

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Současná role vybraných těžkých kovů v životním prostředí

Jitka Ouhrabková

Bakalářská práce
2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jitka Ouhrabková**
Osobní číslo: **C14741**
Studijní program: **B2807 Chemické a procesní inženýrství**
Studijní obor: **Ochrana životního prostředí**
Název tématu: **Současná role vybraných kovů v životním prostředí**
Zadávací katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Shromážděte informace doplněné citacemi se zaměřením na roli vybraných kovů v životní prostředí v současnosti, např. z hlediska jejich zdrojů, forem, obsahu, významu, toxicity apod.
 2. Získané poznatky diskutujte a shrňte v souvislosti se stavem nebo ochranou prostředí a zdraví, např. i v kontextu se situací v České republice.
 3. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu" v platném znění.
-

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Dr. Ing. Ladislav Novotný, DrSc.

Ústav environmentálního a chemického inženýrství

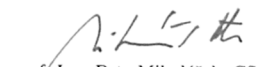
Datum zadání bakalářské práce: **2. února 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **7. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 2. února 2017

PROHLÁŠENÍ

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47 b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 27.4.2018

Jitka Ouhrabková

PODĚKOVÁNÍ:

Zvláštní poděkování patří mým rodičům za podporu ve studiu. Dále bych chtěla poděkovat vedoucímu práce doc. Dr. Ing. Ladislavu Novotnému, DrSc. za cenné rady a připomínky k práci.

ANOTACE

Práce je zaměřena na problematiku vybraných těžkých kovů. Popsán je jejich toxický účinek, vliv na lidské zdraví a životní prostředí. Uvedeny jsou příklady metod, pomocí kterých se kovy stanovují. Dále je popsán vývoj a situace na území České republiky. Je uveden legislativní rámec týkající se problematiky těchto znečišťujících látek.

KLÍČOVÁ SLOVA

těžké kovy, kadmium, olovo, rtuť, arzen, zinek, znečištění, životní prostředí

TITLE

Present role of selected metals in environment

ANNOTATION

The thesis is focused on the selected heavy metals. It describes their toxic effects, influence on human health and environment and methods of their analysis. Last but not least, relevant data of a corresponding pollution of the Czech Republic as well as the valid legislation are included.

KEYWORDS

heavy metals, cadmium, lead, mercury, arsenic, zinc, pollution, environment

OBSAH

0.	Úvod.....	13
1.	Toxikologické souvislosti.....	14
2.	Těžké kovy.....	16
2.1	Zdroje a mobilita.....	16
2.2	Potravinový řetězec.....	18
2.3	Vstřebávání.....	19
2.4	Toxický účinek.....	20
2.5	Stanovení a monitoring.....	21
3.	Kadmium.....	22
3.1	Toxicita.....	22
3.2	Atmosféra.....	23
3.3	Pedosféra.....	23
3.4	Hydrosféra.....	24
4.	Olovo.....	25
4.1	Toxicita.....	25
4.2	Atmosféra.....	26
4.3	Pedosféra.....	26
4.4	Hydrosféra.....	26
5.	Rtuť.....	27
5.1	Toxicita.....	28
5.2	Atmosféra.....	28
5.3	Pedosféra.....	28
5.4	Hydrosféra.....	29

6.	Arzen.....	30
6.1	Toxicita	30
6.2	Atmosféra.....	31
6.3	Pedosféra	31
6.4	Hydrosféra.....	31
7.	Zinek	33
7.1	Toxicita	33
7.2	Pedosféra	33
7.3	Hydrosféra.....	33
8.	Metody stanovení.....	34
8.1	Atmosféra.....	34
8.2	Pedosféra	35
8.3	Hydrosféra.....	35
	8.3.1 Olovo	36
	8.3.2 Kadmium	36
	8.3.3 Rtuť	37
9.	Situace v České republice	38
9.1	Kadmium.....	42
9.2	Olovo.....	43
9.3	Rtuť	44
9.4	Arzen	45
9.5	Zinek	46
10.	Závěr	47
11.	Citovaná literatura.....	49

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obrázky

Obrázek 1 - Schéma distribuce stopových prvků v okolí elektrárny (6)	18
Obrázek 2 - Schématické znázornění alkylace a biotransformace rtuti podle Wooda v důsledku metabolické činnosti bakterií (B). (5)	27
Obrázek 3 - Schéma alkylace a biotransformace arzenu podle Wooda v důsledku působení bakterií (B) a plísní (P). (5)	32
Obrázek 4 - Pětiletý průměr ročních průměrných koncentrací kadmia v ovzduší, 2012 - 2016 (13)	42
Obrázek 5 - Vývoj celkových emisí kadmia, 2007-2015 (13)	43
Obrázek 6 - Vývoj celkových emisí olova, 2007-2015 (13)	44
Obrázek 7 - Pětiletý průměr ročních průměrných koncentrací arzenu v ovzduší, 2012 - 2016 (13)	45
Obrázek 8 - Vývoj celkových emisí arzenu, 2007-2015 (13)	46

Tabulky

Tabulka 1 - Mezní hodnoty koncentrací těžkých kovů v půdě (4)	17
Tabulka 2 - Ovlivnění cílových orgánů jednotlivými těžkými kovy (4)	20
Tabulka 3 - Hodnoty imisních limitů podle zákona o ochraně ovzduší č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší, v platném znění (12)	38
Tabulka 4 - Emise těžkých kovů [t/rok] od roku 2005 do roku 2014 (8)	40
Tabulka 5 - Nejvyšší mezní hodnoty pro pitnou vodu, vyhláška MŽP č. 252/2004 Sb. (11) ..	41
Tabulka 6 - Rizikové prvky v zemědělských půdách, výluh lučavky královské v letech 1998 – 2015 (13)	41

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

LD ₅₀	letální dávka, 50%
ppm	parts per million (poměr 1:10 ⁶)
ppb	parts per billion (poměr 1:10 ⁹)
pH	potential of hydrogen („potenciál vodíku“)
AAS	atomová absorpční spektrometrie
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
PM ₁₀	particulate matter – polétavý prach o velikosti 10 mikrometrů
PM _{2,5}	particulate matter – polétavý prach o velikosti 2,5 mikrometrů
MH	mezní hodnota
NMH	nejvyšší mezní hodnota
NEK	normy environmentální kvality

0. ÚVOD

Těžké kovy jsou definovány jako kovy s hustotou vyšší než 5 g.cm^{-3} . Mohou být nebezpečné díky svým toxickým účinkům, především se jedná o rtuť, olovo, kadmium a arzen. O škodlivém vlivu na zdraví člověka rozhoduje dávka. Některé těžké kovy jsou velice nebezpečné a jiné naopak k životu nezbytné. Těžké kovy nalezneme v přírodě přirozeně, ale ve velmi nízkých koncentracích. Zdroje těžkých kovů mohou být antropogenního i přírodního původu. Vyšší koncentrace v životním prostředí jsou dílem člověka. V současné době stále roste zemědělství a průmyslová výroba v různých odvětvích. S tím stoupá i znečištění životního prostředí, které je dnes již globálním problémem. Znečištění se často ukazuje jako pomalu rostoucí změna v prostředí, kterou mnoho lidí nevidí. Důsledný efekt má vliv na každého z nás. Koncentrace některých kovů v půdě, ovzduší, vodě i jídle se zvyšuje.

V České republice se stavem životního prostředí nejvíce zabývá Ministerstvo životního prostředí. Základní pojmy a povinnosti občanů definuje Zákon č. 17/1992 Sb. o životním prostředí. V této oblasti dále působí Česká inspekce životního prostředí spolu s dalšími orgány a institucemi. Znečištění životního prostředí je problém globální, a proto vznikla mezinárodní spolupráce a mezinárodní úmluvy.

Cílem této práce je poskytnout informace o vybraných aspektech role a účinků zvolených těžkých kovů na zdraví a životní prostředí. Součástí toho je popis s tím související situace v České republice, zmínka o příslušném legislativním rámci apod.

1. TOXIKOLOGICKÉ SOUVISLOSTI

Toxikologie je věda zabývající se látkami, které ovlivňují zdraví. Zda se jedná o látky škodlivé, vždy rozhoduje dávka. I velmi nebezpečné jedy nemusí v malých dávkách a jednorázovém podání vyvolávat žádné změny v organismu nebo naopak mohou být prospěšné. Oproti tomu pro život nezbytná glukóza nebo chlorid sodný mohou ve vysokých dávkách i usmrtit. (1)

Toxický účinek se dělí na akutní a chronický. Při akutním se jedná o jednorázovou dávku. Chronický účinek je charakteristický pro nižší dávky, které jsou aplikovány opakovaně a jejich účinek se projevuje později. Expozice je doba, po kterou se organismus vystavuje dané látce. Látky se rozdělují podle stupnice toxicity, která je dána výrazem LD_{50} . LD_{50} je letální dávka, která usmrtí právě polovinu exponovaných zvířat. Pro zapisování nejvyšších přípustných koncentrací se využívá zkratk ppm a ppb, což je poměr $1:10^6$ a $1:10^9$. (1)

Toxicita látek závisí na mnoha faktorech. Například rozpustnost ve vodě a tucích, koncentrace, zasažená plocha, doba expozice, prokrvení atd. Rozpustnost ve vodě je velmi důležitá při perorálním vstupu do organismu, kde se látky kyselé lépe vstřebávají v žaludku (pH okolo 2) a látky zásadité se lépe vstřebávají v tenkém střevě (pH okolo 7). Zkratka pH znamená potenciál vodíku, čímž vyjadřujeme, zda vodný roztok reaguje kyselou či naopak alkalicky. Tedy velmi záleží i na vstupu látky do organismu. Podle toho, kudy toxická látka vnikne do těla, rozlišujeme vstupy na perorální, rektální, perkutánní, subkutánní, intramuskulární, intraperitoneální a inhalační. V neposlední řadě závisí na druhu organismu, věku, pohlaví a zdravotním stavu. (1)

Nejvýznamnější místa reabsorpce jsou kůže, trávicí ústrojí a plíce. Kůží pronikají převážně látky rozpustné v tucích. Trávicí ústrojí má dva důležité vstupy. Ústní sliznice je sice nejmenší plochou, ale je velice tenká. Vstřebává látky lipoidní, podobné tukům, přímo do krve. V žaludku se dobře vstřebávají látky lipofilní a látky kyselé. Látky bazické prochází žaludkem, ale ke vstřebávání dochází až ve střevě. Plíce mají velkou plochu povrchu a jsou vstupem do organismu pro plyny, kapaliny formou aerosolů, ale i látky pevné. Látky nerozpustné v tucích ani ve vodě se dostávají do organismu pomocí chemické interakce sloučenin, které se přirozeně vyskytují na plicních alveolách, což je častá cesta vstupu kovů do organismu. Například v metalurgickém průmyslu a svařování kovů. (1)

Dalším důležitým krokem je distribuce látek, které se dostávají pomocí krevního oběhu k cílovým orgánům, ve kterých dochází k projevům účinku. Velká část toxických látek se v těle eliminuje díky procesům biotransformace. Nejčastějšími orgány zasažené biotransformací jsou játra a ledviny. Biotransformace je metabolická přeměna látek v těle, kdy dochází k hydrolýze, oxidaci, redukci, alkylaci, dealkylaci a konjugaci s činidly. Vznikají většinou méně toxické a rozpustné látky ve vodě, které se mohou vyloučit z těla. Biotransformace však nemusí být účinná a nemusí toxicitu látky snížit. Vylučování neboli exkrece je proces především ledvin. Fáze vylučování jsou glomerulární filtrace, tubulární sekrece, tubulární reabsorpce a difúze. (1)

2. TĚŽKÉ KOVY

Znečištění životního prostředí má mnoho forem. Týká se biogeochemických cyklů živin, emisí skleníkových plynů, zvětšování ozonové vrstvy, „kyselých dešťů“, znečištění vod a mnoha dalších jevů. (2)

Škodliviny jsou látky nebezpečné, tudíž mají jednu nebo více nebezpečných vlastností. Jsou původem přirozené nebo antropogenní. Látky přirozené mohou být lidskou činností přeměněny a opět vpraveny do prostředí. Působení látek můžeme rozdělit na lokální, regionální a globální. Látky působící lokálně můžeme nalézt v různých koncentracích ve všech složkách biosféry. Toxicita neboli jedovatost je ovlivňována především mobilitou, rozpustností, absorpcí a stabilitou. (2)

Mezi největší polutanty se řadí toxické a těžké kovy. (2) Těžké kovy jsou specifické pro svou hmotnost, resp. hustotu, která je větší než 5 gramů na 1 cm³. Patří mezi ně prvky: La, Zr, Th, V, Cr, Mo, W, U, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ge, Sn, Pb, As, Bi, Sb, Te a další. (3)

Škodlivé působení některých kovů na člověka je známo velmi dlouho. Ebersův papyrus (cca 1500 let př. n. l) je jeden z nejstarších záznamů z lékařství, který popisuje antimon, olovo a měď jako jed. Naopak některé kovy byly získány mnohem později, například kadmium ze zinkové rudy až v 19. století. (4) Některé z těchto látek se hojně používají v průmyslu po století. Toxicita byla však zjišťována až při různých onemocněních, například Minamata způsobená rtuť nebo nemoc Itai-itai způsobená kadmiiem. Dnes se od používání těžkých kovů ustupuje. V České republice se všechny nejvýznamnější těžké kovy se sledují. Největší pokles zátěže se týká olova, když se v roce 2008 (v ČR r. 2001) přestal používat olovnatý benzín. Těžké kovy mohou mít karcinogenní účinky. Toxicita závisí na formě daného prvku. Například chrom trojmocný je podstatně méně toxický než šestimocný, který je karcinogenní. Zvláště jedovaté jsou organometalické sloučeniny, patří mezi ně dimethylrtuť a tetraethylolovo. (2) Toxikologicky mohou být též značně nebezpečné zejména těžké kovy. Mohou být nefrotoxické, hepatotoxické, neurotoxické, karcinogenní, mutagenní. Těžké kovy se dokáží udržet v kostech a jiných orgánech až desítky let. (5)

2.1 Zdroje a mobilita

V přírodě najdeme kovy v ryzí formě nebo ve formě solí. V zemské kůře se nachází v nízkých koncentracích. Zvýšené koncentrace mohou být přirozené, ale spíše lokálně, kdy jsou

prvky zkoncentrovány v rudách. Kovy se mohou vyskytovat ve všech skupenstvích: tuhé látky, kapaliny, plyny i aerosoly. (4)

Spotřeba a produkce kovů se zvyšuje se současným vývojem techniky. Koncentrace kovů v půdě, ovzduší, vodě i jídle je velkým problémem. Působení plísní a bakterií v půdě a vodě má za následek chemický rozklad organických kontaminantů. Oproti tomu kovy nedegradují, ale kumulují se ve svrchních vrstvách půdy. Dokonce u některých kovů může být jejich toxicita změněna nebo zvýšena díky působení mikroorganismů a následné vazbě s organickými látkami. Příkladem těchto kovů je alkylovaná rtuť a arzen. (6)

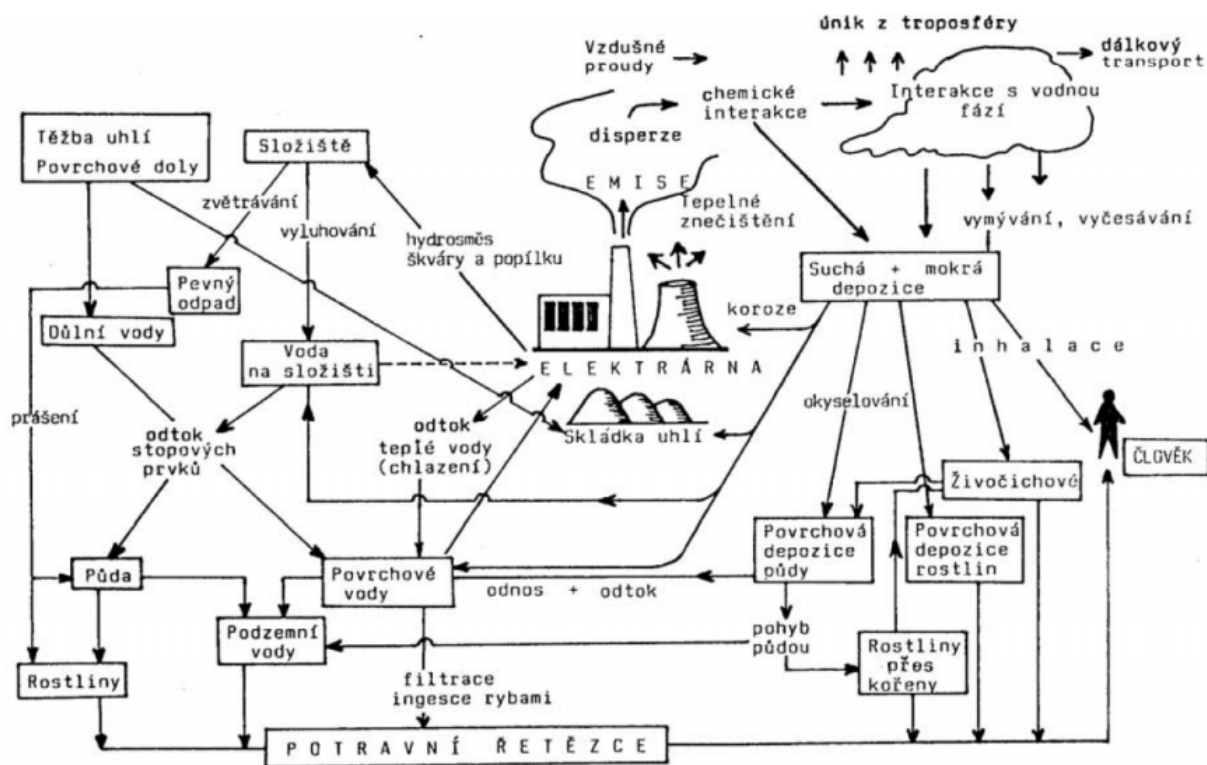
Tabulka 1 - Mezní hodnoty koncentrací těžkých kovů v půdě (4)

<i>Těžký kov</i>	<i>Mezní koncentrace [mg.kg⁻¹ sušiny]</i>
<i>Olovo</i>	<i>60</i>
<i>Arzen</i>	<i>20</i>
<i>Měď</i>	<i>60</i>
<i>Kadmium</i>	<i>0,5</i>
<i>Rtuť</i>	<i>0,3</i>
<i>Zinek</i>	<i>120</i>

Kovy se pohybují ve svých biogeochemických cyklech. Kov může z cyklu vystoupit a kumulovat se například v půdě nebo živém organismu. Čím je kov rozpustnější, tím má vyšší mobilitu. Rozpuštěné látky mají dvě formy. Jedná se o nestálou hydratovanou iontovou formu a stabilní komplex. Rozpustnost v kyselinách také ovlivňuje pohyb v přírodě. Nejčastěji jde o kyselinu sírovou a dusičnou. (6)

Zdrojem kontaminace je nejčastěji výroba kovů. Problém může být jejich relativně nízký obsah. Příkladem je znečištění pocházející z využívání tetraethylolova používaného jako antidetonační přísada do benzínu. Koncentrace olova v ovzduší měst se v minulosti průběžně zvyšovala. Jednalo se o liniový zdroj znečištění. Po zákazu používání olovnatých benzínů však kontaminace výrazně poklesla. (6)

Důležitým zdrojem zátěže je též spalování fosilních paliv, především uhlí. Emise popílku vcházejí do ovzduší a do půdy, kde se zvyšuje koncentrace kovů. Následným vymíláním půdy vodou dochází i ke kontaminaci povrchových vod. Nezanedbatelným problémem je také znečištění povrchových vod vodami odpadními. Jedná se například o důlní vody, vody ze skladování popílku a strojních závodů. Při čištění kontaminovaných vod od kovů je potíž s likvidací kalů. (6)



Obrázek 1 - Schéma distribuce stopových prvků v okolí elektrárny (6)

Dalším „moderním“ zdrojem je elektronický odpad. Jedná se o staré počítače, telefony a další zařízení. Ty mohou obsahovat kadmium, olovo, beryllium, rtuť a další kovy. Recyklaci však neprochází veškerý tento odpad a velké množství končí na skládkách. (7)

2.2 Potravinový řetězec

Některé prvky se nacházejí v extrémně nízkých koncentracích ve tkáních rostlin a živočichů. Dříve je nebylo možno změřit, a proto dostali název stopové prvky. Moderní analytické metody už umožňují měření, ale označení stopové jim zůstalo dodnes. Stopové prvky můžeme rozdělit do čtyř kategorií: esenciální, pravděpodobně esenciální, neesenciální a toxické. Esenciální prvky jsou nezbytné k životu. Pravděpodobně esenciální jsou prvky,

u kterých není esenciální působení prokázáno. Mezi toxické prvky můžeme řadit ty prvky, které jsou přijímány dostatečně dlouho a s dostatečnou dávkou. Tento vztah dávka – účinek je označován po svém objeviteli jako Bertrandův zákon. (6)

Toxicita však působí s dosažením prahové koncentrace v organismu. Ve stopových množstvích je řada kovů nenahraditelná, jako třeba měď, zinek, chrom nebo železo. Jsou součástí enzymů a nedostatek může přivolat onemocnění. (4) V životním prostředí i v prostředí živého organismu jsou prvky ve vzájemném působení. Reakcemi se může měnit i chemická forma. Například selen má ochranný vliv proti toxicitě rtuti a kadmia. Podobně funguje i působení mezi molybdenem a mědí, kdy se vytváří komplex, který je na sebe váže. Prvky v potravinovém řetězci ovlivňují vlastnosti prvků, složení půdy, druh rostliny, období sklizně. Jedním z nejvýznamnějších vstupů do potravinového řetězce je používání průmyslových hnojiv, která obsahují řadu prvků, v některých případech i toxických. Jejich koncentrace v půdě se může zvyšovat a přestupovat přes kořenový systém do rostliny. Důležité je pH půdy, které ovlivňuje vstřebání a kumulaci. Díky emisím se dostávají kovy do řetězce často v okolí průmyslových závodů a v oblastech zvýšené dopravy. Na koncentraci má vliv i zpracování a skladování potravin. I přesto, že se používají nerezové materiály, je znám například zvýšený obsah manganu z vod. (6)

2.3 Vstřebávání

Vstřebávání je vstup kovů skrz membrány. Toxické kovy se nachází buď v místě vstřebání nebo se transportují pomocí krve do určitého orgánu. Během transportu jsou kovy obsaženy v červených krvinkách nebo v bílkovinách krevní plazmy. Nejvýznamnější cesty vstupu do organismu jsou plíce, trávicí ústrojí a kůže. Důležitý transport pro vývoj plodu je přes placentu, kterou prochází látky teratogenní a embryotoxické. Cílový orgán je ten, který kov ovlivňuje nebo se v něm ukládá. (6)

Tabulka 2 - Ovlivnění cílových orgánů jednotlivými těžkými kovy (4)

<i>Těžký kov</i>	<i>Cílový orgán</i>
<i>Olovo</i>	<i>dlouhé kosti, mozek, játra, ledviny, placenta</i>
<i>Arzen</i>	<i>centrální nervový systém, kůže, vlasy</i>
<i>Kadmium</i>	<i>ledviny, játra, varlata</i>
<i>Rtuť</i>	<i>mozek, játra, ledviny, imunitní systém</i>

Toxicita je nejvíce vnímána malými dětmi a staršími lidmi. Poškození organismu odpovídá době setrvání kovu v těle, proto se udávají hodnoty biologického poločasu. Ty udávají dobu, za kterou se právě polovina naakumulované látky vyloučí z těla. Hodnoty se u jednotlivých kovů velice liší. Například u arzenu, kobaltu nebo chromu se jedná o hodiny až dny. Oproti tomu u kadmia a olova jde o desítky let. Biologický poločas je hodně ovlivněn formou, v jaké se kov v těle nachází. (4)

Vstřebávání kovů do těla můžou ovlivnit různé faktory. Například stravovací návyky. Toto ovlivnění je u různých kovů buď pozitivní nebo negativní. Vitamín C snižuje vstřebávání kadmia a olova, protože zvyšuje množství železa, které je jejich antagonistou. Mléko může vstřebávání některých kovů zvyšovat. Alkohol a kouření působí na tělo v souvislosti s kovy také negativně. Cigaretový kouř obsahuje kadmium a nikl, který negativně působí na plíce. Alkohol negativně ovlivňuje pro tělo důležité minerální látky. Příklad chelatačního činidla může pomoci proti toxickému účinku kumulativních kovů, a to díky vazbě kovu do iontového komplexu. (6)

2.4 Toxický účinek

Toxické účinky kovů jsou různé. Mohou způsobovat zažívací potíže, dermatitidy, poškození důležitých orgánů (mozku, ledvin, jater), rakovinové onemocnění atd. Chování kovů určuje jeho biologický poločas. Ionty kovů napadají buňky. Nejvíce jsou ovlivňovány buněčné membrány, orgány a enzymatické reakce. Efekt, který vznikne, je důsledkem vzájemného působení iontu a cílového místa. Toxicita je ovlivněna i chemickou formou iontu, oxidačním stavem kovu nebo jeho ligandovou vazbou. Kovy vytváří elektrofilní kationty. Většina kationtů má schopnost se slučovat se sírou, proto napadají thiolové skupiny –SH v enzymech. Kationty se také dobře vážou na karboxylovou skupinu –COOH a aminoskupinu –NH₂. Některé kovy se

kumulují v kostech, například kadmium a olovo. Mezi toxicitou anorganických a organických sloučenin kovů je velký rozdíl. Organokovové jsou lipofilní, takže snadno prochází přes buněčné membrány, proto patří mezi nejtoxičtější. Dealkylace na anorganické soli je velmi pomalá. (4)

Akutní otravy jsou převážně otravy profesní. Nejčastěji se jedná o poškození plic, dermatitidy, problémy s trávicím ústrojím. Při vstupu požitím je kov vstřebán rychleji, a to díky kyselému prostředí v žaludku. Chronické otravy většinou těžce poškozují organismus a jsou způsobeny nashromážděním kovu v těle. Asi nejtěžší účinek na organismus je karcinogenita. Karcinogenita je často spojena i s mutagenními účinky (kadmium, olovo, selen, arzen) a embryotoxickými účinky (olovo, rtuť). (6)

2.5 Stanovení a monitoring

Ke stanovení těžkých kovů se často používá atomová absorpční spektrofotometrie (AAS). Pro větší citlivost je využívána také hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem jako zdrojem iontů (ICP-MS). U některých kovů se využívají biomarkery. Ke zjištění zatížení populace se používá biologický monitoring. Určuje se u dané skupiny lidí a stanovuje se v moči, krvi a vlasech. Výhodou stanovení ve vlasech je určení časových frekvencí vstřebání. Mezi další metody patří cytogenetická analýza lymfocytů v krvi, kdy se zkoumají struktury a počty chromozomů. (7)

3. KADMIUM

Vyskytuje se v rudách jako sulfid. Ve sloučeninách ho nalezneme v oxidačním stavu +II. Co do mechanismu působení má určitou podobnost se zinkem. Získává se tavením a rafinací zinku, olova nebo mědi. (5) V rudách i půdě můžeme kadmium nalézt spolu se zinkem v poměru 1:100 až 1:1000. Kadmium a zinek mají podobný atomový poloměr a mohou být vzájemně nahrazovány. (6) Kadmium se netěží jako takové, ale je nalézáno v zinkových rudách. Zatímco olovo je těženo přes 4000 let, kadmium bylo objeveno až v roce 1817. Ekologická toxicita u kadmia je nižší než u olova. Také u lidí se setkáváme s nižší expozicí. Avšak expozice se od předprůmyslového období zvětšila v životním prostředí asi stonásobně. (8)

Jako ochrana před korozi se s ním můžeme setkat především v automobilovém průmyslu. Je častým přídavkem v plastech, které stabilizuje, pak také v barvivech a pigmentech. Také se používá při výrobě akumulátorů. Jeho zdrojem v životním prostředí je průmysl, spalování pohonných hmot a olejů, pesticidy a kaly. (5) Největší zastoupení má v nikl – kadmiových bateriích. V roce 2004 to bylo 82 % z celého využití kadmia. (8)

3.1 Toxicita

Při požití působí negativně na trávicí ústrojí. V minulosti byly zaznamenány případy otrav při používání nádobí s kadmiem. Akutní toxicita vyvolává zvracení, průjem a křeče. Vysoká dávka způsobí selhání orgánů a smrt. V průmyslu dochází u pracovníků k vdechnutí prachu, par nebo dýmu obsahující oxid kademnatý, což způsobuje onemocnění dýchacího ústrojí a v případě chronické expozice edém plic. Chronické expozice vedou také k přítomnosti většího množství bílkoviny nebo cukru v moči, nebo vzniku močových kamenů. Velkým problémem je měknutí kostí díky nedostatku vápníku. Známa japonská choroba Itai-itai neboli „bolí-bolí“ je toho důkazem. Ta způsobovala zlomeniny obratlů a lokální bolesti kostí. (5) Nemoc Itai-itai vznikla používáním odpadních kalů a vody ze závodů na výrobu pigmentů. Tyto kaly a vody se používaly ke hnojení a závlaze rýžových polí. Sklizená rýže obsahovala velké množství kadmia. Toto onemocnění je zapříčiněno kombinací expozice kadmia a poruchou metabolismu vápníku v těle. Objevovalo se hlavně u starších žen s nedostatkem vápníku a vitamínu D. Způsobovalo osteomalacii a osteoporózu. (6)

Kadmium poškozují především ledviny, kde se bioakumuluje a se stářím stoupá jeho koncentrace. Při chronické expozici jsou ledviny nejčastějším zasaženým orgánem. Dalším

orgánem, který je postižován jsou játra. Kadmium je prokázán lidský karcinogen. Kadmium dobrovolně inhalují kuřáci, v jedné cigaretě je 0,1 – 0,2 μg . Studie z Univerzity z Lovaně v Belgii prokázali jistou souvislost mezi lidmi žijícími blízko zinkových hutí a zvýšeným rizikem diagnózy rakoviny. (8) Zvyšuje krevní tlak a ničí červené krvinky. Způsobuje již zmíněné křehnutí kostí z nedostatku vápníku, které může vést až ke zborcení kostního skeletu. Jako antagonistka kadmia působí zinek a selen. (4)

3.2 Atmosféra

Zdrojem kadmia v ovzduší je především spalování pohonných hmot a olejů. Vyšší koncentrace se nachází v místě rozsáhlého průmyslu a dopravy. (5) Emise kadmia jsou vypouštěny při rafinaci kovů zinku, olova a mědi. Nezanedbatelný podíl má i spalování odpadu. (8)

3.3 Pedosféra

Kadmium z ovzduší se shromažďuje v půdě a vodě odkud se dostává až do potravního řetězce. Hlavním zdrojem kontaminace jsou fosfátová hnojiva, pesticidy a odpadní kaly. (5) Přirozený obsah kadmia v půdách kolísá v rozmezí od 0,01 – 15 mg/kg. V některých případech je však těžké rozlišit přirozený obsah od umělého obohacení. V zemědělské půdě může být koncentrace několikanásobně vyšší. Nejčastějšími zdroji kontaminace jsou aerosoly z průmyslu, odpady z těžby, průmyslové a zemědělské chemikálie. Některá průmyslová hnojiva obsahují kadmium v dobře rozpustných formách, které mají dobrou mobilitu a přijatelnost pro rostliny. Velkým problémem je vstup těžkých kovů přes půdu do rostlin, zvířat až k lidem. (3)

Kadmium vstupuje do rostlin a plodin ochotněji než jiné kovy. V plodinách se nachází především v zavlažované rýži. Vegetariáni a ostatní lidé, kteří konzumují větší množství cereálií se vystavují větší expozici. (8) Některé průmyslové plodiny jsou hyperakumulátory kadmia a mohou ho v pletivech zkoncentrovat. Patří mezi ně například sója, pšenice, tabák nebo některé druhy zeleniny. (4)

Z exponovaných lidí se přes 90 % nekuřáků vystavilo expozici kadmia z jídla. Játra a ledviny koncentrují těžké kovy. Pro lovce se v některých oblastech nedoporučuje požívání losích nebo medvědích jater nebo ledvin. Rostlina tabáku výborně vstřebává kadmium. Při kouření jedné krabičky cigaret se člověk vystavuje expozici až dvojnásobně. Kuřáci absorbují více než 90 % z vdechovaného kadmia. U jídla je absorbováno pouze 5 %. (8)

3.4 Hydrosféra

Pitná voda má vyšší koncentraci kadmia, pokud protéká trubkami, které jsou pokadmiované. (5) Povrchová voda může být kontaminována u průmyslových zdrojů. Tam, kde se nenachází zdroje kontaminace, jsou koncentrace zanedbatelné. Najdeme je především v sedimentech ve vodních nádržích. (6)

Soli kadmia se mohou vymývat z půdy do vody, odkud se dostávají a kumulují do některých vodních organismů například do mušlí, krabů nebo ústřic. (4)

4. OLOVO

Olovo je nejrozšířenější těžký kov. Jeho anorganické soli jsou většinou špatně rozpustné. Je obsažen v minerálech, v galenitu (sulfid olovnatý), cerusitu (uhličitan olovnatý), anglesitu (síran olovnatý). (5) Vyskytuje se v oxidačních stavech Pb^0 , Pb^{2+} a Pb^{4+} . Získává se z rudy galenitu, který mnohdy obsahuje i zinek a v menší míře i měď a železo. Při výrobě olova z rud se musí zkoncentrovat. (6)

Využívá se pro výrobu baterií, slitin, kabelů a barviv. Olovo z průmyslu kontaminuje životní prostředí. Velkým problémem byl přídavek tetraethylolova do benzínu. (5) Do současnosti nebyl objeven esenciální význam. Olovo se kumuluje asi z 90 % v kostech, kde narušuje krvetvorbu, respektive syntézu hemoglobinu. (4)

4.1 Toxicita

Olovo, které se vstřebá, se transportuje do tkání v organismu. Distribuuje se do krve a měkké tkáně nebo do kostí. Při dlouhodobé expozici je nejvíce olova ukládáno v kostech. (6) Poškozuje ledviny, játra a reprodukční systém. Především u dětí zasahuje nervový systém a způsobuje mentální retardaci. Olovnaté ionty jsou karcinogenní a mohou procházet přes placentu, proto je olovo velmi nebezpečné pro těhotné ženy. Nejrizikovější vstup do organismu je požitím, kdy je asi 60 % zadrženo, u inhalace asi 30 %. (4)

Akutní otrava působí negativně na trávicí ústrojí a projevuje se zvracením, apatií, hyperaktivitou až zástavou dýchání. Chronická otrava se projevuje postupem času a to malátností, únavou, nespavostí a zácpou. Častým projevem je také šedý lem na dásni. Při profesionální expozici dochází k poklesu krevního barviva hemoglobinu. (5)

Anémie neboli chudokrevnost může mít často lehkou formu a nemusí být spojována s expozicí olovem. K anémii dochází při vstupu iontů olova do syntézy hemoglobinu. Vede to ke zvýšení vylučování kyseliny 5-aminolevulové a koproporfyriu močí. Volný koproporfyryn se hromadí v erythrocytech a tím dochází k poklesu hemoglobinu v krvi. (6)

Olovo je jeden z prvků, který má snadnou vstřebatelnost. Způsobuje zhoubné nádory a neuropsychické onemocnění. (3) I přes uvedené toxické účinky je olovo ze všech těžkých kovů nejméně toxické vůči dafniím, což jsou drobní korýši, na kterých se zkoumá míra toxicity. (4)

4.2 Atmosféra

Přírodní zdroje olova jsou různorodé, například silikátový prach, kouř z lesních požárů, aerosoly, mořské vody aj. Dříve bylo obrovským zdrojem znečištění používání olovnatého benzínu. (5) Ten byl největším zdrojem emisí oxidů, chloridů a bromidů alkylolova. Bylo odhadnuto, že asi 1/3 populace, která žije ve městech, byla exponována nadprůměrnou koncentrací olova v ovzduší. (3)

Potrava je významný zdroj expozice pro člověka. Poblíž míst se zvýšenými emisemi olova se nachází vyšší koncentrace v ovoci a zelenině. (6)

4.3 Pedosféra

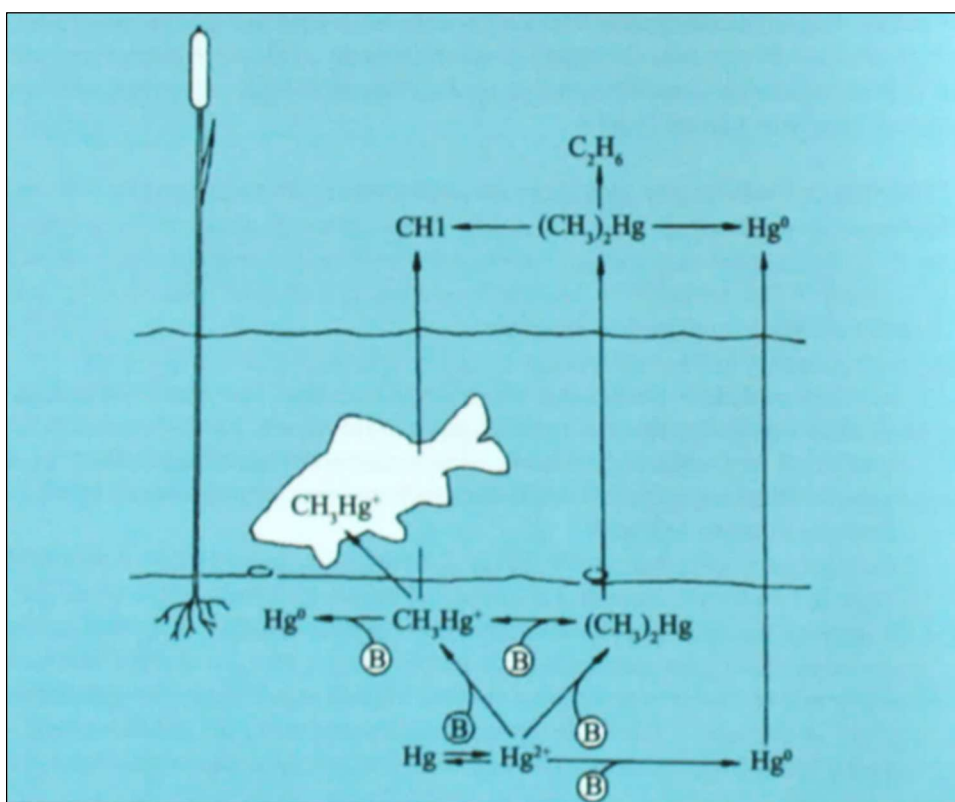
Olovo se nachází v horninách nejčastěji spolu se zinkem a mědí. Kyselé horniny mají větší obsah olova než zásadité. (5) Nejvyšší koncentrace se nacházejí ve svrchních vrstvách půdy. Pocházejí z antropogenní činnosti, a to především z imisí z hutí zpracovávající olověnou rudu. Dalším zdrojem jsou čistírenské kaly, superfosfáty nebo průmyslové komposty. Nejčastější formou olova v půdě jsou uhličitany a siřičitany. Olovo má vysokou afinitu ke tvorbě nerozpustných komplexů, takže není častý jeho transport a vyluhování. Olovo je rostlinami přijímáno především depozicí přes listy, daleko méně přes půdu. (3) Do potravinového řetězce proniká olovo z půdy absorpcí autotrofními organismy. Některé rostliny přijímají vysoké koncentrace, ale ty přitom nemusí ovlivňovat jejich růst. (4)

4.4 Hydrosféra

V oblastech s tvrdou pitnou vodou se vyskytuje méně olova než u měkké, kde se snadno rozpouští. (5) Otravu olovem mohou způsobit olovněné trubky na rozvod vody. (6)

5. RTUŤ

Rtuť se vyskytuje především v horninách ve formě sulfidů. Nejčastěji HgS neboli rumělka. Největší světové zásoby jsou ve Španělsku. Rtuť můžeme nalézt v životním prostředí v různých formách. Rtuť vstupuje do životního prostředí při průmyslové výrobě a zpracování, spalování paliv a vypařování z povrchu. Jedna z nejtoxičtějších forem je methylrtuť, s níž se pojí mnoho otrav. Methylrtuť vzniká methylací elementární rtuti a iontů na dně moří a jezer. Uvolněná methylrtuť se dostává potravním řetězcem do ryb, kde se koncentruje. Koloběh pokračuje při odumření vodních organismů a uvolnění dimethylrtuti do ovzduší, odkud se může transformovat zpět na methylrtuť. (5)



Obrázek 2 - Schématické znázornění alkylace a biotransformace rtuti podle Wooda v důsledku metabolické činnosti bakterií (B). (5)

Rtuť se využívá na výrobu elektrod, elektrických zařízení, barviv a měřících přístrojů. Další využití má v zemědělství a zubním lékařství, kde se v evropských zemích postupně zakazuje. (5)

5.1 Toxicita

Akutní otrava parami elementární rtuti se projevuje zánětem průdušek, postižením centrální nervové soustavy, zánětem žaludku a zánětem dásní. Chronická otrava působí negativně na mozek. Projevuje se slabostí, únavou, chvěním, třesem končetin a kovovou chutí v ústech. Akutní otrava anorganickými sloučeninami zasahuje ledviny a trávicí ústrojí. (5) Rtuť se kumuluje v ledvinách a zůstává tam až desítky let, což vyvolává vypadávání vlasů a zubů, revma a chudokrevnost. Velice nebezpečná a toxická je pro nenarozené děti. (7)

Nejvýznamnější anorganické sloučeniny rtuti jsou chlorid rtuťnatý, dusičnan rtuťnatý a kyanid rtuťnatý. Při akutní expozici jsou cílovým orgánem ledviny a trávicí ústrojí. Při požití toxické dávky dochází ke zvracení, průjmům a velké dehydrataci. Chronická otrava anorganickými sloučeninami není častá. Většinou jde o kombinaci s parami elementární rtuti. Nejvýznamnější organické sloučeniny jsou alkylsloučeniny. Mezi akutní a chronickou otravou methylrtuť není velký rozdíl. Jedna toxická dávka má dlouhou dobu latence a její příznaky se mohou objevit až za několik týdnů. V Minamatě byly zaznamenány otravy přes placentu, kdy matky neměly žádné příznaky. (6) Rtuť má vysokou afinitu k síře. Negativně působí na funkčnost bílkovin, kdy se váže na thiolové skupiny bílkovin. (4)

5.2 Atmosféra

Problémem rtuti je její těkavost. Při těžbě, výrobě a následně zpracování vytěká asi 1/3 světové produkce rtuti. (3) Vyšší koncentrace rtuti se nachází v místech nalezišť. Dimethylrtuť se může při kyselých deštích transformovat na methylrtuť a znovu se vracet do vodního řetězce. (5)

Stále nezanedbatelným zdrojem je dentální medicína. V Evropě je spotřeba přes 100 tun ročně a průměrný obyvatel má v ústech asi 3 g rtuti v podobě relativně neškodného amalgámu. Ten se ale po smrti uvolňuje. V některých zemích jako je Norsko, Švédsko a Dánsko je používání rtuti v medicíně zakázáno. (7)

5.3 Pedosféra

Průměrné koncentrace rtuti jsou 0,02 – 0,2 mg/kg. Hlavními zdroji jsou imise ze spalování uhlí, hnojiva s obsahem fosfátů nebo uhličitanů, používání čistírenských kalů a pesticidů. Vyšší koncentrace nalezneme také v okolí činných sopek. Rtuť se nachází v půdě ve třech základních formách. Elementární rtuť, která má vysokou těkavost a nízkou rozpustnost ve vodě. Dvojmocná anorganická rtuť (Hg^{2+}), která má vysokou afinitu k mnohým látkám

a methylrtuť (CH_3Hg^+) s vysokou odolností v prostředí. (3) Cyklus pohybu rtuti v přírodě začíná methylací v horních sedimentech na dně moří i jezer. Uvolněná dimethylrtuť ze sedimentů se dostává přes vodní organismy až do ovzduší, odkud se může rozložit zpět na methylrtuť a pomocí srážek transportovat zpět do půdy. (5)

5.4 Hydrosféra

Velkým problémem je vypouštění průmyslových odpadních vod do vod povrchových. (5) Rtuť má schopnost se přesunout z vody do sedimentů, kde se hromadí ve formě sulfidů. Vyšší obsah rtuti mají sedimenty bahnitého a organického charakteru. (3)

V mase ryb se koncentrují alkylsloučeniny rtuti, a tak se methylrtuť v mase dostává jako potravina k lidem. (5) Ryby jakožto poslední článek potravního řetězce ve vodě obsahují nejvyšší obsah rtuti. Rtuť ryby přijímají potravou, také přes žábry a kůži. Nejvýznamnější obsah látky je získáván při vstřebávání planktonu z trávicího ústrojí. Nejdůležitější faktory, které ovlivňují vstřebávání rtuti do ryb, jsou teplota vody, koncentrace rozpuštěného kyslíku a pH. Při vyšší teplotě je i vyšší hromadění rtuti v rybách. Vyšší obsah rtuti mají také ryby ze stojatých vod, kde probíhá methylace ze sedimentů. (3)

6. ARZEN

Arzen je metaloid, nekovový prvek s vlastnostmi některých kovů. Nachází se v přírodě v minerálech nejvíce ve formě sulfidů. Nejvýznamnější je arzenopyrit (FeAsS). Může být součástí pyritu. Arzen je přezdíván jako hostující prvek v sulfidových rudách kovů jako například měď a olovo. Získává se jako vedlejší produkt při zpracování rud olova, stříbra, mědi, niklu, antimonu, kobaltu a železa. Základní složkou produkce arzenu je oxid arzenitý, který vzniká při metalurgickém zpracování. Kontaminace arzenu poklesla při jeho záměně za méně nebezpečné složky v pesticidech. Arzen se používá při konzervaci dřeva. Dále se využívá ve farmacii, sklářství, konzervaci kůží, jedů, herbicidů, pigmentech a bojových látkách. Jako elementární se uplatňuje na výrobu slitin. Zlepšuje vlastnosti, například korozi mědi a tvrdost zlata. (5) (9)

Arzen má čtyři oxidační stavy (-3, 0, +3, +5), kdy se pouze třímocný a pětímocný kationt vyskytuje přirozeně v prostředí. Probíhají mezi nimi přeměny oxidací, redukci a methylovaním. Cyklus arzenu v neživých složkách je způsoben především vulkanickou činností, eroze a depozice do půdy, atmosféry a hydrosféry. (9)

6.1 Toxicita

Ve středověku byl arzenik používán jako jed. Arzen byl také používán hojně na různá onemocnění. Dnes nejsou otravy časté. Akutní otrava způsobuje průjem, bezvědomí a zástavu dýchání. Také dochází k poškození mozku, ledvin a pokožky. U chronické otravy se objevuje problém s trávením, kolikou a hubnutím. Může také docházet k poškození zraku nebo sluchu. Arzen je karcinogenní, mutagenní a teratogenní prvek. Známky otravy se mohou objevit v závislosti na dávce až za několik měsíců nebo let. Arzen snižuje metabolickou spotřebu kyslíku, a tak byl dříve využíván pašeráky na zdolávání vysokých hor. V zanedbatelných koncentracích ho nalezneme v živočišných a rostlinných tkáních. (5)

Sloučeniny arzenu mají vysokou schopnost kumulace v organismu. Především v ledvinách, játrech, vlasech a nehtech. Prochází i přes jeden z nejodolnějších vstupů, přes placentu a má teratogenní účinky na plod. Otravu arzenem lze poznat podle rohovatění kůže a jejím typickým šedozeleným zbarvením. Dalším příznakem mohou být bílé proužky na nehtech nebo česnekový zápach z úst. Anorganické sloučeniny jsou toxičtější než organické. Také trojmocný kationt je toxičtější než pětímocný. Arzen je řazen mezi protoplazmatické jedy,

kteřé postihují živou hmotu. Také je označován za kapilární jed, jelikož způsobuje propustnost stěn krevních kapilár. (4)

Stopová množství arzenu v některých organismech jsou velmi důležitá. Nedostatek může způsobovat zpomalený růst nebo nízkou porodní váhu. Mikroorganismy a některé rostliny dobře snášejí vysoké koncentrace arzenu. Některé mikroorganismy ho využívají jako zdroj energie. (9)

6.2 Atmosféra

Arzen je obsažen v uhlí. Především v hnědém, a to ve formě arzenitanů a arzeničnanů železa, mědi a vápníku. Při spalování je arzen vázán na povrchu frakcí popílku ve formě oxidu arzenitého. V České republice bylo zaznamenáno hynutí včelstev v Těšíně, Mníšku nebo v Náchodě. V nízké koncentraci nalezneme arzen ve vulkanických plynech. (5)

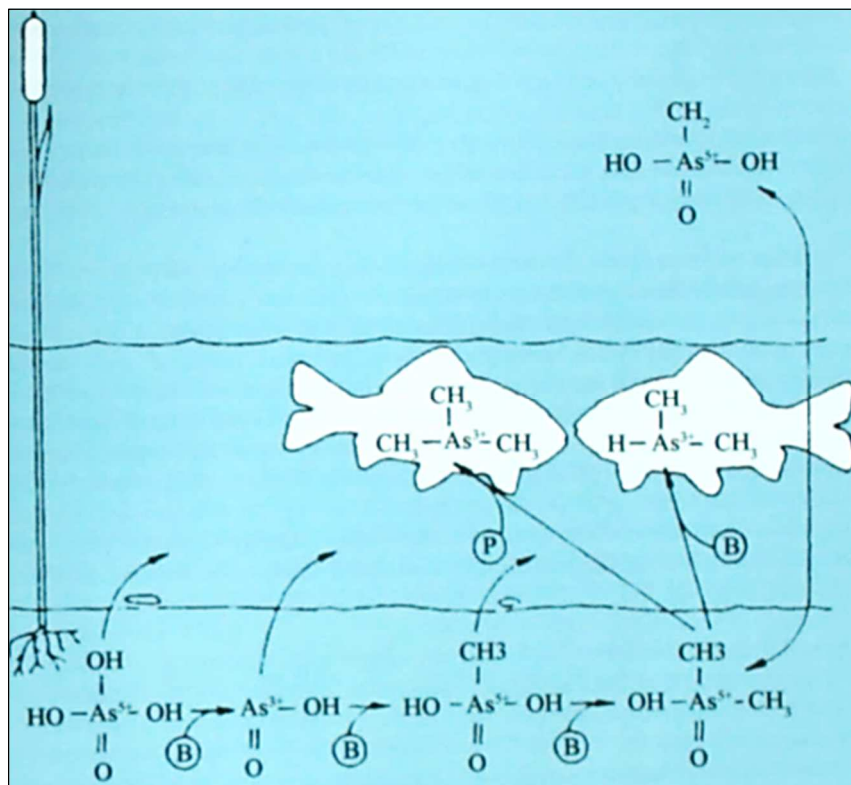
6.3 Pedosféra

Zvýšené koncentrace se nachází v místech s dlouhodobým používáním pesticidů, v okolí hutí, v místech těžby uhlí a u elektráren, které spalují uhlí s vyšším obsahem arzenu. Se zvyšující se koncentrací se snižuje obsah dusíku. Vstup do rostlin je ovlivněn rozpustností ve vodě, obsahem železa a druhem hnojiva. V oblastech s častým používáním pesticidů je zvýšené množství v pěstovaném tabáku. Pro snížení toxicity zamořené zemědělské oblasti se doporučuje hluboká orba, která promíchá svrchní a spodní vrstvy. (5) Arzen je ve vyšších koncentracích toxický pro rostliny. Na polích, kde se opakovaně používají pesticidy s arzenem, se trvale zhoršuje kvalita a úrodnost. Škodlivost byla prokázána i pro stromy a včely. (4)

6.4 Hydrosféra

Koncentrace arzenu mohou být zvýšené v okolí dolů a hutí. V nízké koncentraci nalezneme arzen v mořské i pramenité vodě. Vzácně je koncentrace v pramenitých vodách zvýšena například na Novém Zélandu nebo v severní Itálii. Obyvatelé na Tchaj-wanu pili vodu z artézské studně s vysokou koncentrací arzenu. U těchto lidí byl popsán syndrom „black foot disease“ neboli suchá gangréna nohou. V Bangladéši došlo k velké chronické otravě podzemní vodou, která se projevovala především kožními problémy. V potravinách nalezneme arzen v rybách a měkkýších. V České republice ho můžeme nalézt v ovsu nebo víně. (5)

V pitné vodě se nachází arzen ve formě rozpustných anorganických solí. V potravě mořských živočichů můžeme nalézt organické komplexní sloučeniny. (4)



Obrázek 3 - Schéma alkylace a biotransformace arzenu podle Wooda v důsledku působení bakterií (B) a plísní (P). (5)

7. ZINEK

Zinek je znám velice dlouho a už Římané ho využívali spolu s mědí při výrobě mosazi. Je to měkký kov, který nalezneme v minerálech jako sfalerit, zinkit, kalamín a dalších. Při zpracování rud se může dostávat do odpadních vod a při tavení unikají emise zinku do ovzduší. Průmyslové využití má při výrobě nekorozivních slitin, plechů a drátů i při výrobě mosazi a železa. Oxid zinečnatý se používá v gumárenství a k výrobě barev jako zinková běloba. Zinkový karbamát nalezneme jako pesticid v zemědělství. Sloučeniny se zinkem obvykle obsahují i jiné toxické kovy, například kadmium a olovo. Pro léčbu z nedostatku zinku se užívá síran zinečnatý. (5)

7.1 Toxicita

Akutní účinek po inhalaci par zinku a oxidu zinečnatého způsobuje tzv. horečku slévačů. Je to horečka, která vzniká z nadýchání páry nebo dýmu při zpracování kovů. Jedná se o profesní otravu, která se projevuje dráždivým kašlem, malátností a kovovou chutí v ústech. Později se dostaví zimnice a horečka. Zdravotní potíže trvají několik dní a mohou se opakovat. Horečka pravděpodobně vzniká při koncentraci zinku ve vzduchu vyšší než 15 mg/m³. Po inhalaci par chloridu zinečnatého dochází k zánětu, edému plic až smrti. Sloučeniny zinku, které jsou rozpustné, mají leptavý účinek. Toxický účinek při perorálním podání je velice výjimečný. (5) Chronické otravy nejsou popsány. Syndrom nedostatku zinku se projevuje poškozeným růstem a pomalejším pohlavním dozráváním. Dostatek zinku v těle člověka je velmi důležitý pro imunitu. (5)

7.2 Pedosféra

Koncentrace zinku v půdě se pohybuje mezi 10 až 300 mg na 1 kg suché váhy. Koncentrace je zvýšená v okolí, kde se zinek vyrábí a zpracovává. (5) Stejně tak jako pro člověka je i pro rostliny zinek nepostradatelný a jeho nedostatek může způsobovat poruchy růstu. Potravininy obsahující více bílkoviny mají i větší koncentraci zinku. Doporučená denní dávka je u mužů 8 mg a u žen 8–18 mg. Dostatek zinku je nejdůležitější v těhotenství. Maximální koncentrace zinku v potravinách je 50 mg/kg a v nápojích 5 mg/g. (5)

7.3 Hydrosféra

Při používání trubek, které obsahují zinek se mohou zvyšovat koncentrace v pitné vodě. (5)

8. METODY STANOVENÍ

Spolu s těžbou a zpracováním kovů roste i znečištění atmosféry, pedosféry, hydrosféry a těžké kovy pronikají i do organismů. Mnoho analýz stanovuje značně nízké koncentrace uváděné v ppm a ppb, na které se používají přístroje s velkou citlivostí. Vzorky jsou většinou v nestálém složení a často bývají ovlivňovány různými nepříznivými faktory. (10)

8.1 Atmosféra

Nejvíce škodlivin nalezneme ve výšce do 2 km. Znečištění ovzduší se dělí na lokální, regionální a globální. Emise jsou koncentrace škodlivin, které se měří v místě vypouštění do volného ovzduší. Imise jsou naopak škodliviny již rozptýlené, které mohou mít pozměněné vlastnosti díky reakcím v ovzduší. (10)

Nejdůležitější a zároveň nejkritičtější krok postupu při stanovení je odběr vzorku. Jednotlivé vzorky mohou obsahovat všechny fázové skupenství a reagovat spolu, proto je důležité zvolit ideální formu odběru. Často je nutné odběry opakovat v různém čase a místě. Vždy se ale odběry uzpůsobují podle cíle měření. (10)

Vzorkování emisí se provádí přímo uvnitř nebo těsně za výfukovým místem zdroje. Škodlivá látka je často ve vyšších a stabilních koncentracích. Vzorek musí být jako u všech stanovení reprezentativní, takže pokud jde o komín, musí být odběry provedeny pro celý průřez. Imise se nejčastěji vzorkují ve volném prostranství, kde je důležité mít více míst za různý čas. Nejčastější faktor pro měření imisí je počasí, které se musí zohlednit při stanovení látky. Další odběry se provádí pro pracovní prostředí, kdy je ideální brát odběr z místa dýchací zóny pracovníků. (10)

Pokud škodlivou látku stanovujeme přímo v ovzduší, například pomocí plynového chromatografu, tak se pro odběr může použít vzorkovnice s pevným objemem (myš), plastové vaky nebo plynotěsné stříkačky. Když to nelze, musíme látku zkoncentrovat. Zařízení na to určené se skládá z odběrové sondy, zařízení k zachytu a měření rychlosti vzduchu, čerpadla a filtrů. Zkoncentrování na tuhém sorbentu probíhá tak, že sorbent sorbuje jen polutant a ostatní složky jen zanedbatelně, poté se analyt uvolní zahřátím nebo promytím rozpouštědlem. Sorbent se volí podle charakteru analytu. Nejčastěji se používá aktivní uhlí, silikagel a polymerní sorbenty. (10)

Při zachytu prachových částic se musí počítat i se zachytem kapalně fáze, kdy se jedná o aerosol. Záchyt ze vzduchu je často prováděn čerpadlem a pomocí filtru zachytáván. U filtrů je důležitá volba materiálu, využívají se speciální vlákna například skleněná. Poléťavé prachové částice se často stanovují pomocí gravimetrie, kdy se přes filtr filtruje známé množství vzduchu. Fotometrické vyhodnocení využívá filtry papírové. Imise se zachytávají pomocí speciálních sond, které mají různé účinnosti. (10)

8.2 Pedosféra

Pro měření depozice na zemský povrch se využívají srážkoměry s nálevkou. Doba expozice je obvykle jeden měsíc. Pro depozici anorganických látek se využívají nemrzoucí materiály a jímače, které se při srážkách automaticky uzavírají. (10)

Rtuť, kadmium a další kovy se do půdy uvolňují z přípravků, z hnojiv a v okolí skládek. Stanovují se většinou stejně jako u vod, ale s tím rozdílem, že těžké kovy je nutné z půdy vyextrahovat. Vzorky půdy se nesuší, jelikož se používají extrakční činidla, která jsou nemísitelná s vodou. Je nutné ze vzorku odstranit kameny a části rostlin. Samotná extrakce je proces třepání vzorku půdy s extrakčním roztokem. Využívá se roztok EDTA, kyseliny octové nebo kyseliny dusičné. V extraktu se pak stanovují prvky pomocí AAS nebo neutronové aktivační analýzy. (11)

8.3 Hydrosféra

Odběry vzorků pro stanovení olova, kadmia a rtuti jsou usnadněny tím, že až na organometalické sloučeniny jsou ostatní stálé a netěkají. Aby se vzorek nijak neměnil, používají se na odběr nejčastěji plastové láhve z teflonu a polyethylenu nebo skleněné. Podle délky skladování se upravuje pH a teplota vzorku. Stanovují se tři základní analýzy. Stanovení celkové koncentrace prvku (v rozpustné i suspendované formě), rozpustné formy a speciální analýza, kde se udává i těkavost a další informace o vlastnostech složení. Nejčastější stanovené metody jsou metody atomové spektroskopie, voltametrické nebo neutronová aktivační analýza. (10)

Atomová spektrometrie se dále dělí na absorpční, emisní a fluorescenční. AAS můžeme provádět atomizací plamenem, která je ideální pro velmi nízké koncentrace. Dále elektrotermickou atomizací, která stanovuje pouze jeden prvek najednou nebo převedením prvku (As, Pb, Sb) na hydrid. Emisní atomová spektrometrie využívá záření emitované atomy nebo ionty v plazmatu s použitím výboje mezi grafitovými elektrodami.

Výhoda je, že můžeme stanovit více prvků najednou. Atomová fluorescence je metoda, která měří fluorescenci par rtuti. Voltametrické metody mohou určit více kovů zároveň. Řadí se mezi ně polarografie, diferenční pulsní nebo rozpouštěcí voltametrie. Výhodou těchto metod stanovení je levnější pořízení a provoz. Oproti tomu neutronová aktivační analýza je nejnáročnější. Při ní se vzorek ozařuje neutrony a tvoří se radioaktivní izotopy. U kovů se mohou stanovit velmi nízké koncentrace pomocí rozboru radioaktivního záření. Kovové prvky se mohou též stanovit po reakci s organickým činidlem. Dalšími metodami jsou plynové chromatografie, spojení kapalinové a AAS nebo hmotnostní spektrometrie. (10)

8.3.1 Olovo

Zdrojem kontaminace vod jsou výfukové plyny z aut a zpracování olova. Dříve to byla antidetonací přísada do benzínu tetraalkylolovo a olovněné trubky. (10) Zákaz používání olovnatých benzínů je v platnosti od 1. 1. 2001 a je spojen s celoevropskou strategií pro snížení emisí motorových vozidel. (11)

Nejčastější metoda stanovení je AAS s plamenovou nebo elektrotermickou atomizací. K voltametrickému stanovení pitné vody se využívá diferenční pulsní voltametrie. Sloučeniny organokovové se stanovují metodou plynové chromatografie. (10)

8.3.2 Kadmium

Antropogenními zdroji kadmia jsou odpadní látky fosilních paliv a plastových odpadů. Ve vodě najdeme kadmium v podobě iontu Cd^{2+} a organických komplexů, které může vytvářet například s huminovými látkami. Také ložiska nerostných surovin ovlivňují okolní vodní zdroje. (10) Ve vodách v okolí ložisek rud jsou koncentrace vysoké. U Kutné Hory, kde jsou kyselá podzemní vody, byly naměřeny koncentrace kadmia i 80 mg/l. (11)

Kadmium se stanovuje pomocí AAS s plamenem acetylen-vzduch, kde je mez detekce až o řád nižší než u olova. Další používanou metodou je diferenční pulsní polarografie, kde se využívá rotující disková elektroda ze skelného uhlíku povlečená vrstvičkou rtuti. Odlišná metoda je spektrofotometrie s dithizonem, při které vzniká červená komplexní sloučenina dithizonát kademnatý. (11)

8.3.3 Rtut'

Zdrojem rtuti je spalování fosilních paliv, zpracování rud, zemědělské odpadní vody, chemické odpadní vody a strojírenské výroby. Formy rtuti ve vodě jsou kovová Hg^0 , anorganická Hg_2^{2+} a Hg^{2+} a alkylmerkurislučenina. Nejčastěji to je methylrtuť CH_3Hg^+ a dimethylrtuť $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Dimethylrtuť se díky své těkavosti snadno dostává i do atmosféry. (10)

Rtuť se kumuluje v sedimentech, může se navázat na sírné sloučeniny a změnit svou formu na skoro nerozpustný sulfid rtuťnatý. Rtuť se může také alkylací pomocí mikroorganismů biotransformovat na methylrtuť. Ta se pak pomocí potravního řetězce akumuluje v organismech. (10)

Pro stanovení rtuti se díky její těkavosti využívá metoda studených par. Ke vzorku se přidá roztok chlorid cínatý a uvolněná elementární rtuť se zachycuje a převádí do květy, kde se změří absorbance. Stanovení rozpouštěcí voltametrií využívá rotující elektrodu. (10) Další metoda stanovení je spektrofotometrie s dithizonem a při té vzniká oranžový komplex. (11)

9. SITUACE V ČESKÉ REPUBLICE

Problematika těžkých kovů v životním prostředí je široká a doposud ne zcela probádána. Důležitý je osobitý přístup ke každému nadměrnému znečištění. Problém kontaminace životního prostředí toxickými kovy je globální a je nutná mezinárodní spolupráce. (6)

Environmentální mezinárodní smlouvy: Rámcová úmluva OSN o změně klimatu, Kjótský protokol, Protokoly k Úmluvě o dálkovém znečišťování ovzduší přecházejícím hranice států, Montrealský protokol látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, Rotterdamská úmluva o nebezpečných látkách, Basilejská úmluva o kontrole pohybu nebezpečných odpadů přes hranice států a jejich zneškodňování. (12)

Orgány a instituce zabývající se stavem životního prostředí v České republice jsou Ministerstvo životního prostředí, Agentura ochrany přírody a krajiny, Česká informační agentura životního prostředí, Česká geologická služba, Česká inspekce životního prostředí a Český hydrometeorologický ústav. (7)

Množství vypouštěných emisí do ovzduší je ročně přes 1000 kg na obyvatele a asi 90 % z toho jsou plynné složky. Díky tomu byly zavedeny tzv. imisní limity pro některé škodlivé látky. (10)

Tabulka 3 - Hodnoty imisních limitů podle zákona o ochraně ovzduší č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší, v platném znění (12)

<i>Látka</i>	<i>Doba průměrování</i>	<i>Hodnota imisního limitu [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]</i>
<i>PM₁₀</i>	<i>24 hodin</i>	<i>50</i>
<i>PM₁₀</i>	<i>Kalendářní rok</i>	<i>40</i>
<i>PM_{2,5}</i>	<i>Kalendářní rok</i>	<i>25</i>
<i>Pb</i>	<i>Kalendářní rok</i>	<i>0,5</i>
<i>As</i>	<i>Kalendářní rok</i>	<i>0,006</i>
<i>Cd</i>	<i>Kalendářní rok</i>	<i>0,005</i>

Průměrné roční koncentrace všech sledovaných kovů v ovzduší v uplynulých letech mírně klesaly s výjimkou dvou výkyvů v letech 2010 a 2013. Jejich obsah závisí na rozptylových a meteorologických podmínkách. Od roku 2004 byla rozšířena opatření ke zlepšení kvality ovzduší. V Libereckém kraji byla zaměřena na snížení kadmia z emisí sklářských provozů. V oblastech, kde není průmyslová výroba, jsou zpravidla průměrné roční koncentrace všech těžkých kovů v ovzduší vyšší spíše ve městech s vyšší intenzitou dopravy. (13)

Emise těžkých kovů rozdělujeme na sektory, které byly v roce 2015 zdokumentovány takto. Mezi nejdůležitější patří energetika a výroba tepla, která měla podíl emisí arzenu 25 % a kadmia 20 %. Sektor výroby železa a oceli se projevoval zejména u emisí olova (40 %). U lokálních vytápění domácností byl nejvýznamnější arzen (25 %). (13)

V posledních letech dochází k nárůstu objemu sekundární výroby neželezných kovů, zejména hliníku a olova. Emise těžkých kovů z těchto zdrojů jsou velice proměnlivé v závislosti na kvalitě zpracovávaného kovového odpadu. (13)

Základem pro legislativu v ochraně ovzduší je zákon 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší. Také zákon 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví. S těmito zákony souvisí směrnice Evropského společenství, které jsou zaměřeny na kvalitu venkovního ovzduší. Dále nařízení vlády č. 350–354/2002 Sb. a vyhlášky Ministerstva životního prostředí č. 355-358/2002 Sb. Dalším důležitým zákonem je zákon č. 76/2002 Sb. o integrované prevenci a omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů. (11)

Stav znečištění ovzduší je na území České republiky nerovnoměrný. Znečištění je především v místech s průmyslovou výrobou nebo zpracováním a na území velkých měst. Množství polévatého prachu a celkového spadu v městských aglomeracích je pozorována hygienickými stanicemi. (3)

Tabulka 4 - Emise těžkých kovů [t/rok] od roku 2005 do roku 2014 (8)

Látka	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Pb	56,7	40,8	44,9	31,9	22,5	20,4	16,9	20,0	18,0	23,2
Cd	2,9	3,2	3,1	2,4	2,4	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7
Hg	3,7	3,9	3,9	4,2	3,3	3,6	3,2	3,0	2,8	2,6
As	4,7	2,9	3,5	4,2	3,2	2,8	3,2	3,2	3,3	2,3

Kontaminace vody ve stopových množstvích odpovídá přirozenému výskytu. Největším zdrojem znečištění vod jsou vody odpadní z těžby, zpracování rud, hutí, úpraven kovů, textilního nebo chemického průmyslu a zemědělství. Další zdroj jsou exhalace ze spalování zachycené srážkami. Ve vodě nalezneme kovy ve formách kationtů, aniontů, komplexních anorganických nebo organických sloučenin. Časté kontaminanty jsou olovo, kadmium a rtuť. Jejich významná negativní vlastnost je schopnost kumulace v sedimentech. Rtuť má velkou schopnost kumulace ve vodních organismech. (3)

Legislativa pro vodní hospodářství je založena na Ústavě ČR, zákonu č. 254/2001 Sb., tzv. vodnímu zákonu a vyhlášce č. 83/2014. Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 83/2014 Sb. stanovuje hygienické limity pro pitné vody. Udává mezní hodnoty (MH), které určují horní hranici, kdy při překročení ztrácí voda vyhovující jakost. Nejvyšší mezní hodnota (NMH) je hodnota, která při překročení vylučuje užití vody jako pitné. Předpisy na nižší právní úrovni řeší normy. (11)

Tabulka 5 - Nejvyšší mezní hodnoty pro pitnou vodu, vyhláška MŽP č. 252/2004 Sb. (11)

<i>Ukazatel</i>	<i>Symbol</i>	<i>Jednotka</i>	<i>Typ limitu</i>	<i>Limit</i>
<i>Olovo</i>	<i>Pb</i>	<i>μg/l</i>	<i>10</i>	<i>NMH</i>
<i>Kadmium</i>	<i>Cd</i>	<i>μg/l</i>	<i>5</i>	<i>NMH</i>
<i>Rtuť</i>	<i>Hg</i>	<i>μg/l</i>	<i>1</i>	<i>NMH</i>
<i>Arzen</i>	<i>As</i>	<i>μg/l</i>	<i>10</i>	<i>NMH</i>

Počet havarijního znečištění nebo ohrožení jakosti vod za rok 2015 je 221, což je od roku 2007 nejvíce. (14)

Znečištění půdy má většinou dlouhodobý nebo trvalý charakter. Toxické kovy nemohou být degradovány, a proto bývá jejich postupná detoxikace v půdách (například srážením) spíše postupnou záležitostí. Cizorodé látky vstupují do půdy zemědělskou činností, různými druhy průmyslu i imisemi látek z ovzduší. Škodlivé látky jsou toxické prvky, pesticidy, uhlovodíky, SO₂ a NO_x. Z toxických prvků je nejnebezpečnější olovo, kadmium, rtuť a arzen. (3)

Tabulka 6 - Rizikové prvky v zemědělských půdách, výluh lučavky královské v letech 1998–2015 (13)

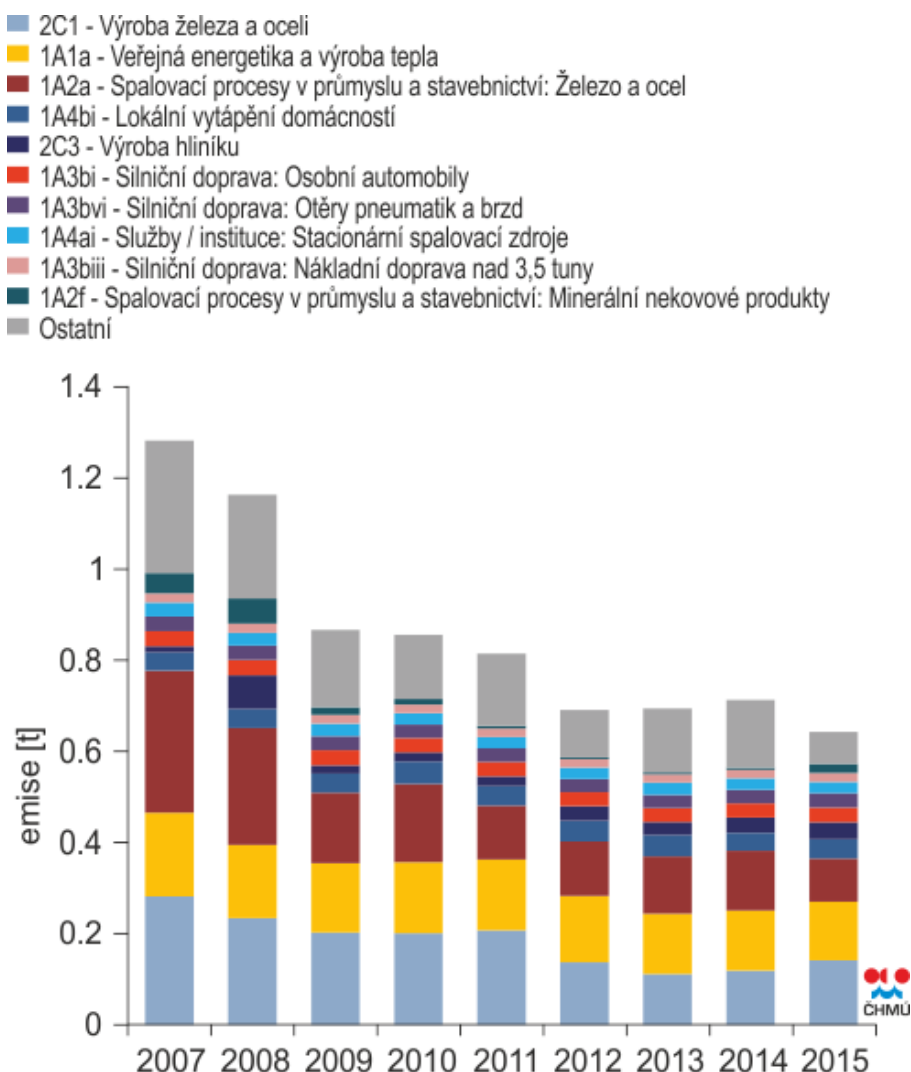
<i>Rizikový prvek</i>	<i>Maximálně přípustná hodnota podle vyhlášky č. 13/1994 Sb.</i>		<i>Průměrný obsah [mg/kg]</i>		<i>Procento nadlimitních vzorků</i>	
	<i>Lehké půdy</i>	<i>Střední a těžké půdy</i>	<i>Lehké půdy</i>	<i>Střední a těžké půdy</i>	<i>Lehké půdy</i>	<i>Střední a těžké půdy</i>
<i>As</i>	<i>30,0</i>	<i>30,0</i>	<i>11,14</i>	<i>11,16</i>	<i>4,2</i>	<i>3,9</i>
<i>Cd</i>	<i>0,4</i>	<i>1,0</i>	<i>0,3</i>	<i>0,3</i>	<i>11,2</i>	<i>1,8</i>
<i>Hg</i>	<i>0,6</i>	<i>0,8</i>	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	<i>0,4</i>	<i>0,6</i>
<i>Pb</i>	<i>100,0</i>	<i>140,0</i>	<i>23,9</i>	<i>27,2</i>	<i>0,6</i>	<i>0,5</i>

9.1 Kadmium

Roční imisní limit kadmia je $0,005 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Sklářský průmysl v Tanvaldu v Libereckém kraji je významným zdrojem emisí z barviv a tavidel. (13) Nejvyšší přípustné koncentrace ve volném ovzduší jsou $0,025 \text{ mg}/\text{m}^3$ a v pitné vodě $0,005 \text{ mg}/\text{l}$. (5) Podzemní vody v Kutné Hoře a okolí obsahují koncentraci až $80 \text{ mg}/\text{l}$. (11)



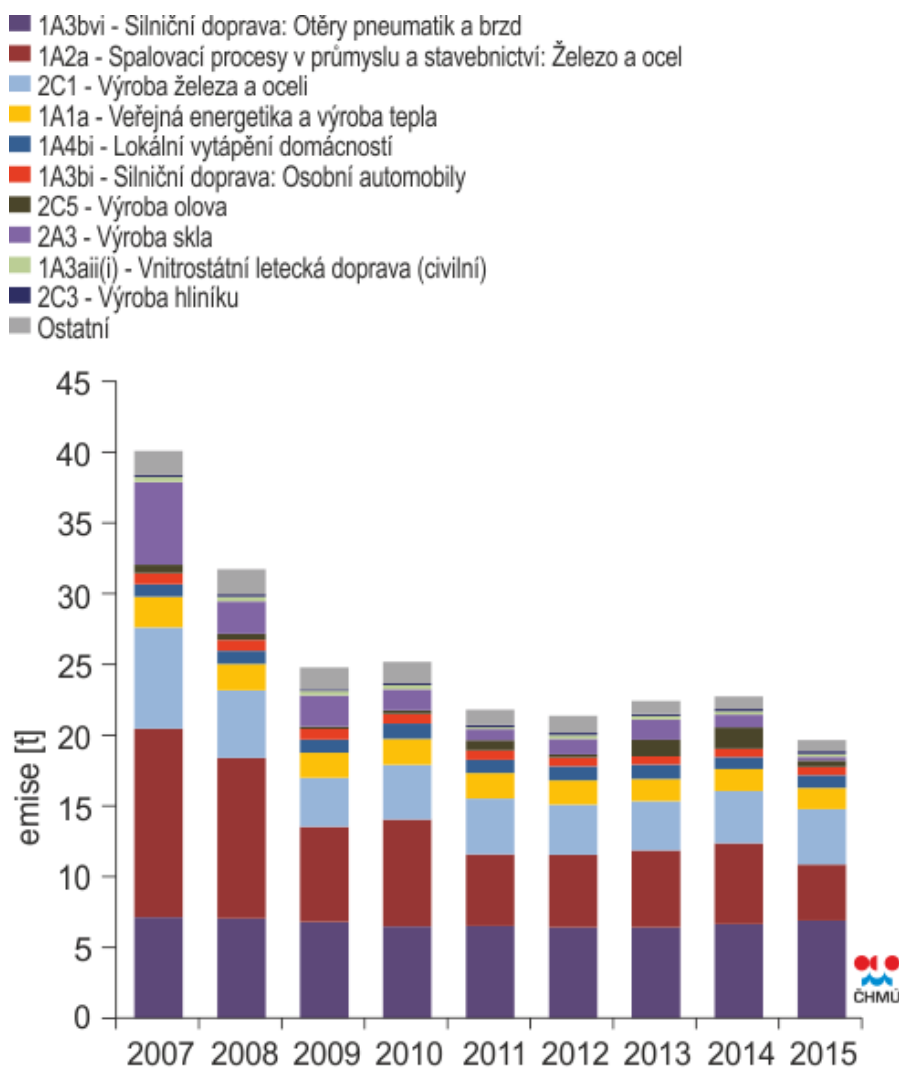
Obrázek 4 - Pětiletý průměr ročních průměrných koncentrací kadmia v ovzduší, 2012 - 2016 (13)



Obrázek 5 - Vývoj celkových emisí kadmia, 2007-2015 (13)

9.2 Olovo

Roční imisní limit olova je $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Koncentrace olova jsou dlouhodobě nízké na celém území ČR. (13) Olovo může být obsaženo i v potravinách a nápojích. Nejvyšší přípustná koncentrace je $1 \text{ mg}/\text{kg}$ a u nápojů $0,3 \text{ mg}/\text{l}$. Ovoce a zelenina kontaminované povrchově stačí umýt vodou. (5)



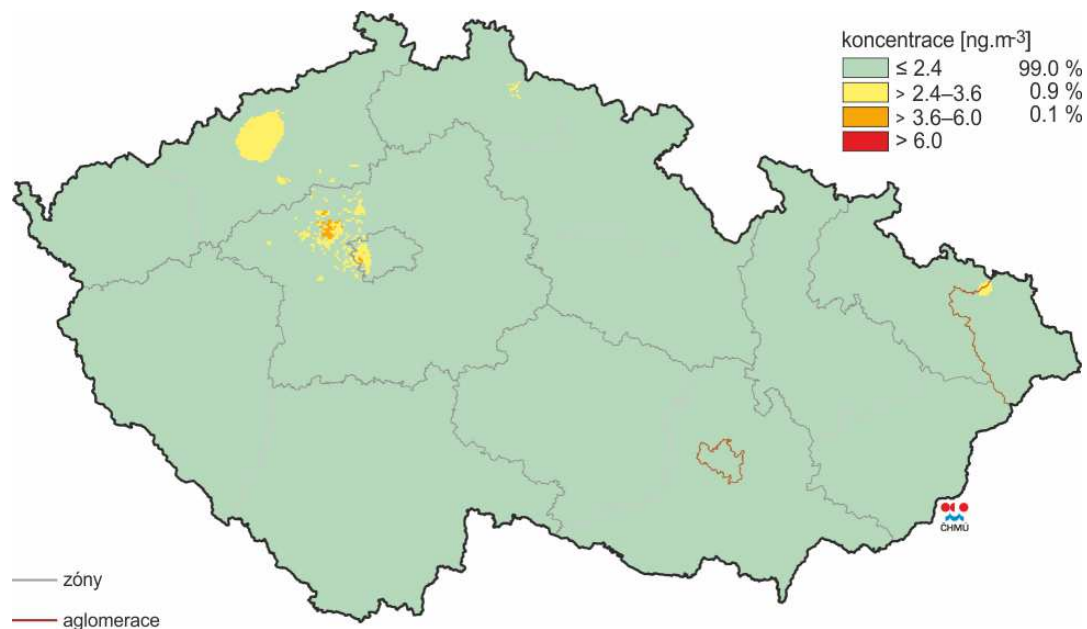
Obrázek 6 - Vývoj celkových emisí olova, 2007-2015 (13)

9.3 Rtuť

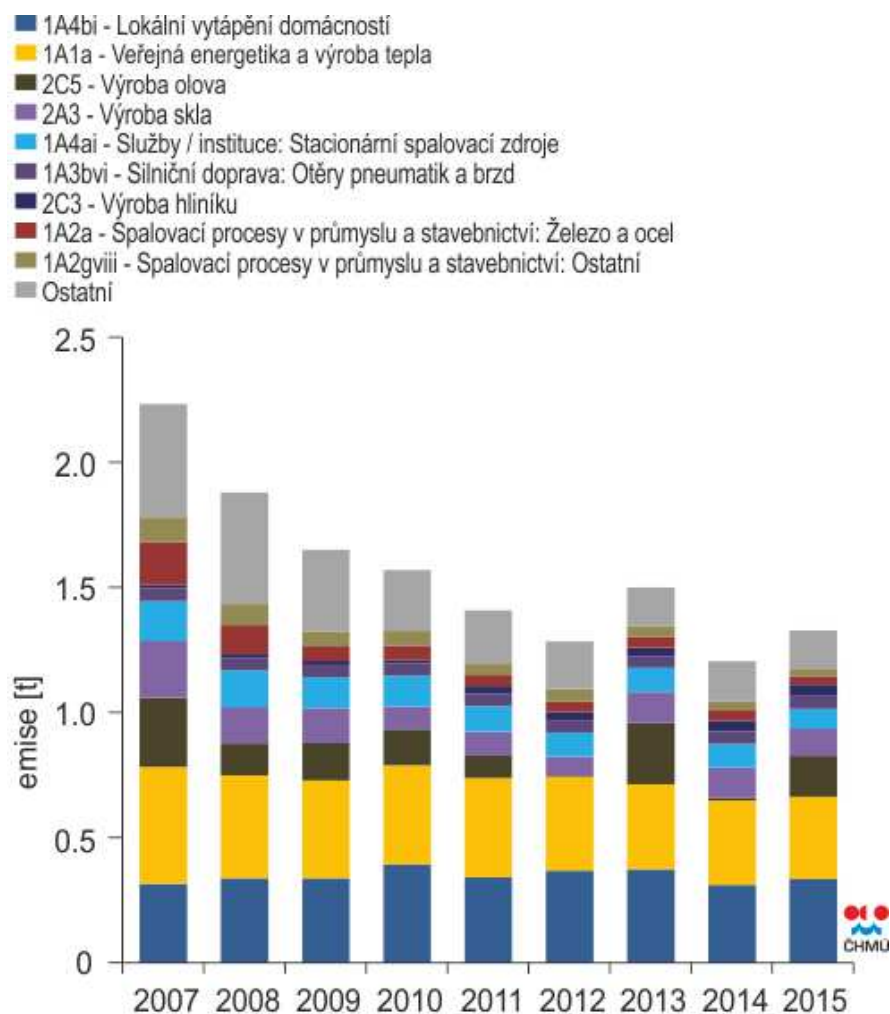
Rtuť je kumulativní jed. Hodnota NEK neboli normy environmentální kvality ($0,020 \text{ mg.kg}^{-1}$) ve svalovině ryb byla překročena na všech sledovaných profilech. Maximum $0,24 \text{ mg.kg}^{-1}$ bylo zjištěno na profilu Labe – Hradec Králové. (15) Nejvyšší mezní hodnota v pitné vodě je $1 \mu\text{g/l}$. (5)

9.4 Arzen

Roční imisní limit arzenu je $0,006 \mu\text{g}/\text{m}^3$. (13)



Obrázek 7 - Pětiletý průměr ročních průměrných koncentrací arzenu v ovzduší, 2012 - 2016 (13)



Obrázek 8 - Vývoj celkových emisí arzenu, 2007-2015 (13)

9.5 Zinek

Průměrná koncentrace zinku v půdě v České republice je asi 12 µg/g. (5)

10. ZÁVĚR

Tato bakalářská práce shrnula vybrané poznatky o diskutovaných těžkých kovech, zejména v jejich vztahu k ochraně životního prostředí a zdraví. Popisovala současný stav v České republice. Upozornila též na možnost zvyšování výskytu těchto kovů. Problém současné role vybraných kovů v životním prostředí je velice úzce spjat se stále se rozvíjejícím průmyslem i s problémem s odpady. Těžké kovy se vyskytují v různých formách a mohou mít toxický účinek na organismy i člověka. Zaměřila jsem se na kovy kadmium, olovo, rtuť, arsen a zinek, protože jsou v této problematice jedny z nejvýznamnějších.

Kadmium je těžký kov, který má spouštěcí vztah se zinkem, v jehož rudách se nachází. Využívá se v automobilovém průmyslu, při výrobě plastů, barviv, akumulátorů a baterií. Toxický účinek je spojován s odvápněním kostí při chronické expozici. Kadmium patří mezi látky s dostatečně prokázanými účinky karcinogenity. Orgánem, který kadmium nejvíce zasahuje a kde se akumuluje, jsou ledviny. Akutní účinek při vdechnutí oxidu kadmia způsobuje edém plic. Zdrojem emisí kadmia je spalování pohonných hmot, průmysl a spalování odpadu. Do půdy se dostává nejčastěji spadem z ovzduší a ze zemědělských hnojiv. Některé formy kadmia se z půdy dostávají do rostlin. Poblíž průmyslových zdrojů mohou být znečištěny povrchové vody.

Olovo je velmi rozšířený těžký kov, který se vyskytuje ve třech oxidačních stavech. Využití má ve výrobě baterií, barviv a slitin. V minulosti byl přídavkem do benzínu jako tetraethylolovo. Chronický účinek je charakteristický ukládáním a kumulací olova v kostech, kde narušuje krvetvorbu. Zvláštním projevem je šedý lem na dásních. Zasahuje dva nejčastěji poškozené orgány těžkými kovy, ledviny a játra. Velmi nebezpečné je pro malé a pro nenarozené děti. V ovzduší byly nejvyšší koncentrace olova ve městech v dobách používání olovnatého benzínu. Dnes jsou to imise z hutí, kde se zpracovává olovněná ruda. Odtud se pak dostává do svrchní části půdy.

Rtuť se nachází v horninách jako sulfid. Zdrojem znečištění je výroba a spalování paliv a průmysl. Velice nebezpečná forma rtuti je methylртуť, která vzniká v pedosféře na dně moří a dostává se potravním řetězcem do ryb, až k nám lidem. Do atmosféry se dostává ve formě dimethylrtuti a při kyselých deštích se může vracet do vodního řetězce jako methylртуť. Methylртуť se vyznačuje dlouhou dobou latence, a tak se projevy dostaví až po několika týdnech. Při akutním účinku zasahuje ledviny a trávicí ústrojí. V zubním lékařství je v některých zemích již používání amalgámu zakázáno.

Arzen je nekovový prvek s vlastnostmi některých kovů. V přírodě ho nalezneme v sulfidových rudách. Přirozeně se vyskytuje ve formě třímocného nebo pětímocného kationtu. Třímocný kationt má oproti pětímocnému větší toxický účinek. Ve stopových koncentracích je v některých organismech nezbytný. Otravy arzenem byly dříve častější, díky využívání v léčitelství. Může mít dlouhou dobu latence, několik měsíců až rok. Arzen se kumuluje v ledvinách, játrech a vlasech. Má teratogenní účinek na plod matky. Typické je rohovatění kůže s šedozeleným nádechem nebo dech, který je cítit po česneku. Zvýšené koncentrace v půdě způsobují pesticidy, těžba a spalování. Alkylací a biotransformací se může arzen dostávat do ryb, měkkýšů nebo ova. Škodlivý je také pro včely.

Zinek je kov využívaný na výrobu mosazi, železa a barev jako zinková běloba. Při akutním účinku, který je způsobený inhalací par zinku, zasahuje plíce, což se označuje jako tzv. horečka slévačů. Zinek je esenciální stopový prvek pro živočichy i rostliny. Při nedostatku může zpomalit růst a pohlavní dozrávání.

V bakalářské práci jsou také popsány metody stanovení kovů. Nejčastěji se jedná o metody atomové spektroskopie, voltametrické nebo metody neutronové aktivační analýzy. Kvalita životního prostředí na území České republiky se v posledních desetiletích, resp. letech výrazně zlepšuje. Svědčí o tom zveřejňované údaje, jako například pokles emisí tuhých znečišťujících látek a emisí těžkých kovů v období 2000-2016 o desítky procent.

11. CITOVANÁ LITERATURA

1. **PROKEŠ, Jaroslav.** *Základy toxikologie: obecná toxikologie a ekotoxikologie.* Praha : Galén, 2005. 80-246-1085-x.
2. **MOLDAN, Bedřich.** *Podmaněná planeta.* Praha : Karolinum, 2009. 978-80-246-1580-6.
3. **CIBULKA, Jiří.** *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře.* Praha : Academia, 1991. 80-200-0401-7.
4. **KAFKA, Zdeněk a Jana PUNČOCHÁŘOVÁ.** *Chemické listy. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita.* 96, 2002, 611 - 617.
5. **BENCKO, Vladimír, Jaroslav NOVÁK a Miloš SUK.** *Zdraví a přírodní podmínky: (medicína a geologie).* Praha : Dolin, 2011. 978-80-905047-0-7.
6. **BENCKO, Vladimír, Miroslav CIKRT a Jaroslav LENER.** *Toxické kovy v pracovním a životním prostředí člověka.* Praha : Avicenum, 1984.
7. **POLÁŠKOVÁ, Anna.** *Úvod do ekologie a ochrany životního prostředí.* Praha : Karolinum, 2011. 978-80-246-1927-9.
8. **HILL, Marquita K.** *Understanding environmental pollution.* Cambridge : Cambridge University Press, 2004. 0-521-52726-0.
9. **RIEUWERTS, John.** *The elements of environment pollution.* 2015. 978-0415859202.
10. **POPL, Milan a Jan FÄHNRICH.** *Analytická chemie životního prostředí.* Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. Vyd. 4., přepracované.
11. **KALIČINSKÁ, Jitka.** *Monitorování životního prostředí.* Ostrava : Pavel Klouda, 2006. 8086369137.
12. **ČESKÝ HYDROMETEOROLOGICKÝ ÚSTAV.** *Dostupné z: <http://portal.chmi.cz>.* [Online]
13. **ČESKÝ HYDROMETEOROLOGICKÝ ÚSTAV,** *Tabelární ročenka.* http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uocolisko/grafroc/16groc/gr16cz/Obsah_CZ.html. [Online] 2016.

14. **ČESKÁ INSPEKCE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ.** *Dostupné z: <http://cizp.cz>.* [Online]
15. **ČESKÝ HYDROMETEOROLOGICKÝ ÚSTAV,** *Hydrologická ročenka.* <http://voda.chmi.cz/hr16/uvod.html>. [Online] 2016.
16. **ÚSTŘEDNÍ KONTROLNÍ A ZKUŠEBNÍ ÚSTAV ZEMĚDĚLSKÝ.** *Dostupné z: <http://eagri.cz/public/web/ukzuz/portal>.* [Online]