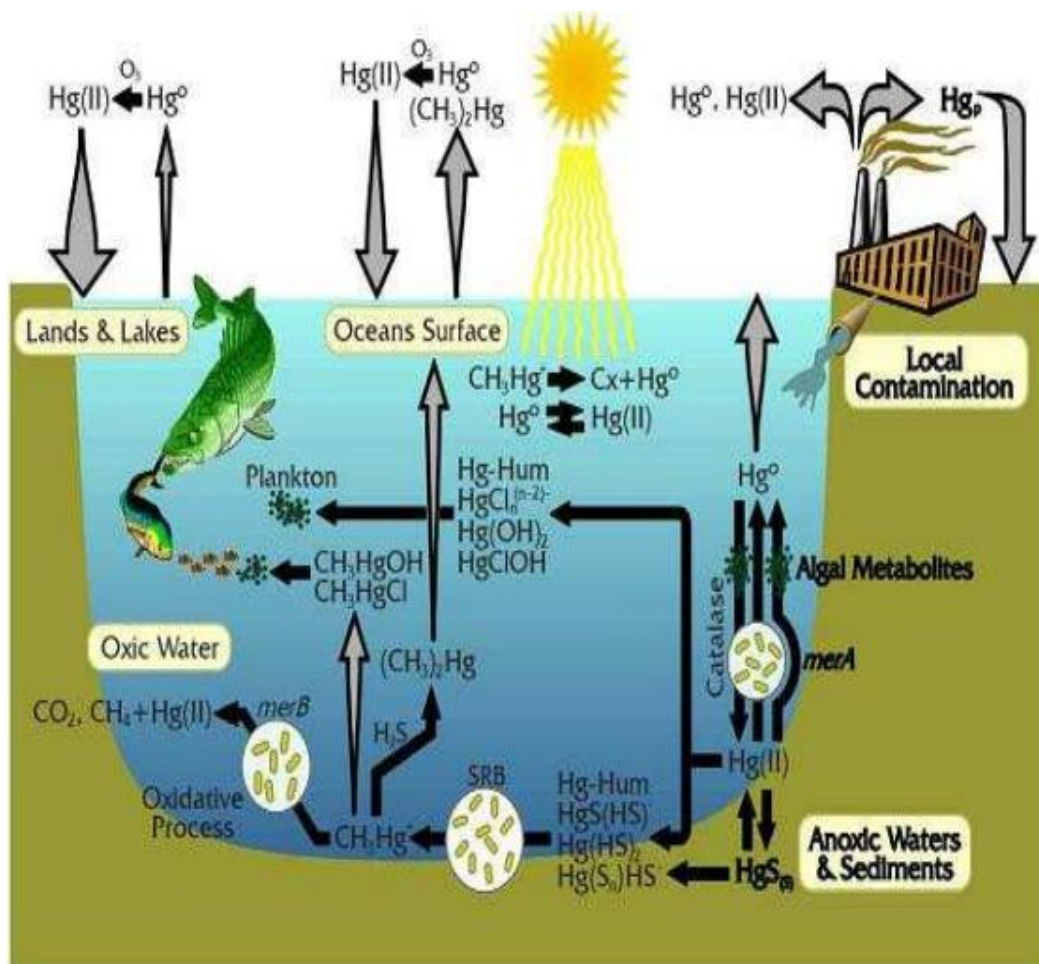
Hg^0 , emitovaná z antropogenních zdrojů do atmosféry, se v atmosféře ukládá po delší dobu (6 měsíců až 1 rok), což rtuti Hg^0 umožní přenos na dlouhé vzdálenosti v atmosféře od původního zdroje (Pirrone a kol, 2013). Tato rtuť se dostává do vody pomocí atmosférických srážek.

Koncentrace rtuti zjišťovaná v povrchových vodách není zcela směřodatným ukazatelem množství i eventuálního znečištění vodního prostředí. Rtuť přechází z vody do sedimentů dna tekoucích vod a nádrží, kde se hromadí většinou ve formě sulfidu. Hladina rtuti ve vnitrozemských vodách je ve srovnání s hodnotami nalezenými ve vodách moří a oceánů obvykle vyšší. Přitom platí, že v pobřežních pásmech moří, při ústí řek a v zátokách jsou koncentrace rtuti vyšší než v jiných mořských pásmech (Svobodová a kol., 1987).

Zastoupení jednotlivých forem methylrtuti je ve vodním prostředí závislé na složení vody a hodnotě pH. Ve sladkých vodách nejčastěji převažuje CH_3HgOH , naopak ve vodách s vyšší koncentrací chloridů, jako je tomu v mořské vodě, je hlavní organickou formou rtuti CH_3HgCl (Koplík a kol., 1997; Pitter, 1999). Jedním z významných zdrojů emitované rtuti jsou fosilní paliva. Mezi hlavní aktuální emisní zdroje rtuti u nás patří průmyslová topeniště spalující hnědé uhlí, spalovny komunálního odpadu, krematoria, cementárenské pece, chemická výroba, výroba rtuťových zařízení a

přístrojů, ale například i zubní ordinace. Páry rtuti uvolňované ze zemské kůry či z výše uvedených zdrojů stoupají do atmosféry a přibližně po roce jsou oxidovány na rtuť dvojmocnou. Ta je díky rozpustnosti ve vodě splavována deštěm do vodních rezervoárů, kde je činností fytoplanktonu metylována za vzniku metylrtuti (Cibulka, 1991), která se později dostává přes potravní řetězce až do svalovin a vnitřních orgánů ryb (Obr. I.).

Ryby jako konečný článek potravního řetězce ve vodním prostředí obsahují ve svých tělech nejvyšší hodnoty rtuti. Stupeň hromadění rtuti v tkáních ryb je závislý na koncentraci tohoto prvku v daném prostředí, na fyzikálně-chemických vlastnostech vody, dále na druhu, věku a hmotnosti ryb a na dalších neméně důležitých faktorech biotického nebo abiotického původu (Svobodová a kol., 1987).



Obrázek I: Koloběh rtuti v přírodě (Houserová a kol., 2006b)

2.4.2.1. Faktory abiotické

Abiotický faktor prostředí je označení pro faktor v životním prostředí, který nesouvisí s živými organismy. Obvykle se k těmto faktorům počítá podnebí, ovzduší,

voda a vlhkost, teplota, světlo, proudění, salinita a koncentrace dalších chemických prvků (Janoušková a Červinka, 2011).

Jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňujících kumulaci rtuti je teplota, (Svobodová a kol, 1982). Tito autoři uvádějí, že při vyšší teplotě vody dochází k větší kumulaci rtuti v těle vlivem většího příjmu potravy. Svobodová a kol. (1982) dodávají, že obsah rtuti v těle je větší u ryb pocházejících ze stojatých vod, jako jsou údolní nádrže nebo velké rybníky než u ryb pocházejících z vod tekoucích. Je to způsobeno vlivem anaerobních podmínek v sedimentech na dnech těchto nádrží. Produkty těchto anaerobních procesů poté vstupují do potravních řetězců.

2.4.2.2. Faktory biotické

Na rozdíl od faktorů abiotických mají faktory biotické vazby na organismech a jejich vztazích mezi sebou a populacemi navzájem, ať se jedná o predaci, komenzálismus nebo antagonismus (Janoušková a Červinka, 2011).

Svobodová a kol. (1982) uvádějí jako jeden z významných faktorů pro kumulaci rtuti vliv potravního návyku populace. Každý rybí druh v obsádce má jiný druh přijímání potravy a různé metabolické procesy, takže každá ryba má jiný obsah rtuti v těle. Obecně autoři uvádějí, že nejvyšší obsah rtuti mají ve svém těle ryby dravé: štika obecná (*Esox lucius*) a bolen dravý (*Aspius aspius*) jako konečný členek pastevně kořistnického řetězce. Dále pak ryby staršího věku, kde je kumulace rtuti dlouhodobého charakteru. Nejmenší obsah rtuti je u ryb, které preferují volnou vodu: plotice obecná (*Rutilus rutilus*), lín obecný (*Tinca tinca*) a kapr obecný (*Cyprinus carpio*).

Cibulka (1991) pro srovnání uvádí, že nižší obsah rtuti je zjišťován u ryb bentofágních, které jsou potravně a etologicky vázány na dno toku. Protože výskyt dravých druhů ryb na některých lokalitách není velký, může v těchto případech zastávat roli bioindikátoru zatížení sledovaného toku rtutí parma obecná (*Barbus barbus*). Její značná schopnost akumulovat rtuť byla zjištěna v mnoha lokalitách Berounky, Ohře a Jihlavy.

Nejnižší koncentrace rtuti bývají podle Svobodová a kol. (1982) zjišťovány u ryb omnivorních, které preferují spíše volnou vodu jako např: plotice obecná (*Rutilus rutilus*), lipan podhorní (*Thymallus thymallus*), hořavka duhová (*Rhodeus amarus*). Pokud jde o závislost obsahu rtuti na věku a hmotnosti ryb, je zejména u dravých ryb zjišťována vysoká korelace.

2.4.3. Obsah rtuti ve vodním prostředí

Ačkoliv již v minulosti byly projeveny snahy o snížení emisí rtuti do vodního prostředí, bylo mnoho rtuti usazeno do říčních a rybníčných sedimentů, kde byly usazeniny metabolizovány na toxickou methylrtuť. V důsledku toho může mít rtuť v kontaminovaných sedimentech za následek vyšší úroveň expozice u vodních druhů, volně žijících živočichů a lidské populace konzumující ryby. Kumulace rtuti v sedimentech bývá vysoká vlivem kumulace rtuťnatých polutantů uložených z minulosti.

I když je prováděna kontrola zdrojů kontaminovaných odpadních vod, může trvat velmi dlouhou dobu, než kontaminované vodní systémy dosáhnou přirozenými procesy relativně bezpečné úrovně rtuti ve vodě i na povrchu sedimentu, zejména pokud je rtuť přítomna ve vyšších koncentracích v hlubokém sedimentu. V důsledku lidské činnosti nebo fyzikálně-chemických či biologických procesů (např. hydrodynamika toku, bioturbance, molekulární difúze a chemické přeměny) může být rtuť remobilizována do povrchových vod. Speciace rtuti ve vodním sloupci a sedimentech může kriticky ovlivnit reaktivitu (tj. konverze anorganické dvojmocné rtuti na methylrtuť), přenos a její expozici vůči živým organismům (Randall a Chattopadhyay, 2011).

V oceánech, kde je majoritní formou HgCl_2 , je přirozený obsah rtuti $0,5\text{--}3 \text{ ng.l}^{-1}$, při pobřeží pak $2\text{--}15 \text{ mg.l}^{-1}$. V povrchových vodách řek a jezer se pohybují hodnoty obvykle mezi $1\text{--}3 \text{ mg.l}^{-1}$. Obsah methylrtuti bývá udáván v povrchových vodách v rozmezí 1 – 6 % (Maršálek, 2006).

2.4.3.1. Hodnoty rtuti v sedimentech

Hodnoty celkové rtuti ve vzorcích sedimentů z řeky Berounky odebraných na různých částech toku se pohybovaly v rozmezí $0,18\text{--}3,66 \text{ mg.kg}^{-1}$ rtuti v sušině sedimentu. Hodnoty obsahu celkové rtuti v sedimentech dna vybraných rybníků v okolí Třeboně, Vodňan a Pardubic jsou zhruba o jeden řád nižší ve srovnání s hodnotami zjištěnými v sedimentech tekoucích vod na území ČR.

Ve vzorcích sedimentů dna odebraných z údolní nádrže Želivka se hodnoty pohybovaly v rozmezí mezi $0,028\text{--}0,31 \text{ mg.kg}^{-1}$ rtuti v sušině (Svobodová a kol, 1987).

2.4.3.2. Obsah rtuti v nezatížených lokalitách

Rtuť se do organismu ryb dostává s potravou přes trávicí ústrojí, žábry a kůži. Největší význam v procesu kumulace má vstřebávání z trávicího ústrojí. Tento fakt podpořily mnohé studie – např. sledování provedená ve městě Bromarv ve Finsku, kde v oblasti neohrožené znečištěním rtutí, ukázala následující hodnoty:

bezobratlí – 0,03 mg.kg⁻¹, ryby živící se bezobratlými – 0,1 mg.kg⁻¹, dravé ryby – 0,29 mg.kg⁻¹ a svalstvo ptáků živících se rybami – 2,0 i více mg.kg⁻¹ Hg (Svobodová a kol., 1987).

Pro srovnání uvádím obsah rtuti ve svalovině ryb odlovených z Račího potoka (přítok Vltavy) nezatíženého rtutí, kde se hodnoty pohybovaly v rozmezí 0,005 – 0,02 mg.kg⁻¹ (Cibulka, 1991).

2.4.3.3. Obsah rtuti v zatížených lokalitách

Pokud jde o vztah mezi obsahem rtuti v rybách a stupněm zatížení povrchových vod, je možno uvést příklad skandinávských jezer. Do těchto jezer byly odváděny odpadní vody silně znečištěné rtutí z továren zpracujících celulózu/výroben alkalických hydroxidů a plastů. Obsah rtuti v rybách z těchto jezer je vysoký, např. u štik zde byla uváděna hodnota až 10 mg.kg⁻¹ svaloviny (Cibulka, 1991).

V České republice je rtutí nejvíce zatížena lokalita nádrž Skalka. U ryb odlovených z nádrže Skalka na Ohři byly zjištěny enormně vysoké hodnoty obsahu celkové rtuti ve svalovině, a to 1,17 - 8,04 mg.kg⁻¹. Řeka Reslava a následně řeka Ohře a nádrž Skalka byly po mnoho let znečišťovány odpadními vodami z továrny na území Spolkové republiky Německo, zabývající se výrobou technických chemikálií a přípravků na bázi rtuti (Cibulka, 1991).

2.4.3.4. Obsah rtuti v rybách

Obsah rtuti u různých druhů ryb ve stejném prostředí je odlišný. Je to způsobeno jednak různým charakterem přijímané potravy a jednak metabolickými pochody vlastními pro každý druh. Nejvyšší hodnoty obsahu celkové rtuti jsou zjišťovány u dravých ryb (štika obecná, bolen dravý, candát obecný, okoun říční), které představují konečný článek potravního řetězce. Tyto ryby, zejména jedinci vyššího věku (6 – 12 let) a hmotnosti, jsou vhodným indikátorem znečištění daného biotopu rtutí (Cibulka, 1991).

Z fyzikálně-chemických vlastností vody působí na stupeň kumulace rtuti zejména teplota vody a koncentrace kyslíku rozpuštěného ve vodě. Při vyšší teplotě vody hromadění rtuti v rybách vzrůstá. Ukazují na to pokusy a sledování provedené ve značně tepelně odlišných prostředích. Dosavadní sledování dále nasvědčují tomu, že ryby z větších stojatých vod (jezera, údolní nádrže) mívají vyšší obsah rtuti než ryby z tekoucích vod. Souvisí to s vyšší intenzitou methylace rtuti, probíhající na dně stojatých vod v anaerobních podmínkách povrchové vrstvy sedimentů (Svobodová a kol., 1987).

Pro orientaci uvádím příklady kontaminace rtutí:

Nejvyšší naměřená hodnota celkové rtuti v úseku řeky Vltava - Vráňany byla $0,236 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Hodnota naměřené methylrtuti byla nejvyšší v úseku řeky Labe - Obříství $0,231 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Jako referenční druh tohoto měření byl využit jelec tloušť (*Leuciscus cephalus*) (Sedláčková a kol., 2014).

Nejvyšší hodnoty rtuti pro řeku Moravu byly naměřeny v Kroměříži v rozmezí hodnot $0,114 - 0,541 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a nejnižší koncentrace pak v Hodoníně v rozmezí mezi $0,073 - 0,149 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Referenční druh byl opět jelec tloušť (Jurajda a kol., 2010).

2.5. Limity rtuti v potravinách

V České republice, kde jsou platné normy nařízení Komise č. 1881/2006/ES se uvádí povolené hodnoty pro produkty rybolovu a svalovinu ryb (kromě druhů uvedených níže). Tento maximální limit se vztahuje i na korýše, kromě hnědého krabího masa a kromě masa z hlavy a hrudi humra a podobných velkých korýšů (*Nephropidae* a *Palinuridae*) v hodnotě $0,50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Zvýšené limitní hodnoty se uvádí pro druhy: úhoř říční (*Anguilla anguilla*) a štika obecná (*Esox lucius*) $1,00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

2.5.1. Tolerovaný týdenní příjem rtuti

Evropský úřad pro bezpečnost potravin (European food safety Authority) dále jako EFSA, uvádí tolerovaný týdenní příjem methylrtuti původem z ryb hodnotu $1,6 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ živé váhy a pro anorganickou rtuť uvádí tolerovaný příjem $4,0 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Úřad dále uvádí, že je třeba preferovat pozitivní vliv polynenasycených mastných kyselin n - 3 s dlouhým řetězcem nad případným negativním účinkem z expozice methylrtuti (EFSA, 2012).

3. Metodika

K posouzení distribuce celkové rtuti v těle kapra obecného tržní velikosti byl použit syntetický maďarský lysec odchovaný na rybníku Okrouhlice III ve Vodňanech. Ryba byla vytřena 15. 5. 2007 a odlovena 9. 11. 2009. Pro provedení pokusu bylo odloveno deset kusů kapra obecného. Po usmrcení byly ryby v laboratoři zváženy (Obrázek I), průměrná kusová hmotnosti 1135 gramů, a změřeny (Obrázek II), biometrické hodnoty udává Tabulka I.

Tabulka I.: Biometrické hodnoty ryb

Kapr č.	Hmotnost (g)	Celková délka (mm)	Délka těla (mm)
1	885	370	300
2	1205	420	345
3	905	370	310
4	1135	430	380
5	1380	425	370
6	890	395	340
7	1350	420	365
8	1260	420	355
9	985	430	355
10	1355	415	345

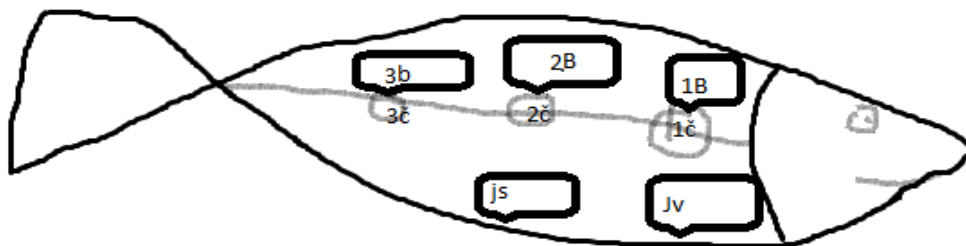
Po provedení biometrických měření byly odebrány vzorky z definovaných míst (kap. 3.1.) U vzorků byla následně změřena koncentrace celkové rtuti pomocí AMA 254 (kap. 3.2.). Získané výsledky pak byly statisticky vyhodnoceny (kap. 3.3.).

3.1. Odebrání a příprava vzorků

Odebrání vzorků probíhalo odstraněním kůže jedné strany těla kapra, kdy byla odhalena bílá a červená svalovina spolu s vnitřními orgány.

Vzorky svaloviny byly odebrány postupně od kranální části těla ke kaudální části těla. Vzorky byly vyjímány průběžně pomocí skalpelu, pinzety a nůžek. Vzorky byly odebrány (viz obr. II.) z bílé svaloviny a označeny písmenem B a pořadovými čísly od 1. do 3. v závislosti na místě odběru vzorku. Červená svalovina byla označena písmenem Č se stejným číslováním jako u B. Játra byla označena písmeny Jv (velký

jaterní lalok) a Js (střední jaterní lalok). Na obrázku nejsou uvedeny gonády, které vyplňují dutinu břišní a jsou označeny písmenem G. Vzorky tkání byly zabaleny do igelitových sáčků a uloženy do mrazáku pro pozdější zpracování.



Obrázek II: Charakteristika odběrových míst

3.2. AMA 254 - Advanced mercury analyser

AMA 254 je jednoúčelový atomový absorpční spektrofotometr pro stanovení rtuti (Obrázek III). Je určen pro přímé stanovení obsahu rtuti v pevných a kapalných vzorcích bez potřeby chemické předúpravy vzorku (mineralizace apod.). Využitím techniky generování par kovové rtuti s následným zachycením a nabohacením na zlatém amalgamátoru se dosahuje mimořádně vysoké citlivosti stanovení a nezávislosti výsledku stanovení na matrici vzorku. Vzorek o známé navážce či objemu je umístěn na spalovací lodičku a povelém z řídicího počítače je zaveden do spalovací trubice. Řízeným ohřevem spalovací pece je vzorek vysušen a poté spálen (v případě nehořlavého vzorku je rtuť ohřevem uvolněna). Rozkladné produkty procházejí přes katalyzátor, kde je dokončena jejich oxidace a jsou zachyceny látky kyselé povahy (halogeny, oxidy síry atd.). Rozkladné produkty jsou dále vedeny přes amalgamátor, kde je selektivně zachycena rtuť. Protože rozkladné produkty obvykle obsahují vodní páru, je celá plynová cesta až po výstup z bloku měřících kyvet vyhřívána na 120°C, aby se zabránilo kondenzaci vody. Po dokončení rozkladu vzorku a stabilizaci teploty je změřeno zachycené množství rtuti. Rtuť je z amalgamátoru uvolněna krátkodobým ohřevem. Oblak rtuťových par je nosným plynem unášen přes delší měřící kyvetu (měřeno jako 1. pík). Pak se veškerá rtuť shromáždí ve zpoždovací nádobce a z ní vstupuje do kratší měřící kyvety. Zde je měřena absorbance záření atomy rtuti na vlnové délce 253,65 nm a vyhodnocena metodou externí kalibrace. Jako zdroj záření slouží nízkotlaká rtuťová výbojka, záření prochází interferenčním filtrem a detekováno pomocí polovodičové UV diody. Analyzátor pracuje ve dvou rozsazích, mezi kterými

software přístroje volí automaticky tak, aby nebyla překročena hodnota absorbance 0,8. První rozsah odpovídá zhruba 0 – 30 ng Hg, ve druhém lze analyzovat až do 500 ng Hg (Altec s.r.o., 1997).



Obrázek III: Měřicí přístroj AMA 254

3.2.1. Analýza vzorků

Samotná analýza vzorků probíhá zvolením možnosti start na obrazovce počítače., při kterém se otevře dávkovací komora, ze které pomocí pinzety vyjmeme lodičku, kterou umístíme na digitální analytickou váhu. Po umístění lodičky analytickou váhu vynulujeme a připravíme vzorek.

Jednotlivé vzorky byly postupně vyjímány z mrazícího zařízení, umístěny na čistou petriho misku a vybaleny z dvojitého obalu. Po rozbalení byl vzorek nastříhán sterilními nůžkami a umístěn pomocí preparační jehly do spalovací lodičky umístěné na analytické váze (obr. 3 a 4). Navážky vzorků se pohybovaly mezi 100- 200 mg.

Po navážení vzorku byla spalovací lodička vyjmuta pomocí pinzety z analytické váhy a umístěna do dávkovacího zařízení přístroje. Poté byla zadána do počítače hmotnost vzorku a zmáčknutím klávesy Enter byl údaj potvrzen a současně dán pokyn pro zavření spalovací pece. Po ukončení této fáze je v analyzáru spuštěn program termické úpravy.

Nejdříve proběhlo sušení vzorku, tento proces trval po dobu nastavenou v operačním okénku - v tomto případě 70 sekund. Fáze rozkladu vzorku v proudu kyslíku byla nastavena na 120 sekund. Poslední fáze, při které dochází k měření množství rtuti zachycené v amalgamátoru byla nastavena na 45 sekund (Obrázek IV). Po ukončení celého procesu byly z obrazovky počítače odečteny a zapsány zjištěné hodnoty. Z každého odběrného místa byla provedena tři měření k zajištění širší variability výsledku.

Před každou sérií měření byla provedena analýza vodného kalibračního roztoku CRM o koncentraci $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ k ověření správné funkce analyzáru. Do dávkovací lodičky bylo pomocí mikropipety nanášeno $20 \mu\text{l}$ tohoto standardu a hodnoty se pohybovaly v rozmezí $0,475 - 0,517 \text{ mg.l}^{-1}$.

3.3. Statistické vyhodnocení naměřených dat

Pro statistické vyhodnocení dat byl použit program Statistika 12 od společnosti Statsoft ČR. Byla použita analýza variace (ANOVA), pro vyhodnocení koncentrace rtuti ve svalovinách byl použit Tukeyův HSD test pro mnohonásobné porovnávání dat. Pro porovnání hodnot rtuti v játrech byl použit párový t-test.

4. Výsledky a diskuse

4.1. Naměřené hodnoty rtuti

U každého vzorku byla provedena 3 měření hodnot celkové rtuti, tyto hodnoty byly zprůměrovány a výsledné hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 2.

Tabulka 2 - Hodnoty rtuti jednotlivých odběrových míst v mg.kg⁻¹

Kapr č.	Svalovina						Játra		Gonády
	Bílá			Červená			Velký lalok	Střední lalok	
	1	2	3	1	2	3			
1	0,020	0,018	0,022	0,015	0,016	0,015	0,004	0,005	0,003
2	0,018	0,026	0,023	0,011	0,014	0,015	0,005	0,004	0,003
3	0,022	0,018	0,023	0,011	0,010	0,012	0,005	0,003	0,004
4	0,015	0,015	0,016	0,013	0,010	0,011	0,005	0,006	0,003
5	0,027	0,028	0,027	0,019	0,021	0,023	0,005	0,006	0,003
6	0,029	0,029	0,027	0,025	0,019	0,022	0,013	0,020	0,013
7	0,024	0,028	0,027	0,021	0,020	0,014	0,014	0,008	0,009
8	0,024	0,025	0,029	0,016	0,019	0,014	0,006	0,008	0,005
9	0,022	0,023	0,022	0,011	0,011	0,016	0,004	0,004	0,003
10	0,028	0,032	0,029	0,024	0,015	0,017	0,009	0,012	0,006

Pomocí statistické analýzy (ANOVA, t-test; tabulka č. 2) bylo prokázáno, že neexistují statisticky významné rozdíly mezi odběrnými místy v rámci jednotlivých tkání, a proto bylo možné získané hodnoty zprůměrovat. Průměrné hodnoty byly zaznamenány do tabulky č. 3 a bylo provedeno další statistické porovnání koncentrace rtuti mezi jednotlivými tkáněmi (tabulka č. 4).

Tabulka 3 - průměrné hodnoty rtuti v jednotlivých tkáních

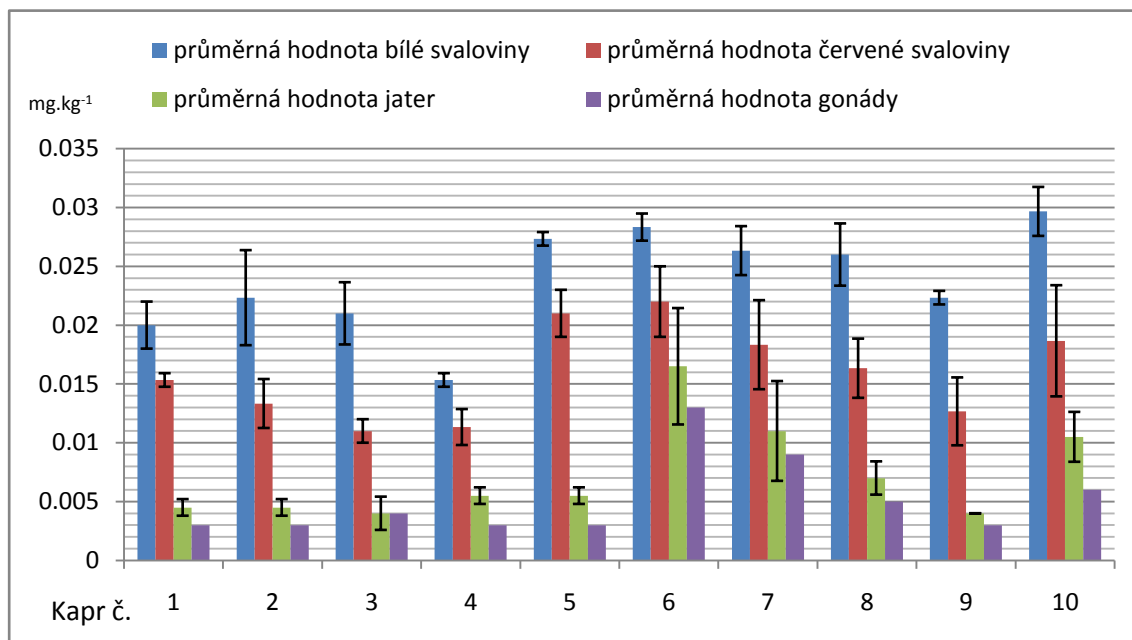
Kapr č.	Průměrná hodnota bílé svaloviny (mg.kg ⁻¹)	Průměrná hodnota červené svaloviny (mg.kg ⁻¹)	Průměrná hodnota jater (mg.kg ⁻¹)	Gonády (mg.kg ⁻¹)
1	0,02	0,015	0,005	0,003
2	0,022	0,013	0,005	0,003
3	0,021	0,011	0,004	0,004
4	0,015	0,011	0,006	0,003
5	0,027	0,021	0,006	0,003
6	0,028	0,022	0,017	0,013
7	0,026	0,018	0,011	0,009
8	0,026	0,016	0,007	0,005
9	0,022	0,013	0,004	0,003
10	0,029	0,019	0,011	0,006

Tabulka 4 - statisticky významné rozdíly mezi tkáněmi

Homogenní skupiny, alfa = ,05000 Chyba: meziskup. PČ = ,00002, sv = 36,000						
Č. buňky	tkáň	rtuť Průměr	1	2	3	
4	gonády	0,005200	****			
3	játra	0,007600	****			
2	sval C	0,015900		****		
1	sval B	0,023700			****	

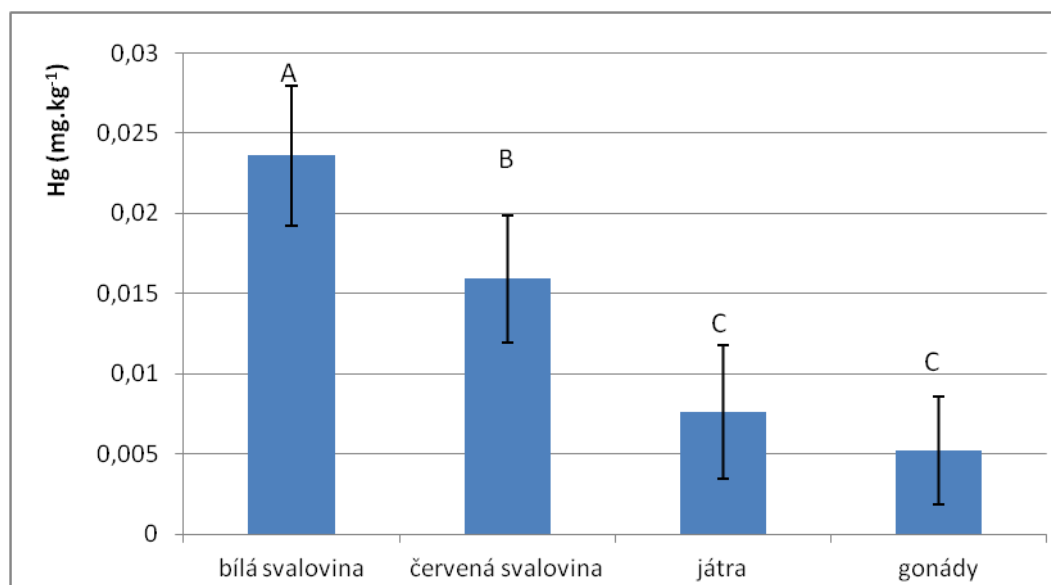
Analýza prokázala statisticky významné rozdíly mezi bílou a červenou svalovinou a mezi svalovinami a játry s gonádami. ANOVA dále neprokázala významný rozdíl v koncentraci rtuti mezi játry a gonádami.

Pro přehlednost byl vyhotoven Graf č.1, který uvádí porovnání průměrných hodnot rtuti v tkáních u jednotlivých pokusných ryb (osa X). Hdnoty naměřené rtuti jsou v mg.kg⁻¹ (osa Y). V grafu je dále vyobrazen rozptyl výběru.



Graf č. 1 - průměrné hodnoty rtuti v jednotlivých tkáních a pokusných rybách

Graf č. 2 uvádí průměrné koncentrace celkové rtuti ze všech 10 kusů ryb v jednotlivých tkáních s označením statistické významnosti mezi svalovinami pomocí písmen A,B,C.



Graf č. 2 - průměrné hodnoty rtuti v tkáních ryb. Statisticky významné rozdíly jsou vyznačeny rozdílnými písmeny.

4.2. Diskuse

Z literatury je známé (Havelková a kol., 2008), že z hlediska zatížení jednotlivých tkání ryb rtutí jsou nejvyšší koncentrace v běžně zatížených lokalitách obvykle detekovány ve svalovině, zatímco v silně zatížených lokalitách se nejvyšší koncentrace nacházejí v játrech. Liška a kol. (2000) ve své práci uvádějí, že u kaprovitých ryb je 80% rtuti deponováno do svaloviny a zbývajících 20 % do jaterní tkáně. V návaznosti na tato tvrzení byly provedeny analýzy obsahu rtuti ve vybraných tkáních kaprů obecných tržní velikosti.

Moje výsledky potvrdily nejvyšší koncentraci rtuti ve svalovině, s tím, že v bílé svalovině byly nalezeny signifikantně vyšší hodnoty než ve svalovině červené. Statisticky významně nižší hodnoty ve srovnání s oběma typy svaloviny byly nalezeny v játrech a gonádách a to u všech vyšetřovaných ryb (viz grafy č. 1 a 2). Tato skutečnost odpovídá tvrzení Havelkové a kol., (2008) pro ryby z nezatížených lokalit, mezi něž rybník Okrouhlice III beze sporu patří. Koncentrace rtuti v kaprech ze rtutí nekontaminovaných oblastí se obvykle pohybuje v minimálních hodnotách. Příkladem těchto hodnot jsou kontrolní odlovy provedené na Rybníku Bezdrev při kterém byly naměřeny hodnoty rtuti ve svalovině $0,020 \text{ mg.kg}^{-1}$; játrech $0,008 \text{ mg.kg}^{-1}$; gonádách $0,005 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Janoušková a kol., 1999) nebo hodnoty rtuti obsažené ve svalovině naměřené u kapra obecného z rybářského revíru Berounka 1 $0,066 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Bartoň, 2011).

5. Závěr

Celkem bylo odloveno 10 kusů kapra obecného z rybníku Okrouhlice III ve Vodňanech a provedena analýza rtuti v jednotlivých tkáních.

V bílé svalovině byla naměřena průměrná hodnota celkové rtuti $0,024 \text{ mg.kg}^{-1}$ (nejvyšší $0,032 \text{ mg.kg}^{-1}$; nejnižší $0,015 \text{ mg.kg}^{-1}$). V červené svalovině byla průměrná hodnota rtuti $0,016 \text{ mg.kg}^{-1}$ (nejvyšší naměřená hodnota $0,024 \text{ mg.kg}^{-1}$; nejnižší hodnota $0,010 \text{ mg.kg}^{-1}$). Průměrná hodnota v játrech byla $0,007 \text{ mg.kg}^{-1}$ (nejvyšší naměřená hodnota $0,014 \text{ mg.kg}^{-1}$; nejnižší hodnota $0,003 \text{ mg.kg}^{-1}$). V gonádách byla průměrná hodnota $0,005 \text{ mg.kg}^{-1}$ (nejvyšší naměřená koncentrace rtuti $0,013 \text{ mg.kg}^{-1}$; nejnižší hodnota $0,003 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Na základě provedené statistické analýzy bylo prokázáno, že neexistují žádné statisticky významné rozdíly mezi koncentracemi rtuti v rámci jednotlivých odběrných míst bílé a červené svaloviny, mezi laloky jater a mezi játry a gonádami. Naopak statisticky významné rozdíly koncentrace rtuti byly nalezeny mezi bílou a červenou svalovinou a mezi jednotlivými svalovinami a játry s gonádami.

Koncentrace rtuti v jednotlivých tkáních lze seřadit podle výsledků naměřených hodnot od největší koncentrace po nejmenší následujícím způsobem:

Bílá svalovina > Červená svalovina > játra = gonády

Zvýšená koncentrace rtuti ve svalovině v porovnání s játry poukazuje na původ ryb ze rtutí nezatížených vod.

Všechny naměřené hodnoty byly řádově nižší než hygienický limit $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, uvedený v Nařízení Komise (ES) č. 1881/2006. Výsledky mé práce potvrzují, že pro kontrolu hygienické kvality z hlediska obsahu rtuti v mase kapra obecného postačuje odběr a analýza bílé svaloviny s tím, že výsledné hodnoty nejsou ovlivněny místem odběru. Tento závěr je platný pro kapra chovaného v rybnících, které v naší republice nejsou významně zatížené rtutí.

6. Literární zdroje

AMA 254 - návod k obsluze. Altec s.r.o. Praha 1997, 97 s.

Alen, K., Burns, C., 2009. *Minamata disease*. In: [online]. 2009 [cit. 2014-05-07]. Dostupné z: <http://www.eoearth.org/view/article/154624/>

Bartoň, J., 2011. *Hygienická kvalita ryb ve významných rybářských revírech Lužnice 6, Berounka 1, Otava 4, Otava 7 (P)*. České Budějovice, 2011. Bakalářská práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích Fakulta rybářství a ochrany vod. Vedoucí práce doc. Ing. Tomáš Randák, Ph.D.

Bencko, V., Cikrt, M., Lener J., 1995. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Praha, Grada Publications, 288 s.

Cibulka, J., 1986. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v zemědělské výrobě a biosféře*, 2. vyd. Praha, Státní zemědělské nakladatelství 160 s. ISBN 07-100-86.

Cibulka, J., 1991. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. 1. vyd. Praha, Academia, nakladatelství Československé akademie věd, 432 s. ISBN 80-200-0401-7.

EFSA Journal 2012;10(12):2985. *Scientific Opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food*. EFSA, Parma, Italy, 241 s.

Gilmour, C.C., Henry, E.A., Mitchell R. 1992: *Environ. Sci. Technol.* 26, 2281 s.

Greenwood, N. N., Earnshaw, A., 1993. *Chemie prvků*. Praha. Informatorium, 1635 s.

Havelková, M., Dušek, L., Nemethová, D., Poleszczuk, G., Svobodová, Z., 2008. *Comparison of mercury distribution between liver and muscle - A biomonitoring of fish from lightly and heavily contaminated localities*. *Sensors*, 8(7): 4095 - 4109 s.

Holoubek, I., 2004. *Chemie životního prostředí IV. Polutanty s dlouhou dobou života v prostředí. Těžké kovy (HMs) – rtuť*. Brno, Recetox – Tocoen and Associates, 234 s.

Horák, J. V., 2004. *Modelování interakce pružných těles s podložím*: In. Základní matematický aparát, Sborník z 13. mezinárodního semináře „Moderní matematické metody v inženýrství - 3mikro“, s. 39-44, 31. 5. - 2. 6. 2004, Dolní Lomná, vydala VŠB - TU Ostrava. ISBN 80-248-0736-X.

Houserová, P., Janák, K., Kubáň, P., Pavlíčková, J., Kubáň, V., 2006a. *Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech – vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení*. *Chemické Listy*. 2006, vol. 100, issue 10, 862-876.

Houserová, P., Kubáň, V., Spurný, P., Habarta, P., 2006b. *Determination of Total Mercury and Mercury Species in Fish and Aquatic Ecosystem of Moravian Rivers*. Veterinární Medicína, 51, 2006 (3), 101–110.

Chakraborty, Qureshi, Burger, L., Asif, Vadenbo, Carl et. al., 2013. *Anthropogenic Mercury Flows in India and Impacts of Emission Controls.*, August 2013, vol. 47, Issue 15, s. 8105-8113.

Janoušková, D., Švehla, J., Drbal, K., Bastl, J., 1999. *Obsah rtuti v jednotlivých částech ekosystému vodárenské nádrže Římov a rybníku Bezděz*. Katedra chemie, Zemědělská fakulta Jihočeské univerzity v Č. Budějovicích, Studentská 13, 370 05 České Budějovice. Dostupné z <http://sites.zf.jcu.cz/projekty/svehla/ekotrend/ekotrend.htm>

Janoušková, S., Červinka, P., 2011. *Ekologie a životní prostředí - Základy přírodovědného vzdělávání pro SOŠ a SOU*. 1. vyd. Praha: Fortuna, 2011, 48 s. ISBN 978-80-7373-085-7.

Jelínek, V., 2014. *Rtut'*. [online]. [cit. 2014-03-29]. Dostupné z: <http://www.prirodaeci.cz/rtut/>

Jurajda, P., Valová, Z., Bernardová, I., Huml, J., 2010. *Monitoring cizorodých látek v rybách v povodí Moravy: výroční zpráva* [online]. Brno: Ústav biologie obratlovců AV ČR v.v.i. Květná 8, Brno, 2010. [cit. 2014-04-02]. Dostupné z: <http://www.rybaruh.cz/files/1269277792-monitoring-cizorodych-latek.pdf>

Kafka, Z., Punčochářová, J., 2002. *Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita*.

Chemické listy 96: 611-617.

Kalač, P., Trška, J., 1998. *Chemie životního prostředí*. JČU ZF České Budějovice, 147 s.

Kannan, K., Smith, R. G., Lee, R. F., Windom, H. L., Heitmuller, P. T., Macauley, J. M., Summers, J. K., 1998. *Distribution of total mercury and methylmercury in water, sediment, and fish South Florida estuaries*. Environ. Contam. Toxicol. 34, 109-118.

Kaplan, L. A., Pesce A. J., 1996. *Clinical chemistry – theory, analysis, correlations*. 3rd edition, 746-759.

Klikorka, J., Hájek, B., Votinský, J., 1989. *Obecná a anorganická chemie*. Vyd. 1. Praha: SNTL-nakladatelství technické literatury, 591 s.

Koplík, R., Čurdová, E., Mestek, O., 1997. *Speciálně stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech*. Chemické listy. Vol. 91, issue 1, 38 – 47 s.

Kubecová, J., 2008. *Obsah rtuti ve vodní nádrži Jordán v Táboře*. České Budějovice, 2008. Diplomová práce. Jihočeská universita. Vedoucí práce Ing. Jaroslav Švehla Csc.

Liška, M., Koželuh, M., Kule, L., Streit, J., 2000. *Ryby - Biomarker těžkých kovů, PCB a OCP v řekách čech a moravy*. Fish - biomarker of heavy metals, PCB and OCP in the Bohemia and Moravia rivers. In: Mikešová, J., *Sborník referátu z e IV. české ichtyologické konference: Vodňany, 10. - 12. května, 2000*. V Vodňanech: Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický ve Vodňanech, 2000, 24 - 26. ISBN 8085887320. DOI: 80-85887-32-0.

Lněničková, J., 2002. *Šumavské sklářství*. Muzeum Šumavy Sušice, Sušice, 71 s.

Manahan, S. E., 1992. *Toxicological chemistry*. 2nd ed. Boca Raton: Lewis Publishers, VII, 449 p. ISBN 08-737-1621-3.

Manahan, S. E., 2010. *Environmental chemistry*. 9th ed. Boca Raton: Taylor, p. cm. ISBN 978-1-4200-5920-5.

Maršálek, P., 2006. *Methylrtuť ve vodních ekosystémech*. Bulletin VÚRH Vodňany, 42, 3, 117–124.

Nařízení komise (ES) 1881/2006, 2006., 364/5. Dostupné z:

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:364:0005:0024:CS:PDF>

Nařízení komise (ES) č. 847/2012, 2012, 253/1. Dostupné z:

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:253:0001:0004:CS:PDF>

Ordonez, A., Alvarez, R., Loredó, J., 2013. *Asturian mercury mining district (Spain) and the environment: a review.*, November 2013, vol. 20, Issue 11, s. 7490-7508.

Petrlík, J., 2010. *Rtuť*. Arnika [online]. [cit. 2014-04-24]. Dostupné z: <http://arnika.org/rtut-2>

Pirrone, N., Aas W., Cinnirello, S. et. al., 2013. *Toward the next generation of air quality monitoring: Mercury.*, vol. 80, 599- 611.

Pitter, P., 1999. *Hydrochemie*. 3. přepr. vyd. Praha: VŠCHT, 568 s. ISBN 80-708-0340-1.

Randall, P., M., Chattopadhyay, S., 2011. *Mercury sites contaminated sediments evaluating remedial options* Conference: 10th International Conference on Mercury as a Global Pollutant Location: Halifax, Canada Date: July 24 to 28, 2011

Sedláčková, L., Kružiková, K., Svobodová, Z., 2014. *Mercury speciation in fish muscles from major Czech rivers and assessment of health risk*. Food chemistry 2014, č. 150, 360- 365

Svobodová, Z., Hejtmánek, M., Vostradovský, J., 1982. *Total mercury kontent in the basic components of the ecosystem of the Vltava river below Český Krumlov (in Czech)*. Buletin VÚRH Vodňany, 18 (3), 28-33 s.

Svobodová, Z., Gelnarová, J., Justýn, J., Krupauer, V., Máchová, J., Šimanov, L., Valentová, V., Vykusová, B., Wohlgemuth, E., 1987. Toxikologie vodních živočichů. SZN, Praha, 231 s.

Svobodová, Z., Máchová, J., Kroupová, H., 2008. Otravy ryb. In: Svobodová, Z. (Ed.), Veterinární toxikologie v klinické praxi. Profi Press, Praha, s. 201-217.

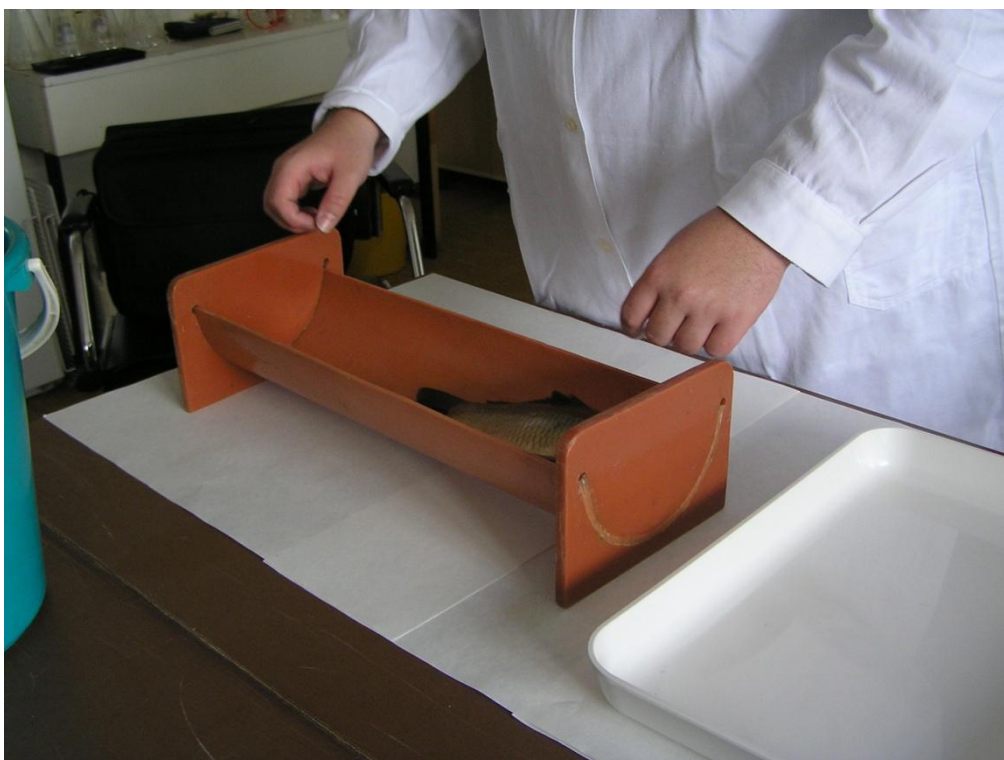
Šuta, M., 2005. *Evropská strategie eliminace rtuti: Odpady*. In: [online]. [cit. 2014-03-28]. Dostupné z: http://ihned.cz/2-16480620-000000_d-ff

Šuta, M., 2002. *Spolana — časovaná bomba na břehu Labe*. In: [online]. [cit. 2014-03-28]. Dostupné z: <http://www.sedmagenerace.cz/text/detail/121>

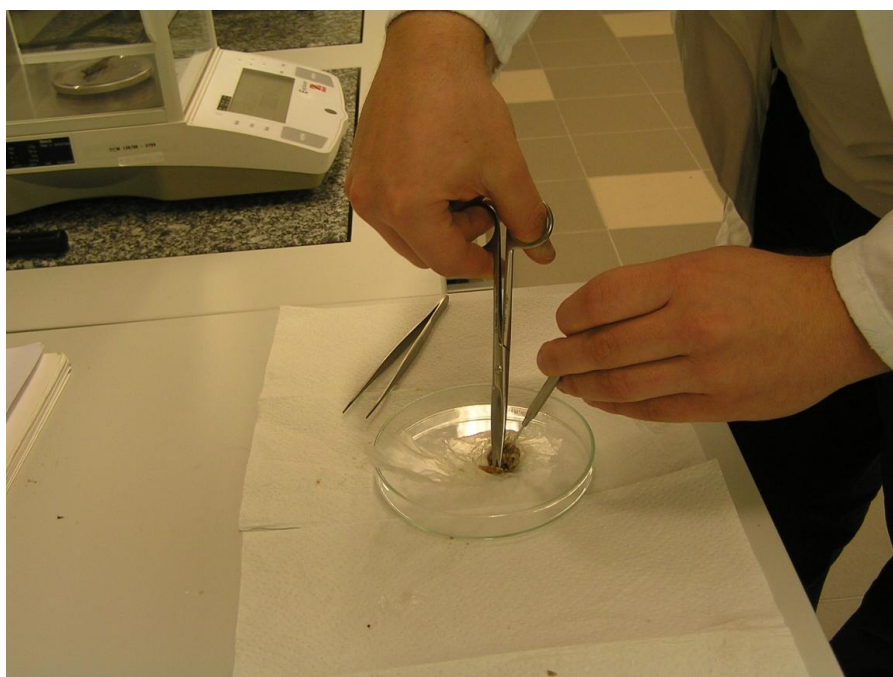
7. Příloha



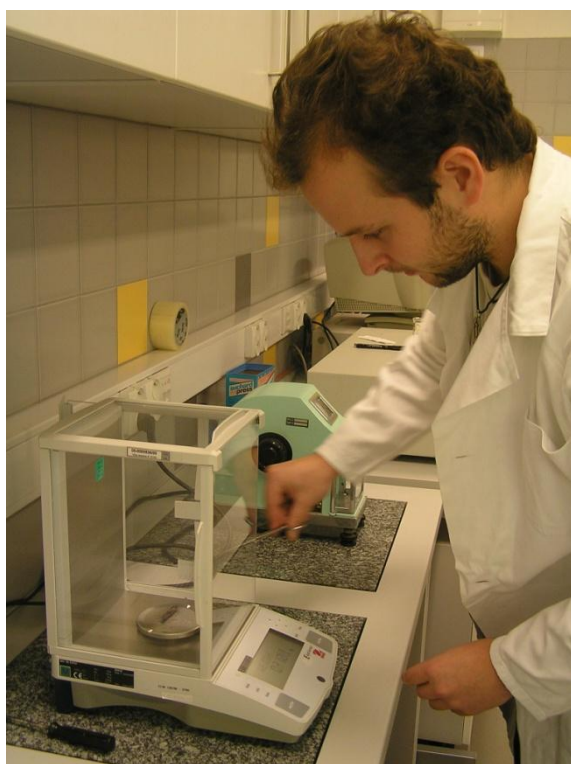
Obrázek 1: Vážení ryb



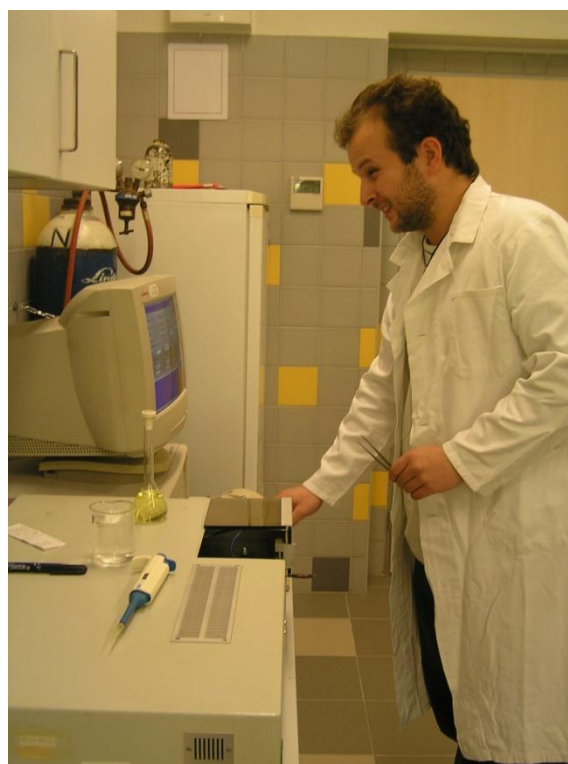
Obrázek 2: Měření ryb



Obrázek 3: Zpracování vzorku pomocí preparační jehly a nůžek



Obrázek 4: Vážení vzorku



Obrázek 5: Zadávání dat do AMA 254

Abstrakt

Tato práce se zabývá distribucí rtuti v těle kapra tržní velikosti. Kapr obecný (*Cyprinus carpio*) byl odloven v počtu 10 kusů z rybníku Okrouhlice III ve Vodňanech dne 9. 11. 2009. Z každého kapra byly odebrány 3 vzorky bílé svaloviny; 3 vzorky červené svaloviny; 2 vzorky jater a gonád. Koncentrace celkové rtuti v rámci jednotlivých tkání byly naměřeny v průměrných hodnotách $0,024 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ pro bílou svalovinu; $0,016 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ pro červenou svalovinu; $0,007 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ pro játra; $0,005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ pro gonády. Koncentrace rtuti byly měřeny na jed nouúčelovém absorpčním spektrofotometru AMA 254. Získané výsledky byly statisticky vyhodnoceny programem Statistika 12. Analýza vzorků prokázala statisticky významné rozdíly v koncentracích rtuti mezi červenou a bílou svalovinou a mezi svalovinami a játry s gonádami. Nebyly prokázány statisticky významné rozdíly mezi koncentracemi rtuti v rámci jednotlivých odběrných míst v bílé a červené svalovině a v rámci laloků jater a gonád. Analýzy prokázaly zvýšený obsah rtuti ve svalovině, což odpovídá původu ryb ze rtutí nezatížených vod.

Klíčová slova: AMA 254, rtuť, kapr, vodní prostředí, Okrouhlice III

Abstract

This thesis deals with the distribution of mercury in the body of the carp market size. Carp (*Cyprinus carpio*) was caught in the number of 10 pieces from the pond Okrouhlice III. at 9. 11. 2009 in Vodnany. For each carp were sampled 3 samples of white muscle; 3 samples of red muscle; 2 samples of liver and 1 sample from gonads. Average values of total mercury within the tissues were measured in average values of 0,024 mg.kg⁻¹ for white muscle; 0,016 mg.kg⁻¹ for red muscle; 0,007 mg.kg⁻¹ in liver and 0,005 mg.kg⁻¹ in gonads. Each of these samples was processed by the dedicated absorption spectrofotometer AMA 254. Results from AMA 254 were analyzed by using the Statistica 12. Analysis of the samples showed statistically significant differences in mercury concentrations between red and white muscle and the muscle and liver to the gonads. No statistically significant differences between the concentrations of mercury in the context of supply points in white and red muscle and under the lobes of the liver and gonads. Analyses have shown increased levels of mercury in the muscle, which corresponds to the origin of fish from mercury-load plants.

Keywords: AMA 254, mercury, carp, water enviroment, Okrouhlice III