



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

2000 - Milénium životního prostředí - čas k činům

"Planet Earth is our shared island, let us join forces to protect it."
UN Secretary-General Ban Ki-moon at the launch of the 2014 International Year of Small Islands and Developing States

Pod záštitou prorektora pro vědu a výzkum Mendelovy univerzity v Brně



Brno 2014

Mendelova univerzita v Brně

2000 – Milénium životního prostředí – čas k činům



Brno 2014



AUTORSKÝ KOLEKTIV

Vedoucí autorského kolektivu: Prof. Ing. René Kizek, Ph.D.,

Ústav chemie a biochemie Agronomická fakulta, Mendelova univerzita v Brně,
Zemědělská 1, 613 00 Brno a Středoevropský technologický institut, Vysoké učení
technické v Brně, Technická 10, 616 00 Brno

Další členové autorského kolektivu:

Doc. RNDr. Vojtěch Adam, Ph.D.

Doc. Ing. Luděk Žalud, Ph.D.

Dr. Ing. Branislav Ruttkay-Nedecký

Ing. Kateřina Tmejová, Ph.D.

Mgr. Renáta Kenšová, Ph.D.

Mgr. Marie Konečná, Ph.D.

Mgr. Ondřej Zítka, Ph.D.

Mgr. Zbyněk Heger

Ing. Lukáš Nejdli

Ing. Jiří Kudr

MSc. Viet Hoai Nguyen

Lukáš Zima

Rukopis sborníku recenzovali:

Doc. PharmDr. Petr Babula, Ph.D.

Doc. RNDr. Miroslav Pohanka,
Ph.D.

2000 - Milénium životního prostředí - čas k činům

Vydavatel: Mendelova univerzita v Brně

Vedoucí editor: René Kizek

Vydání: první 2014

Počet stran: 52

ISBN: 978-80-7509-021-8



EE2.3.20.0148 - Mezinárodní spolupráce v oblasti

"in vivo" zobrazovacích technik (2012-2014,

MSM/EE)

Hlavním cílem projektu je vytvoření výzkumné sítě mezi pěti subjekty v rámci EU (ČR, UK, SK, Španělsko a Bulharsko) v oblasti zavedení elektronických laboratorních systémů s ohledem na praktické využití v *in vivo* nanobiotechnologických aplikacích. Výzkumné skupiny spolupracují na vybraných dílčích úkolech v oblasti nanobiotechnologií, nicméně potenciál spolupráce zůstává nevyužit z důvodu administrativních komplikací v oblasti koordinace výzkumných aktivit, nedostatečného zázemí pro sdílení dosažených výsledků a nedostatku zdrojů pro mobilitu výzkumných pracovníků. Dílčí cíle projektu jsou: a) propojení jednotlivých výzkumných skupin; b) pilotní vytvoření elektronických laboratorních deníků; c) zvýšení a posílení technologického a organizačního zázemí.



CZ.1.07/2.3.00/20.0148 NANOLABSYS
v oblasti „in vivo“ zobrazovacích technik
Laboratoř Metalomiky a Nanotechnologií



Mezinárodní spolupráce v oblasti "in vivo" zobrazovacích technik

CZ.1.07/2.3.00/20.0148



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



OBSAH

Předmluva.....	6
Úvod ke konferenci 2000 – milénium životního prostředí – čas k činům.....	10
Metalothionein jako vhodný marker pro prostředí zasažené těžkými kovy.....	13
Automatic electrochemical determination of heavy metals.....	17
Zinek a zinečnaté ionty – biologický význam a ekologická rizika.....	21
Rtuťnaté ionty v životním prostředí.....	26
Studium hladiny iontů kovů v environmentálním vzorku – srážkové vody.....	30
Dálkově řízené robotické systémy a jejich aplikace.....	33
Historie dobývání marsu.....	39
Modifikované pevné elektrody, pro analýzu těžkých kovů v životním prostředí.....	46
Orfeus-hope.....	50



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE

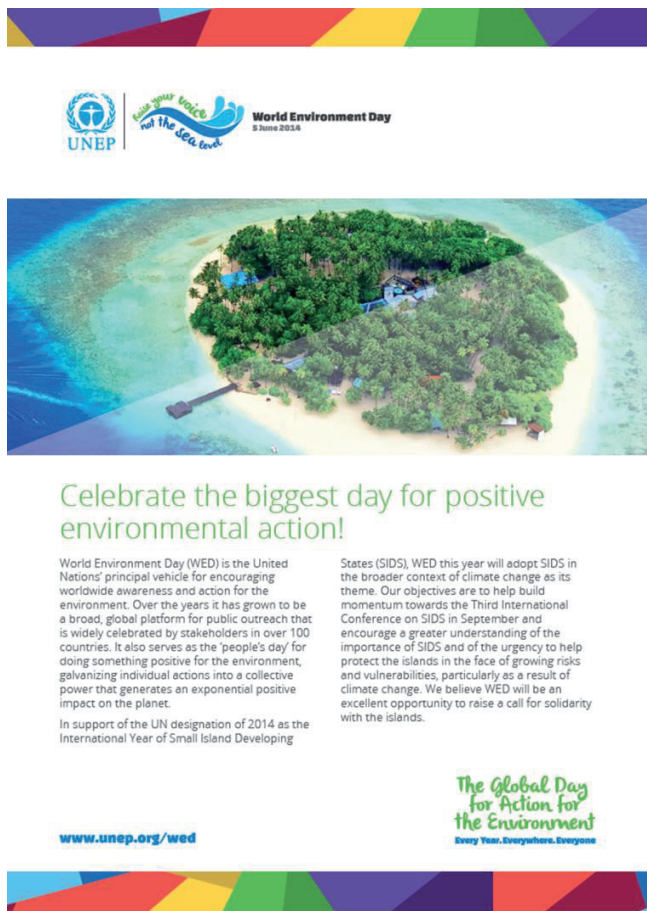


MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

PŘEDMLUVA



UNEP | *Take your voice not the sea level* | World Environment Day 5 June 2014

Celebrate the biggest day for positive environmental action!

World Environment Day (WED) is the United Nations' principal vehicle for encouraging worldwide awareness and action for the environment. Over the years it has grown to be a broad, global platform for public outreach that is widely celebrated by stakeholders in over 100 countries. It also serves as the 'people's day' for doing something positive for the environment, galvanizing individual actions into a collective power that generates an exponential positive impact on the planet.

In support of the UN designation of 2014 as the International Year of Small Island Developing States (SIDS), WED this year will adopt SIDS in the broader context of climate change as its theme. Our objectives are to help build momentum towards the Third International Conference on SIDS in September and encourage a greater understanding of the importance of SIDS and of the urgency to help protect the islands in the face of growing risks and vulnerabilities, particularly as a result of climate change. We believe WED will be an excellent opportunity to raise a call for solidarity with the islands.

www.unep.org/wed

The Global Day for Action for the Environment
Every Year. Everywhere. Everyone.

Ve snaze zvýšit informovanost o otázkách životního prostředí vyzývá Program OSN pro životní prostředí (UNEP) jedince a organizace celého světa, aby si připomněli Světový den životního prostředí **5. června** s cílem zlepšit kvalitu lidského života. Téma letošního Světového dne životního prostředí, **2000 - Milénium životního prostředí - čas k činům**, je živou připomínkou našeho úsilí o zachování ekosystému. "V průběhu posledního tisíciletí a zvláště za poslední století se naplnění tohoto poslání stalo velkou výzvou. Ještě nikdy v průběhu dějin lidstva nebylo za tak krátkou dobu napácháno tolik škod na onom úžasném ekosystému, který nás udržuje naživu," prohlásil generální tajemník ve svém projevu u příležitosti Světového dne životního prostředí. "Důsledky našich destruktivních činů budou pociťovat příští generace. Náprava pak může trvat další tisíciletí," říká Kofi Annan. "V našem každodenním životě není vždy snadné rozpoznat, jak úzce jsme propojeni

s ostatními lidmi. Přesto si stále více začínáme uvědomovat, že dítě z ulice Ria, farmář z Kalimantanu, tovární dělník v Německu nebo burzovní makléř z New Yorku jsou propojeni právě přes naše společné globální životní prostředí," prohlásil výkonný ředitel UNEP Kalus Töpfer.

"Stále více si uvědomujeme svojí vzájemnou závislost i to, že naše činy mají značný dosah, ačkoli jejich širší souvislosti nejsou vždy hned patrné. Lze dokonce říci, že důsledky našich činů ovlivňují celou planetu," uvedl Töpfer. "Ekologický program 21. století," vysvětlil Klaus Töpfer, "by v sobě měl skloubit ekologická opatření s hospodářským a sociálním pokrokem. V novém tisíciletí je nutná celosvětová spolupráce podporující udržitelný rozvoj. Globální dohody mají být zárukou toho, že jednotlivé strategie se budou vzájemně doplňovat. Měly by rovněž pomáhat nejchudším státům světa a musí být účinné v oblasti ochrany životního prostředí." "Globální společenství musí rozvinout ucelený přístup k managementu životního prostředí. Tento postoj musí být podepřen zapojením různých aktérů občanské společnosti do procesu vytváření a uplatňování strategií," dodal šéf UNEP a pokračoval: "velice mne povzbuzuje, když vidím rostoucí angažovanost lidí celého světa na řešení naléhavých ekologických problémů a potřeb, zejména když se tato angažovanost šíří i na vlády a podniky. Zejména mě těší, že mladí lidé jsou o otázkách ochrany životního



prostředí stále lépe informováni a že se snaží předejít tomu, aby cena, kterou za naše ekologické prohřešky platíme, byla příliš vysoká."

Letošním **hostitelem** hlavních oslav Světového dne životního prostředí je australské město Adelaide. Austrálie a město **Adelaide** se ve své roli hostitele oslav Světového dne životního prostředí usilovně snaží prostřednictvím série významných událostí zvýšit informovanost i ochotu jednat jak na místní úrovni, tak na celostátní a světové. Mezi tyto aktivity patří například uspořádání tematického setkání s představiteli obchodní sféry zaměřené na životní prostředí; založení Miléniového stromového parku v jižní Itálii a vydání ekologické příručky pro potřeby průmyslu (5.červen), zasedání Australského parlamentu mladých pro životní prostředí (2.-5. června) a uspořádání tří denního fóra o zaměstnání v oblasti ochrany životního prostředí, kam budou přizvány tisíce studentů (2.-5. června); kampaně za čistější životní prostředí; sázení stromů v Sydney a Melbourne; uspořádání celostátního měření kvality životního prostředí a zorganizování ekologického pochodu zaměřeného na téma vody. Kromě toho největší světová dobrovolnická organizace Stromy života hodlá zasadit zhruba 1,5 milionu stromů.

Série akcí vyvrcholí 4. června, kdy bude čtrnácti jednotlivcům a organizacím ze třinácti zemí, kteří významně přispěli k ochraně životního prostředí, uděleno ocenění UNEP Global 500.





World Environment Day
5 June

Program

2000 - Milénium životního prostředí - čas k činům

Dne: 5. 6. 2014

**Předseda: Doc. RNDr. Vojtěch Adam, Ph.D. – prorektor pro vědu a výzkum
MENDELU**

13:00 – 13:30 Úvodní slovo – Vojtěch Adam

13:30 – 14:00 World Environment Day 2014 – René Kizek

přestávka

Ionty v životním prostředí

Předseda: Ing. et Ing. David Hynek, Ph.D.

14:30 - 15:00 Fytoremediace – Vojtěch Adam

15:00 – 15:30 Zinečnaté ionty v životním prostředí – Zbyněk Heger

15:30 – 16:00 Ionty železa v životním prostředí – Monika Kremplová

přestávka

16:30 – 17:00 Rtuťnaté ionty v životním prostředí – Renáta Kenšová



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



17:00 – 17:30 Moderovaná diskuse na téma WED 2014 – René Kizek

Dne: 6. 6. 2014

Analytické metody v životním prostředí

Předseda: Mgr. Markéta Vaculovičová, Ph.D.

13:00 – 13:30 Analytické nástroje pro analýzu iontů v prostředí – Marie Konečná

13:30 – 14:00 Detection heavy metals by robotic platform – Nguyen Viet Hoai

14:00 – 14:30 Studium hladiny iontů kovů v environmentálním vzorku – srážkové vody
– Renáta Kenšová

přestávka

Markery a nová technická řešení v životním prostředí

Předseda: Mgr. Marie Konečná, Ph.D.

15:00 – 15:30 Metalothionein jako vhodný marker prostředí zasaženého těžkými kovy –
Kateřina Tmejová

15:30 – 16:00 Návrh nového technického řešení automatizované analýzy iontů kovů na
tiskových elektrodách – Lukáš Nejdrl

16:00 – 17:30 Diskuse , závěr setkání ke World Environment Day – René Kizek

ÚVOD KE KONFERENCI 2000 – MILÉNIUM ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ – ČAS K ČINŮM

Vojtěch Adam

Úvod

Ekologie se užívá v několika významech. V původním významu je ekologie biologická věda, která se zabývá vztahem organismů a jejich prostředí a vztahem organismů navzájem. Jako první tak nazval a definoval tento vědní obor Ernst Haeckel v roce 1866. Dále se ekologie užívá v širokém smyslu jako ochrana životního prostředí nebo dokonce místo přírodní prostředí (např. ekologicky šetrný výrobek znamená výrobek šetrný k životnímu prostředí). Ekologie může být také označení pro určitou ideologii (např. v tvrzení hlubinná ekologie je základním přesvědčením radikálního ekologického hnutí).

Ochrana přírody je multidisciplinární, poměrně mladý obor, který využívá základních poznatků z biologie a aplikuje je na možnosti a potřeby lidské společnosti. Za první snahu o ochranu přírody lze označit zřizování obor pro divokou zvěř. V oborách, které byly zřizovány již od 13. století bohatými šlechtici, byl silně omezený režim vstupu a hospodaření. Ochrana přírody se zrodila na začátku 19. století jako snaha zabránit plošné exploataci přírodních zdrojů. Původní funkcí ochrany přírody byla konzervace relativně nepoškozených částí přírody formou vyhlášení striktních rezervací, s vyloučením hospodaření a často i přístupu člověka. V současné době

je ochrana přírody snahou o společenský konsenzus (tedy sjednocení pohledu různých subjektů, počínaje prostým občanem, přes samosprávy, podnikatelské subjekty, až po státní a mezinárodní úroveň).

Úmluvy na ochranu přírody

- Basilejská úmluva – o nebezpečných odpadech
- Ramsarská úmluva - ochrana mokřadů
- Úmluva na ochranu světového kulturního a přírodního dědictví
- CITES - Úmluva o mezinárodním obchodu volně žijícími druhy živočichů a planě rostoucími druhy rostlin
- Úmluva o ochraně evropských planě rostoucích rostlin, volně žijících živočichů a přírodních stanovišť (Bernská úmluva) - pro vytváření červených seznamů
- Bonnská úmluva - o ochraně stěhovavých druhů volně žijících živočichů
- Úmluva o ochraně biodiverzity
- Evropská úmluva o krajině
- Dohoda o ochraně netopýrů v Evropě (Eurobats)
- Aarhuská úmluva - zahrnuje širší okruh témat souvisejících s ochranou přírody: životní prostředí, lidská práva, problémy



s korupcí, přístup k informacím,
účast veřejnosti.

Ochrana životního prostředí - Běžně a hojně užívaným souslovím ochrana životního prostředí označujeme obvykle systematickou a vědecky podloženou lidskou činnost, která zahrnuje ochranu okolního prostředí nutného pro uspokojivý život všech organismů na Zeměkouli a to včetně člověka samotného. Často bývá spojena s pojmy ekologie a ochrana přírody.

Životní prostředí je podle definice Ministerstva životního prostředí České republiky „systém složený z přírodních, umělých a sociálních složek materiálního světa, jež jsou nebo mohou být s uvažovaným objektem ve stálé interakci. Je to vše, co vytváří přirozené podmínky existence organismů, včetně člověka a je předpokladem jejich dalšího vývoje. Složkami je především ovzduší, voda, horniny, půda, organismy, ekosystémy a energie.“ Jiná definice uvádí, že životní prostředí je „soubor všech činitelů, se kterými přijde do styku živý subjekt, a podmínek, kterými je obklopen. Tedy vše, na co subjekt přímo i nepřímo působí. Subjektem může být chápán organismus, populace, člověk i celá lidská společnost.“

Vztah člověka a životního prostředí

K ještě rozsáhlejšímu pozměnění došlo v neolitu, kdy se člověk začal živit činností, která přímo předpokládala udržování umělého životního prostředí – zemědělstvím.

Dlouhou dobu pak ovšem stále existovaly oblasti prakticky nedotčené lidskou

aktivitou – ekumena zejména v důsledku nedokonalé dopravy netvořila souvislou oblast jako dnes, ale rozpadala se do mnoha oblastí osídlení, vzájemně značně vzdálených.

I v této době existovaly oblasti se značným lidským vlivem – např. na území dnešní ČR bylo území na konci středověku více odlesněno než dnes.

K zásadní změně dochází v době průmyslové revoluce, kdy lidé začali využívat mnoho různých přírodních zdrojů (uhlí, ropa), osídlovat dosud neosídlené oblasti a znečišťovat prostředí cizorodými látkami. To mělo za následek vyhynutí mnoha živočišných i rostlinných druhů a zdravotní problémy lidí, žijících v nejméně znečištěných oblastech (např. české Mostecko v 80. letech 20. století).

Za posledních 500 let zmizelo ze Země 762 živočišných a rostlinných druhů. Dalších 58 jich přežívá pouze v umělém prostředí, například v zoo. Vyplývá to ze zprávy Mezinárodního svazu pro ochranu přírody a přírodních zdrojů (IUCN). Ten zveřejnil i nový seznam kriticky ohrožených druhů.

12 259 druhů hrozí vyhynutí, největší počet ohrožených druhů ptáků a savců najdeme v Indonésii, Indii, Brazílii, Číně a Peru. Zatímco rostlin nejrychleji ubývá v Ekvádoru, Malajsii, Indonésii, Brazílii a na Srí Lance.

Mezivládní panel pro změny klimatu

Mezivládní panel pro změny klimatu (IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change) je vědecký orgán, který



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



byl v roce 1988 založen k vyhodnocování rizik změny klimatu dvěma organizacemi OSN - Světovou meteorologickou organizací (WMO) a Programem OSN pro životní prostředí (UNEP).

Nemá žádné rozhodovací pravomoci, ale zpracovává hodnotící zprávy, které jsou významným podkladem pro smluvní strany Rámcové úmluvy OSN o klimatických změnách.

IPCC zahrnuje 3 specializované pracovní skupiny.

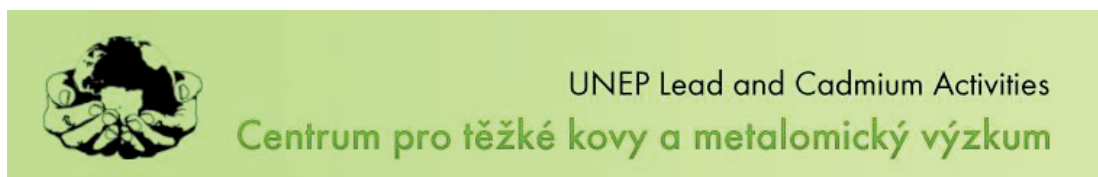
- První se zabývá fyzikálními základy změny klimatu. Popisuje aktuální stav vědeckého poznání příčin změn klimatu, pozorovaných změn klimatu, klimatických procesů a předpokládaných budoucích změn klimatu.
- Druhá pracovní skupina se zabývá dopady změn klimatu, adaptací a zranitelností.
- Třetí pracovní skupina se zabývá zmírněním dopadů změny klimatu (mitigace).

Skleníkový efekt

Skleníkový efekt je proces, při kterém atmosféra způsobuje ohřívání planety tím, že snadno propouští sluneční záření, ale tepelné záření o větších vlnových délkách zpětně vyzařované z povrchu planety účinně absorbuje a brání tak jeho okamžitému úniku do prostoru. Mars, Venuše a ostatní nebeská tělesa s atmosférou (jako například Titan) také vykazují skleníkový efekt.

Globální oteplování

Globální oteplování je termín popisující nárůst průměrné teploty zemské atmosféry a oceánů, který byl pozorován v posledních dekadách. Očekává se, že změny teplot povedou k dalším klimatickým změnám včetně zvedání hladiny moří a změn v množství a alokaci srážek. Takové změny mohou zvýšit četnost a intenzitu extrémních atmosférických jevů jako jsou povodně, sucha, vlny veder a hurikány, změny zemědělských výnosů, globální stmívání, snižování průtoku řek v létě nebo přispívat k vymírání biologických druhů.



METALOTHIONEIN JAKO VHODNÝ MARKER PRO PROSTŘEDÍ ZASAŽENÉ TĚŽKÝMI KOVY

Kateřina Tmejová^{a, b}, David Hynek^{a, b}, René Kizek^{a, b}, Vojtěch Adam^{a, b}

^a Ústav chemie a biochemie Agronomická fakulta, Mendelova univerzita v Brně,
Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika

^b Středoevropský technologický institut, Vysoké učení technické v Brně, Technická 10, 616 00
Brno, Česká republika

Klíčová slova: metalothionein; MT; životní prostředí; kovy; těžké kovy; marker

Úvod

Těžké kovy jsou pro organismus velmi jedovaté. Mezi nejtypičtější těžké kovy patří měď, kadmium, rtuť, olovo a mnohé další (např. arsen, chrom, nikl, kobalt). Tyto kovy se ukládají v organismech (rostlinách i živočiších) a tak se dostávají do potravního řetězce. Zdrojem znečištění mohou být také vodní nádrže a řeky, kde dochází ke kumulaci těžkých kovů v sedimentech a tvorbě methylderivátů. Kadmium se například může do organismu dostat z potravy (především z vnitřností nebo ryby) nebo ze vzduchu (nejohroženější jsou kuřáci). Rizikové mohou být i zemědělské plodiny pěstované na kadmium kontaminované půdě. Otrava mědí je velmi vzácná, protože měď v potravě má nepříjemnou chuť, která ji činí nepoživatelnou. Pokud ale k otravě

mědí dojde, působí jako nevratný inhibitor enzymů. Není tedy překvapující, že je žádoucí vytvořit rychlou, citlivou a jednoduchou analytickou metodu pro stanovení těžkých kovů v životním prostředí. Elektrochemická metoda je jednou z nejvhodnějších metod pro detekci kovů z důvodu její ceny a vysoké citlivosti [1]. Vedle stanovení kovů je vhodné detekovat také metalothionein (MT), nízkomolekulární protein, který je schopen vázat různé kovy [2] nebo některé kovy jsou schopné zinek nacházející se ve struktuře MT vytěsnit [3]. Další funkcí MT v organismu je ochrana organismu proti oxidačnímu stresu [4], ochrana při působení těžkými kovy [5], ovlivňuje transport iontů kovů [6] a reguluje exprese řady významných genů [7]. Pro elektrochemické stanovení MT je



vhodné tříelektrodové zapojení (pracovní elektroda HMDE, pomocná platinová, referentní argentchloridová), spolu s chlazením vzorků. Jako elektrolyt byl použit Brdičkův roztok (1 M amonný pufr a 1 mM chlorid hexaamminokobaltitý) [8]. MT má různou distribuci v organismu, proto je dobré provést analýzu různých biologických vzorků (krev, krevní sérum, játra, ledviny, mozek, kosti, sperma).

Cílem této práce je shrnout některé studie, které se zabývaly metalothioneinem jako potenciálním markerem pro životní prostředí zasažené těžkými kovy za použití diferenční pulzní voltametrie jako detekční metody.

Intoxikace kapra kadmiem

Při studiu vlivu kadmia na hladinu metalothioneinu u kaprů (*Cyprinus carpio*) byli kapři vystaveni působení CdCl_2 (chlorid kademnatý byl přidán do vody) v koncentracích 0; 2,5; 5; 7,5; 10 a 12,5 mg/l po dobu 24, 48, 72 a 96 h [9]. Po uvedených časových intervalech byla odebrána játra, ledviny a svalovina. Ze získaných dat lze potvrdit indukční účinek kovů na syntézu MT. Tento efekt zvyšuje vazebnou kapacitu kovu a detoxikační schopnost organismu. Výše popsané závisí na mnoha faktorech (druh a stáří ryb, podmínky expozice, časové období, zdroj kadmia). Dále bylo potvrzeno, že koncentrace buněčných stresových proteinů (včetně MT) je dobrým ukazatelem znečištění vody. Výsledky ukazují postupné zvyšování kadmia ve svalech s prodloužením působení kadmia na organismus a koncentrací kadmia ve vodě. Vysvětlením tohoto jevu je skutečnost, že svalovina je vnější tkáň,

na kterou kadmium působí, a kde se může kumulovat a tím je exprimován MT. V játrech a ledvinách byla situace odlišná z důvodu akumulace kadmia a navýšení syntézy metalothioneinu v těchto tkáních. Nejvyšší obsah kadmia byl zjištěn v ledvinách po 48 a 72 hodinové expozici a v játrech po 96 hodinách. V případě působení nižších koncentrací kadmia byla nalezena vyšší koncentrace kadmia v ledvinách než v játrech. U vyšších koncentrací kadmia byla naměřena podobná akumulace v játrech a ledvinách v průběhu několika prvních hodin nebo dní expozice. Po delší době působení byly vyšší hodnoty Cd nalezeny v ledvinách. V této studii bylo zjištěno, že kadmium se může vázat do MT a že kapacita metalothioneinu je omezena. Získaná data ukazují indukci syntézy MT v důsledku působení kovem. Tato skutečnost zvyšuje vazebnou kapacitu kovu a detoxikační schopnost ryb jako studovaného organismu.

Intoxikace supů olovem

V této práci byly studovány vzorky krve a vajíček supa mrchožravého (*Neophron percnopterus*) a hnědého (*Aegypius monachus*) náhodně otrávených barevnými nátěry [10]. Elektrochemicky byly stanoveny olovnaté a kademnaté ionty a metalothionein, jako protein spojený s ochranou organismů proti působení těžkých kovů, spektrometricky Ca, Mg, Fe, Zn a Cu. Jako kontrolní sada byly použity vzorky z neotrávených supů rodu supa hnědého. Z výsledků vyplývá, že hladina iontů olova se u otrávených supů pohybovala v rozmezí 1-5 $\mu\text{g/ml}$ krve. Dále bylo potvrzeno, že metalothionein souvisí s ochranou organismů proti



kovovým iontům. Výsledný obsah MT byl ($1,82 \pm 0,31 \mu\text{g}/\text{mg}$ proteinů) u otrávených supů byl ve srovnání s kontrolní skupinou ($0,71 \pm 0,19 \mu\text{g}/\text{mg}$ proteinů) 2,5 x zvýšen, což ukazuje na funkci metalothioneinu při intoxikaci organismu těžkými kovy.

Intoxikace netopýrů ionty těžkých kovů

Další studie byla prováděna na netopýrech, u nichž byla kvantifikována koncentrace těžkých kovů (Pb a Cd) v ledvinách, játrech a prsních svalectech ve vztahu k MT [11]. Bylo zkoumáno celkem 106 netopýrů z 11 evropských druhů (netopýr velký - *Myotis myotis*, netopýr vodní - *Myotis daubentonii*, netopýr Brandt - *Myotis brandtii*, netopýr řasnatý - *Myotis nattereri*, netopýr brvitý - *Myotis emarginatus*, netopýr vousatý - *Myotis mystacinus*, netopýr hvízdavý - *Pipistrellus pipistrellus*, netopýr parkový - *Pipistrellus nathusii*, netopýr nejmenší - *Pipistrellus pygmaeus*, netopýr rezavý - *Nyctalus noctulla*, netopýr večerní - *Eptesicus serotinus*). Nejvyšší hladiny MT byly nalezeny u netopýra hvízdavého. Vysoké hladiny MT byly také zjištěny u mláďat netopýrů a netopýrů živicích se vodním hmyzem. Kadmium bylo zjištěno pouze v játrech a ledvinách netopýra velkého s výjimkou jednoho nálezu u netopýra hvízdavého. Mláďata netopýra velkého měla signifikantně vyšší hladinu Zn v játrech a ledvinách než dospělí jedinci. Zajímavé je, že koncentrace Pb v játrech byla přibližně dvakrát vyšší u samic než u samců netopýra velkého. Stejný rozdíl mezi pohlavími byl nalezen v případě koncentrace Zn v ledvinách netopýra hvízdavého. Tato studie potvrzuje skutečnost, že netopýři byli vystaveni toxickým těžkým kovům.

Intoxikace ryb mědi

Cílem této studie bylo stanovení obsahu kovů (Hg, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn a As), svalů a jater ryb z vodní nádrže Skalka a Želivka [12]. Nádrž Skalka byla kontaminována v roce 1974 odpadními vodami obsahujícími měď z chemického provozu. Vzorke ryb z nádrže Želivka byly brány jako kontrolní. Dalším cílem bylo také posoudit schopnost kovů indukovat syntézu metalothioneinu ve svalectech, játrech a žábrech v přirozených podmínkách. Bylo zjištěno, že celkový obsah rtuti byl významně vyšší ($p < 0,05$) ve svalectech a játrech u vzorků z nádrže Skalka, než ve vzorcích z nádrže Želivka. Methylrtuť představovala hlavní formu celkové rtuti ve všech vzorcích svaloviny. Signifikační rozdíly byly pozorovány v hodnotách mědi, zinku a arsenu v závislosti na místě odběru. Oproti tomu nebyl zaznamenán žádný významný rozdíl v obsahu metalothioneinu při porovnávání lokality. Hodnota metalothioneinu v játrech negativně korelovala se obsahem rtuti v obou nádržích. Naměřená data ukazují, že metalothionein pravděpodobně není indukován vysokou kontaminací kovem a z tohoto důvodu se jeví metalothionein jako vhodný marker chronického působení kovy na ryby v jejich přirozených podmínkách.

Závěr

Tato studie představuje experimenty na různých organismech zabývající se metalothioneinem jako bioindikátorem znečištění životního prostředí a jako významným proteinem souvisejícím s intoxikací organismu v případě působení těžkých kovů na organismus.



*Tato práce byla financována z projektu
NANOLABSYS CZ.1.07/2.3.00/20.0148.*

Literatura

1. Dabrio, M. and A.R. Rodriguez, *Study of complexing properties of the alpha-metallothionein domain with cadmium and/or zinc, using differential pulse polarography*. Analytica Chimica Acta, 2000. **424**(1): p. 77-90.
2. Cobbett, C. and P. Goldsbrough, *Phytochelatin and metallothioneins: Roles in heavy metal detoxification and homeostasis*. Annual Review of Plant Biology. Volume 53, ed. D.P. Delmer. Vol. Volume 53. 2002. 159-182.
3. Nath, R., et al., *Molecular aspects, physiological-function, and clinical-significance of metallothioneins*. Crc Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1988. **27**(1): p. 41-85.
4. Sato, M. and I. Bremner, *Oxygen free-radicals and metallothionein*. Free Radical Biology and Medicine, 1993. **14**(3): p. 325-337.
5. Sato, M. and M. Kondoh, *Recent studies on metallothionein: Protection against toxicity of heavy metals and oxygen free radicals*. Tohoku Journal of Experimental Medicine, 2002. **196**(1): p. 9-22.
6. Chaturvedi, R. and G. Archana, *Cytosolic expression of synthetic phytochelatin and bacterial metallothionein genes in Deinococcus radiodurans R1 for enhanced tolerance and bioaccumulation of cadmium*. Biometals, 2014. **27**(3): p. 471-482.
7. Guenes, C., et al., *Embryonic lethality and liver degeneration in mice lacking the metal-responsive transcriptional activator MTF-1*. EMBO (European Molecular Biology Organization) Journal, 1998. **17**(10): p. 2846-2854.
8. Raspor, B., M. Paic, and M. Erk, *Analysis of metallothioneins by the modified Brdicka procedure*. Talanta, 2001. **55**(1): p. 109-115.
9. Kovarova, J., et al., *Effect of Cadmium Chloride on Metallothionein Levels in Carp*. Sensors, 2009. **9**(6): p. 4789-4803.
10. Hynek, D., et al., *Electrochemical Analysis of Lead Toxicosis in Vultures*. International Journal of Electrochemical Science, 2011. **6**(12): p. 5980-6010.
11. Pikula, J., et al., *Heavy metals and metallothionein vespertilionid and bats foraging over aquatic habitants in the Czech republic* Environmental Toxicology and Chemistry, 2010. **29**(3): p. 501-506.
12. Sevcikova, M., et al., *Effect of Metals on Metallothionein Content in Fish from Skalka and Zelivka Reservoirs*. International Journal of Electrochemical Science, 2013. **8**(2): p. 1650-1663.



AUTOMATIC ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF HEAVY METALS

Hoai Viet Nguyen^{1,2}, Lukas Zima¹, Lukas Nejd¹, Ludek Zalud², David Hynek^{1,2},
Rene Kizek^{1,2*}

¹ Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Agronomy, Mendel University in Brno, Zemedelska 1, 613 00 Brno, Czech Republic

² Central European Institute of Technology, Brno University of Technology, Technicka 3058/10, 616 00 Brno, Czech Republic

*kizek@sci.muni.cz

Keywords: heavy metals; electrochemical determination; working electrode; carbon tip

Abstract

Heavy metals are natural components of Earth's crust. They can be found in many places such as soil, water, and air. High concentration of heavy metals can affect negatively human health and environment. The main aim of this study is to determine heavy metals ions such as zinc (zn), cadmium (cd), lead (pb), and copper (cu) by automatic electrochemical analysis. We chose a carbon tip as a working electrode.

1. INTRODUCTION

Heavy metals pollution is a major health problem, representing a danger for worldwide citizens. "Heavy metal" term describes metallic species that typically include the transition metals, some metalloids, lanthanides, and actinides. Although many metals are essential for cell metabolism and function, excess amounts can be toxic. Some metals can bioaccumulate in the food chain and are regarded as serious environmental pollutants, because of their toxicity to higher species [1]. In order to prevent the accumulation of these toxic chemical species, it is needed for a portable, low cost monitoring of heavy metals concentrations. Electrochemical detection

is the very sensitive analytical methods available for determination of heavy metals ions [2]. In this study, automatic electrochemical detection was employed for determination of zinc, cadmium, lead, and copper.

2. MATERIAL AND METHODS

Automatic electrochemical detection was performed by an electrochemical robotic using three electrodes. The commercial carbon tip was used as a working electrode. Ag/AgCl/3M KCl was reference electrode (Metrohm, Switzerland) and counter electrode was injection needle (Metrohm). Electrochemical signal was recorded with a potentiostat PGSTAT 101 (Metrohm, Herisau, Switzerland) and software NOVA 1.8 (Metrohm, Herisau, Switzerland) was employed for data evaluation. The electrochemical robotic has two parts. The first part connected with a new holder which is printed by PROFI 3D MARKER printing system. Three electrode was put on this holder. This holder can easily move up and down through the vertical axis. The second part of the system connected with plate containing sample. This part can move into 4 directions through the horizontal and vertical axis, which is shown in Fig. 1. ElChemRo software was employed for automatic moving of the system. The

differential pulse voltammetry parameters were as it follows: initial potential -1.6 V, end potential 0.2 V, step potential 0.005, modulation amplitude 0.1 V, modulation time 0.004 s, interval time 0.1 s. All

experiments were carried out at room temperature. Acetate buffer (0.2 M CH_3COOH and 0.2 M CH_3COONa) was used as the supporting electrolyte.

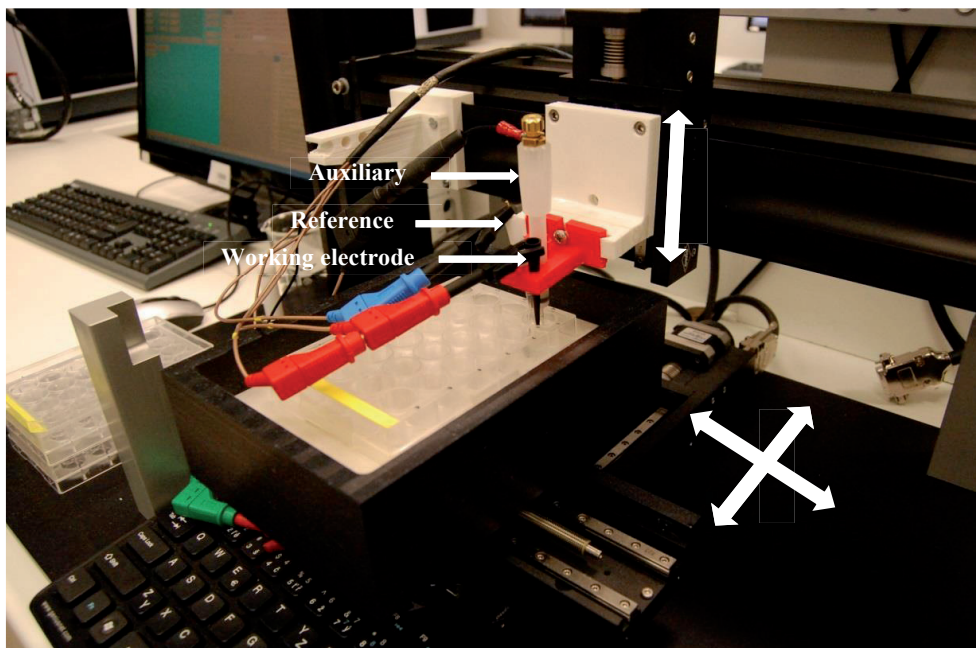


Fig. 1 Electrochemical robotic

3. RESULTS AND DISCUSSION

Determination of each heavy metal by automatic electrochemical detection

The commercial carbon tip electrode was used as working electrode for detection of cadmium, lead, and copper ions. By applying a conditioning time of 60 s at -0.9 V into $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ solution, thin-film mercury was created. This carbon tip

electrode modified with mercury film was employed for detection of zinc ion. Firstly, effect of accumulation time was tested and then 120 s of accumulation time was chosen for finding calibration curve as well as limit of detection of these heavy metals, which are shown in Fig. 2 and Fig. 3. Copper and zinc produced lowest limit of detection (200 nA).

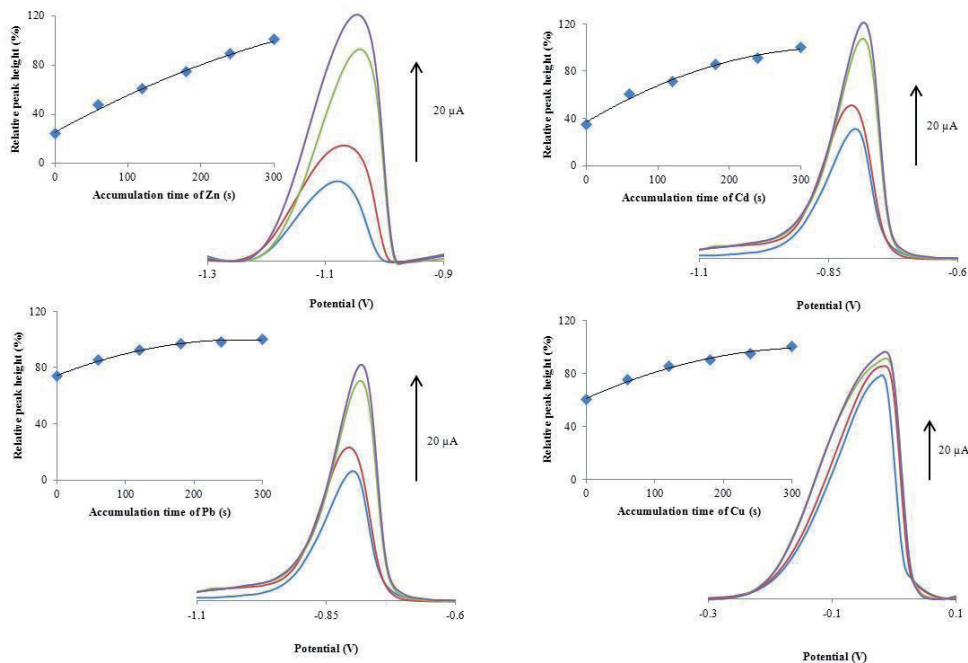


Fig. 2 Effect of accumulation time (s) on relative peak height of Zn, Cd, Pb, and Cu ion (%). The parameters of DPV were as it follows: concentration of Zn, Cd, Pb, and Cu is 20 μg/ml, initial potential -1.6 V, end potential 0.2 V, step potential 0.005, modulation amplitude 0.1 V, modulation time 0.004 s, interval time 0.1 s.

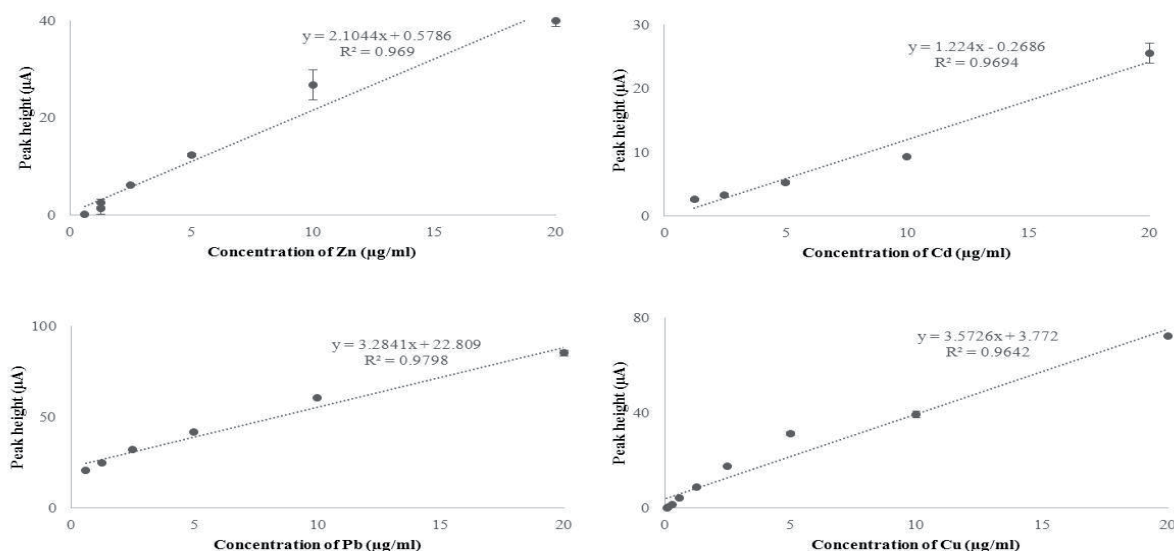


Fig. 3 Calibration curve of Zn, Cd, Pb, and Cu ion. The parameters were as it follows: accumulation time of 120 s, initial potential -1.6 V, end potential 0.2 V, step potential 0.005, modulation amplitude 0.1 V, modulation time 0.004 s, interval time 0.1 s.

4. CONCLUSION

Electrochemical monitoring of heavy metals by the commercial carbon tip electrode was presented in this study. Based on the result, it can be concluded that copper and zinc produced lower limit

of detection in comparison with lead and cadmium.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The work has been supported by NANOLABSYS CZ.1.07/2.3.00/20.0148.

6. REFERENCES

1. Musameh, M.M., M. Hickey, and I.L. Kyratzis, Carbon nanotube-based extraction and electrochemical detection of heavy metals. *Research on Chemical Intermediates*, 2011. 37(7): p. 675-689.
2. Krystofova, O., et al., Electrochemical Microsensors for the Detection of Cadmium(II) and Lead(II) Ions in Plants. *Sensors*, 2010. 10(6): p. 5308-5328.
3. Nejd, L., et al., Remote-controlled robotic platform ORPHEUS as a new tool for detection of bacteria in the environment. *Electrophoresis*, 2014: p. n/a-n/a.



ZINEK A ZINEČNATÉ IONTY – BIOLOGICKÝ VÝZNAM A EKOLOGICKÁ RIZIKA

Zbyněk Heger^{1,2}, Ondřej Zítka^{1,2}, Vojtěch Adam^{1,2}, Rene Kizek^{*1,2}

¹ Ústav chemie a biochemie Agronomická fakulta, Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, CZ-613 00 Brno, Česká republika - Evropská unie

² Středoevropský technologický institut, Vysoké učení technické v Brně, Technická 10, 616 00 Brno, Česká republika

Klíčová slova: zinečnaté ionty; ekologická rizika; chalkofilní prvek; životní prostředí

Abstrakt

Zinek (Zn - 24. nejvíce zastoupený prvek v zemské kůře) je chalkofilní prvek, který se při tunutí zemské kůry vyloučil jako sfalerit nebo vzácněji wurtzit. Následně docházelo především vlivem povětrnostních podmínek k jeho vyluhování a vysrážení ve formě uhličitanu ZnCO₃ (kalamínu), křemičitanu či fosforečnanu. Zinek je naprosto esenciálním prvkem pro správný vývoj a funkci organismu. I přes to může být při nadměrné expozici toxický. Ještě vyšší toxicita byla popsána u zinečnatých iontů (Zn²⁺), a to především u vodních organismů. Prezentovaná práce sumarizuje biologickou významnost zinku a diskutuje problematiku zatížení životního prostředí zinkem s jeho následnými ekologickými riziky.

Biologická role zinku

Zinek je esenciální prvek, který hraje významnou roli při biosyntéze a stabilizaci důležitých proteinů a DNA a bylo také zjištěno, že je zapojen do více než

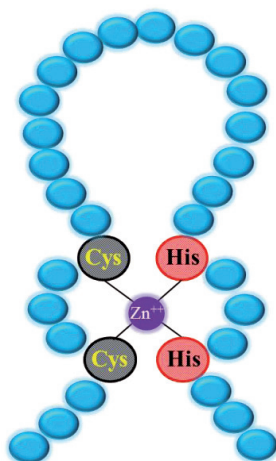
300 různých enzymatických reakcí [1, 2]. Obsah zinku ve tkáních a tělních tekutinách je poměrně vysoký (1.4 - 2.3 g v těle dospělého člověka). Téměř 85 % z celkového zinku se vyskytuje ve svalech a kostech, 11 % v kůži a játrech a zbytek je distribuován v jiných tkáních [3]. Nedostatečné množství Zn v potravě (DDD - 15 - 25 mg/dospělého člověka) způsobuje pomalé hojení ran, zhoršování paměti a smyslové poruchy. Snížený příjem tohoto prvku během dospívání vede k poruchám fyzického, ale i psychického vývoje organismu. Do buňky je extracelulární zinek (ve formě Zn²⁺) transportován pomocí transportérů zinku, a to především proteinu ZIP1 [4]. Intracelulárně se poté zinek stává důležitou součástí enzymů, jako jsou karboanhydrázy, karboxypeptidázy a další. Pro kontrolu a udržení rovnováhy zinku, ale i dalších kovů v těle slouží na cystein bohaté nízkomolekulární proteiny z rodiny metalothioneinů [5]. Ty vážou kovy na své thiolové skupiny, a tím kontrolují hladinu oxidativního stresu v organismu. Zvýšená či snížená exprese metalothioneinů, vedoucí k narušení distribuce kovových iontů je pravděpodobně spojená s rozvojem

maligních, ale také neurodegenerativních onemocnění [6-8].

Zinkový prst – strukturální motiv

Zinkové ionty hrají zásadní roli ve stabilizaci molekulárních struktur. Jedna z nich - zinkový prst (ZnF) je druhý

nejrozšířenější strukturální motiv proteinů, především pak transkripčních faktorů [9]. Jedná se o jednoduchou aminokyselinovou sekvenci, kdy je zinečnatými ionty vždy stabilizována dvojice histidinů a cysteinů (Obr. 1) [10].



Obr. 1.: Schématické znázornění sekundárního strukturálního motivu zinkového prstu.

Poprvé byly ZnF motivy identifikovány v roce 1985 u africké žáby *Xenopus laevis* při studiu transkripčních mechanismů, řízených malými proteiny TFIIA a od svého objevu se ukázaly takřka všudypřítomné ve všech organismech. Na rozdíl od mnoha jiných jasně definovaných supersekundárních struktur jako jsou β -vlásenka, α -helix nebo β - α - β motiv existuje celá řada strukturálně rozdílných typů ZnF každý s unikátní trojrozměrnou architekturou [11]. Díky své topologii a aminokyselinové skladbě jsou zinkové prsty důležité pro řízenou vazbu s DNA,

RNA, jinými proteiny či lipidovými substráty [12, 13]. ZnF vykazují ve své afinitě značnou variabilitu. Mimo jiné se účastní koordinace genové transkripce, translace, organizace cytoskeletu, vývoje epitelu, adheze buněk, skládání proteinových struktur nebo modelování chromatinu [14]. ZnF motivy jsou vysoce stabilní konstrukce, které jen zřídka procházejí konformačními změnami, čehož lze využít při navrhování a přípravě umělých ZnF proteinů s vysokou afinitou ke specifické sekvenci pro použití v léčbě širokého spektra onemocnění.

Zinek v přírodním prostředí

Zinek se v prostředí přirozeně vyskytuje pevně vázaný ve struktuře svých rud (především sfalerit). Antropogenně se do prostředí zinek dostává především spalováním fosilních paliv, těžkou a zpracování rudy nebo používáním hnojiv, které jej obsahují [15]. Ačkoliv lze půdy nebo kaly, kontaminované zinkem používat jako hnojivo, koncentrace zinku, přesahující 500 ppm může narušovat schopnost rostlin absorbovat jiné základní kovy, jako železo nebo mangan, čímž jsou významně narušeny fyziologické pochody rostliny [15].

Toxicita zinku a zinečnatých iontů

Ačkoliv je zinek esenciálním mikronutrientem a čistý kovový zinek je netoxický, nadměrná expozice tomuto kovu může přesto způsobit zdravotní problémy (uvádí se, že akutní zdravotní problémy mohou být pozorovány po požití více než 225 mg zinku) [16]. Zinek je po požití rychle rozpouštěn kyselinou chlorovodíkovou a vzniká silně korozivní a toxický chlorid a síran zinečnatý, které poškozují žaludeční sliznici [17]. Zvýšený příjem zinku také nepříznivě interferuje s využitím mědi a železa [18]. Popsán byl také negativní efekt na hladinu krevních lipoproteinů, kdy zvýšený příjem zinku vedl ke zvýšení LDL a snížení HDL [16]. Důsledky chronické toxicity zinku jsou

nejasné a pravděpodobně zde figurují příměs různých kovů. Velmi vzácně bývá popisována glykosurie, degenerace pankreatu, osteoporosa, zástava růstu, neplodnost, nausea a chudokrevnost [19]. Největším nebezpečím se ale zdají být především zinečnaté ionty, které jsou vysoce toxické pro bakterie, rostliny, bezobratlé, ale i ryby [20]. Bylo pozorováno, že akutní efekt Zn^{2+} u exponovaných ryb vede k poruchám branchiálního influxu Ca^{2+} , vedoucího k hypokalcémii a následné smrti organismu [21]. Stejný následek expozice zvýšené koncentrace zinečnatých iontů ve vodě byl později popsán i u *Daphnia magna* [20]. Další studie u vodních organismů odhalily, že se subletální expozicí zinku je asociováno tako závažné poškození buněk, vedoucí k histologickým, biochemickým a hematologickým změnám [22].

Závěrem je nutno dodat, že akvatický ekosystém je značně náchylný vůči kontaminantům a ty poté velmi jednoduše prostupují dále potravním řetězcem. Vzhledem k široké biodiverzitě a důležitosti organismů, žijících ve vodním prostředí je identifikace možných nežádoucích účinků kovů a stanovení jejich efektivních koncentrací velmi důležité.

Poděkování

Práce byla finančně podpořena projektem NANOLABSYS CZ.1.07/2.3.00/20.0148.

Literatura

1. Takeda, A., *Movement of zinc and its functional significance in the brain*. Brain Research Reviews, 2000. **34**(3): p. 137-148.
2. Coleman, J.E., *Zinc proteins - enzymes, storage proteins, transcription factors, and replication proteins*. Annual Review of Biochemistry, 1992. **61**: p. 897-946.
3. Prasad, A.S., *Zinc: role in immunity, oxidative stress and chronic inflammation*. Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care, 2009. **12**(6): p. 646-652.



4. Gaither, L.A. and D.J. Eide, *The human ZIP1 transporter mediates zinc uptake in human K562 erythroleukemia cells*. Journal of Biological Chemistry, 2001. **276**(25): p. 22258-22264.
5. Takeda, A., et al., *Intracellular Zn²⁺ signaling in cognition*. Journal of Neuroscience Research, 2014. **92**(7): p. 819-824.
6. Raudenska, M., et al., *Metallothionein polymorphisms in pathological processes*. Metallomics, 2014. **6**(1): p. 55-68.
7. Gumulec, J., et al., *Metallothionein - Immunohistochemical Cancer Biomarker: A Meta-Analysis*. Plos One, 2014. **9**(1).
8. Tmejova, K., et al., *Study of metallothionein-quantum dots interactions*. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 2014. **117**: p. 534-537.
9. Chen, X., et al., *Rlim, an E3 ubiquitin ligase, influences the stability of Stathmin protein in human osteosarcoma cells*. Cellular Signalling, 2014. **26**(7): p. 1532-1538.
10. Hahn, S. and H. Hermeking, *ZNF281/ZBP-99: a new player in epithelial-mesenchymal transition, stemness, and cancer*. Journal of Molecular Medicine-Jmm, 2014. **92**(6): p. 571-581.
11. Klug, A., *The Discovery of Zinc Fingers and Their Applications in Gene Regulation and Genome Manipulation*, in *Annual Review of Biochemistry, Vol 79*, R.D. Kornberg, et al., Editors. 2010, Annual Reviews: Palo Alto. p. 213-231.
12. Hall, T.M.T., *Multiple modes of RNA recognition by zinc finger proteins*. Current Opinion in Structural Biology, 2005. **15**(3): p. 367-373.
13. Gamsjaeger, R., et al., *Sticky fingers: zinc-fingers as protein-recognition motifs*. Trends in Biochemical Sciences, 2007. **32**(2): p. 63-70.
14. Laity, J.H., B.M. Lee, and P.E. Wright, *Zinc finger proteins: new insights into structural and functional diversity*. Current Opinion in Structural Biology, 2001. **11**(1): p. 39-46.
15. Broadley, M.R., et al., *Zinc in plants*. New Phytologist, 2007. **173**(4): p. 677-702.
16. Fosmire, G.J., *Zinc toxicity*. American Journal of Clinical Nutrition, 1990. **51**(2): p. 225-227.
17. Bothwell, D.N., E.A. Mair, and B.B. Cable, *Chronic ingestion of a zinc-based penny*. Pediatrics, 2003. **111**(3): p. 689-691.
18. Ugarte, M., et al., *Iron, zinc, and copper in retinal physiology and disease*. Survey of Ophthalmology, 2013. **58**(6): p. 585-609.
19. Yang, Y., et al., *Metal and nanoparticle occurrence in biosolid-amended soils*. Science of the Total Environment, 2014. **485**: p. 441-449.





20. Muysen, B.T.A., K.A.C. De Schampelaere, and C.R. Janssen, *Mechanisms of chronic waterborne Zn toxicity in Daphnia magna*. *Aquatic Toxicology*, 2006. **77**(4): p. 393-401.
21. Spry, D.J. and C.M. Wood, *Ion flux rates, acid-base status, and blood-gases in rainbow-trout, salmo-gairdneri, exposed to toxic zinc in natural soft-water*. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1985. **42**(8): p. 1332-1341.
22. Ciji, P.P. and S.B. Nandan, *Toxicity of copper and zinc to Puntius parrah (Day, 1865)*. *Marine Environmental Research*, 2014. **93**: p. 38-46.





RTUŤNATÉ IONTY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

Renáta Kenšová^{1,2}, David Hynek^{1,2}, Vojtěch Adam^{1,2}, René Kizek^{*1,2}

¹ Ústav chemie a biochemie Agronomická fakulta, Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika

² Středoevropský technologický institut, Vysoké učení technické v Brně, Technická 10, 616 00 Brno, Česká republika

Klíčová slova: toxické látky; ekosystém; ekologická rizika; toxicita

Abstrakt

Sloučeniny rtuti patří k nejvíce toxickým látkám, které se vyskytují v životním prostředí. Jsou využívány v různých průmyslových oborech, zemědělství, laboratorní technice i lékařství. Najdeme ji v půdách, horninách, atmosféře, ve vodách, ale i v organismech. Forma výskytu rtuti významně ovlivňuje její toxicitu. S monitorováním rizikových prvků v životním prostředí se rtuť dostala do popředí zájmů ekologů, ale také hygieniků. Následkem lidské činnosti se rtuť nachází ve větším či menším množství ve všech ekosystémech. Vzhledem ke schopnosti kumulace rtuti v potravním řetězci je výzkumu pohybu rtuti v životním prostředí věnována velká pozornost. Předkládaná práce shrnuje problematiku zatížení životního prostředí rtuť s následnými ekologickými riziky.

Rtuť v přírodním prostředí

Rtuť je obsažena ve více než dvaceti minerálech, zejména sulfidech spolu se zinkem, železem, mědí a jinými kovy.

Jedinou rudou, z níž se rtuť efektivně průmyslově získává, je rumělka (HgS). Mnohem méně rtuti se vyskytuje jako elementární rtuť (Hg), tato forma rtuti má velký význam zejména pokud jde o uvolňování rtuti do prostředí. Oproti nerozpustné rumělce je elementární rtuť těkavá a uvolňuje se (vypařuje) z hornin do atmosféry. Rtuť se dostává do ovzduší také vulkanickou činností, z vegetace a z oceánů. Stejně jako u většiny prvků jsou hlavními vstupy rtuti do životního prostředí atmosférické emise, které mohou být antropogenního či přirozeného původu. [1].

Toxicita rtuti

Elementární rtuť a její sloučeniny (anorganické i organické) jsou vysoce jedovaté látky působící akutní i chronické otravy. Toxicita je dána zejména reakcí rtuťnatého kationtu se sulfhydrylovými skupinami (-SH) biomolekul s následnou změnou propustnosti buněčných membrán a poškozením nitrobuněčných enzymů (kationty rtuti i ve velmi malých koncentracích inhibují některé enzymové reakce vazbou na aktivní centra enzymů).



Anorganické formy rtuti jsou považovány za méně toxické než organické [2]. Expoziční cesta rtuti je u lidí nejčastěji inhalační, orální a dermální. Expozice sloučeninami rtuti se u lidí projevuje imunologickými, neurologickými, reprodukčními, vývojovými, genotoxickými a karcinogenními účinky a mohou končit i smrtí [3].

Monitoring rtuti v životním prostředí

Rtuť a její sloučeniny patří mezi jednu z nejtoxičtějších látek vyskytujících se ve vodních ekosystémech. Problém kontaminace vodních ekosystémů rtuť a jejími sloučeninami je všeobecně znám jak ve vědeckých kruzích, tak i u laické veřejnosti. Ve vyspělých částech světa včetně České republiky existuje zvýšené riziko výskytu toxických kovů (Hg, Pb, Cd atd.) v životním prostředí. V současné době jsou sloučeniny rtuti uvolňovány do vodních ekosystémů převážně z antropogenních zdrojů. Jako významný bioindikační objekt se ukázaly ryby, které nám vzhledem k akumulaci rtuti ve svých tkáních poskytují objektivní údaje o úrovni zatížení vodních ekosystémů tímto prvkem. Ryby jako konečný článek potravního řetězce ve vodním prostředí obsahují nejvyšší koncentrace rtuti. Řada studií a publikací, které jsou zaměřeny na zjištění úrovně obsahu rtuti jak ve svalovině, tak i v dalších tkáních u ryb v různých typech vod u nás, svědčí o tom, že je této problematice věnována značná pozornost [4-9]. Vzhledem k tomu, že ryby mohou tvořit i významnou složku lidské potravy, má pravidelné zjišťování úrovně kontaminace ryb nezanedbatelný

zdravotnicko-hygienický význam. V podmínkách České republiky je nejdelší tradice v monitorování zátěže vodního prostředí rtuť [10]. V současnosti se do popředí zájmu dostává studium výskytu těžkých kovů a dalších specifických polutantů ve vodních tocích a přehradách v ČR [11-14]. Tyto studie jsou zaměřeny především na sledování koncentrace těžkých kovů v některých druzích ryb, jejich distribuci ve složkách vodních ekosystémů a distribuci v orgánech a tkání ryb a ptáků. Tyto studie však hlavní pozornost věnují stanovení celkové koncentrace rtuti. Stanovení jednotlivých sloučenin rtuti a jejich výskytu v součástech vodních ekosystémů nebyla doposud věnována náležitá pozornost. Vzhledem k velmi rozdílné toxicitě jednotlivých forem rtuti je důležité stanovovat ve všech složkách životního prostředí a především v potravinách nejenom celkový obsah rtuti, ale také zastoupení jejich jednotlivých chemických forem [3].

Závěrem je nutno dodat, že vodní ekosystém je značně náchylný vůči kontaminantům a ty poté snadno prostupují dále potravním řetězcem. Vzhledem k široké biodiverzitě a důležitosti organismů, žijících ve vodním prostředí je identifikace možných nežádoucích účinků kovů a stanovení jejich efektivních koncentrací velmi důležité.

Poděkování

Práce byla finančně podpořena projektem NANOLABSYS CZ.1.07/2.3.00/20.0148.



Literatura

1. Šimek, M., *Základy nauky o půdě: Biologické procesy a cykly prvků* 2003: Jihočeská univerzita, Biologická fakulta.
2. Bencko, V., M. Cikrt, and J. Lener, *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka* 1995: Grada.
3. Houserova, P., et al., *Chemical forms of mercury in aquatic ecosystems - Properties, levels, cycle and determination*. Chemicke Listy, 2006. **100**(10): p. 862-876.
4. Kannan, K., et al., *Distribution of total mercury and methyl mercury in water, sediment, and fish from south Florida estuaries*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1998. **34**(2): p. 109-118.
5. Kruzikova, K., et al., *Long-Term Monitoring of Mercury Content in Fish From the Zelivka Reservoir-Syndrom of Newly Filled Reservoir*. International Journal of Electrochemical Science, 2011. **6**(12): p. 5956-5967.
6. Kruzikova, K., et al., *Assessment of mercury contamination of the Svitava and Svatka rivers and muscle of chub (*Leuciscus cephalus* L.) in the urban agglomeration of Brno in the Czech Republic*. Acta Veterinaria Brno, 2011. **80**(2): p. 227-233.
7. Marsalek, P., et al., *Mercury and methylmercury contamination of fish from the Skalka reservoir: A case study*. Acta Veterinaria Brno, 2005. **74**(3): p. 427-434.
8. Sedlackova, L., K. Kruzikova, and Z. Svobodova, *Mercury speciation in fish muscles from major Czech rivers and assessment of health risks*. Food Chemistry, 2014. **150**: p. 360-365.
9. Smutna, M., et al., *Fish oil and cod liver as safe and healthy food supplements*. Neuroendocrinology Letters, 2009. **30**: p. 156-162.
10. Studnicka, M., M. Hejtmanek, and Z. Svobodova, *Determination of mercury contents in muscles of fishes from the river Vltava and its tributary streams*. Acta Veterinaria Brno, 1974. **43**: p. 145 - 151.
11. Kensova, R., et al., *Concentrations of Metals in Tissues of Fish from the Vestonice Reservoir*. Acta Veterinaria Brno, 2010. **79**(2): p. 335-345.
12. Sevcikova, M., et al., *Effect of Metals on Metallothionein Content in Fish from Skalka and Zelivka Reservoirs*. International Journal of Electrochemical Science, 2013. **8**(2): p. 1650-1663.
13. Celechovska, O., et al., *Distribution of metals in tissues of the common carp (*Cyprinus carpio* L.)*. Acta Veterinaria Brno, 2007. **76**: p. S93-S100.





14. Blahova, J., et al., *Assessment of contamination of the svitava and svratka rivers in the czech republic using selected biochemical markers*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010. **29**(3): p. 541-549.

STUDIUM HLADINY IONTŮ KOVŮ V ENVIRONMENTÁLNÍM VZORKU – SRÁŽKOVÉ VODY

Renáta Kenšová^{1,2}, David Hynek^{1,2}, Vojtěch Adam^{1,2}, René Kizek^{*1,2}

¹ Ústav chemie a biochemie Agronomická fakulta, Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika

² Středoevropský technologický institut, Vysoké učení technické v Brně, Technická 10, 616 00 Brno, Česká republika

Klíčová slova: těžké kovy; koncentrace; životní prostředí; kontaminace; metabolismus

Abstrakt

Těžké kovy jsou přirozenou složkou zemské kůry. V dnešní době jsou zastoupeny úplně všude. Nacházejí se ve vzduchu, ve vodě, v půdě, v potravinách, v rostlinách a živočiších. Vysoké koncentrace těžkých kovů mohou mít nežádoucí účinky na životní prostředí a v neposlední řadě také na lidské zdraví. Kontaminace životního prostředí těžkými kovy představuje celosvětový problém. Pro buněčný metabolismus jsou některé z těchto kovů nezbytné, ale ve větším množství jsou toxické a často se v těle kumulují.

Kovy v přírodním prostředí

Uvolňování rizikových kovů do životního prostředí je způsobeno zejména antropogenní činností. V důsledku nízkého stupně degradace se kovy hromadí v půdě, vodních sedimentech a následně se dostávají do potravního řetězce [1]. Téměř všechny kovy jsou v závislosti na geologických podmínkách přirozeně

obsaženy ve stopových množstvích ve vodách a v dalších složkách vodního ekosystému.

Monitoring kovů v životním prostředí

Těžké kovy představují v oblasti škodlivých cizorodých látek anorganického původu největší problém. Mezi nejvíce sledované a potenciálně nebezpečné prvky ve vodním prostředí se řadí především rtuť, kadmium, olovo, chrom, zinek a měď [2], jelikož nejsou biologicky odbouratelné. Většina kovů vykazuje velkou afinitu k vazbě s aminokyselinami a SH skupinami bílkovin a působí tak jako enzymové jedy [3]. Koncentrace kovů ve vodě není stálá vlivem mnoha faktorů. Prostá koncentrace kovu ve vodě nemůže být hlavním indikátorem zatížení vodního ekosystému. Vhodnější ukazatel znečištění složek vodního prostředí cizorodými látkami je především sediment a ryby (zejména dravé druhy ryb) [4]. Monitoringu kontaminace životního prostředí těžkými kovy je věnována poměrně velká pozornost [5-8], nejen z pohledu ekologického ale také hygienického. Dobře dostupným

environmentálním vzorkem odrážejícím vliv činnosti člověka na kontaminaci životního prostředí těžkými kovy představují srážkové vody. Stanovení těžkých kovů v dešťové vodě je jednoduchý, praktický a užitečný způsob, jak kontrolovat množství těchto kovů v životním prostředí. Zinek, kadmium, olovo a měď patří do skupiny těžkých kovů, které představují závažný problém, a to zejména ve vztahu k jejich toxicitě, která může způsobit akutní a chronické intoxikace. Existují dva pohledy na znečištění životního prostředí těžkými kovy. První představuje výskyt těchto kovů v horninách, ze kterých mohou být postupně uvolňovány a vstupovat do rostlin, respektive do potravního řetězce. Druhá možnost výskytu těžkých kovů v životním prostředí člověka představuje důsledek lidské činnosti (těžba a zpracování rud, chemický průmysl). K detekci těžkých kovů jsou využívány různé analytické metody od spektroskopických až po elektrochemické. Mezi nejčastěji používanou metodu patří

atomová absorpční spektrometrie (AAS) s plamennou i elektrotermickou atomizací, pomocí níž dokážeme analyzovat široké spektrum biologických a environmentálních vzorků. Mezi metody využívající pro stanovení kovů indukčně vázaného plazmatu patří hmotnostní spektrometrie (ICP-MS) a optická emisní spektrometrie (ICP-OES) [9-14]. Nevýhodou těchto metod je poměrně náročná obsluha a vysoké pořizovací ceny přístrojů. Kromě těchto spektrálních metod jsou stále častěji využívány ekonomicky méně nákladné, rychlé a citlivé metody elektrochemické [15-17].

Na závěr je dobré zdůraznit, že vodní prostředí je velmi náchylné vůči kontaminantům, které se jednoduše šíří potravním řetězcem. Vzhledem k široké rozličnosti a významnosti organismů, žijících ve vodním ekosystému je velmi důležité sledovat a popsat možné nežádoucí účinky kovů a stanovit jejich efektivní koncentraci.

Poděkování Práce byla finančně podpořena projektem NANOLABSYS CZ.1.07/2.3.00/20.014

Literatura

1. Cornelis, R., et al., *Handbook of Elemental Speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health*.2005: Chichester: J Wiley & Sons, Ltd. UK.
2. Svobodova, Z., et al., *Nemoci sladkovodních a akvarijních ryb*.2007: Informatorium Praha.
3. Bartik, M. and A. Piskac, *Veterinarni toxikologie*1974: SZN Praha. 304.
4. Navratil, S., Z. Svobodova, and Z. Kucky, *Choroby ryb*2000: ISBN Brno.





5. Celechovska, O., et al., *Distribution of metals in tissues of the common carp (Cyprinus carpio L.)*. Acta Veterinaria Brno, 2007. **76**: p. S93-S100.
6. Harkabusova, V., et al., *Monitoring of risk metals in chub (Leuciscus cephalus L.) from the Svitava and Svratka rivers in the urban area of Brno, Czech Republic*. Acta Veterinaria Brno, 2012. **81**(1): p. 69-73.
7. Kensova, R., et al., *Concentrations of Metals in Tissues of Fish from the Vestonice Reservoir*. Acta Veterinaria Brno, 2010. **79**(2): p. 335-345.
8. Sychra, J., et al., *Lead, mercury and cadmium content in bottom sediments, reed (Phragmites australis) beds and great pond snails (Lymnaea stagnalis) in fishponds and the role of littoral zones in their accumulation*. Acta Veterinaria Brno, 2011. **80**(3): p. 313-+.
9. Belanovic, S., et al., *Influence of zn on the availability of cd and cu to vaccinium species in unpolluted areas - a case study of stara planina mt. (serbia)*. Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, 2013. **8**(3): p. 5-14.
10. Conceicao, F.T., G.R.B. Navarro, and A.M. Silva, *Anthropogenic Influences on Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn Concentrations in Soils and Sediments in a Watershed with Sugar Cane Crops at Sao Paulo State, Brazil*. International Journal of Environmental Research, 2013. **7**(3): p. 551-560.
11. Konz, I., et al., *Quantitative bioimaging of trace elements in the human lens by LA-ICP-MS*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014. **406**(9-10): p. 2343-2348.
12. Spiric, Z., et al., *Air Pollution Study in Croatia Using Moss Biomonitoring and ICP-AES and AAS Analytical Techniques*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2013. **65**(1): p. 33-46.
13. Almeida, T.S., et al., *Development of a simple and fast ultrasound-assisted extraction method for trace element determination in tobacco samples using ICP-MS*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2014. **94**(8): p. 756-764.
14. Capelli, C., et al., *Determination of Arsenic, Cadmium, Cobalt, Chromium, Nickel, and Lead in Cosmetic Face-Powders: Optimization of Extraction and Validation*. Analytical Letters, 2014. **47**(7): p. 1201-1209.
15. Adam, V., et al., *Study of metallothionein modified electrode surface behavior in the presence of heavy metal ions-biosensor*. Electroanalysis, 2005. **17**(18): p. 1649-1657.
16. Fialova, D., et al., *Sosedka Pegmatite Metal Ions Composition Determined by Voltammetry*. International Journal of Electrochemical Science, 2013. **8**(6): p. 7853-7867.
17. Krystofova, O., et al., *Electrochemical Microsensors for the Detection of Cadmium(II) and Lead(II) Ions in Plants*. Sensors, 2010. **10**(6): p. 5308-5328.



DÁLKOVĚ ŘÍZENÉ ROBOTICKÉ SYSTÉMY A JEJICH APLIKACE

Lukáš Nejd1,2, Jiří Kudr1,2, Branislav Ruttkay-Nedecký1,2, Marie Konečná1,2,
Lukáš Zima1, Vojtěch Adam1,2, René Kizek1,2

¹ Ústav chemie a biochemie Agronomická fakulta, Mendelova univerzita v Brně,
Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika

² Středoevropský technologický institut, Vysoké učení technické v Brně, Technická 10, 616 00
Brno, Česká republika

Klíčová slova: polarografické metody; robotický systém; biosenzor; enzymatické reakce

Úvod

V roce 1920 poprvé použil slovo robot ve spojení s neživou bytostí český spisovatel Karel Čapek ve svém vědeckofantastickém dramatu R. U. R (Rossumovi univerzální roboti) [1]. Od této chvíle se toto označení začalo používat pro stroj pracující s určitou mírou samostatnosti. První patent týkající se robotiky podal v roce 1954 George Devol. Jeho společnost Unimation poprvé vyrobila průmyslového robota, který byl zaveden do průmyslové výroby v roce 1961 [2]. První mobilní roboti se začaly objevovat v 70. letech 20. století [3]. Díky objevu polarografie, za kterou dostal Jaroslav Heyrovský v roce 1959 Nobelovu cenu, se od 30. let 20. století začaly rozvíjet polarografické metody [4]. Vynález polarografie vytvořil základ pro vývoj nových elektrochemických metod, které jsou využívány spolu s Lab-on-a-chip systémy. S rozvojem počítačových technologií byly polarografické metody automatizovány [5]. Dalším krokem pro vývoj dálkových robotických systémů (Lab-on-a-robot) byla miniaturizace zavedených metod a mikrofluidika

s biosenzory. Elektrochemické biosenzory mají široké spektrum uplatnění. Uplatňují se například v potravinářském a farmaceutickém průmyslu, ve veterinární medicíně nebo při monitorování životním prostředí. Pomocí biosenzorů lze stanovit anorganické [6] i organické látky [7] nebo alkoholy [8]. Kromě elektrochemických biosenzorů existují biosenzory optické, jejichž principem je interakce světelného záření s chemickými látkami [9]. Dalším typem jsou kalorimetrické senzory, využívající změnu teploty v průběhu enzymatických reakcí [10].

Současná generace robotů je schopna pracovat v extrémních podmínkách (v mořských hlubinách, sopkách, bojištích a vesmíru). Důraz je kladen především na efektivní pohyb a dálkové ovládání, díky kterému provádí operátor kontrolu nad robotem v reálném čase. Existuje mnoho způsobů, jakými se robotická zařízení mohou pohybovat. Některá dokáží napodobovat plazení [11], jiná se pohybují pomocí pásů [12, 13], kol [14, 15], noh [16-18], létají [19, 20] nebo plavou [21]. Přehled dálkově řízených robotických systémů uplatňujících se ve vojenských a



výzkumných oblastech obsahují následující kapitoly.

Armádní dálkově řízení roboti

iRobot 510 PackBot

PackBot je dálkově ovládané mobilní robotické vozítko. Existuje celkem 5 konfigurací tohoto robota, které jsou využívány pro různé situace. Konfigurace HazMat Technicians umožňuje detekci a identifikaci chemikálií, radiace nebo organických sloučenin [22]. Konfigurace First Responders umožňuje zneškodňování bomb a prohlídku nebezpečných míst [23]. Používá se především při misích zásahových jednotek. Robot PackBot překoná svahy se sklonem 60 stupňů. Celkem je možné na robota připevnit tři druhy manipulátorů, přičemž největší z nich dosahuje délky 208 cm. PackBot je zřejmě nejúspěšnějším profesionálním robotem, který byl nasazen na několika kontinentech při krizových situacích. V roce 2009 zasahoval v Iráku a zachránil velké množství lidí [22, 24], pomáhal po teroristických útocích na Světové obchodní centrum v roce 2001 nebo po havárii jaderné elektrárny Fukušima v roce 2011.

Dálkový průzkum oceánu

Spray Glider

Robot Spray Glider je autonomní mobilní ponorka s délkou 2 m a s rozpětím 1.2 m [25]. V současnosti je Spray Glider vybaven tepelnými, vodivostními a

tlakovými senzory [25, 26]. Dále ponorka obsahuje optický senzor, který měří zákal, jež souvisí s biomasou ve vodě. Ponorka umožňuje provádět misi po dobu šesti měsíců a je schopna za den urazit 20 km. Celkově ponorka urazí během celé mise kolem 3 600 km.

Autonomous Benthic Explorer (ABE)

ABE je robotické plavidlo určené pro mapování mořského dna v hloubkách 5 km. Hlavním úkolem je zlokalizovat, zmapovat a vyfotografovat dříve neobjevené pole vysokoteplotních podmořských hydrotermálních otvorů [27, 28]. K mapování využívá multibeam sonar, který zaznamenává tvar mořského dna. Plocha a detail mapování závisí na vzdálenosti ABE od mořského dna. ABE je vybaven senzory, zaznamenávající teplotu [29], slanost a magnetismus mořského dna. Dále ponorka obsahuje optický senzor na měření zákalu [29].

Jason a Medea

Jason a Medea jsou dálkově ovládaná hluboko potápěcí plavidla (ROV) [30]. Jason je ovládán dálkově z lodi a umožňuje pracovat v hloubkách kolem 6,5 km [31]. S lodí je spojen kabelem dlouhým 9 km [32]. Jason je vybaven několika barevnými videokamerami, fotoaparátem, zobrazovacím sonarem, multibeam sonarem pro mapování mořského dna a dvěma robotickými manipulačními rameny na sběr vzorků [31]. Ramena umožňují Jasonovi provádět celou škálu vědeckých úkolů, včetně měření teploty nebo odběr vzorků vody, hornin, sedimentů a biologických organismů [32]. Jason je používán posledních 10 let na průzkum



hydrotermálních otvorů v Tichém, Atlantském a Indickém oceánu.

Dálkový průzkum sopek

Dante II

Dante II je robot, pohybující se pomocí kombinovaného systému noh a slačovacího systému [33]. V roce 1994 byl Dante II použit v odlehlé aljašské sopce Mt. Spurr, kde zkoumal její kráter [34, 35]. Robot byl ovládán z výzkumné stanice vzdálené 120 km od místa měření. Robot je vybaven navigačními a vědeckými senzory, mezi něž patří senzory síly

umístěné na nohou robota, skenovací laser, svahoměr, senzor pro měření plynů a videokamery [33]. Také obsahuje senzor na snímání topografie terénu, jehož výsledky jsou zásadní pro slačování robota [33]. Použití dálkově ovládacích robotů při analýzách kráterů sopek otevírá nové možnosti pro vulkanology.

Poděkování

Autoři děkují za finanční podporu projektu NANOLABSYS CZ.1.07/2.3.00/20.0148

Literatura

1. Kinyon, K., *The phenomenology of robots: Confrontations with death in Karel Capek's 'R.U.R.'* Science-Fiction Studies, 1999. **26**: p. 379-400.
2. Ballard, L.A., et al., *George Charles Devol, Jr.* Ieee Robotics & Automation Magazine, 2012. **19**(3): p. 114-119.
3. Raphael, B., *Robot Shakey and his successors* Computers and People, 1976. **25**(10): p. 7-&.
4. Heyrovsky, J., *Hungarian-Czechoslovak polarographic conference* Nature, 1955. **176**(4488): p. 865-866.
5. Pizeta, I. and M. Branica, *Compuer automation of polarographic analyzer PAR-384B and development of specific implementation software* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1988. **250**(2): p. 293-299.
6. Evtuyugin, G.A., et al., *A cholinesterase sensor based on a graphite electrode modified with 1,3-disubstituted calixarenes.* Journal of Analytical Chemistry, 2003. **58**(12): p. 1151-1156.
7. Garcia, C.A.B., G.D. Neto, and L.T. Kubota, *New fructose biosensors utilizing a polypyrrole film and D-fructose 5-dehydrogenase immobilized by different processes.* Analytica Chimica Acta, 1998. **374**(2-3): p. 201-208.



8. Reshetilov, A.N., et al., *Detection of ethanol in a two-component glucose/ethanol mixture using a nonselective microbial sensor and a glucose enzyme electrode*. Biosensors & Bioelectronics, 1998. **13**(7-8): p. 787-793.
9. Kuznetsov, V.V. and S.V. Sheremet'ev, *Sensing elements of optical sensors based on polystyrene with covalently immobilized reagents*. Journal of Analytical Chemistry, 2007. **62**(3): p. 270-278.
10. Danielsson, B., *Calorimetric biosensors* Journal of Biotechnology, 1990. **15**(3): p. 187-200.
11. Kano, T. and A. Ishiguro, *Obstacles Are Beneficial to Me! Scaffold-based Locomotion of a Snake-like Robot Using Decentralized Control*, in *2013 Ieee/Rsj International Conference on Intelligent Robots and Systems*, N. Amato, Editor 2013, Ieee: New York. p. 3273-3278.
12. Wells, P. and D. Deguire, *TALON (TM) - A universal unmanned ground vehicle platform, enabling the mission to be the focus*, in *Unmanned Ground Vehicle Technology VII*, G.R. Gerhart, C.M. Shoemaker, and D.W. Gage, Editors. 2005, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham. p. 747-757.
13. Youk, G.U., et al., *Radiation hardening of robotic control components against terrestrial radiation*. Robotics for Challenging Environments, ed. L.A. Demsetz1994, New York: Amer Soc Civil Engineers. 248-254.
14. Suzumura, A. and Y. Fujimoto, *Real-Time Motion Generation and Control Systems for High Wheel-Legged Robot Mobility*. Ieee Transactions on Industrial Electronics, 2014. **61**(7): p. 3648-3659.
15. Chen, S.C., et al., *Quattroped: A Leg-Wheel Transformable Robot*. Ieee-Asme Transactions on Mechatronics, 2014. **19**(2): p. 730-742.
16. Wooden, D., et al., *Autonomous Navigation for BigDog*. 2010 Ieee International Conference on Robotics and Automation (Icra), 2010: p. 4736-4741.
17. Lee, D.V. and A.A. Biewener, *Biomechanical Analyses of Goats and Dogs in the BigDog Project*. Integrative and Comparative Biology, 2011. **51**: p. E78-E78.
18. Dalton, G., *Atlas - Road robot*. Industrial Robot, 1997. **24**(2): p. 140-&.
19. Wei, H.X., et al., *A novel autonomous self-assembly distributed swarm flying robot*. Chinese Journal of Aeronautics, 2013. **26**(3): p. 791-800.
20. Daler, L., et al., *A Flying Robot with Adaptive Morphology for Multi-Modal Locomotion*, in *2013 Ieee/Rsj International Conference on Intelligent Robots and Systems*, N. Amato, Editor 2013, Ieee: New York. p. 1361-1366.





21. Watson, S.A. and P.N. Green, *Depth Control for Micro-autonomous Underwater Vehicles (mu AUVs): Simulation and Experimentation*. International Journal of Advanced Robotic Systems, 2014. **11**.
22. Yamauchi, B.M., *PackBot: A versatile platform for military robotics*, in *Unmanned Ground Vehicle Technology VI*, G.R. Gerhart, C.M. Shoemaker, and D.W. Gage, Editors. 2004, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham. p. 228-237.
23. Young, S.H. and P. Martin, *RSTA sensor integration onto PackBot for urban operations*, in *Unmanned Ground Vehicle Technology VI*, G.R. Gerhart, C.M. Shoemaker, and D.W. Gage, Editors. 2004, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham. p. 238-248.
24. Rudakevych, P., S. Clark, and J. Wallace, *Integration of the Fido explosives detector onto the PackBot EOD UGV - art. no. 656125*, in *Unmanned Systems Technology IX*, G.R. Gerhart, D.W. Gage, and C.M. Shoemaker, Editors. 2007, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham. p. 56125-56125.
25. Sherman, J., et al., *The autonomous underwater glider "spray"*. Ieee Journal of Oceanic Engineering, 2001. **26**(4): p. 437-446.
26. Todd, R.E., D.L. Rudnick, and R.E. Davis, *Monitoring the greater San Pedro Bay region using autonomous underwater gliders during fall of 2006*. Journal of Geophysical Research-Oceans, 2009. **114**.
27. German, C.R., et al., *Hydrothermal exploration with the Autonomous Benthic Explorer*. Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers, 2008. **55**(2): p. 203-219.
28. Ferri, G., M.V. Jakuba, and D.R. Yoerger, *A novel trigger-based method for hydrothermal vents prospecting using an autonomous underwater robot*. Autonomous Robots, 2010. **29**(1): p. 67-83.
29. Yoerger, D.R., et al., *Multisensor mapping of the deep seafloor with the autonomous BenthicExplorer*. Proceedings of the 2000 International Symposium on Underwater Technology 1998, New York: Ieee. 248-253.
30. Ballard, R.D., *The MEDEA-JASON remotely operated vehicle system* Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers, 1993. **40**(8): p. 1673-&.
31. Pettitt, R.A., et al., *Power system for the new Jason ROV*. Oceans '04 Mts/Ieee Techno-Ocean '04, Vols 1- 2, Conference Proceedings, Vols. 1-42004, New York: Ieee. 1727-1731.
32. Bachmayer, R., et al., *Oceanographic research using remotely operated underwater robotic vehicles: Exploration of hydrothermal vent sites on the mid-atlantic ridge at 37 degrees North 32 degrees West*. Marine Technology Society Journal, 1998. **32**(3): p. 37-47.
33. Bares, J.E. and D.S. Wettergreen, *Dante II: Technical description, results, and lessons learned*. International Journal of Robotics Research, 1999. **18**(7): p. 621-649.





34. Wettergreen, D., H. Pangels, and J. Bares, *Behavior-based gait execution for the Dante II walking robot*. Iros '95 - 1995 Ieee/Rsj International Conference on Intelligent Robots and Systems: Human Robot Interaction and Cooperative Robots, Proceedings, Vol 3, ed. K. Ikeuchi and P. Khosla 1995, Los Alamitos: I E E E, Computer Soc Press. 274-279.
35. Seltzer, R., *Robot Dante-II probes inside Alaskan volcano* Chemical & Engineering News, 1994. 72(33): p. 36-37.



HISTORIE DOBÝVÁNÍ MARSU

Lukáš Nejdrl^{1,2}, Jiří Kudr^{1,2}, Lukáš Zima¹, Branislav Ruttkay-Nedecký^{1,2},
Marie Konečná^{1,2}, Vojtěch Adam^{1,2} a René Kizek^{1,2}

¹ Ústav chemie a biochemie Agronomická fakulta, Mendelova univerzita v Brně,
Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika

² Středoevropský technologický institut, Vysoké učení technické v Brně, Technická 10, 616 00
Brno, Česká republika

Klíčová slova: organické molekuly; Mars; plynová chromatografie; hmotnostní spektrometrie

Viking 1 a Viking 2

Program Viking se skládal ze dvou amerických kosmických sond Viking 1 a Viking 2, vyslaných v 70. letech 20. století na Mars. Sondy měly za úkol zmapovat přistávací plochy a dopravit dva přistávací moduly na povrch Marsu. Přistávací moduly měly za úkol zjistit základní složení půdy na Marsu a vyhledat a změřit organické látky v půdě [1]. Půda byla zahřívána za účelem rozbití organických molekul. Výsledné plyny a těkavé látky byly analyzovány pomocí plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií. V místě přistání Viking 1 byla zjištěna pouze voda se stopami chlormethanu a v místě přistání Viking 2 byla zjištěna voda a oxid uhličitý [2].

Pathfinder

Pathfinder přistál s malým mobilním vozítkem Sojourner [3] na povrchu Marsu 4. července 1997 [4-8]. Analýzy povrchu byly uskutečněny pomocí tří vědeckých nástrojů: Imager for Mars Pathfinder (IMP) [9], α -proton x-ray spectrometer (APXS) [10-12] a Atmospheric Structure

Investigation/Meteorology Package [5, 13, 14]. Robotické vozítko Sojourner provádělo analýzu kamenů pomocí APXS. Spektrometr byl schopen zjistit přítomnost skoro všech prvků, které byly zastoupeny více jak 0.1 %.

Spirit a Opportunity

Spirit spolu s Opportunity byla vesmírná vozítka účastníci se mise Mars Exploration Rover. Spirit přistál na povrchu Marsu 4. ledna 2004, Opportunity 25. ledna 2004. Jako přistávací plocha pro Spirit byl vybrán kráter Gusev [15-17], pro Opportunity to byla planina Meridiani Planum [17]. Obě sondy se skládaly z pohyblivého vozítka, plošiny pro měkké přistání, tepelného štítu, přeletového meziplanetárního stupně a z pohonných látek. Hlavním úkolem robotických vozítek bylo hledat kameny a půdu, v nichž by se našly důkazy o přítomnosti vody [16]. Během mise bylo pořízeno více jak tisíc fotografií povrchu Marsu. K pořizování fotografií byla vozítka vybavena panoramatickou kamerou, která umožňovala stereoskopické snímkování terénu. Pro měření byl využit miniaturní



spektrometr tepelných emisí, který zkoumal nerosty na základě jejich tepelného vyzařování [18]. Dále Mössbauerův spektrometr pro hledání sloučenin železa [90, 91], spektrometr rentgenového a alfa záření [17, 20]. 5. března 2004 našel Spirit první známky vody v kameni „Humphrey“. Kámen byl zformován z magmatu. Životnost obou vozítek byla odhadována na 90 marsovských dní [21]. Robotické vozítko Spirit vydrželo v provozu přes šest let. Poslední zprávu vyslalo 22. 3. 2010. Robotické vozítko Opportunity je stále v provozu.

Phoenix

Phoenix je prvním mobilním robotickým vozítkem, patřící do třídy Scout, vyslaným organizací NASA na Mars [22, 23]. Mise začala 25. května 2008 a trvala celkem 5 měsíců [95]. Phoenix přistál na pláních Vastitas Borealis [24]. Hlavním úkolem Phoenixe bylo prozkoumat terén planety [96], hledat známky vody v půdních sedimentech a studovat vlastnosti atmosféry a klimatické jevy [22]. Phoenix byl vybaven robotickým ramenem z hliníku a titanu. Rameno obsahovalo lopatku s čepelí pro kopání do půdy a motorovou škrabku pro rozbíjení zmrzlé půdy [26]. Během zkoumání terénu prováděl Phoenix vizuální analýzu a sběr vzorků půdy, kde sledoval především vodu a sloučeniny obsahující uhlík. Analýzy byly prováděny pomocí mikroskopického, elektrochemického a vodivostního analyzátoru (MECA). MECA se skládal ze čtyř analytických částí „wet chemistry lab“ (WCL) [98], optického spektrometru a z tepelné a elektrické sondy [28]. WCL je určena ke stanovení kationtů (Cd^{2+}),

aniontů (NO_3^-) a rozpuštěných plynů (O_2 a CO_2) [29]. Chemická analýza probíhá v uzavřené cele, která je napojená na zásobník s vodou. Voda v zásobníku je zahřívána na vysokou teplotu a odváděna do měřicí cely vybavené elektrochemickými analyzátoři. Celá analýza probíhá při teplotě 20 ± 0.5 °C [29]. Důkazy o výskytu MgCO_3 a FeCO_3 byly nalezeny v atmosférickém prachu [30] a na povrchu skal [31]. Koncentrace iontů (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) byly měřeny za použití řady iontových selektivních elektrod, vodivost roztoku byla měřena pomocí vodivostní cely [32]. Bylo stanoveno, že v pracovní oblasti Phoenixe je mírně alkalická půda (pH 7.7) a dominují zde uhličitany a chloristany [32]. Phoenix provedl první atmosférická měření z povrchu Marsu [22]. Změřená data byla použita k vytvoření The NASA Ames Mars General Circulation Model (GCM version 2.1) [22].

Curiosity

Robotické vozítko Curiosity přistálo na povrchu Marsu v srpnu 2012 [33]. Jako přistávací plocha pro Curiosity byl vybrán kráter Gale [34-36]. Životnost Curiosity je odhadována na 23 měsíců. Hlavním úkolem Curiosity je hledání důkazu známek života [34]. Byly provedeny chemické analýzy fylosilikátů. Největší množství jich bylo nalezeno v Mawrth Vallis [34, 37]. Dále byly v této oblasti detekovány sulfáty [37, 38]. Mobilní laboratoř obsahuje hmotnostní spektrometr, který umožňuje detekovat organický uhlík v půdě [33]. Curiosity dále obsahuje Radiation Assessment Detector (RAD) k měření kosmického záření a energetického vyzařování částic v prostředí



[39], Dynamic Albedo of Neutrons (DAN) pro měření výskytu vody pomocí detekce rychlosti a energie neutronů [40-43], Alpha Particle X-Ray Spectrometer (APXS) k měření množství chemických prvků v horninách a půdách vystavením materiálů alfa a rentgenovému záření [37, 44, 45], Chemistry and Camera (ChemCam) pro měření hornin a zemin z dálky pomocí laseru a spektrografu [46, 47], který následně určí složení výsledné plazmy, Sample Analysis at Mars (SAM) instrument suite pro hledání sloučenin uhlíku, včetně methanu [48, 49] a analytickou laboratoř Chemistry and

Mineralogy (CheMin) [50]. CheMin se skládá z rentgenového difraktoru (XRD) [50] a rentgenového fluorescenčního přístroje (XRF). CheMin obdrží půdní vzorky z MSL Sample Acquisition/Sample Processing and Handling (SA/SPaH) systému a zpracuje je pomocí rentgenových spektroskopických metod pro stanovení minerálního složení půdy [51].

Poděkování:

Autoři děkují za finanční podporu projektu NANOLABSYS CZ.1.07/2.3.00/20.0148

Literatura

1. Clark, B.C. and D.C. Vanhart, *The salts of Mars Icarus*, 1981. 45(2): p. 370-378.
2. Navarro-Gonzalez, R., et al., *Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at midlatitudes on Mars (vol 115, E12010, 2010)*. Journal of Geophysical Research-Planets, 2011. 116.
3. Wilt, D.M., et al., *Photodetector development for the wheel abrasion experiment on the Sojourner microrover of the Mars Pathfinder mission*. Iecec-97 - Proceedings of the Thirty-Second Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Vols 1-4: Vol.1: Aerospace Power Systems and Technol; Vol 2: Electrochemical Technol, Conversion Technol, Thermal Management; Vols 3: Energy Systems, Renewable Energy Resources, Environmental Impact, Policy Impacts on Energy; Vol 4: Post Deadline Papers, Index1997, New York: Amer Inst Chemical Engineers. 738-742.
4. Stevenson, S.M. and E. Amer Inst Chem, *Mars Pathfinder Rover-Lewis Research Center technology experiments program*. Iecec-97 - Proceedings of the Thirty-Second Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Vols 1-4: Vol.1: Aerospace Power Systems and Technol; Vol 2: Electrochemical Technol, Conversion Technol, Thermal Management; Vols 3: Energy Systems, Renewable Energy Resources, Environmental Impact, Policy Impacts on Energy; Vol 4: Post Deadline Papers, Index1997, New York: Amer Inst Chemical Engineers. 722-727.
5. Spear, A.J. and M.P. Golombek, *Mars Pathfinder project progress report*. Acta Astronautica, 1996. 39(1-4): p. 91-99.



6. Barengoltz, J.B. and S.C.I. Inst Environm, *Microbiological cleanliness of the Mars Pathfinder spacecraft*. Institute of Environmental Sciences, 1997 Proceedings - Contamination Control 1997, Mt Prospect: Inst Environmental Sciences. 242-248.
7. Kallemeyn, P., et al., *The Mars Pathfinder mission*, in *Space Cooperation into the 21st Century*, P.M. Bainum, et al., Editors. 1997, Univelt Inc: San Diego. p. 333-346.
8. Cook, R.A. and A.J. Spear, *Back to Mars: The Mars Pathfinders mission*. Acta Astronautica, 1997. 41(4-10): p. 599-608.
9. Sullivan, R., et al., *Results of the imager for Mars Pathfinder windsock experiment*. Journal of Geophysical Research-Planets, 2000. 105(E10): p. 24547-24562.
10. Mishkin, A.H., et al., *Experiences with operations and autonomy of the Mars Pathfinder microrover*. 1998 Ieee Aerospace Conference Proceedings, Vol 21998, New York: Ieee. 337-351.
11. Bridges, N.T., J.A. Crisp, and J.F. Bell, *Characteristics of the Pathfinder APXS sites: Implications for the composition of Martian rocks and soils*. Journal of Geophysical Research-Planets, 2001. 106(E7): p. 14621-14665.
12. McSween, H.Y., et al., *Chemical, multispectral, and textural constraints on the composition and origin of rocks at the Mars Pathfinder landing site*. Journal of Geophysical Research-Planets, 1999. 104(E4): p. 8679-8715.
13. Schofield, J.T., et al., *The Mars Pathfinder atmospheric structure investigation meteorology (ASI/MET) experiment*. Science, 1997. 278(5344): p. 1752-1758.
14. Magalhaes, J.A., J.T. Schofield, and A. Seiff, *Results of the Mars Pathfinder atmospheric structure investigation*. Journal of Geophysical Research-Planets, 1999. 104(E4): p. 8943-8955.
15. Cabrol, N.A., et al., *Exploring Gusev Crater with Spirit: Review of science objectives and testable hypotheses*. Journal of Geophysical Research-Planets, 2003. 108(E12).
16. Arvidson, R.E., et al., *Overview of the Spirit Mars Exploration Rover Mission to Gusev Crater: Landing site to Backstay Rock in the Columbia Hills*. Journal of Geophysical Research-Planets, 2006. 111(E2).
17. Arvidson, R.E., *Introduction to special section on Spirit and Opportunity Results*. Journal of Geophysical Research-Planets, 2010. 115.
18. Christensen, P.R., et al., *Mineralogy at Meridiani Planum from the Mini-TES experiment on the Opportunity Rover*. Science, 2004. 306(5702): p. 1733-1739.





19. Morris, R.V., et al., *Mossbauer mineralogy of rock, soil, and dust at Meridiani Planum, Mars: Opportunity's journey across sulfate-rich outcrop, basaltic sand and dust, and hematite lag deposits*. Journal of Geophysical Research-Planets, 2006. 111(E12).
20. Goetz, W., et al., *Search for magnetic minerals in Martian rocks: Overview of the Rock Abrasion Tool (RAT) magnet investigation on Spirit and Opportunity*. Journal of Geophysical Research-Planets, 2008. 113(E5).
21. Allison, M., *Accurate analytic representations of solar time and seasons on Mars with applications to the Pathfinder/Surveyor missions*. Geophysical Research Letters, 1997. 24(16): p. 1967-1970.
22. Nelli, S.M., et al., *Simulations of atmospheric phenomena at the Phoenix landing site with the Ames General Circulation Model*. Journal of Geophysical Research-Planets, 2010. 115.
23. Goldstein, B., R. Shotwell, and Ieee, *Phoenix: The First Mars Scout Mission, in 2009 Ieee Aerospace Conference, Vols 1-72009*, Ieee: New York. p. 313-332.
24. Smith, P.H., et al., *H₂O at the Phoenix Landing Site*. Science, 2009. 325(5936): p. 58-61.
25. Mellon, M.T., et al., *The periglacial landscape at the Phoenix landing site*. Journal of Geophysical Research-Planets, 2009. 114.
26. McKay, C.P., et al., *The Icebreaker Life Mission to Mars: A Search for Biomolecular Evidence for Life*. Astrobiology, 2013. 13(4): p. 334-353.
27. Plemmons, D.H., et al., *Effects of the Phoenix Lander descent thruster plume on the Martian surface*. Journal of Geophysical Research-Planets, 2008. 113.
28. Hecht, M.H., et al., *Microscopy capabilities of the Microscopy, Electrochemistry, and Conductivity Analyzer*. Journal of Geophysical Research-Planets, 2008. 113.
29. Kounaves, S.P., et al., *Mars Surveyor Program '01 Mars Environmental Compatibility Assessment wet chemistry lab: a sensor array for chemical analysis of the Martian soil*. Journal of geophysical research, 2003. 108(E7): p. 13-1 - 13-12.
30. Bandfield, J.L., T.D. Glotch, and P.R. Christensen, *Spectroscopic identification of carbonate minerals in the martian dust*. Science, 2003. 301(5636): p. 1084-1087.
31. Ehlmann, B.L., et al., *Orbital Identification of Carbonate-Bearing Rocks on Mars*. Science, 2008. 322(5909): p. 1828-1832.
32. Kounaves, S.P., et al., *Wet Chemistry experiments on the 2007 Phoenix Mars Scout Lander mission: Data analysis and results*. Journal of Geophysical Research-Planets, 2010. 115.
33. Grotzinger, J.P., et al., *Mars Science Laboratory Mission and Science Investigation*. Space Science Reviews, 2012. 170(1-4): p. 5-56.





34. Poulet, F., et al., *Mineral abundances at the final four curiosity study sites and implications for their formation*. Icarus, 2014. 231: p. 65-76.
35. Golombek, M., et al., *Selection of the Mars Science Laboratory Landing Site*. Space Science Reviews, 2012. 170(1-4): p. 641-737.
36. Heverly, M., et al., *Traverse Performance Characterization for the Mars Science Laboratory Rover*. Journal of Field Robotics, 2013. 30(6): p. 835-846.
37. Campbell, J.L., et al., *Calibration of the Mars Science Laboratory Alpha Particle X-ray Spectrometer*. Space Science Reviews, 2012. 170(1-4): p. 319-340.
38. Farrand, W.H., et al., *Discovery of jarosite within the Mawrth Vallis region of Mars: Implications for the geologic history of the region*. Icarus, 2009. 204(2): p. 478-488.
39. Hassler, D.M., et al., *Mars' Surface Radiation Environment Measured with the Mars Science Laboratory's Curiosity Rover*. Science, 2014. 343(6169).
40. Mitrofanov, I.G., et al., *Dynamic Albedo of Neutrons (DAN) Experiment Onboard NASA's Mars Science Laboratory*. Space Science Reviews, 2012. 170(1-4): p. 559-582.
41. Jun, I., et al., *Neutron background environment measured by the Mars Science Laboratory's Dynamic Albedo of Neutrons instrument during the first 100 sols*. Journal of Geophysical Research-Planets, 2013. 118(11): p. 2400-2412.
42. Busch, M.W. and O. Aharonson, *Measuring subsurface water distribution using the Dynamic Albedo of Neutrons instrument on Mars Science Laboratory*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 2008. 592(3): p. 393-399.
43. Litvak, M.L., et al., *The Dynamic Albedo of Neutrons (DAN) experiment for NASA's 2009 Mars Science Laboratory*. Astrobiology, 2008. 8(3): p. 605-U11.
44. Campbell, J.L., et al., *Refinement of the Compton-Rayleigh scatter ratio method for use on the Mars Science Laboratory alpha particle X-ray spectrometer*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2013. 302: p. 24-31.
45. Campbell, J.L., *The instrumental blank of the Mars Science Laboratory alpha particle X-ray spectrometer*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2012. 288: p. 102-110.
46. Maurice, S., et al., *The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science Objectives and Mast Unit Description*. Space Science Reviews, 2012. 170(1-4): p. 95-166.





47. Fabre, C., et al., *Onboard calibration igneous targets for the Mars Science Laboratory Curiosity rover and the Chemistry Camera laser induced breakdown spectroscopy instrument*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2011. 66(3-4): p. 280-289.
48. Bishop, J.L., et al., *Coordinated analyses of Antarctic sediments as Mars analog materials using reflectance spectroscopy and current flight-like instruments for CheMin, SAM and MOMA*. Icarus, 2013. 224(2): p. 309-325.
49. Mahaffy, P.R., et al., *The Sample Analysis at Mars Investigation and Instrument Suite*. Space Science Reviews, 2012. 170(1-4): p. 401-478.
50. Bish, D.L., et al., *X-ray Diffraction Results from Mars Science Laboratory: Mineralogy of Rocknest at Gale Crater*. Science, 2013. 341(6153).
51. Zimmerman, W., et al., *MSL Chemistry and Mineralogy X-ray Diffraction X-ray Fluorescence (CheMin) Instrument*, in 2013 Ieee Aerospace Conference 2013, Ieee: New York.



MODIFIKOVANÉ PEVNÉ ELEKTRODY, PRO ANALÝZU TĚŽKÝCH KOVŮ V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

Lukáš Nejdřl^{1,2}, Jiří Kudr^{1,2}, Branislav Ruttkay-Nedecký^{1,2}, Marie Konečná^{1,2},
Lukáš Zima¹, Vojtěch Adam^{1,2}, René Kizek^{1,2}

¹ Ústav chemie a biochemie Agronomická fakulta, Mendelova univerzita v Brně,
Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika

² Středoevropský technologický institut, Vysoké učení technické v Brně, Technická 10, 616 00
Brno, Česká republika

Klíčová slova: těžké kovy; koncentrace; analytické metody; elektrochemické metody

Těžké kovy jsou přirozené složky zemské kůry. Lze je nalézt na mnoha místech, jako je půda, voda nebo vzduch. Vysoká koncentrace těžkých kovů může mít negativní vliv na lidské zdraví a životní prostředí. Znečištění těžkými kovy představuje globální problém. I když je mnoho těchto kovů nezbytných pro buněčný metabolismus, ve větším množství jsou toxické a často se v těle kumulují. K detekci těžkých kovů jsou využívány různé analytické metody od spektroskopických až po elektrochemické. Mezi nejrozšířenější metodu patří atomová absorpční spektrometrie (AAS), která dokáže analyzovat široké spektrum biologických a environmentálních vzorků [1-8]. Další využívané metody jsou ICP-MS [9-11], LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) [4, 6, 12, 13] nebo ICP-OES [2, 14, 15]. Nevýhodou výše uvedených metod je především složitá obsluha a vysoká cena přístrojů. Kromě těchto klasických spektrálních metod jsou stále častěji využívány metody elektrochemické [16]. Tyto metody jsou zpravidla levnější,

mají nižší nároky na kvalifikovanou obsluhu a mohou být miniaturizovány. K nejpoužívanějším elektrochemickým metodám patří diferenční pulzní anodická rozpouštěcí voltametrie (DPASV) [17-21], která využívá jako pracovní elektrodu visící rtuťovou kapkovou elektrodu. Nevýhodou je nemožnost miniaturizace a modifikace, a proto jsou vyvíjeny nové pevné elektrody, které tuto možnost mají [22]. Jednou z možností může být uhlíková špička [23], kterou lze jednoduchým způsobem modifikovat rtuťovým filmem. Tímto způsobem mohou být analyzovány směsné roztoky těžkých kovů podobným způsobem, jako na visící kapkové elektrodě. Výhodou této elektrody oproti kapkové rtuťové je možnost miniaturizace celého systému. Modifikovaná uhlíková špička může být využita v kombinaci s průtokovou celou. Tímto způsobem může být celý proces analýzy automatizován. Nevýhodou je nižší senzitivita oproti rtuťové elektrodě. Další možnostmi jsou mikroelektrody a tištěné elektrody. Se zmenšením elektrod dochází i k zhoršení detekčních limitů a citlivosti



v dŮsledku zmenšení aktivní plochy elektrod [24]. Tento problém může být vyřešen použitím nanomateriálů při výrobě elektrod. Nanomateriály zvýší aktivní plochu, což vede k zlepšení detekčního limitu. Jako nanomateriály se dají použít uhlíkové nanotrubic a nanotyčinky [25]. Vytváření nanostrukturovaných povrchů elektrod je možné buď přímým růstem uhlíkových nanotrubic přímo na substrátu [25, 26], nebo přípravou pasty s obsahem nanomateriálů ve formě prášku, který je smíchán s vhodným pojivem a nanesen na předem připravený substrát sítotiskem [148], máčením, dispenzerem, nástřikem atd. Tiskované mikroelektrody je možné

různě modifikovat za použití katalyzátorů [149] pro zlepšení detekčních limitů a lepší stanovení analytů. Uhlíkové tiskované elektrody se využívají v rozmezí potenciálů od - 1.6 po +1.1 V [24]. Elektrody jsou určeny pro elektrochemické analýzy v životním prostředí, klinické nebo zemědělsko-potravinářské oblasti [27]. Výhodou tiskovaných elektrod je jejich nízká cena [24] a jednoduchost použití.

Poděkování:

Autoři děkují za finanční podporu projektu NANOLABSYS CZ.1.07/2.3.00/20.0148

Literatura

1. Ucar, G., D. Bakircioglu, and Y.B. Kurtulus, *Determination of metal ions in water and tea samples by flame-AAS after preconcentration using sorghum in nature form and chemically activated*. Journal of Analytical Chemistry, 2014. **69**(5): p. 420-425.
2. Lech, T., *ICP OES and CV AAS in determination of mercury in an unusual fatal case of long-term exposure to elemental mercury in a teenager*. Forensic Science International, 2014. **237**: p. E1-E5.
3. Karadzic, M.E., et al., *Determination of pesticide and heavy metals in home-made and commercial fruit juice in the Montenegro area*. Journal of Environmental Protection and Ecology, 2014. **15**(1): p. 93-100.
4. Huang, L., et al., *Determination of Cadmium in Gannan Navel Orange using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Coupled with Partial Least Squares Calibration Model*. Journal of Applied Spectroscopy, 2014. **80**(6): p. 957-961.
5. Gomez-Nieto, B., et al., *Simultaneous and direct determination of iron and nickel in biological solid samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*. Talanta, 2013. **116**: p. 860-865.
6. Yao, M.Y., et al., *Assessment of feasibility in determining of Cr in Gannan Navel Orange treated in controlled conditions by laser induced breakdown spectroscopy*. Optics and Laser Technology, 2013. **52**: p. 70-74.



7. Imyim, A., P. Daorattanachai, and F. Unob, *Determination of Cadmium, Nickel, Lead, and Zinc in Fish Tissue by Flame and Graphite Furnace Atomic Absorption after Extraction with Pyrrolidine Dithiocarbamate and Activated Carbon*. Analytical Letters, 2013. **46**(13): p. 2101-2110.
8. Matsumiya, H., T. Kato, and M. Hiraide, *Ionic liquid-based extraction followed by graphite-furnace atomic absorption spectrometry for the determination of trace heavy metals in high-purity iron metal*. Talanta, 2014. **119**: p. 505-508.
9. Leme, A.B.P., et al., *Optimization of Sample Preparation in the Determination of Minerals and Trace Elements in Honey by ICP-MS*. Food Analytical Methods, 2014. **7**(5): p. 1009-1015.
10. Jiang, J., et al., *Multielemental Composition of Suet Oil Based on Quantification by Ultrawave/ICP-MS Coupled with Chemometric Analysis*. Molecules, 2014. **19**(4): p. 4452-4465.
11. Maciel, J.V., et al., *Feasibility of microwave-induced combustion for trace element determination in Engraulis anchoita by ICP-MS*. Food Chemistry, 2014. **145**: p. 927-931.
12. Awan, M.A., et al., *Determination of Heavy Metals in Ambient Air Particulate Matter Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Arabian Journal for Science and Engineering, 2013. **38**(7): p. 1655-1661.
13. Lee, Y., S.W. Oh, and S.H. Han, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) of Heavy Metal Ions at the Sub-Parts per Million Level in Water*. Applied Spectroscopy, 2012. **66**(12): p. 1385-1396.
14. Biro, M., et al., *Geochemical investigation of alluvial sediments: validation of ICP-OES determination of heavy metals. A case study from the Utrata River Valley (central Poland)*. Central European Journal of Chemistry, 2014. **12**(6): p. 687-699.
15. Mashhadizadeh, M.H., et al., *Solid phase extraction of trace amounts of silver, cadmium, copper, mercury, and lead in various food samples based on ethylene glycol bis-mercaptoacetate modified 3-(trimethoxysilyl)-1-propanethiol coated Fe₃O₄ nanoparticles*. Food Chemistry, 2014. **151**: p. 300-305.
16. Suturovic, Z., et al., *Determination of heavy metals in milk and fermented milk products by potentiometric stripping analysis with constant inverse current in the analytical step*. Food Chemistry, 2014. **155**: p. 120-125.
17. Kumar, K.Y., H.B. Muralidhara, and Y.A. Nayaka, *Magnificent adsorption capacity of hierarchical mesoporous copper oxide nanoflakes towards mercury and cadmium ions: Determination of analyte concentration by DPASV*. Powder Technology, 2014. **258**: p. 11-19.



18. Dong, Y.P., et al., *Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of Pb ion at a montmorillonites/polyaniline nanocomposite modified glassy carbon electrode*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014. **717**: p. 206-212.
19. Honorio, G.G., et al., *Use of boron-doped diamond electrode pre-treated cathodically for the determination of trace metals in honey by differential pulse voltammetry*. Food Control, 2014. **36**(1): p. 42-48.
20. Kucukkolbasi, S., et al., *The Use of Voltammetry for Sorption Studies of Pb²⁺ from Aqueous Media using Schiff Base Immobilized Biologic Polymer Material*. Water Air and Soil Pollution, 2013. **224**(3).
21. Tang, F.J., et al., *Determination of Trace Cadmium and Lead in Water Based on Graphene-modified Platinum Electrode Sensor*. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013. **41**(2): p. 278-282.
22. Ow-Yang, C.W., et al., *Work function tuning of tin-doped indium oxide electrodes with solution-processed lithium fluoride*. Thin Solid Films, 2014. **559**: p. 58-63.
23. Krystofova, O., et al., *Electrochemical Microsensors for the Detection of Cadmium(II) and Lead(II) Ions in Plants*. Sensors, 2010. **10**(6): p. 5308-5328.
24. Krejci, J., et al., *Screen-printed sensors with graphite electrodes - comparison of properties and physical method of sensitivity enhancement*. Microelectronics International, 2004. **21**(3): p. 20-24.
25. Klosova, K. and J. Hubalek, *Advanced electrodes with nanostructured surfaces for electrochemical microsensors*. Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science, 2008. **205**(6): p. 1435-1438.
26. Prasek, J., et al., *Nanopatterned working electrode with carbon nanotubes improving electrochemical sensors*, in *2006 Ieee Sensors, Vols 1-32006*. p. 1257-1260.
27. Tudorache, M. and C. Bala, *Biosensors based on screen-printing technology, and their applications in environmental and food analysis*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007. **388**(3): p. 565-578.
28. Mokrushina, A.V., et al., *Enhanced hydrogen peroxide sensing based on Prussian Blue modified macroporous microelectrodes*. Electrochemistry Communications, 2013. **29**: p. 78-80.

ORFEUS-HOPE

Lukáš Nejd1^{1,2}, Jiří Kudr^{1,2}, Branislav Ruttkay-Nedecký^{1,2}, Marie Konečná^{1,2}
Lukáš Zima¹, Vojtěch Adam^{1,2} a René Kizek^{1,2}

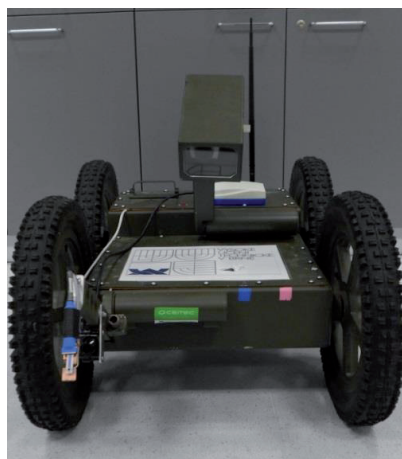
¹ Ústav chemie a biochemie Agronomická fakulta, Mendelova univerzita v Brně,
Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika

² Středoevropský technologický institut, Vysoké učení technické v Brně, Technická 10, 616 00
Brno, Česká republika

Klíčová slova: robotický systém; kosmický výzkum;

V současné době jsou roboti nejvíce používáni v průmyslu (výrobní linky, obráběcí centra), kde umožňují vysokou produktivitu a přesnost práce, které člověk není schopen dosáhnout. Jednou z mnoha oblastí dálkově řízených robotických systémů jsou místa pro lidi riskantní nebo nepřístupná. Z tohoto důvodu je snaha o vývoj robotických zařízení, které jsou schopné analyzovat vzorky v místě jejich výskytu, a odesílat získaná data na vzdálenou stanici. Díky rozvoji těchto technologií mohou být různé environmentální problémy řešeny bez rizika pro člověka. Znalosti získané z používání těchto technologií mohou být dále použity v kosmickém výzkumu. V současnosti je ve spolupráci s MENDELU a VUT vyvíjena robotická platforma ORFEUS-HOPE, která bude v budoucnu schopna analyzovat kapalné vzorky obsahující kontaminaci těžkým kovem. Původně bylo robotické vozítko ORPHEUS určeno pro účely armády jako protichemický robot vybavený radiačními nebo biologickými senzory a infračerveným teplotním senzorem Raytek Thermalert MID [1]. ORPHEUS může

operovat jak ve venkovním prostředí, tak i uvnitř budov [2]. Robot je schopen překonávat překážky o výšce 20 cm a umožňuje práci i za snížené viditelnosti nebo v noci. Dále je robot vybaven dvěma kamerami: první pan/tilt color camera s manuálním nebo automatickým nastavením parametrů, a druhou rigid high resolution color kamerou. ORPHEUS je vybaven vertikálně se pohybujícím ramenem, na němž je připevněna konzola na tištěné elektrody. Operátor je vybaven brýlemi s displejem s inerciální měřicí jednotkou. Data pohybů hlavy jsou matematicky zpracovány a odeslány na robota, který tyto pohyby kopíruje [1]. Základní provozní parametry jsou uvedeny v následující tabulce:



50



Tabulka základních provozních parametrů robotické platformy ORFEUS-HOPE

Parametry	Hodnota
Rozměry	881x590x426 mm
Obvod kol	426 mm
Hmotnost	42 kg
Doba provozu	Od 90 min po 4 hodiny
Operační teplota	Od -32°C do 85°C
Dobíjecí napětí	18-32 V
Maximální dobíjecí proud	5A
Nejvyšší rychlost	3.6 km/h
Maximální výška překážek	20 cm
Max. převýšení	31°
Max. dosah (kabel)	100 m
Max. dosah (bezdrátově)	1km (line-of-sight)



Poděkování:

Autoři děkují za finanční podporu projektu NANOLABSYS CZ.1.07/2.3.00/20.0148

Literatura

1. Zalud, L., *Orpheus - Universal reconnaissance teleoperated robot*, in *Robocup 2004: Robot Soccer World Cup VIII*, D. Nardi, et al., Editors. 2005, Springer-Verlag Berlin: Berlin. p. 491-498.
2. Zalud, L., *System for real-time mobile robot control through visual telepresence*. Annals of DAAAM for 2004 & Proceedings of the 15th International DAAAM Symposium: intellignet manufacturing & automation: globalisation - technology - men - nature, ed. B. Katalinic2004, Wien: Daaam Int Vienna. 495-496.



Rejstřík

A

Vojtěch ADAM.....10, 13, 21, 26, 30, 33, 39, 46, 50

H

Zbyněk HEGER.....21

David HYNEK.....13, 17, 26, 30

K

Renáta KENŠOVÁ.....26, 30

René KIZEK.....13, 17, 21, 26, 30, 33, 39, 46, 50

Marie KONEČNÁ..... 33, 39, 46, 50

Jiří KUDR..... 33, 39, 46, 50

N

Hoai Viet NGUYEN.....17

Lukáš NEJDL.....17, 20, 33, 39, 46, 50

R

Branislav RUTTKAY-NEDECKÝ..... 33, 39, 46, 50

T

Kateřina TMEJOVÁ.....13

Z

Luděk ŽALUD.....17

Lukáš ZIMA.....17, 33, 39, 46, 50

Ondřej ZÍTKA.....21



2000 – Milénium životního prostředí – čas k činům

RIV: B-Odborná kniha původních experimentálních výsledků.

Vedoucí autorského kolektivu: Prof. Ing. René Kizek, Ph.D.

Recenzenti: Doc. PharmDr. Petr Babula, Ph.D., Doc. RNDr. Miroslav Pohanka, Ph.D.

Vydavatel: Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno

Tisk: Vydavatelství Mendelovy univerzity v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno

Texty neprošly jazykovou úpravou.

Zpracování sborníku: Martina Ryvolová

Vydání: první, 2014

Počet stran: 68

Náklad: 20 ks

ISBN: 978-80-7509-021-8



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



