

Cizorodé prvky v potravinách

Veronika Sobková

Bakalářská práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav potravinářského inženýrství

akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Veronika SOBKOVÁ**

Studijní program: **B 2901 Chemie a technologie potravin**

Studijní obor: **Chemie a technologie potravin**

Téma práce: **Cizorodé prvky v potravinách**

Zásady pro vypracování:

- Charakterizujte toxické prvky.
- Popiště ekologický význam olova, kadmia, rtuti a arsenu.
- Zpracujte poznatky o problematice výskytu toxických prvků v potravinách.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

[1] BENCKO, V. – CIKRT, M. – LENER, J. Toxické kovy v životním a pracovní prostředí člověka, Praha 1995.

[2] CIBULKA, J. a kol. Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře, Praha 1991.

[3] KŘÍŠTOFOVÁ, D. Kovy a životní prostředí, VŠB, Ostrava 2005.

[4] VELÍŠEK, J. Chemie potravin 2, OSSIS, Pelhřimov 1999.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Otakar Rop, Ph.D.

Ústav potravinářského inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

12. února 2009

Termín odevzdání bakalářské práce:

31. května 2009

Ve Zlíně dne 31. května 2009



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.
vedoucí katedry

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce bylo zabývat se výskytem vybraných toxických prvků v životním prostředí. Konkrétně jsou zde uvedeny olovo, arzen, rtuť a kadmium. Kromě přítomnosti těchto prvků v půdě, rostlinách, zvířecím a lidském organismu je zde zmíněna také obecně jejich problematika v potravinách.

Klíčová slova: toxický prvek, olovo, rtuť, kadmium, arsen, potravina

ABSTRACT

The aim of this bachelor thesis was to address the occurrence of selected toxic elements in the environment. Specifically, here are lead, arsenic, mercury and cadmium. In addition, the presence of these elements in soil, plants, animal and human organism is mentioned here is also generally the problems in food.

Keywords: toxic element, lead, mercury, cadmium, arsenic, food

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce Ing. Otakaru Ropovi, PhD. za jeho pomoc a cenné rady, které mi pomohly při vypracování zadaného úkolu a za čas, který mi věnoval při konzultacích.

Zvláštní poděkování patří také mým rodičům za psychickou a finanční podporu během celého mého studia.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	7
1 TOXICKÉ PRVKY	8
2 OLOVO	9
2.1 VÝSKYT OLOVA V PŮDĚ.....	10
2.2 VÝSKYT OLOVA V ROSTLINÁCH.....	10
2.3 VÝSKYT OLOVA U ZVÍŘAT	11
2.4 VÝSKYT OLOVA V LIDSKÉM ORGANISMU	12
3 RTUŤ	14
3.1 VÝSKYT RTUTI V PŮDĚ	15
3.2 VÝSKYT RTUTI V ROSTLINÁCH.....	15
3.3 VÝSKYT RTUTI U ZVÍŘAT	16
3.4 VÝSKYT RTUTI V LIDSKÉM ORGANISMU	17
4 KADMIUM	19
4.1 VÝSKYT KADMIA V PŮDĚ.....	19
4.2 VÝSKYT KADMIA V ROSTLINÁCH.....	20
4.3 VÝSKYT KADMIA U ZVÍŘAT	21
4.4 VÝSKYT KADMIA V LIDSKÉM ORGANISMU	22
5 ARZEN	23
5.1 VÝSKYT ARZENU V PŮDĚ.....	24
5.2 VÝSKYT ARZENU V ROSTLINÁCH.....	24
5.3 VÝSKYT ARZENU U ZVÍŘAT.....	25
5.4 VÝSKYT ARZENU V LIDSKÉM ORGANISMU	25
6 TOXICKÉ PRVKY V POTRAVINÁCH	27
6.1 OLOVO V POTRAVINÁCH.....	28
6.2 RTUŤ V POTRAVINÁCH.....	29
6.3 KADMIUM V POTRAVINÁCH	29
6.4 ARZEN V POTRAVINÁCH	30
6.5 LEGISLATIVNÍ POŽADAVKY NA OBSAH TOXICKÝCH PRVKŮ V POTRAVINÁCH	31
ZÁVĚR	34
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	35
SEZNAM OBRÁZKŮ	39
SEZNAM TABULEK	40

ÚVOD

Rozvoj průmyslu a zemědělství má za následek reorganizaci prvků v potravním řetězci. Některé kovy jsou nepostradatelné pro život, jiné mají ještě málo známé biologické funkce, další příznivé či toxické účinky a některé z nich způsobují vážné onemocnění. A právě tyto se kumulují v těle člověka pomocí potravinového řetězce, vody a ovzduší. V těle zvířat a nakonec i člověka dochází k hromadění mnoha látek, které tělo nepotřebuje ke své fyziologické činnosti. Naopak, tyto prvky mohou způsobit při nahromadění v organismu různé patologické změny a těžké zdravotní poruchy. Některé z těchto látek mají schopnost akumulace v organismu, a proto s přibýváním věku jejich obsah roste. Poté působí toxicky. Tyto prvky označujeme jako toxické prvky. Patří sem například arsen, kadmium, olovo a rtuť.

Toxicita je vlastnost chemických sloučenin, spočívající ve vyvolání otravy osob nebo zvířat, které látku požily, vdechly nebo absorbovaly přes kůži. V zásadě všechny chemické sloučeniny mohou být při užití příliš velkého množství toxické - dokonce při požití velkého množství vody je z dlouhodobého hlediska škodlivé.

Cílem mé bakalářské práce bylo zabývat se výskytem vybraných toxických prvků v životním prostředí. Konkrétně jsou zde uvedeny olovo, arsen, rtuť a kadmium a jejich přítomnost v půdě, rostlinách, zvířecím a lidském organismu. Je zde také okrajově zmíněna jejich problematika v potravinách.

1 TOXICKÉ PRVKY

Nejčastěji sledovanými kontaminanty potravin jsou některé kovy, které působí v lidském organismu toxicky. [1] Nejdůležitější toxické prvky, které se mohou vyskytovat v potravinách jsou olovo (Pb), kadmium (Cd), rtuť (Hg) a arsen (As). Riziko plynoucí z těchto prvků v potravinách je v současné době velice nízké. [2] Některé z nich působí negativně na sensorické vlastnosti potravin a konsument pozoruje zhoršení vzhledu (změna barvy, vznik zákalu). Jiné urychlují oxidaci a snižují tak nutriční hodnotu potravin. [1]

Ke vstupu těchto prvků do potravního řetězce přispívá řada zdrojů antropogenního charakteru i přirozeného původu. Hlavní antropogenní zdroje kontaminace toxickými prvky jsou spalování fosilních paliv, doprava, průmyslová výroby kovů, použití jednotlivých prvků v průmyslu a technice a s tím související produkce odpadů, nadměrné používání minerálních hnojiv a jiných agrochemikálií, případně aplikace čistírenských kalů do půdy. Mezi přírodní zdroje toxických prvků v životním prostředí patří zvětrávání hornin, lesní požáry a vulkanická činnost. [3]

Pro olovo, kadmium, rtuť i arsen jsou stanovena nejvyšší přípustná množství v potravinách všeobecně i konkrétně v jednotlivých skupinách. Výskyt toxických prvků v potravinách je popsán ve vyhlášce 305/2004 Sb. ze dne 6.května 2004, kterou se stanoví druhy kontaminujících a toxikologicky významných látek a jejich přípustné množství v potravinách. Dále v nařízení Komise ES 466/2001 Sb. ze dne 8.března 2001, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách.

2 OLOVO

Olovo je nejrozšířenější z těžkých kovů. Vyskytuje se v půdě, vodách i v atmosférických komponentách biosféry. [4] Průměrný obsah olova v zemské kůře je 13 mg.kg^{-1} . V přírodě se vyskytuje především v sulfidových (PbS) a karbonátových rudách. V posledních desetiletích dochází ke zvýšenému zamoření životního prostředí sloučeninami olova (antidetonační přísady do benzinů, hutní průmysl, výroba olovnatého skla, akumulátorů, polygrafický průmysl a jiné). Používá se k zhotovování aparatur v chemickém průmyslu, vodovodních trubek, akumulátorů, pro obklady elektrických kabelů (olověné folie), k vyzdívce (ve formě olověné vlny), k výrobě různých slitin (typografické, stereotypní, linotypní kovy, složené z olova, antimonu, malého množství cínu a bismutu, používá se ho rovněž jako pájky - slitiny cínu a olova).

Všechny rozpustné sloučeniny olova jsou vysoce toxické. Kovové olovo téká při teplotě nad 600°C , je proto nebezpečí vdechnutí par olova nad jeho roztavenými slitinami malé. [5] Olovo se nachází ve velkém počtu komponentů. Ve skleněné matici každé čelní desky obrazovky a kónusu je přibližně obsaženo 2-3% olova v nerozpustné formě tj. asi 27% z celkového složení obrazovky. Dále 15-100 mg olova je obsaženo ve formě rozpustného oxidu olovnatého ve fritě, což je druh pájkového skla používaného pro spojení čelní desky s kónusových zakončením. Malé množství olova je obsaženo v pájce, kterou se spojují malé komponenty k deskám tištěných spojů a ke svařování spojů. Malé množství síranu olovnatého se také může použít jako stabilizátor v PVC opláštění kabelů a drátů. Některé poslední modely laptopů mohou obsahovat zapečetěné olověné akumulátory. [6]

Monitoringem venkovního a vnitřního ovzduší, který byl proveden Státním zdravotním ústavem v roce 2003 bylo zjištěno, že imisní limit nebyl překročen ani v jedné ze sledovaných oblastí. Nejvyšší hodnoty imisních charakteristik olova byly nalezeny v Příbrami, kde roční aritmetický průměr za celé sídlo dosáhl hodnoty $0,0662 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ a v Karviné ($0,0604 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$), nejnižší v Klatovech – $0,0011 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$. [7]

2.1 Výskyt olova v půdě

Olovo se do půdy dostává hlavně kontaminací z hutí zpracovávajících olověnou rudu. Jedny z nejvyšších koncentrací olova v půdě byly nalezeny právě v půdách kontaminovaných odpadem z kovohutí. Tyto koncentrace dosahovaly až 9000 mg.kg^{-1} .

Dalšími důležitými zdroji je aplikace čistírenských kalů do půdy a též aplikace některých průmyslových kompostů a uhličitanu vápenatého. Dále byla sledována kontaminace půd olovem v okolí dálnic. Nejvyšší koncentrace olova byly nalezeny do vzdálenosti 30 m od dálnice, ve vzdálenosti 100 m a více obvykle již nebylo možno kontaminaci prokázat.

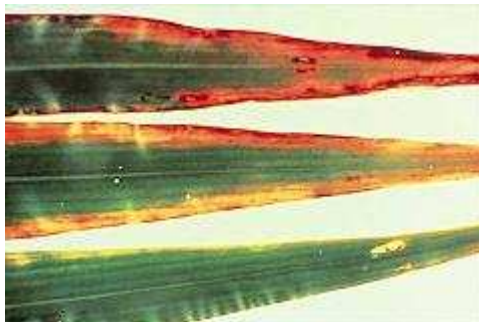
Dalším důležitým mechanismem pro obohacení ekosystému olovem je i gravitační depozice, tj. depozice deštěm, sněhem, kroupami, sedimentujícím prachem apod. [8]

2.2 Výskyt olova v rostlinách

Olovo je v experimentálních podmínkách přijímáno ze živných roztoků kořeny a to v lineární závislosti na jeho koncentraci. Ve venkovních podmínkách se však na celkovém obsahu olova v rostlinách značně podílí mimokořenový (foliární) příjem. Uvádí se, že 40-80% olova obsaženého v rostlině je přijímáno foliárně. Sloučeniny olova působí na vegetaci ve formě aerosolu, který se zachytává na povrchu rostlin. Pouze 10-20% olova z jeho obsahu v půdě je přijímáno kořeny rostlin a obvykle 90% tohoto olova zůstává v podzemních částech rostlin. [8]



Obrázek 1 - Čirok obecný



Obrázek 2 – Toxické působení olova na Čirok obecný

Bylo zjištěno, že listy rostlin kumulují více olova než stonky a že rostliny s listy hladkými a tuhými kumulují méně olova než ty s měkkými a ochlupenými listy. Dalším zajímavým zjištěním bylo, že ovoce a zelenina prodávaná ve městech přímo na ulicích může obsahovat až šestkrát více olova, než před vystavením.

Obsah olova v listech rostlin velmi dobře koreluje s koncentracemi atmosférického olova a je zpravidla nepřímě úměrný vzdálenosti od zdroje znečištění. [4]

Rostliny, které nejvíce akumulují olovo z půdy jsou špenát, hlávkový salát a některé olejiny. Co se týče obilovin, ty akumulují poměrně malé množství olova.

2.3 Výskyt olova u zvířat

Hlavním zdrojem kontaminujících prvků pro pasoucí se zvířata může být půda znečištěná cizorodými prvky. U skotu se udává, že 1-18 % sušiny denní dávky krmiva může představovat zemina požitá s pící. Toto je velmi závažné při pastvě skotu v kontaminovaných oblastech např. u dolů, výsypek. Jednorázová letální dávka pro skot je 50 g.

Obsah olova v kostech je známkou dlouhodobé expozice. Obsah olova v játrech, ledvinách a srsti se dá výhodně využít k odhadu resorbovaného množství olova. Studium distribuce olova a kadmia ve tkáni hovězích jater se prokázalo, že olovo není v jaterní tkáni rozloženo rovnoměrně. Na základě výsledků se doporučuje odebírat k analýzám vzorek jaterní tkáně z ocasatého laloku. U ovcí žijících v okolí průmyslových center se naměřilo v průměru o 36% více olova se srovnáním se zvířaty žijícími v relativně čistším prostředí. Ovce jsou nejcitlivější ze zvířat na intoxikaci olovem. Letální dávka olova je pro ovce 30 g. Klinickými příznaky intoxikace jsou především třes, salivace, průjmy, koliky apod. Za těchto stavů je obsah olova v játrech vyšší než $10,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Poruchy reprodukce jsou u ovcí považovány za symptom subklinické intoxikace olovem. [8]

Další živočichové citliví na působení olova jsou psi a koně, mírně citlivé jsou kočky a králíci, málo citlivá jsou morčata, berani, kozy, nejodolnější jsou bílé krysy, bílé myši a ptáci. Průběh intoxikace olovem je dán hlavně funkčním stavem ústřední nervové soustavy. [9]

2.4 Výskyt olova v lidském organismu

Nejvýznamnějším zdrojem expozice člověka olovu je potrava. Týdenní přísun olova by neměl přesáhnout 3 mg, denní příjem se pohybuje nejčastěji v rozmezí 100-500 μg . [6] Zvýšené dávky olova a následně vyšší hladiny olova v krvi byly zaznamenány u konzumentů vína. [3] Olovo a jeho sloučeniny jsou velmi závažné jedy a otravy jimi způsobené jsou známy od starověku (potrubi, glazury, pigmenty a kosmetika). Toxický účinek olova není zcela jednoznačný a projevuje se celou řadou patologických procesů a poruch.

V organismu je olovo distribuováno do dvou prostorů: směnitelného (krev a měkké tkáně) a nepotního (kosti). Asi 90% Pb přijatého perorálně se vyloučí stolicí. [10] Nejčastější formou akutní otravy olovem je postižení trávicího ústrojí. Počátečními příznaky jsou anorexie, dyspepsie, zácpa, kolikovitě záchvaty charakterizované difúzní kolikovitou bolestí břicha. Malé děti, především mladší šesti let, představují vysoce rizikovou skupinu z hlediska působení olova.

Důvody jsou následující:

- pravděpodobnost expozice je vyšší, než u dospělých (perorální příjem hlíny)
- vyšší rychlost vstřebávání v trávicím ústrojí
- vyvíjející se orgány jsou více citlivé na působení olova [4]

Bylo již prokázáno, že trvalá expozice malých dětí nízkým dávkám olova, poškozují vývoj mozku, vede k snížení inteligence a k problémům v chování dětí. Mezinárodní program WHO provedl studium, ve kterém bylo zjištěno, že expozice i nízkým koncentracím olova nepříznivě ovlivňuje IQ. Odhaduje se, že při koncentracích olova v krvi mezi 15-25 mg.l^{-1} je ztráta IQ asi 1-3 bodů na každých 10 mg olova.dl^{-1} . [11]

Jde o kumulativní jed, hromadící se v kostech. Je podezřelý z karcinogenního účinku na plíce a ledviny. Ionty olova prochází placentou a působí embryotoxicky a teratogenně. Poškozuje játra, ledviny, cévy, svalstvo i centrální nervový systém. Po intoxikaci dochází

k psychickým poruchám (saturnismus) a časté jsou i pohybové potíže. Chronické otravy se projevují bledou barvou obličeje se šedým lemem na dásních. [6]

Soli olova zasahují do metabolismu hemu. Oxid uhličitý přispívá k rozpouštění oxidů olova do vodovodní vody z potrubí a tím přechází sekundárně do lidského organismu. Zásaditý uhličitán olovnatý (olověná běloba) se rozpouští v žaludečních šťávách a představuje proto nebezpečný jed. Octan olovnatý (olověný cukr) je používán na obklady. Požití 2-3 g vyvolává těžkou otravu, 20-25 g je pro člověka smrtelná dávka. Chlorid olovnatý je rozptýlen v ovzduší jako produkt spalování benzínu ve spalovacích motorech.

Organické sloučeniny olova jsou velmi závažné jedy vzhledem k jejich rozšířenému využívání. Nejznámější je bývalé používání tetraethylolova jako antidetonátoru v benzínech. Ve všech případech expozice organickým sloučeninám olova je nutné lékařské vyšetření. I po přežití takovéto otravy je nutná dlouhá rekonvalescence, následkem bývá angina pectoris. Otravy tetraethylolovem jsou známy po perorální, inhalační a perkutánní expozici. Masivní expozice končí obvykle smrtí. Po expozici nižším dávkám dochází k psychickým poruchám schizoidní povahy. [5]

3 RTUŤ

Rtuť a její sloučeniny jsou nejstarší známé nejen průmyslové jedy. Ve starém Egyptě, Číně a jinde byla rumělka (sulfid rtuťnatý, HgS) používána k barvení a byla tudíž i těžena (Hispanie). [5] Ze sulfidové rudy (rumělky) se získává rtuť pražením. Vzniká oxid siřičitý a páry elementární rtuti, které kondenzují na kovovou rtuť. [3] V dnešní době je vhodné si připomenout historii polarografie, využívání při elektrolyze, v teploměrech, ale i moření obilí organickými sloučeninami rtuti. Na rozdíl od jiných prvků je zdrojem otrav i atomární rtuť. [5] Setkáváme se s ní velmi často například při výrobě různých rtuťových přípravků, některých explozivních látek (třeskavá rtuť), při zpracování wolframo-molybdenových drátů za tepla, při výrobě elektronek, rentgenových trubic, různých teploměrů, barometrů, argeometrů a rtuťových čerpadel. [9]

Do životního prostředí se dostává rtuť vulkanickou činností, během své výroby a zpracování, při spalování fosilních paliv, různými odpady i průmyslovými a zemědělskými postupy. Toto množství se odhaduje na 10 000 tun za rok. Minimálně dalších 30 000 tun rtuti se dostává do životního prostředí vypařováním rtuti z povrchu země a oceánů (páry kovové rtuti, těkavé organické sloučeniny rtuti). [4]

K přeměně iontové rtuti v těkavé formy může teoreticky docházet třemi způsoby:

- chemickou reakcí na elementární rtuť (doposud nebyla v přírodě prokázána)
- redukcí na elementární rtuť účinkem mikroorganismů, rostlin, nebo živočichů
- biotransformací na více těkavé organortuťnaté sloučeniny, především alkylsloučeniny rtuti s krátkým řetězcem [6]

Světová moře jsou ročně zatížena 10000 tunami rtuti, která nepatří do přirozeného koloběhu, velká část pochází z průmyslových a zemědělských zdrojů. Spalováním uhlí se ročně dostane do vzduchu asi 5000 tun rtuti. Při výrobě tuny chloru unikne 200-300 g rtuti. [12]

Z celkové roční produkce rtuti se asi 25% zpracuje na výrobu elektrod pro průmyslovou elektrochemii, 20% na výrobu elektrických zařízení, 15% na výrobu barviv, 10% na výrobu měřících a kontrolních zařízení, 5% v zemědělství, 3% v zubním lékařství a 2% v laboratořích. Zbývajících 20% tvoří využití v papírenském průmyslu, pro vojenské účely, ve farmaceutickém průmyslu apod. Rtuť se nachází v malých lampách, které zajišťují prosvětlování ve světelných diodách, nicméně v poslední době se rtuť nahrazuje xenonem.

Průměrné množství rtuti v přenosných počítačích se pohybuje v rozmezí od 0,12 do 5 mg, což přibližně odpovídá jedné pětině rtuti obsažené v běžných zářivkách používaných v domácnostech. Rtuťové spínače a relé byly tradičně využívány u velkých sálových počítačů. Rtuť může být také v malém množství v bateriích a deskách s tištěnými spoji. [6]

3.1 Výskyt rtuti v půdě

Hlavním zdrojem obohacení půd rtutí jsou imise způsobené spalováním uhlí. V okolí činných sopek a v oblastech nalezišť cinabaritu (rumělka, sulfid rtuťnatý, HgS) bývá zpravidla nalezen zvýšený obsah rtuti. Dalším zdrojem rtuti v půdě může být aplikace fungicidů vyrobených na bázi rtuti. Přítomnost rtuti v čistírenských kalech vedla ke zvýšenému zájmu o tento prvek, neboť bylo dokázáno, že anorganické formy rtuti podléhají ve vodním prostředí mikrobiální methylaci na vysoce toxické sloučeniny. Ovšem v půdách nebyla žádná rozsáhlá methylace pozorována. Z toho bylo vyvozeno, že aplikace čistírenských kalů má minimální vliv na obsah rtuti v půdě. [8] Koncentrace rtuti v nekontaminovaných půdách se pohybují v rozmezí 0,02-0,2 mg.kg⁻¹. [13]

Tři nejdůležitější formy rtuti jsou:

- elementární rtuť – charakterizována těkavostí a nízkou rozpustností ve vodě
- dvojmocná anorganická forma – vysoká afinita k mnohým organickým a anorganickým ligandům, speciálně obsahují-li funkční skupiny
- methylrtuť - sloučeniny s vysokou perzistencí v prostředí

Rozdělení forem rtuti je závislé na půdním pH a redox potenciálu. Hlavní ztráta rtuti z půdy je těkáním. [8]

3.2 Výskyt rtuti v rostlinách

U rtuti bylo zjištěno, že až 48 % akumulované rtuti v listech hrachu setého (*Pisum sativum*) je vázáno na materiál buněčné stěny. [8] Vzhledem k malé mobilitě rtuti v půdě přechází rtuť z půdy do rostlin jen málo. Průměrný obsah rtuti u rostlin se pohybuje v rozmezí 0,005 – 0,2 mg.kg⁻¹. Některé jedlé houby obsahují vyšší koncentrace rtuti (desetiny až jednotky mg.kg⁻¹). [13, 14]

Z rostlin, které se vyznačují vysokou schopností kumulovat rtuť, to jsou především mechy a vodní rostliny. [15, 16]

3.3 Výskyt rtuti u zvířat

Za hlavní příčinu intoxikace hospodářských zvířat rtutí bývá považováno nezákonné zkrmování mořeného obilí. Byl pozorován pozitivní vzájemný vztah mezi kontaminací zvířat rtutí a frekvencí výskytu lymfatické leukémie u skotu. [8]

V horních sedimentačních vrstvách mořského nebo jezerního dna dochází k metylaci elementární rtuti a rtuťnatých iontů za vzniku metylrtuti. Vznikající metylrtuť je zachycována drobnými vodními organismy, které jsou potravou ryb. V těle ryb se metylrtuť koncentruje. Ve vodě nerozpustná kovová rtuť se v trávícím ústrojí prakticky nevstřebává.

U potkanů bylo zjištěno, že vstřebávání kovové rtuti v trávícím ústrojí je nižší než 0,01% z podané dávky. U experimentálních zvířat bylo opakovaně prokázáno, že koncentrace rtuti v mozku, erytrocytech a myokardu je po expozici parám kovové rtuti vyšší. To znamená, že červené krvinky mohou sloužit jako akumulátory a generátory kovové rtuti. [4]

Vodní organismy silně akumulují rtuť přímo z vody. Nejvyšší biokoncentrační faktory byly zjištěny u bezobratlých živočichů (10^5), nižší u sladkovodních ryb ($6 \cdot 10^4$) a mořských ryb (10^4). Asi 90 % rtuti obsažené v rybách je methylováno. [3] V mase tuňáků byla zjištěna koncentrace metylrtuti $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ hmotnosti. V mase ryb žijících ve vodách kontaminovaných rtutí dosahují koncentrace metylrtuti hodnot vyšších než $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Koncentrace rtuti v mase suchozemských zvířat je nižší, zřídka přesahuje $50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. [4]

Zajímavý je vysoký obsah sloučenin rtuti v těle mečounů, který dosahuje až 2 ppm, 90% mečounů má obsah rtuti vyšší než 0,5 ppm. Ukazuje to na zvyšující se koncentraci rtuti v planktonu a menších rybách. [17]

Obraz akutní otravy rtutí u zvířat:

Silný, často krvavý průjem, někdy též zvracení a slinění. Zrychlené nepravidelné dýchání. Nastává oslabení srdeční činnosti a je možné náhlé ochrnutí srdce. Ataxie, třes a zvýšení celkové dráždivosti. Smrt v křečích je způsobena ochrnutím srdce a zástavou dýchání.

Chronická otrava rtutí u zvířat se může projevat těmito symptomy:

Třes, křeče, nejistá chůze, pokles na váze, suchost kůže, která dostává u bílých zvířat šedavou barvu. Odporný zápach z tlamy. Ztráta chuti k jídlu, průjem zvýšené vylučování moči se pozorují jen v posledních dnech před smrtí. [12]

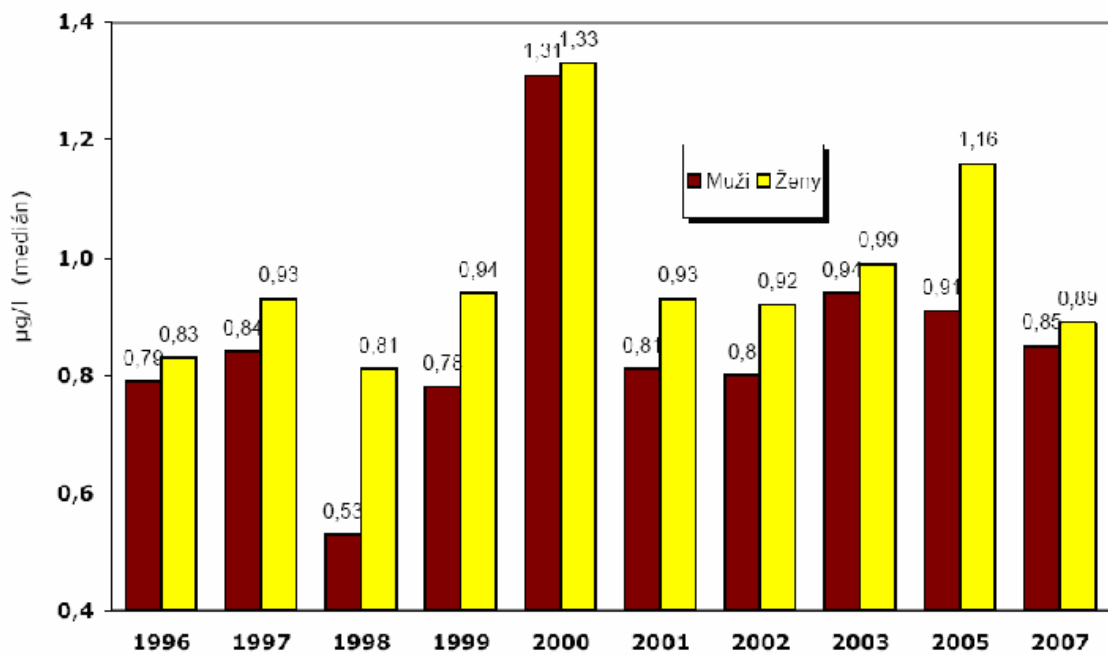
3.4 Výskyt rtuti v lidském organismu

Nejčastější příčinou je inhalační expozice parám rtuti, protože kovová, kapalná rtuť má poměrně vysokou tenzi par nad povrchem. Dobře se vstřebává i kůží. Akutní expozice je méně častá než chronická, nejznámější je otrava chloridem rtuťnatým (sublimátem). Smrteľná dávka pro člověka je 0,2-1g. Projeví se nejprve pálením v ústech, sliněním, bolestmi břicha, dostaví se krvavé průjmy. Postupně zduří slinné žlázy a začíná zánět ústní sliznice. Chronická expozice je doprovázena tvorbou šedého lemu kolem zubních krčků a zuby se počnou uvolňovat. Dostaví se typické příznaky otravy rtuťí-poškození ledvin, omezení močení, urémie, nelze-li ledviny nahradit, smrt. [5] Tolerovatelná denní dávka celkové rtuti pro dospělého člověka činí 50 µg a tolerovatelná denní dávka methylrtuti 33 µg (při tělesné hmotnosti 70 kg). [3]

V organismu může docházet k transformaci jedné formy rtuti na druhou. Lokálně soli rtuti leptají, dráždí. Sublimát leptá žaludek, zevně mohou některé soli způsobovat dermatitidy. Vstřebaná rtuťnatá sůl ruší permeabilitu klubíčkových kapilár, poškozuje epitel ledvinných kanálků. Rtuť ve formě Hg^{2+} blokuje účinek proteolytických enzymů. Důsledkem toho je, že jsou nedostatečně štěpeny proteiny. Když je intoxikace náhlá, dojde k šoku. Feerova nemoc je pozdní neuroalergická reakce na malé terapeuticky nezávadné dávky rtuti (mastě, zásypy apod.). [9]

Dalším problémem je výroba a používání amalgámových plomb jako zubních výplní. Amalgám obsahuje vždy více než 50% rtuti. Celosvětová těžba rtuti činí ročně asi 10000 tun. Roční spotřeba rtuti v Německu je 290-700 tun, z čehož se asi 22,5 tun spotřebuje na výrobu amalgámu. Vnitřní zatížení rtuťí z amalgámových plomb je v průměru dvakrát vyšší než ze vzduchu, vody a potravy. [12]

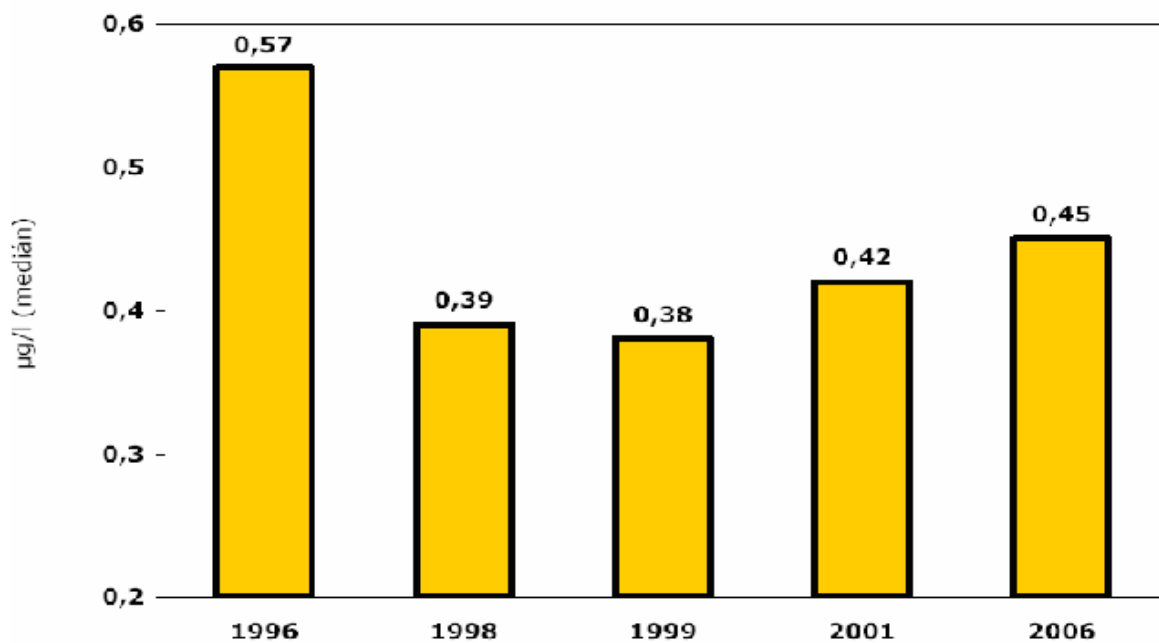
V Japonském zálivu Minamata koncem roku 1953 došlo k hromadné otravě obyvatel. Otrava byla způsobena požitím ryb s obsahem methylrtuti. Tato otrava byla nazvána Minamata a je to důsledek likvidace odpadů z chemických závodů do moře. První pomoc při otravě: mléko a vaječné bílky, vyvolat zvracení. Výplach žaludku mlékem, vaječným bílkem. [9]. Děti matek bez zjevných symptomů otravy v japonském zálivu Minamata měly desetkrát větší než odhadované vrozené poškození mozku. Koncentrace metylové rtuti v červených krvinkách byla u novorozenců o 28% vyšší než u jejich matek. Z toho vyplývá, že plod je třikrát až čtyřikrát citlivější na metylovou rtuť než matka [12]



Obrázek 3 - Obsah rtuti v krvi dospělých [18]

roky 1996 – 2003 – lokality Benešov, Plzeň, Ústí nad Labem, Žďár nad Sázavou

roky 2005 – 2007 – lokality Praha, Liberec, Ostrava, Zlín (Kroměříž a Uherské Hradiště)



Obrázek 4 - Obsah rtuti v krvi dětí [18]

Roky 1996 – 2001 – lokality Benešov, Plzeň, Ústí nad Labem, Žďár nad Sázavou

Rok 2006 – lokality Praha, Liberec, Ostrava, Zlín (Kroměříž a Uherské Hradiště)

4 KADMIUM

Kadmium je pro své vlastnosti chránit železo před korozí používáno při výrobě plechů, zejména v automobilovém průmyslu. Pro svou schopnost zlepšovat mechanicko-chemické vlastnosti dalších kovů je přidáváno zejména do slitin na bázi mědi. Důležité je jeho využití jako součásti elektrod v alkalických akumulátorech. Kadmium se vyskytuje v některých součástkách s PCB jako jsou rezistory a povrchově montované čipy, infračervené detektory a polovodiče. Rovněž malé množství se nachází v plátovaných kontaktech a spínačích a velmi malé množství kadmia se může používat jako stabilizátor v PVC izolacích pro dráty využívané při konstrukci počítačů. Dobíjecí nikl-kadmiové baterie se používají hlavně v přenosných počítačích. [6]

Vzhledem k chemické podobnosti se kadmium vyskytuje v rudách a půdě se zinkem v poměru 1:100 až 1:1000. V těchto zinkových rudách je obsah kadmia v průměru 0,1-0,5 %. Vzácněji se kadmium vyskytuje v minerálu greenockitu (sulfid kademnatý, CdS), který obsahuje 77% kadmia. Je získáváno jako vedlejší produkt při rafinaci zinku a jiných kovů, zejména olova a mědi. Používá se ho hlavně k získávání snadno tavitelných slitin (zejména pro elektrické vodiče) a slitin, kterých se používá k výrobě ložiskových pánví a ojnic, k povlákání kovových výrobků kadmiiem, k přípravě solí kadmia, při výrobě alkalických akumulátorů, kadmiových lamp, galvanických článků, k pohlcování neutronů, ve fotografii, rytectví a klenotnictví. [12]

Důležitým zdrojem znečištění prostředí kadmiiem je spalování pohonných hmot a olejů, v zemědělství používání fosfátů přirozeného původu a pesticidů obsahujících tento prvek. Kadmium emitované do ovzduší se nakonec hromadí v půdě a vodě a vstupuje takto do potravinových řetězců. Na základě analýz jednotlivých složek potravy a výsledků spotřebních studií bylo prokázáno, že denní příjem ve většině zemí se pohybuje v průměru kolem 50 μ g Cd. [4]

4.1 Výskyt kadmia v půdě

Hlavní cestou vstupu kadmia do tkání rostlin, zvířat a lidí je vstup z atmosféry do půdy a následně z půdy do rostlin. Velký problém je odlišení přirozených obsahů kadmia i jiných těžkých kovů od zvýšených obsahů, způsobených kontaminací. Pro stanovení jednotlivých forem kadmia (speciace) v pevné fázi půdy byly navrženy rozličné analytické postupy, kte-

ré zahrnují postupnou extrakci. Tyto postupy jsou většinou založeny na předpokladu, že v půdě existují následující formy Cd:

- vodorozpustné
- výměnné
- organicky vázané
- okludované s oxidy Fe a Mn
- ve formě definovaných sloučenin (karbonáty, fosforečnany, sulfidy)
- vázané ve struktuře silikátů (tzv. reziduální frakce)

Velmi rozšířený postup pro sekvenční extrakci navrhl Tessier et al. (1976). Nejprve jsou extrahovány formy výměnné (pH=7), poté výměnné formy společně s kovy vázanými v karbonátech (pH=5). V další fázi jsou extrahovány kovy vázané oxidy železa a manganu. Předposlední frakci tvoří kovy vázané organickou hmotou a sulfidy. Nakonec je extrahován koncentrovanou kyselinou dusičnou tzv. zbytek. Tessierův postup byl aplikován při hodnocení kontaminovaných a nekontaminovaných půd. Kadmium bylo více zastoupeno v první frakci (výměnné formy) u kontaminované půdy, zatímco u nekontaminovaných půd bylo zastoupeno zejména ve třetí frakci, tj. bylo převážně vázané na oxidy železa a manganu. [8] Kadmium se v půdě kumuluje nejvíce ve vrstvě 0 – 5 cm s přibývajícím hloubkou jeho koncentrace klesá. [19] Zvýšení koncentrace kadmia v půdě má také výrazný inhibiční efekt na růst a aktivitu půdních mikroorganismů. [20] S rostoucí hodnotou pH rozpustnost sloučenin kadmia klesá. Nejpochyblivější je při pH 4,5 – 5,5 a při pH 7,5 přestává být kadmium rozpustné. [21]

4.2 Výskyt kadmia v rostlinách

Příjem kadmia kořeny rostlin je v lineární závislosti na koncentraci volného iontu Cd^{2+} v živném prostředí. Pohyb ke kořenům se děje difúzí a hromadným půdním tokem, v bezprostřední blízkosti kořenů dochází k chelataci kovu organickými kyselinami vylučovanými rostlinou, zvyšuje se difúzní gradient a urychluje příjem prvku. Řada prací byla věnována studiu interakce Cd-Zn a to zejména vzhledem k jejich chemické příbuznosti. Z výsledků těchto prací vyplývá, že přidavek zinku do živného prostředí snižuje příjem kadmia rostlinami. Obecně se předpokládá, že interakce Cd-Zn je založena na jevu kompetitivní inhibice, kdy kadmium a zinek soutěží o podobná aktivní centra přenašečů. [8]

Mezi rostliny, které silně akumulují kadmium z půdy patří špenát, hlávkový salát a některé olejninny. Obiloviny přijímají jen malá množství těchto prvků. [3]

Průměrný obsah kadmia v rostlinách je 0,03 - 0,5 mg.kg⁻¹ sušiny. Nejméně kadmia je obsaženo v jahodách a plodové zelenině. [22]



Obrázek 5 – Toxické působení kadmia na *Len setý*

4.3 Výskyt kadmia u zvířat

Za hlavní cestu vstupu kadmia do organismu skotu se považuje příjem kontaminovaného krmiva. Inhalace a příjem kadmia pitnou vodou se nepovažují za významné. Zjistilo se, že více kadmia kumulují v ledvinách a játrech samci než samice, což je pravděpodobně způsobeno účinkem estrogenů u samic. Denní dávka kadmia menší než 0,1 mg.kg⁻¹ živé hmotnosti po dobu jednoho roku nevykazovala zjevné patologické změny v organismu. V přepočtu to znamená, že koncentrace do 30 mg Cd .kg⁻¹ krmiva není toxická. [8]

Obraz akutní otravy u zvířat:

U koček, které byly podrobeny působení dýmu kysličníku kademnatého se dostavily po 12-ti hodinovém působení tyto příznaky: slinění, zrychlení dechu, celková skleslost, nechutenství a ke konci pokusu ztížené dýchání. V krvi byl snížený počet leukocytů a erytrocytů.

Značné dávky solí kadmia vyvolávají slinění a zvracení po celou dobu otravy a značné hubnutí. [12]

4.4 Výskyt kadmia v lidském organismu

Kadmium a jeho soli jsou toxikologicky velmi nebezpečné. Ionty kadmia především blokují sulfhydrylové skupiny enzymů a biologických makromolekul, zasahují do metabolismu cukrů a inhibují sekreci insulinu. Jsou však přirozenou složkou metalothioneinů (bílkoviny s nízkou relativní molekulovou hmotností, obsahující až 30% cysteinových zbytků) hlavně v játrech, společně s ionty zinku. [5]

Akutní i chronická expozice vysokým koncentracím kadmia v prachu nebo parách kovů u dělníků v průmyslu vyvolává poškození funkce plic projevující se těžkým podrážděním dýchacího ústrojí, začínajícím již několik hodin po expozici. [6] Indikátorem otravy je zlatožlutý lem zubní skloviny. Může se též projevit bolestmi v zádech a nohou, což se při pohybu stupňuje. [5]

Po požití kontaminované potravy nebo nápojů se projeví nauzea, vomitus (psychogenní zvracení jako neurotický symptom úzkosti) žaludeční střevní křeče a bolesti hlavy. Požití potravy nebo nápoje kontaminovaného kadmiem vyvolává akutní poruchy trávicího ústrojí. Letální dávka při perorálním příjmu je pro člověka 350-8900 mg. Dávka nevyvolávající při tomto způsobu podání žádný účinek (tzv. no-effect level) je odhadována na 3 mg Cd²⁺. Akutní i chronická expozice vysokým koncentracím kadmia v prachu nebo parách kovů u dělníků v průmyslu vyvolává poškození funkce plic projevující se těžkým podrážděním dýchacího ústrojí, začínajícím již několik hodin po expozici. U postižených osob se pak projeví kašel, bolesti hlavy, závratě, slabost, třesavka, bolesti hrudníku a poruchy dýchání. V konečné fázi se objeví edém plic, který je v těchto případech příčinou smrti.

Odhadovaná letální koncentrace dýmů CdO pro člověka je přibližně 5 mg.m⁻³ při osmihodinové expozici. [4] Epidemiologické studie prokázaly zvýšený počet rakoviny prostaty u lidí, kteří pracují s kadmiem a jeho slitinami.

Toxický vliv kadmia byl pozorován u lidí při pravidelné konzumaci rostlin s 3 ppm kadmia. [23] Z Japonska je známý epidemický výskyt nemoci Itai-itai (bolí, bolí), způsobený kontaminací rýže sloučeninami kadmia, pravděpodobně organickými. Při této nemoci dochází ke zborcení kostí a poškození jater a plic. [5]

Jistým zdrojem expozice Cd může být i kouření. Při obsahu 1-2 µg Cd v jedné cigaretě se asi 10% tohoto množství inhaluje. [9]

5 ARZEN

Název arzen se odvozuje z řeckého slova „arsenikon“, což znamená mocný, silný, účinný. V elementární formě ho připravil v polovině 13.století Albertus Magnus z jednoho z nejstarších známých jedů, z arzeniku (oxid arsenitý, otrušík). K poznání jedovatosti arzenu již v dávných dobách přispělo používání jeho sulfidů, realgaru a auripigmentu, k léčbě vředů, doporučované Hippokratem téměř před dvěma a půl tisíci lety. [4]

Průměrný obsah arsenu v zemské kůře je $1,8 \text{ mg.kg}^{-1}$. V přírodě se arsen vyskytuje v podobě sulfidových minerálů (arsenopyrit FeAsS , realgar As_4S_4 , kobaltit CoAsS) a je obsažen jako minoritní složka v sulfidových rudách mědi, olova aj. kovů. [3]

Arzen je součástí prostředků ke konzervaci dřeva proti houbám. Menší množství se používají ve farmaceutickém průmyslu, ve sklářství, pro veterinární účely, při výrobě protiparazitálních lázní, konzervačních prostředků vyčiňování na kůži, otrávených vnadidel, některých herbicidů, jedů proti kobylkám a při preparaci loveckých trofejí. [6] Arsen se zřídka vyskytuje v přírodě volný, většinou ve sloučeninách s kovy nebo sírou. Získává se pražením arsenopyritu a vzniklé oxidy se redukuje uhlím při vysoké teplotě. [12]

Arzen se přidává do olova na výrobu broků pro zvýšení povrchového napětí slitiny k dosažení dokonalého kulovitého tvaru. Zvyšuje odolnost mědi ke korozi, zlepšuje její mechanické vlastnosti a zvyšuje bod tuhnutí. Malé množství přidané do zlata výrazně zvyšuje jeho tvrdost a křehkost. [4] Sloučeniny arsenu jsou vysoce toxické, akutně i chronicky, některé jsou prokázány karcinogeny. Za netoxický bývá považován kovový arzen, který je však v organismu přeměňován ve své toxické sloučeniny. Velké použití našly sloučeniny arzenu mezi bojovými látkami: dichloethylarsin, dichlor-2-chlorvinylarsin. Bojové látky, obsahující arzen, mají neurotoxické účinky. [5] Malé množství arzenu ve formě arzenidu galia se nachází uvnitř světelných diod (LED). [6]

Monitoringem venkovního a vnitřního ovzduší, který byl proveden Státním zdravotním ústavem v roce 2003 bylo zjištěno, že roční aritmetické průměry koncentrací arsenu v suspendovaných částicích se pohybovaly v rozmezí od $0,00070 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ (Ždár nad Sázavou) do $0,00656 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ (Ostrava). Hodnota ročního imisního limitu byla překročena na stanicích v Ostravě. [7]

5.1 Výskyt arzenu v půdě

V půdě se mohou obvyklé koncentrace zvýšit na stovky mg.kg^{-1} po několikaletém používání postřiků arzenovými pesticidními preparáty, v okolí hutí zpracovávajících rudy barevných kovů, případně při jejich těžbě (např. Příbramsko, Krompachy) nebo v okolí tepelných elektráren spalujících uhlí s vyšším obsahem arzenu. S jeho vzrůstající koncentrací klesá v půdě obsah dusíku, stoupá titer *Escherichia coli* a klesá klíčivost hořčičných semen. [4] Koncentrace arzenu v nekontaminovaných půdách se pohybuje v rozmezí $2\text{--}10 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Půda využívaná pro zemědělské účely by neměla obsahovat více arzenu než 20 mg.kg^{-1} sušiny. [3]

Toxicita pro rostliny je modifikována rozpustností použitého preparátu, obsahem železa v půdě, případně použitými druhy průmyslových hnojiv. Pro zemědělské využití půdy značně kontaminované arzenem se doporučovalo několik postupů, které měly snížit jeho toxicitu. Bylo to především přidáním většího množství fosfátů, což se příliš neosvědčilo, protože arzen uvolněný na základě kompetice z míst sorpce v půdě byl pro rostliny ještě toxicitější. [4] Detoxikace půd, které obsahují arsen se může provádět síranem železnatým, vápencem a vysokými dávkami fosforu. [24]

5.2 Výskyt arzenu v rostlinách

Některé rostliny shromažďují větší množství arzenu z půdy (tabák, bavlna, oves), na níž vyrostly, jiné rostliny, které rostou ve stejném prostředí arzen nekumulují. [3] Pro červené řasy je arsen prvkem, který potřebují. [25] V oblasti Nového Knína se v půdě vyskytuje hygienicky nepřijatelné množství arzenu. Vody, které by se mohly ze studní používat, jsou nepitné právě pro jeho vysoký obsah. Proto byly zkoumány jednotlivé lesní i kulturní plochy, arzen byl však objeven jen v určitých typech obilnin, například v ječmeni. Z tohoto důvodu se v této oblasti nesmí pěstovat ječmen pro potravinářské účely. V jiných obilninách ani lesních plodech nebylo zvýšené množství arzenu nalezeno. [26] Čím vyšší koncentrace arzenu jsou v kořenech, tím méně je ho obsaženo v nadzemních částech rostlin. Nejmenší koncentrace arzenu jsou v plodech. [27]

Koncentrace arzenu v rostlinách se pohybuje v přirozených podmínkách od $0,01\text{--}1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. [14] Velké množství arzenu se vyskytuje v kapradinách a ve vyšších houbových patřících k rodu *Agaricus*. [28, 29]

5.3 Výskyt arzenu u zvířat

Obraz akutní otravy u zvířat:

U králíků - průjem, boční poloha a smrt obvykle v křečích.

U koček a psů - zvracení, třesavka, průjem s kašovitými až vodnatými, zřídka krvavými výkaly. Dušnost, boční poloha a smrt obvykle v křečích. Vylučování močí je ve většině případů silně zmenšeno. V moči bílkovina a krev, tělesná teplota klesá.

Chronická otrava se projevuje nechutenstvím, ztrátou na váze, pelicháním, přítomností bílkoviny, krve a žlučových pigmentů v moči a vzrůstající slabostí. U psů byly vedle toho pozorovány záněty spojivek, chronické průjmy a kožní choroby. Nanesení 18% roztoku arseničnanu sodného na kůži bílé myši způsobilo vznik plochobuněčné rakoviny. Při krmení zvířat arsenem se podobný účinek nepodařilo vyvolat. [12]

Hlodavci arsen v malém množství potřebují, protože při jeho nedostatku dochází k reprodukčním poruchám. U koz vede jeho nedostatek k srdečním poruchám. [30]

5.4 Výskyt arzenu v lidském organismu

Sloučeniny arzenu jsou vysoce jedovaté, akutně i chronicky, některé jsou prokázané karcinogeny. Nejznámější sloučeninou je oxid arzenitý (arzenik, otrušík). Sloučeniny trojmocného arzenu jsou jedovatější než pětímocného. Jsou to významné mutageny, teratogeny a karcinogeny. [6] Otravy arzenem nejsou příliš vzácné. Například v roce 1955 v USA bylo zaznamenáno více než 900 úmrtí v důsledku otravy pesticidy a přitom nejčastěji šlo o preparáty arzenové.[4] Tolerovatelná denní dávka arzenu pro dospělého člověka je 140 µg (při tělesné hmotnosti 70 kg).[3] Toxicky začíná arzen působit v dávkách 30-50mg, nejmenší letální dávky se udávají kolem 60-80 mg a průměrné smrtelné dávky se pohybují v rozmezí 200-300 mg u dospělého člověka. Když pacient překoná akutní stadium otravy, zotavení může být komplikováno encefalitidou, myelitidou, nefritidou nebo dermatitidou.[4]

Smrtelná dávka pro člověka je asi 70-180 mg. Chronickou otravu vyvolává množství asi 10 mg denně. Ta se projeví ložisky šedě zbarvené pokožky (symetrická hyperkreatosa), bílými proužky na nehtech, vysokým krevním tlakem a srdeční ischemií. Významnými jedy jsou organické sloučeniny arzenu, jejichž toxicita je srovnatelná s toxicitou jeho anorganických sloučenin. Některé byly používány v medicíně (salvarsan, neosalvarsan).

Člověk je na sloučeniny arzenu citlivější než pokusná zvířata. [5] Vzhledem k vysoké afinitě arzenu ke kreatinu se vstřebaný arzen hromadí ve vlasech, nehtech a kůži. [3]



Obrázek 6 – Vliv arsenu na lidskou pokožku

6 TOXICKÉ PRVKY V POTRAVINÁCH

V dnešní době je riziko kontaminace potravin toxickými prvky aktuální záležitostí. Toxické prvky jsou nejvíce akumulovány ve vnitřních orgánech zvířat. Riziko intoxikace těmito prvky hrozí také u člověka. [31]

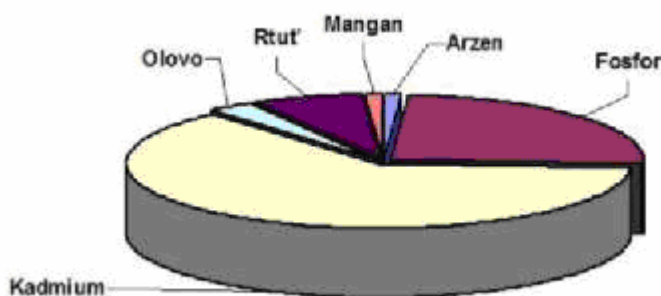
Průměrné obsahy toxických prvků ve vybraných potravinách a procento příjmu těchto prvků z nich uvádí následující tabulka:

Tabulka 1 - Průměrný obsah toxických prvků ve vybraných potravinách [2]

Potravina	obsah v potravine ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) a procento z celkového příjmu z dané potraviny (%)					
	kadmium		olovo		rtuť	
	($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	(%)
cereálie	30	48	60	16		
okopaniny	20	24	50	10		
ovoce	3	3	50	8		
zelenina	9	6	50	6		
maso	6	2	50	3		
ryby	20	3	100	2	200	20-85
luštěniny			40	1		
vejce			20			
korýši	200	5	200	1		
vnitřnosti	30	7	200	1		
pitná voda			20	26		
konzervované nápoje			200	21		
konzervované potraviny			200	4		

Pro distribuci příjmu uvedených toxických prvků jednotlivými potravinami je však rozhodující průměrný denní příjem této potraviny, nikoliv absolutní koncentrace prvku v dané potravine. [2]

V roce 2003 bylo pro kontrolu obsahu chemických prvků v potravinách uskutečněno Státní zemědělskou a potravinářskou inspekcí 1884 rozborů potravin. Z toho 96 rozborů (u 48 vzorků) nevyhovělo z důvodu překročení povolených či nedodržení deklarovaných hodnot. Nedostatky se nejčastěji týkaly kadmia, rtuti, fosforu a manganu. Komoditami, v nichž byly potvrzeny nevyhovující nálezy, byly mák, kakaový prášek, džemy a marmelády. [32] Podíly nevyhovujících rozborů z celkového počtu nevyhovujících rozborů v rámci skupiny jsou zobrazeny v grafu 3.



Obrázek 7 – Přehled kontroly chemických prvků [32]

6.1 Olovo v potravinách

Nejvyšší povolený obsah olova v potravinách je u nás 1 mg.kg^{-1} , v nápojích $0,3 \text{ mg.dm}^{-3}$. Tato hodnota platí také pro mléko. Povrchová kontaminace ovoce a zeleniny pěstovaných v okolí významných zdrojů emisí olova může výrazně zvýšit expozici populace, přestože tuto kontaminaci lze odstranit mytím. [4] Je podstatnou složkou cínové pájky používané k vnitřnímu spájení pláště plechovky. Olovnatých solí se někdy používá jako stabilizátoru pro pryže a plastické obalové hmoty. Při dodržení předpisů je vyloučeno, aby obsah olova v hotovém výrobku dosáhl větších, než stopových množství. V konzervářských výrobcích se přípouštějí tato množství olova: dětská výživa $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$, konzervy v plechu 2 mg.kg^{-1} , rajčatový protlak 3 mg.kg^{-1} , sušená zelenina 10 mg.kg^{-1} . [33]

U obilovin nepřesahují koncentrace olova hodnotu $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$. Relativně vysoké koncentrace olova byly zjištěny ve vínech ($0,016\text{-}0,17 \text{ mg.dm}^{-3}$). [3]

6.2 Rtuť v potravinách

Nejznámější případ otravy rtutí z potravin byl zaznamenán v rybářské vesnici u mořského zálivu Minamata v Japonsku v roce 1953. Byl způsoben konzumací ryb, které byly loveny v brakických vodách zamořených odpady průmyslových podniků. Od roku 1953 do roku 1973 si tato nemoc vyžádala 71 mrtvých a trojnásobné množství lidí mělo postiženou nervovou soustavu nebo mozek. [33]

Přehled koncentrace rtuti v těle sladkovodních ryb u nás je uveden v tabulce níže:

Tabulka 2 – Koncentrace rtuti v těle sladkovodních ryb v České republice [3]

druh ryby	kapr	plotice	lín	okoun	štika	candát	úhoř
koncentrace rtuti v mg.kg ⁻¹	0,01	0,08-0,23	0,14-0,64	0,14-2,43	0,16-2,87	0,34-1,90	0,13-2,40

Z rozborů provedených v roce 1991 bylo zjištěno, že nadlimitní nálezy rtuti vykazoval chléb (5,2 %), pečivo (3,6 %) a brambory (6,9 %). Z živočišných produktů vykazovalo vyšší procento rtuti syrové mléko (12,7 %). To se již neopakovalo u finálního výrobku. Dále byly hygienicky závažné nálezy v mase sladkovodních ryb (20,9 %) a v mase a orgánech zvěře (0,0 – 63,5 %). [34]

6.3 Kadmium v potravinách

Otrava kadmiiem z potravin byla zaznamenána v roce 1946 v Japonsku a později až v šedesátých letech. Mnoho lidí bylo postiženo neznámou chorobou, která se projevovala měknutím kostí, zhoršenou činností ledvin apod. Zvláštní bylo, že nemocí trpěly více ženy, pracující v zemědělství, než muži. Při analýze potravy bylo v rýži, kterou Japonci jedí pravidelně, zjištěno kadmium. Do rýže se kadmium dostalo s říční vodou, jíž se zavlažovala rýžová pole. Nemoc byla nazvána Itai-Itai (bolí-bolí), její původ byl vysvětlen a další šíření přerušeno. Ukázalo se, že lidé, kteří měli v těle dostatek vitamínu D, lépe odolávali této nemoci. Při práci na polích se ženy chrání před sluncem nejen širokým kloboukem, ale kromě toho si ještě chrání rouškou většinu tváře. Pak mají v těle nedostatek vitamínu D a jejich organismus se špatně brání proti nemoci. [35]

Relativně vysokými koncentracemi se vyznačují některé druhy zeleniny (špenát, hlávkový salát, mrkev), jedlé houby a olejnatá semena (např. mák obsahuje $0,04-1,96 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ kadmia). [3] V roce 1989 byly nadlimitní hladiny kadmia prokázány u brambor (19,6%), u čerstvé zeleniny (18,7 %), u mražené zeleniny (19,4 %). Ze živočišných produktů bylo kontaminováno v menší míře hovězí maso (4,9 %). [34]

6.4 Arzen v potravinách

V některých potravinách nacházíme i v přirozených podmínkách větší množství arzenu. Nejvíce ho obsahují obvykle moššití měkkýši a z méně exotických produktů nejvíce oves. Ke kontaminaci potravin arzenem dochází různými, často kuriózními cestami. Arzeničan olovnatý byl v minulosti používán ve formě spreje i u nás jako velmi účinný ochranný prostředek proti některým druhům housenek, zvláště proti molu jablečnému (*Caprocapsa pomonella*). [4]



Obrázek 8 - *Caprocapsa pomonella*



Obrázek 9 – Jablko postižené molem jablečným

Víno a vinný mošt mohou příležitostně obsahovat větší množství arzenu, které je silně redukováno v průběhu zpracování protože je kumulováno kvasinkami.

Maso může obsahovat stopy arzenu používaného jako růstové stimulant, či lépe tonikum v několika dávkách před porážkou. Dříve příležitostně docházelo ke kontaminaci výrobků z obilí, při jehož sušení bylo použito koksu vyrobeného z uhlí s vysokým obsahem arzenopyritu. Arzenem byly kontaminovány potravinářské výrobky obsahující želatinu z kůže ovčí ošetřovaných protiparazitárními lázněmi. Vyskytl se dokonce případ značné kontaminace čokolády z obalového papíru barveného arzenovými pigmenty. Podobné případy se ovšem vyskytují poměrně vzácně. [4]

Vysoké koncentrace arzenu jsou typické pro mořské ryby a zvláště mořské korýše a měkkýše (např. ústřice $3,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, chobotnice $7,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, krevety $3,2\text{-}26 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, humr $1,5\text{-}122 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

V těchto potravinách je ale převážná část arzenu obsažena v téměř netoxických organických sloučeninách, např. arsenobetainu a arsenocholinu. [3]

6.5 Legislativní požadavky na obsah toxických prvků v potravinách

Vyhláška 305/2004 Sb. ze dne 6.května 2004, kterou se stanoví druhy kontaminujících a toxikologicky významných látek a jejich přípustné množství v potravinách. [36]

Tato vyhláška stanovuje nejvyšší přípustná množství (NPM) toxických látek v potravinách:

Tabulka 3 – Přehled nejvyšších přípustných množství arsenu v potravinách [36]

potravina	NPM $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
čokoláda a kakaové máslo	0,5
výrobky z kaka	1,0
dětská kojenecká výživa	0,1
ocet	1,0
ovoce a ovocné šťávy	0,2

Tabulka 4 – Přehled nejvyšších přípustných množství olova v potravinách [36]

potravina	NPM $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
potraviny v plechových obalech*	1,0
loupané brambory a výrobky z brambor**	0,2

* s výjimkou nápojů a kojenecké a dětské výživy

** u brambor se hodnota vztahuje na loupané brambory

Tabulka 5 – Přehled nejvyšších přípustných množství kadmia v potravinách [36]

potravina	NPM mg.kg ⁻¹
mléko	0,01
vejce	0,02
luštěniny	0,2
chléb, pečivo	0,1
dětská a kojenecká výživa	0,1
nealkoholické nápoje	0,05
pivo	0,05
víno	0,05

Tabulka 6 - Přehled nejvyšších přípustných množství rtuti v potravinách [36]

potravina	NPM mg.kg ⁻¹
drůbež	0,05
obiloviny	0,05
mouka	0,03
rýže	0,03
zelenina	0,03
brambory	0,02
ovoce	0,03
dětská a kojenecká výživa	0,02

Co se týká evropské legislativy je zde nejdůležitějším předpisem Nařízení Komise ES 466/2001 Sb. ze dne 8.března 2001, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách. [36]

Z vybraných kapitol této právní normy uvádím například:

Pokud jde o olovo, Vědecký výbor pro potraviny přijal dne 19.června 1992 stanovisko, v němž schválil prozatímní tolerovatelný týdenní příjem 25 µg.kg⁻¹ tělesné hmotnosti navržený Světovou zdravotnickou organizací (WHO) v roce 1986. Vědecký výbor pro potraviny dospěl ve svém stanovisku k závěru, že průměrný obsah olova v potravinách není důvodem k bezprostředním obavám.

Pokud jde o kadmium Vědecký výbor pro potraviny ve svém stanovisku ze dne 2.června 1995 schválil prozatímní tolerovatelný týdenní příjem $7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ tělesné hmotnosti a doporučil zvýšit úsilí o snížení dietární expozice kadmiu, protože potraviny jsou hlavním zdrojem příjmu kadmia u člověka.

Pokud jde o rtuť, Evropský úřad pro bezpečnost potravin (EFSA) přijal dne 24. února 2004 stanovisko k obsahu rtuti a methylrtuti v potravinách a schválil prozatímní tolerovatelný týdenní příjem $1,6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ tělesné hmotnosti. Methylrtuť je chemická forma, jež působí z hlediska zdraví největší obavy a může tvořit více než 90 % celkového množství rtuti obsažené v rybách a produktech rybolovu. V potravinách s výjimkou ryb a produktů rybolovu se rtuť vyskytuje především v jiných formách než methylrtuť, přičemž tyto jiné formy rtuti jsou považovány za méně rizikové. [37]

ZÁVĚR

Zdravotní nezávadnost potravin je základním cílem právních norem naší i evropské legislativy. Vedle toho existuje i celá řada vnitřních norem (GLOBALGAP), která určují kritéria sledovaná při výrobě potravin a jejich uvádění na trh. Při výrobě potravin je nutné sledovat mimo jiné jejich možnou kontaminaci cizorodými prvky.

Cílem mé práce bylo shrnout co nejvíce poznatků a faktů o problematice výskytu cizorodých prvků v životním prostředí člověka a také v potravinách. Všechny toxické prvky uvedené v této práci jsou silnými a nebezpečnými jedy pro zdraví člověka.

Olovo je z těžkých kovů nejvíce rozšířené. Nejvyšší množství olova se do přírody dostává ze spalovacích procesů. Olovo je akumulováno nejen půdou a rostlinami, ale také zvířaty a lidským organismem. Největším problémem může být konzumace čerstvé zeleniny a ovoce.

Rtuť je pro zdraví člověka nebezpečným prvkem, který uniká při spalování fosilních paliv. Největší problém představuje rtuť ve vodě, kde se akumuluje do organismu vodních živočichů, zvláště ryb, ze kterých se sekundárně dostává do lidského organismu. Nejznámějším případem otravy člověka metylrtutí je zátoka Minamata v Japonsku, kde na ni zemřelo 71 lidí.

Kadmium se dostává do přírody spalováním pohonných hmot a olejů. U nás bylo dříve významným zdrojem kadmia i neuvážené používání fosforečných hnojiv. U lidí způsobuje závažná onemocnění, z nichž nejznámější je nemoc Itai-itai, která byla způsobena otravou po požití kontaminované rýže. Kadmium nejvíce akumuluje ve špenátu a hlávkový salát.

Arsen je součástí jedu známého jako otrušík (oxid arsenitý), byl používán jako jed na krysy. Arsen nejvíce shromažďují tabák, bavlna a oves. Vysoké koncentrace arsenu jsou typické pro mořské ryby, korýše a měkkýše. U lidí se vstřebaný arsen hromadí ve vlasech, nehtech a kůži. Základním zdrojem arsenu v životním prostředí je dnes spalování především hnědého uhlí.

I když v současné době existuje celá řada opatření jak eliminovat přístupnost toxických prvků pro potravinový řetězec, základním opatřením je v co nejvyšší míře nepřipustit další kontaminaci životního prostředí.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LANGMAIER, Ferdinand. *Nauka o zboží*. 1. vydání. Brno: VUT Brno, 1999. 144 stran. ISBN 80-214-1502-9
- [2] KOMPRDA, Tomáš. *Obecná hygiena potravin*. 1. vydání. Brno: Mendlova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 2004. 148 stran. ISBN 978-80-7157-757-7
- [3] VELÍŠEK, Jan. *Chemie potravin 2*. 1. vydání. Pelhřimov: OSSIS, 1999. 328 stran. ISBN 80-902391-4-5
- [4] BENCKO, Vladimír, CIKRT Miroslav, LENER Jaroslav. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. 2. vydání. Praha: Grada Publishing, spol. s.r.o., 1995. 282 stran. ISBN 80-7169-150-X
- [5] TICHÝ, Miloň. *Toxikologie pro chemiky. Toxikologie obecná, speciální, analytická a legislativa*. 2.vydání. Praha: Univerzita Karlova v Praze, 2004. 120 stran. ISBN 80-246-0566-X
- [6] KŘIŠTOFOVÁ, Dana. *Kovy a životní prostředí. Environmentálně nebezpečné složky elektroodpadu*. 1. vydání. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2005. 66 stran. ISBN 80-248-0740-8
- [7] KAZMAROVÁ, Helena a řešitelé. *Zdravotní důsledky a rizika znečištění ovzduší*. 1.vydání. Praha: Státní zdravotní ústav, 2004. 113 stran. ISBN 80-7071-240-6
- [8] CIBULKA, Jiří a kolektiv. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. 1. vydání. Praha: Academia, 1991. 432 stran. ISBN 80-200-0401-7
- [9] LAZAREV, N.V. *Chemické jedy v průmyslu*. 1.vydání. Praha: Státní zdravotnické nakladatelství, 1959. 484 stran.
- [10] KUPEC, Jan. *Toxikologie*. 2.vydání. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2004. 177 stran. ISBN 80-7318-216-5
- [11] MARKVART, Karel. *Olovo a zdraví*. 1.vydání. Praha: Státní zdravotní ústav, 1995. 20 stran. ISBN 80-7071-065-9
- [12] ALTMANN-BREWE, Jutta. *Amalgám. Časovaná bomba*. 1.vydání. Olomouc: Nakladatelství Fontána, 2001. 136 stran. ISBN 80-86179-23-0

- [13] <http://hygiena.gastronews.cz/tezke-kovy-v-zivotnim-prostredi-a-jejich-vliv-na-lidsky-organismus>. Citováno dne 21.2.2009
- [14] MARKERT, B.: *Presence and significance of naturally occurring chemical elements of the periodics system in the plant organism and consequences for future investigations on inorganic environmental chemistry in ecosystems*. Osnabruck: Kluwer Academic Publisher, 1992, 29 stran.
- [15] BALÍK, J., TLUSTOŠ, P., SZÁKOVÁ, J., BLAHNÍK, R.: *The effect of sewage sludge application on the accumulation of Mercury in plants*. Rostlinná výroba, 44 (6), 1998, s. 267-274.
- [16] PATRA, M. SHARMA, A.: *Mercury toxicity in plants*. Botanical Review, 66 (3), 2000, s. 379-422.
- [17] DEMEK, Jaromír. *Životní prostředí české socialistické republiky*. 1.vydání. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1978. 160 stran. 14-756-78
- [18] Systém monitorování zdravotního stavu obyvatelstva ČR ve vztahu k životnímu prostředí. Státní zdravotní ústav Praha, <http://www.szu.cz/publikace/monitoring-zdravi-a-zivotniho-prostredi>. Citováno dne 27.2.2009
- [19] MULLIGAN, C. N., YONG, R. N., GIBBS, B. F.: *Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review*. Engineering Geology, 60 (1 – 4), 2001, s. 371 – 380.
- [20] ALLOWAY, B. J., JACKSON, A. P.: *The behaviour of heavy – metals in sewage sludge – amended soils*. Science of Total Environment, 100, 1991, s. 151 – 176.
- [21] HOLM, P. E., ROOTZEN, H., BORGGAARD, O. K., MOBERG, J. P., CHRISTENSEN, T. H.: *Correlation of kadmium distribution coefficients to soil characteristics*. Journal of Environmental Duality, 32 (1), 2003, s. 138 – 145.
- [22] CHRISTIANSEN, T. H.: *Kadmium soil sorption at low concentrations*. Kobenhavn: Technical University Press, 1989, 125 stran
- [23] KABATA – PENDIANS, A., PENDIANS, H.: *Trace Elements in Soils and Plants*. Boca Raton: CRC Press, 1984, 315 stran.

- [24] SADIQ, M.: *Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic prediction and field observations*. Water Air and Soil Pollution, 1993 (1 - 4), 1997, s. 117 – 136.
- [25] BHAKUNI, D. S.: *Biosynthesis of bioactive metabolites of marine – algae and marine – envertebrates*. Journal of Scientific and Industrial Research, 53 (9), 1994, s. 692 – 709.
- [26] JONÁŠ, Josef. *Praktická detoxikace*. 1.vydání. Praha: Nakladatelství Eminent, 2006. 288 stran. ISBN 80-7281-199-1
- [27] BARRACHINA, A. C., CARBONELL, F. B., BENEYTO, J. M.: *Arsenic uptake, distribution, and accumulation in tomato plants – effect of arsenite on plant growth and yield*. Journal of Plant Nutrition, 18 (6), 1995, s. 1237 – 1250.
- [28] GONZAGA, M. I. S., SANTOS, J. A. G., MA, L. Q.: *Arsenic phytoextraction and hyperaccumulation by fern species*. Scientia Agricola, 63 (1), 2006, s. 90 – 101.
- [29] VETTER, J.: *Arsenic kontent of some edible mushroom species*. European Journal Research and Technology, 219 (1), 2004, s. 71 – 74.
- [30] VAUGHAN, D.J.: *Arsenic*. Elements, 2 (2), 2006, s. 71-75.
- [31] KVASNIČKOVÁ, Danuše, MIKULOVÁ, Vlasta, PLACHEJDOVÁ, Eva. *Životní prostředí. Doplnkový text k Základům ekologie*. 1.vydání. Havlíčkův Brod: Nakladatelství Fragment, 1998. 159 stran. ISBN 80-7200-286-4
- [32] <http://www.szpi.gov.cz/docDetail.aspx?docid=1003444&nid=11386&chnum=6>.
Citováno dne 3.3.2009
- [33] BALAŠTÍK, Jaroslav. *Konzervace ovoce a zeleniny*. 1.vydání. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1975. 336 stran. Typové číslo L18-B2-IV-31/81875
- [34] ČÍHALÍK, Jaroslav, HAJŠLOVÁ, Jana a kolektiv. *Zdravotní nezávadnost potravin*. 1.vydání. Praha: Zemědělské nakladatelství Brázda, 1991. 144 stran. ISBN 80-85368-15-3
- [35] HADAČ, Emil. *Ekologické katastrofy*. 1.vydání. Praha: Nakladatelství Socialistické akademie ČSSR, 1987. 216 stran. 40-017-87

-
- [36] Vyhláška 305/2004 Sb. ze dne 6.května 2004, kterou se stanoví druhy kontaminujících a toxikologicky významných látek a jejich přípustné množství v potravinách
- [37] Nařízení Komise ES 466/2001 Sb. ze dne 8.března 2001, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách.

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1 - Čírok obecný</i>	10
<i>Obrázek 2 – Toxické působení olova na Čírok obecný.....</i>	11
<i>Obrázek 3 - Obsah rtuti v krvi dospělých [18]</i>	18
<i>Obrázek 4 - Obsah rtuti v krvi dětí [18]</i>	18
<i>Obrázek 5 – Toxické působení kadmia na Len setý</i>	21
<i>Obrázek 6 – Vliv arsenu na lidskou pokožku</i>	26
<i>Obrázek 7 – Přehled kontroly chemických prvků [32]</i>	28
<i>Obrázek 8 - Caprocapsa pomonella</i>	30
<i>Obrázek 9 – Jablko postižené molem jablečným</i>	30

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1 - Průměrný obsah toxických prvků ve vybraných potravinách [2].....</i>	<i>27</i>
<i>Tabulka 2 – Koncentrace rtuti v těle sladkovodních ryb v České republice [3]</i>	<i>29</i>
<i>Tabulka 3 – Přehled nejvyšších přípustných množství arsenu v potravinách [36]</i>	<i>31</i>
<i>Tabulka 4 – Přehled nejvyšších přípustných množství olova v potravinách [36]</i>	<i>31</i>
<i>Tabulka 5 – Přehled nejvyšších přípustných množství kadmia v potravinách [36]</i>	<i>32</i>
<i>Tabulka 6 - Přehled nejvyšších přípustných množství rtuti v potravinách [36].....</i>	<i>32</i>