

## **Chemické faktory životního prostředí: (Těžké) kovy v prostředí**

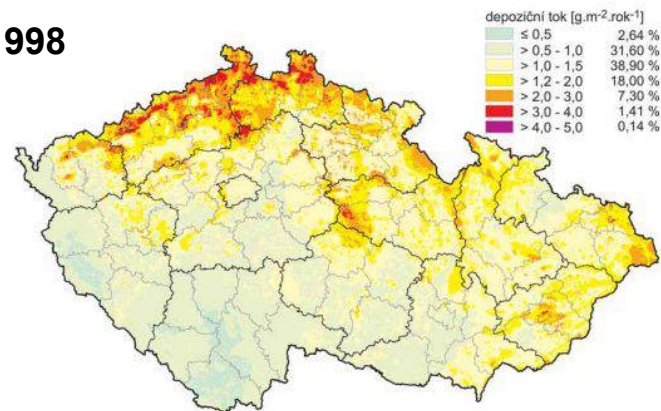
RNDr. Ondřej Zvěřina, Ph.D.  
podzim 2019

## Vývoj znečištění prostředí na území ČR

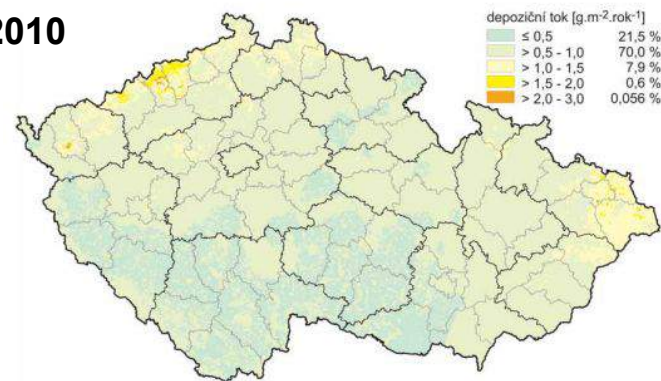
60. léta	obrovský nárůst imisní zátěže
70. léta	Československo: 3. místo v zatížení emisemi SO <sub>2</sub> (po Belgii a NDR), zavádění odlučovačů prachu. Výrazné poškození lesů Krkonoš a Jizerských hor, zvýšený výskyt alergií a onemocnění dýchacích cest u dětí.
80. léta	kulminace znečištění ovzduší (průmysl, lokální topeniště, doprava)
90. léta	výrazný pokles emisí,
současnost	další omezování emisí, přetrvávající problém: depozice dusíku

## Celková depozice síry

1998



2010

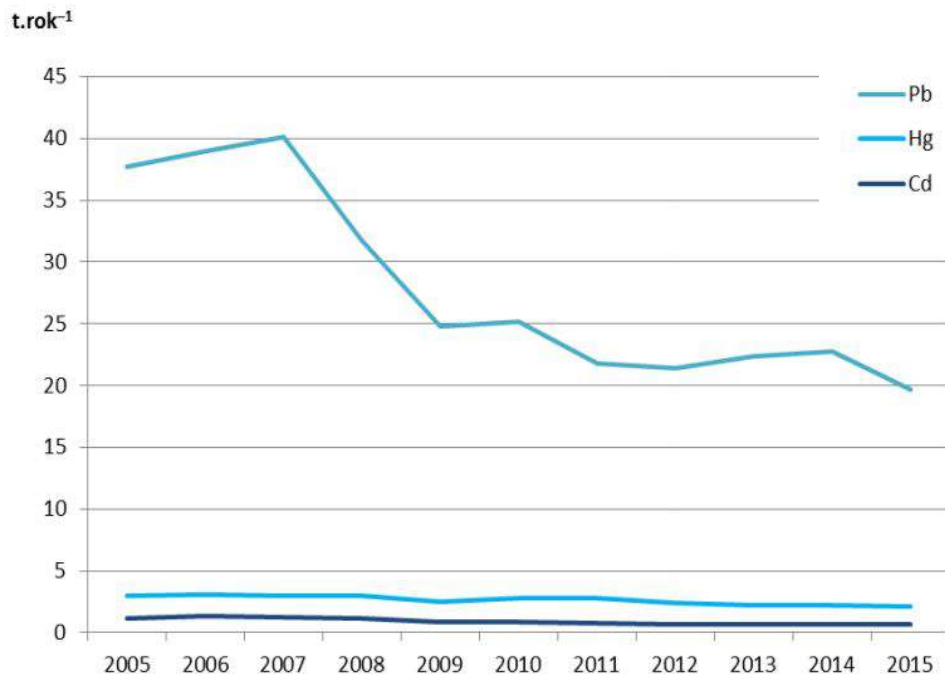
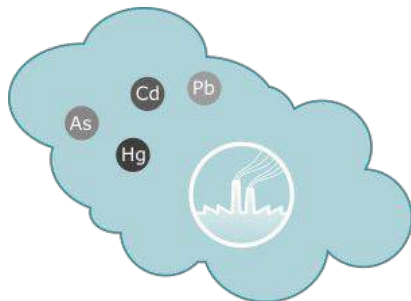


zdroj: [ČHMÚ](#)

## Emise těžkých kovů v ČR

trend těžkých kovů v posledních desetiletích:  
**setrvalý sestup**

hlavní zdroje současnosti:  
otěry pneumatik a brzd (Pb), veřejná energetika  
(Cd, Hg), výroba tepla (Hg), lokální topení (As)



## vývoj obsahu Pb v krvi dětí

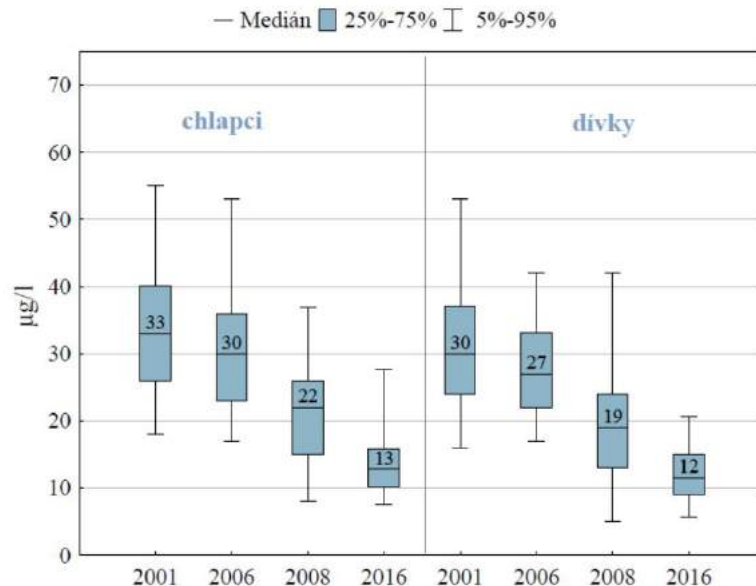
Od zákazu olovnatého benzínu (2000) vykazuje obsah Pb v krvi populace **sestupný trend**

### Proč obsahy stále sledovat?

nežádoucí účinky i při expozici nepřekračující současné limity

Olovo a některé další těžké kovy toxické v každé koncentraci

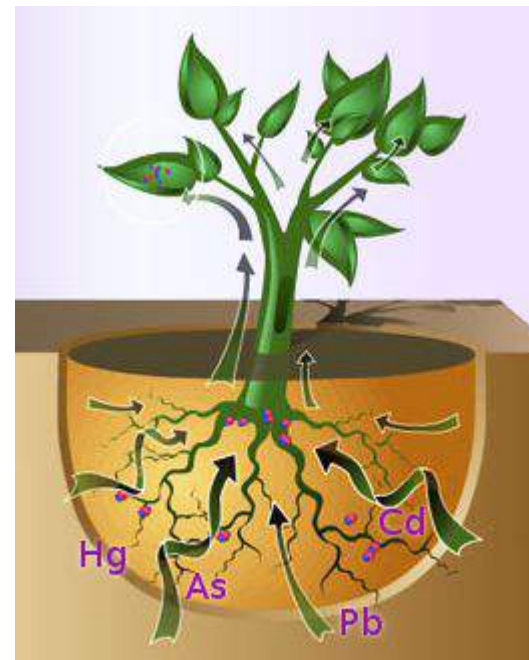
## Obsah olova v krvi dětí (plumbémie)



Zdroj: [SZÚ: Systém monitorování zdravotního stavu obyvatelstva ČR ve vztahu k životnímu prostředí](#)

## Charakteristiky kovů v prostředí

- v prostředí **neodbouratelné** (perzistentní) pouze přechází mezi **formami**
- **rozpustnost řídí jejich pohyblivost (mobilitu)**
  - rozpustnost **v kyselinách**  
rozp. v sírové, dusičné → vymývání z půd
  - obzvlášť rizikové prvky: As, Cd, Hg, Pb
- biodostupnost i toxicitu určuje **forma kovu**
  - anorganické (elementární kov, ionty, sloučeniny),
  - organické (humínové látky, alkylové)



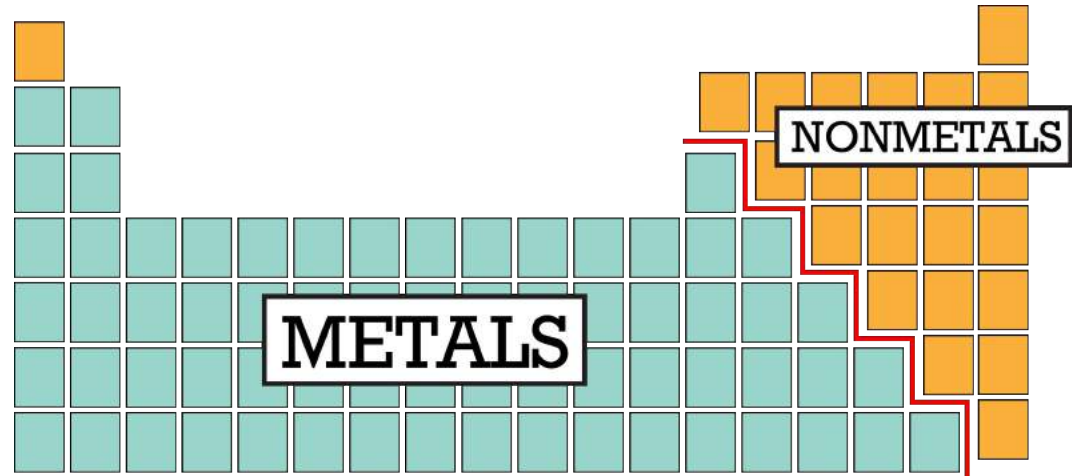
## Kovy v periodické tabulce

Kovů je cca 80.

Z nich se vyčleňují

- stopové
- těžké
- toxické

časté nejasnosti



### stopové kovy (trace metals)

v organismech a ŽP v konc. ~ ppm

mnohé jsou esenciální v nízkých koncentracích (např.: Zn, Cu, Cr<sup>3+</sup>)

### těžké kovy

heavy metals

hustota > 5 g.cm<sup>-3</sup>  
(např. Cd, Hg, Fe, Cu)

### toxické kovy

toxic metals

při určitých koncentracích působí škodlivě na člověka  
Ekotoxikologie: toxické~těžké  
(např. As, Cd, Hg, Pb)



# Fe

esenciální těžký kov  
(hemoglobin, oxidoredukční procesy)

nejrozšířenější mikronutrientní deficit; > 1,5 mld.

**VDD:** 10 mg muži, 15 mg ženy v reprodukčním období  
ztráty ~1 mg denně, ženy víc (menstruace)

projevy nedostatku:  
anémie, snížení výkonnosti,  
narušení kognitivní vývoj, náchylnost k infekcím

jednoduché návyky podpoří absorpci Fe:

- nepít čaj a kávu během jídla (1-2h prodleva)
- podpořit vstřebání džusem či zeleninou

## absorpce železa ze stravy

- mocenství železa ( $\text{Fe}^{+II} > \text{Fe}^{+III}$ )
- vazba na ostatní složky stravy
  - ⬆️ vitamin C ( $\rightarrow \text{Fe}^{+II}$ )
  - ⬇️ oxaláty, fytáty, vláknina, taniny (káva, čaj)
- Resorpce regulována dle zásob.
- Příjem Fe ovlivňuje i jiné prvky:  
deficience  $\rightarrow$  zvýšená absorpce Cd, Pb



**hemová forma**  
(lépe vstřebatelná)  
- maso, vnitřnosti



nehemové (horší vstřebatelnost)  
cereálie + pečivo, listová zelenina, luštěniny



# Toxické kovy v historii lidstva

- lidstvo zná těžké kovy a využívá je už tisíce let;
  - Pb v době bronzové v Malé asii, antika
  - As jako pigment ve starém Egyptě
  - trávení sloučeninami As a Sb popisuje Ebersův papyrus
  - některé objeveny poměrně nedávno (Cd r. 1817)
  - rozsáhlé průmyslové využití ⇒ zátěž prostředí



olovo tvořilo materiál nádob na uchování vína ve starém Římě



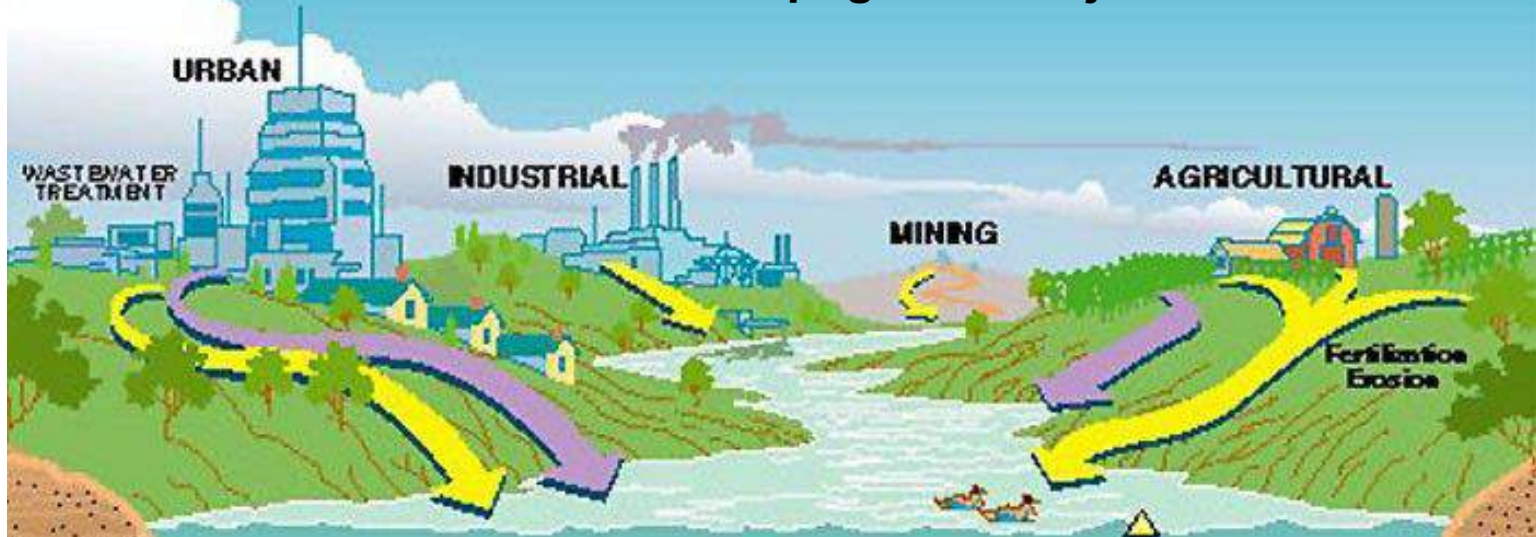
Zelené arsenové pigmenty (Vincent van Gogh), Sulfidy kadmia: žluté, oranžové i červené (Monet, Munch)



Mnoho těžkých kovů tvoří výrazně barevné sloučeniny, pigmenty, využívané v malířství.



# antropogenní zdroje kovů



nejrizikovější kovy: **As, Cd, Pb, Hg** (kvůli toxicitě, svému využití i průmyslovým emisím)

- **zpracování rud**

profesionální expozice (např. [horečka slévačů](#)  
způsobená inhalací plynů některých kovů)

- **spalování paliv** v tepelných elektrárnách  
a domácnostech

emise Pb, Se, Cd, Hg, Cr, ..

- **zemědělská výroba**

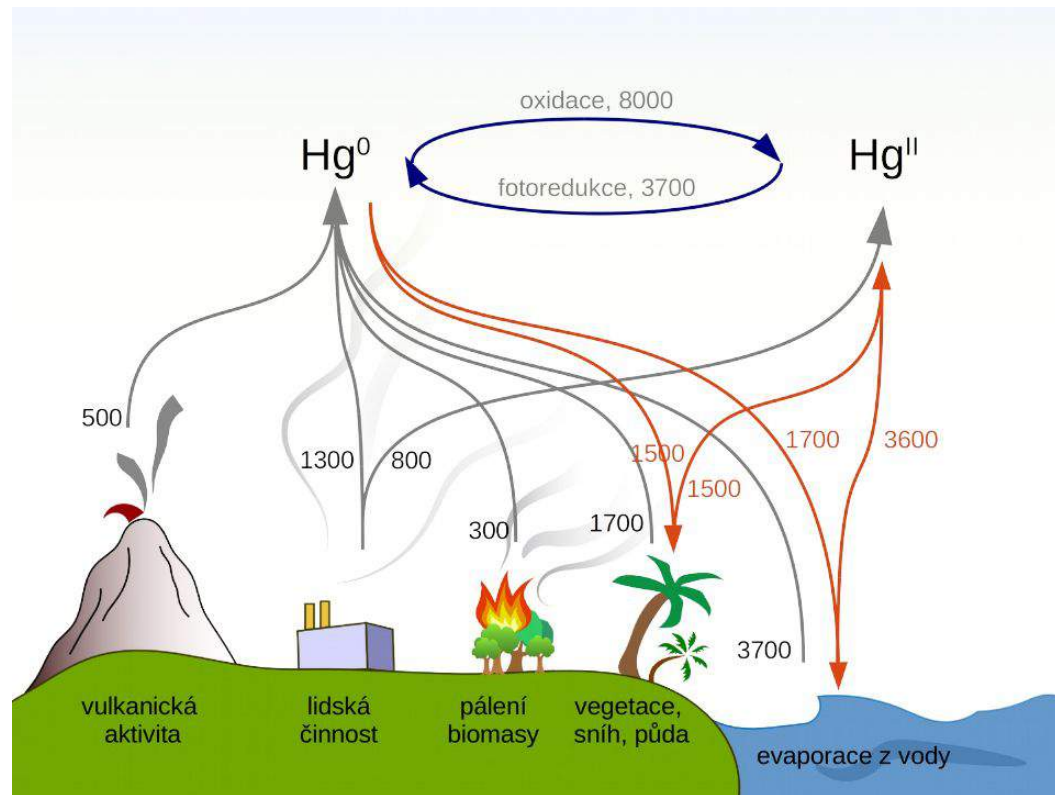
průmyslová hnojiva (fosfátová - Cd, Pb)  
pesticidy (As, Pb, Hg, Cu, Cd)

- **další zdroje**

- konzervace dřeva (Cr)
- elektrochemické procesy (Hg)
- tabákový kouř (Cd, Ni)
- dříve olovnatý benzin (Pb)

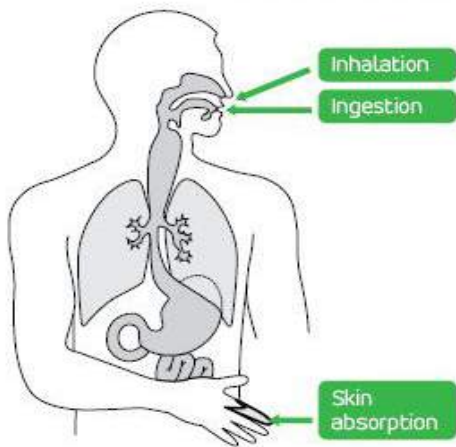
## Cyklování kovů v prostředí

- Kovy jsou neodbouratelné, stálé (**perzistentní**);
- vyskytují se různých formách (ryzí kovy / tuhé, kapalné, plynné sloučeniny)
- v ekosystému se **pohybují v cyklech**:
  - geochemických
  - biochemických
  - biogeochemických
- vystupování z cyklů ⇒ **kumulace**
- činností člověka velké množství kovů z rezervoáru v zemské kůře do prostředí → zvyšování expozice



Globální cyklus rtuti podle Holmese a kol. Jednotlivé toky jsou vyjádřeny v tunách Hg za rok

# Vstup kovů do organismu a jejich distribuce



nutný předpoklad: **vstřebání** → do oběhového systému (krve/lymfy)  
výjimka: lokální působení ([alergie na nikel](#) - [kontaktní dermatitida](#))

hlavní **vstupní brány** těžkých kovů

- ingesce (potrava, voda, léky)
- inhalace (výpary, prach)
- přes kůži (barviva, ...)

během transportu v č.krvinkách/na bílkovinách plazmy  
→ **cílové orgány**

## kov

arsen

chrom

kadmium

olovo

rtuť

## cílový orgán

centrální nervová soustava, kůže

plíce, játra, ledviny, pohlavní orgány, kůže

ledviny, játra, varlata

kosti, mozek, játra, ledviny, placenta

mozek, játra, ledviny

## poločas vyloučení

hodiny-dny

hodiny-dny

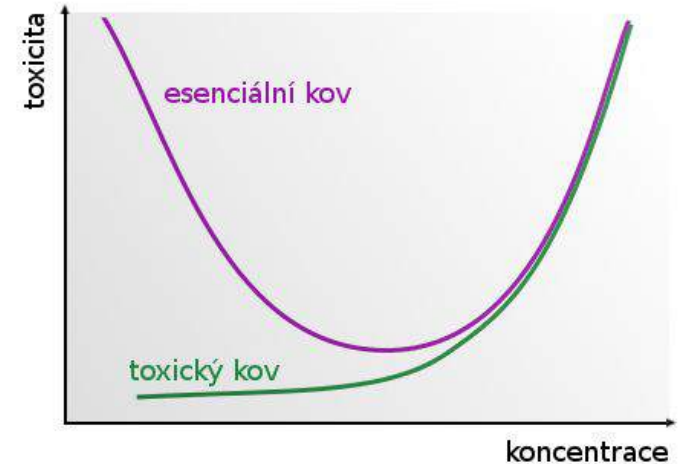
20-30 let

20-30 let

dny (krev), měsíce (celkově)

## Toxické kovy- působení na organismus

- mnohostranné, často **nespecifické účinky**  
(dermatitidy, zažívací potíže, poškození orgánů, nádory, vazba na buněčné stěny a omezení průchodnosti živinám)  
As, Cr<sup>VI</sup>, Pt karcinogeny  
Cd, Pb, Th spermioxicita  
Hg teratogen, embryotoxicita
- vazba na **-SH, -COOH a -NH<sub>2</sub> skupiny** biologických struktur → změna funkce, deaktivace enzymů
- **nahrazování jiných prvků**  
Pb a Sr vs. Ca v kostech  
Cd vs. Zn v enzymech  
As vs. P

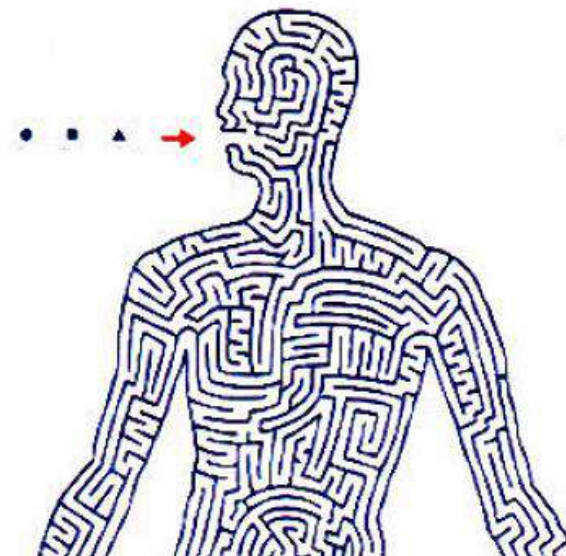


# Příjem a biodostupnost

- **voda a potraviny** jsou hlavní zdroj (kromě vysoce znečištěných oblastí)  
dietní zdroje 80 % Cd, 40 % Pb, 98 % rtuti
- **biodostupnost** je dána vlastnostmi kovu i okolí
  - **forma kovu:**
    - anorganické (elementární kov, ionty, sloučeniny),
    - organické (humínové látky, alkylové)
- příklady ovlivnění stravou
  - vitamin C: snižuje absorpci Cd a Pb (částečně zvýšením absorpce Fe)
  - mléko absorpci některých kovů zvyšuje (Ca však omezuje vstřebání Fe)
  - alkohol narušuje hospodaření s minerálními látkami
  - kouření (Cd, Ni)

## biodostupnost

podíl podané dávky, který nakonec vstoupí do systémového oběhu



## Otrava těžkými kovy

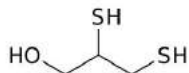
Akutní intoxikace těžkými kovy jsou vzácné, většinou profesního původu.

Nějkastější je otrava olovem, arsenem a anorganickou rtuť.

Při akutní otravě se nejlépe prokazují v moči a krvi, při dlouhodobé expozici ve vlasech.

### Chelatační terapie

V léčbě se uplatňují látky, které s těžkými kovy tvoří cheláty, které se zpravidla vylučují močí.



### příznaky otravy těžkými kovy



otrava TK- zbarvené dásně a zuby (*hyperpigmentosis*), vlevo otrava mědí, vpravo olovem

#### zbarvení zubů

černé  
šedé  
modrozelené  
žluté

#### zdroj otravy

stříbro, železo, mangan  
olovo, rtuť  
měď, nikl, antimon  
kadmium

#### chelatační činidlo

#### otrava

EDTA

Pb

dimerkaprol  
(dimerkaptopropanol)

As, Au, Hg, Pb

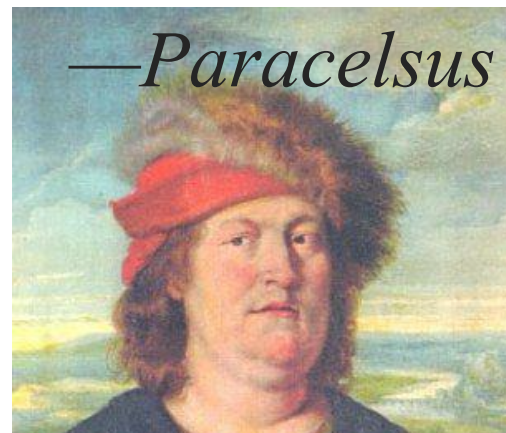
DMSA

As, Hg, Pb

*Všechny sloučeniny jsou jedy.*

*Neexistuje sloučenina, která by jedem nebyla.*

*Rozdíl mezi lékem a jedem tvoří dávka.*







## Rtuť

(Hg, hydrargyrum)

lidstvem využívána přes 3 000 let

po celou dobu sbírání zkušeností s její toxicitou

rtuť poškozuje několik orgánových systémů

**neurotoxicita** = kritický toxický účinek Hg

projev nepříznivého účinku podmíněný dostupností

(fyzikálně-chemické vlastnosti konkrétní formy)



## Rtuť a její fyzikálně-chemické formy



elementární rtuť:  
kovová nebo ve  
formě par



anorganické  
sloučeniny

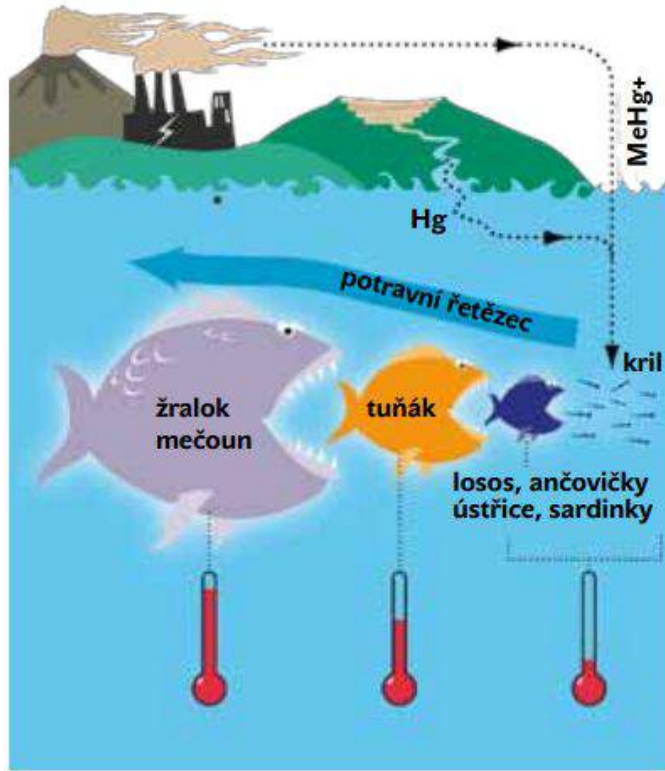
**organická Hg**

organické formy,  
zejména methylrtuť  
(MeHg, CH<sub>3</sub>Hg)

tyto formy nejsnáze prochází  
hematoencefalickou  
membránou



[EPA: what to do with broken thermometer](#)



## Rtuť ve vodním prostředí

Schéma cesty rtuti od emisních zdrojů (sopka, elektrárna spalující uhlí) do vodního prostředí.

Značná část rtuti i její metylované formy vzhledem ke svým fyzikálním vlastnostem skončí adsorbovaná přímo na drobné vodní organismy nebo částičky organické hmoty, které jsou pozřeny.

Tyto drobné organismy jsou pak např. v moři potravou pro kril. Kril je pak potravou pro větší ryby a na konci potravního řetězce jsou predátoři jako žralok nebo mečoun.

Symbolický teploměr znázorňuje, jak se koncentrace rtuti zvyšují při cestě potravním řetězcem v důsledku bioakumulace.

# MERCURY LEVELS IN FISH

## HIGH

Bluefish  
 Crab (Blue)  
 Grouper\*  
 Mackerel (King, Spanish, Gulf)  
 Marlin\*  
 Orange Roughy\*  
 Salmon\*\*  
 (Farmed, Atlantic)

Seabass  
 (Chilean\*)  
 Shark\*  
 Swordfish\*  
 Tilefish\*  
 Tuna  
 (Ahi,\* Yellowfin,\* Bigeye, Blue, Canned Albacore)

\*Overfished \*\*May Contain PCBs



## MEDIUM

Bass  
 (Striped, Black)  
 Carp  
 Cod (Alaskan)  
 Croaker  
 (White Pacific)  
 Halibut  
 (Pacific, Atlantic\*)  
 Lobster  
 Mahi Mahi

Monkfish\*  
 Perch  
 (Freshwater)  
 Sablefish  
 Skate\*  
 Snapper\*  
 Tuna  
 (Canned Chunk Light, Skipjack\*)  
 Sea Trout

Data from: [nrdc.org](http://nrdc.org)



## LOW

Arctic Cod  
 Anchovies  
 Butterfish  
 Catfish • Clam  
 Crab (Domestic)  
 Crawfish/Crayfish  
 Croaker (Atlantic)  
 Flounder\*  
 Haddock (Atlantic\*)  
 Hake • Herring  
 Mackerel  
 (N. Atlantic, Chub)

Mullet • Oyster  
 Perch (Ocean)  
 Plaice • Pollock  
 Salmon\*\*  
 (Canned, Fresh, Wild)  
 Sardine • Scallop\*  
 Shad • Shrimp\*  
 Sole • Squid  
 Tilapia • Trout  
 Whitefish  
 Whiting





COAL-FIRED POWER PLANTS ARE THE LARGEST SOURCE OF TOXIC MERCURY. THEY EMIT 72% OF ALL MERCURY AIR POLLUTION IN THE UNITED STATES.

WHEN A COAL SMOKESTACK IS NOT FILTERED, MERCURY AND OTHER POISONS - ARSENIC, LEAD, NICKEL, CHROMIUM, AND ACID GASES - ARE RELEASED INTO THE AIR.

THAT MERCURY DRIFTS THROUGH THE AIR ACROSS THE GLOBE AND RAINS DOWN INTO RESERVOIRS, RIVERS, LAKES, AND THE OCEAN.



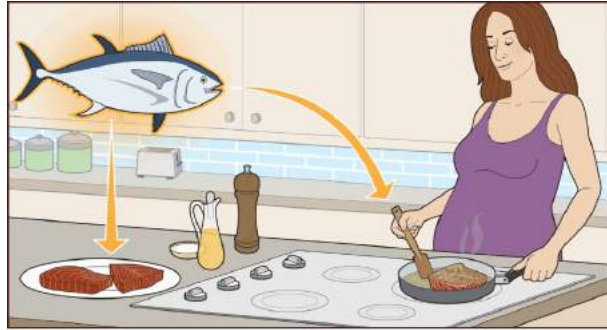
EVERY STATE IN THE COUNTRY HAS ISSUED A FISH ADVISORY BECAUSE OF UNSAFE MERCURY CONTAMINATION.

MICROORGANISMS IN THE WATER CONVERT THE MERCURY TO A HIGHLY TOXIC FORM, CALLED METHYLMERCURY.

THAT BACTERIA MAKES THE MERCURY "BIO-AVAILABLE" - ABLE TO BE TAKEN UP BY FISH THAT CONSUME IT.

METHYLMERCURY IS ABSORBED BY FISH THROUGH THEIR GILLS AND DISPERSED THROUGH THEIR BODIES.

IT ACCUMULATES IN FATTY TISSUE.



CONTAMINATED FISH IS EATEN BY OTHER FISH, BIRDS, AND MAMMALS - INCLUDING HUMANS.

TYPICALLY, THE LONGER A FISH LIVES, AND THE LARGER IT IS, THE MORE MERCURY ACCUMULATES IN ITS FLESH.

KING MACKEREL, TILEFISH, RAY, GROUPE, HALIBUT, SWORDFISH, BARRAMUNDI, SHARK, GEMFISH, TUNA, AND ORANGE ROUGHY ALL CONTAIN HIGH LEVELS OF MERCURY.

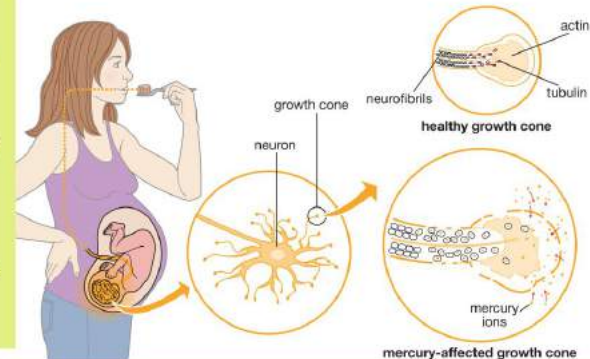
ONCE WE EAT CONTAMINATED FISH, METHYLMERCURY GOES DIRECTLY INTO THE ORGANS THAT HAVE THE MOST FATS, WHERE IT ACCUMULATES.

BREASTS: MERCURY IS FOUND IN BREAST MILK.















BRAINS: METHYLMERCURY IS ABLE TO BREACH THE BLOOD-BRAIN BARRIER.

UMBILICAL CORD: METHYLMERCURY REACHES THE FETUS AND THE BABY'S DEVELOPING BRAIN.

FETUSES AND YOUNG CHILDREN ARE ESPECIALLY VULNERABLE TO POISON, WHICH CAUSES BRAIN NEURON DEGENERATION AND IMPAIRS LEARNING AND GROWTH.



# KNOW YOUR TUNA

	TRAITS	MAX LENGTH	MAX WEIGHT	USED FOR	HE.
 <b>SKIPJACK</b>	- Reproduce early (1 year) and often - Short lifespan (<4 years)	108 cm/ 3.5 feet	33 kg/ 73 lbs	Canned 	
 <b>ALBACORE</b>	- Reproduce later (5 years) - Longer lifespan (<7 years)	130 cm/ 4.3 feet	40 kg/ 88 lbs	Canned & steaks  	
 <b>YELLOWFIN</b>	- Reproduce early (1-2 years) and often - Longer lifespan (<7 years)	205 cm/ 6.7 feet	194 kg/ 427 lbs	Canned, steaks & sushi   	
 <b>BIGEYE</b>	- Reproduce later (5 years) - Longer lifespan (<10 years)	230 cm/ 7.5 feet	210 kg/ 462 lbs	Steaks & sushi  	
 <b>BLUEFIN</b>	- Reproduce late (5-15 years) and only once a year - Long lifespan (>35 years)	300 cm/ 9.8 feet	668 kg/ 1472 lbs	Sushi 	

## Jak je to s konzervovaným tuňákem?

druhy tuňáka se výrazně liší obsahem Hg

- malé druhy obsahují méně rtuti (běžně v konzervách)
- velké druhy obsahují Hg mnohem více (používané na steaky nebo do sushi)





Minamata (JAP)



mercury poisoning - Minamata story

## Veterináři stahují z obchodů mečouna, obsahuje rtuť - tuna masa už se ale prodala

26. 2. 2016

Státní veterinární správa (SVS) stáhla z trhu 300 kilogramů mraženého mečouna kvůli zvýšenému obsahu rtuti. Více než tuna masa se ale už prodala. Ve vzorcích bylo asi dvojnásobně víc rtuti, než je povolené množství. Podle veterinářů to neznamená pro zdraví akutní nebezpečí.



Mečoun obecný (*Xiphias gladius*)

Zdroj: EMPICS Autor: PA

In the Iraq poisoning, of an estimated 50,000 people exposed to the contaminated bread, 459 died, and 6,530 were hospitalized.

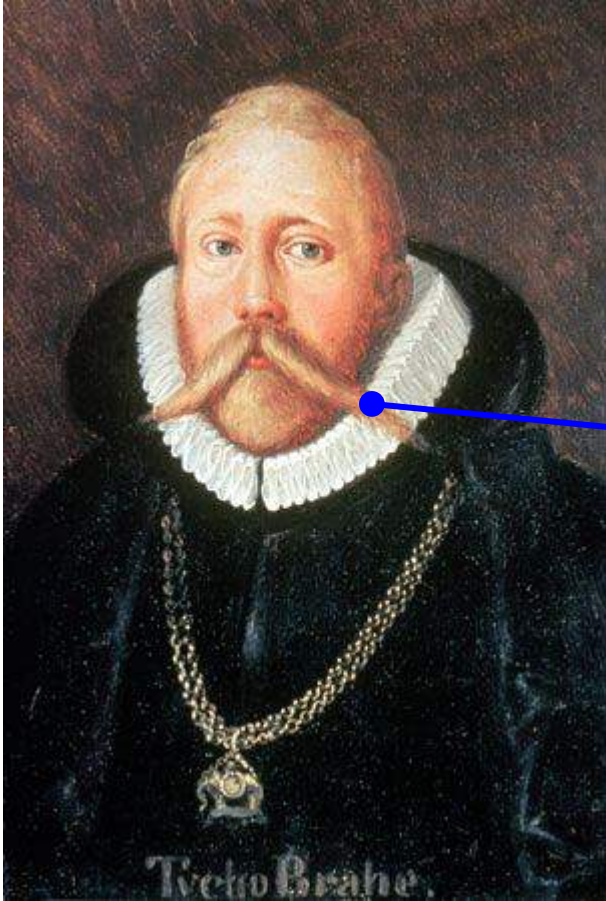


**MeHg Poisoned Wheat**

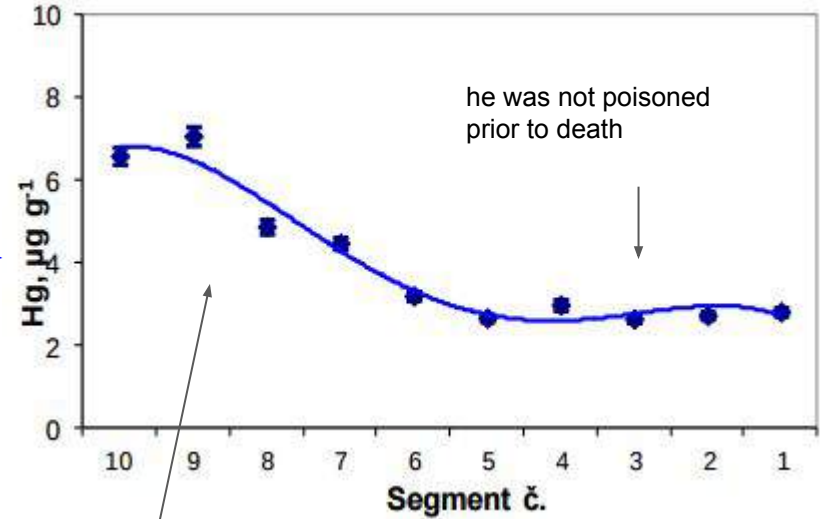


**Collecting a hair sample from a mother**

Photographs from *Neurotoxicology*, 1995, Vol. 16, No. 4



Tycho Brahe had 7.5 cm long hair.  
Daily growth rate of hair: 0.27 mm,  
thus record of 6-9 months



he was developing (and probably using)  
the elixir *Medicamenta tria*. One of the  
three components was mercury

it seems Tycho Brahe was not poisoned by Hg



## Analýza zátěže kovy

### Vlasy a nehty

Vhodné pro měření minerálních látek:

Se, Cd, Hg, Pb, ...

časová integrace:

podle délky vlasů lze sledovat až roky života

Snadný odběr i skladování, zřetel na vnější kontaminaci. (Vzdálenější části často obsahují víc kovů než u hlavy.)

Péče o vlasy může zkreslovat výsledky. Ideální stav vlasů u hlavy (ztráta dlouhodobé informace).



# Analýza kovů v těle

## Vlasy a nehty

### oběr vlasů

odběr z temene, <5 cm od hlavy,  
cca 0,5-1 g vzorku

Mycí procedura (dle WHO):

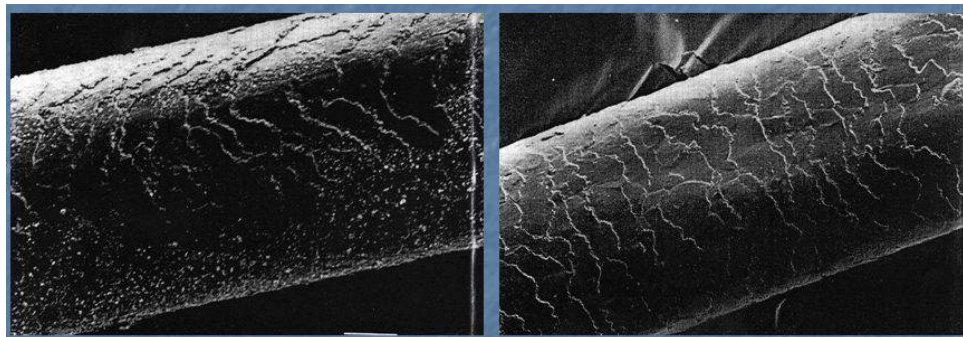
- aceton,
  - 3x deionizovaná voda,
  - aceton
- (vždy 10 minut)

### Rozklad vzorku

Mikrovlnný rozklad do roztoku

### Stanovení kovů

Atomová absorpční spektrometrie



před mytím

po mytí