

Toxické prvky v životním prostředí a v potravinách

Úvod

Výskyt v životním prostředí a toxicita

Toxikologie a výskyt prvků v potravinách

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104														

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pr	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Vstup toxických prvků do potravin

- ze zpracovávaných surovin – zemědělských produktů
 - důsledek přírodních biogeochemických procesů
- a kontaminace životního prostředí
 - zvětrávání hornin, vulkanická činnost...
 - přechod prvků z půdy do rostlin
 - znečištění ovzduší (metalurgie, energetika, doprava)
 - transport → spad → povrchové znečištění půdy a rostlin
 - vstup do těl živočichů
 - znečištění vod (metalurgie, další prům. činnost, manipulace s odpady...) → ukládání v sedimentech a hromadění ve vodních organismech (bioakumulace)
 - nadměrné používání minerálních hnojiv
- kontaminace během výroby
- kontaminace z obalů

Prvky v prostředí a biosféře a základní fakta o jejich toxicitě

Olovo

Použití v průmyslu a technice

- akumulátory
- přísady do benzínu
- nátěrové hmoty, pigmenty
- slitiny, plechy a potrubí, olovnaté sklo

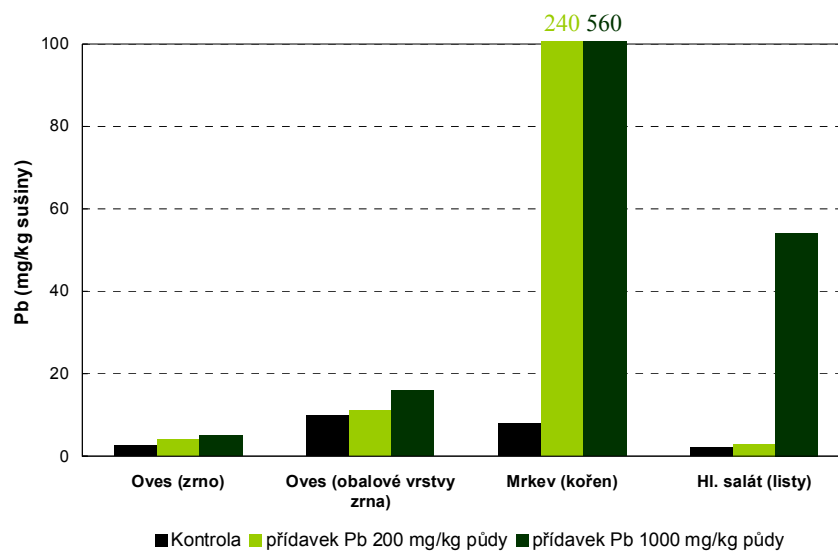
Olovo ve složkách životního prostředí

- ovzduší: jednotky ng/m³ v nekontaminovaných oblastech, ve velkých městech až jednotky µg/m³
- přírodní vody: <1-10 µg/l (pitná voda doporučeno ≤ 10 µg/l)
- půdy: nekontaminované 10-40 mg/kg suš.

Olovo v rostlinách

- vstup do rostlin:
 - depozice na povrchu listů
 - příjem kořenovým systémem
 - více v kyselých půdách
 - různá schopnost transferu u různých druhů
 - kořenová a listová zelenina – obvykle vyšší obsahy
- distribuce v rostlinách nerovnoměrná

Akumulace olova rostlinami



Olovo v tělech živočichů

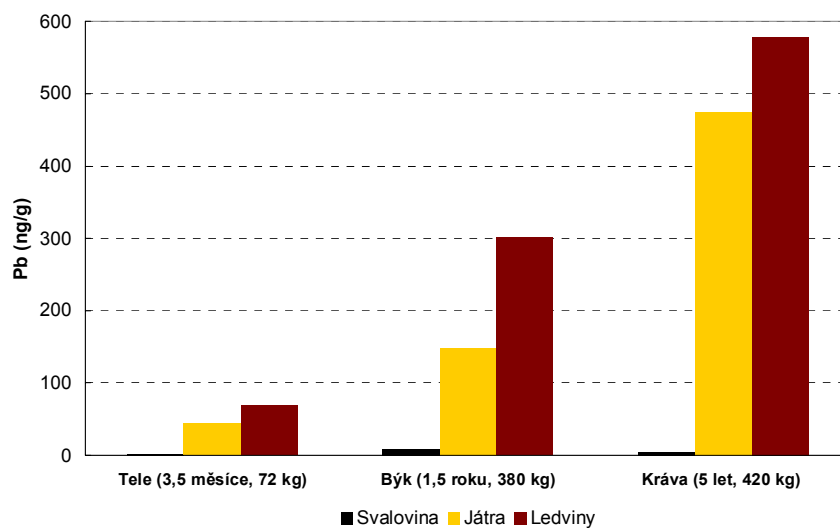
krev: běžné hodnoty u člověka 50-200 $\mu\text{g/l}$

vyšší obsahy v detoxikačních orgánech – játra, ledviny
(obsah roste s věkem)

svalstvo – velmi malý obsah

při dlouhodobé expozici vyšší obsahy v kostech a zubech

Olovo v živočišných tkáních



Toxické účinky olova

- poruchy krevetvorby
- poškození jater, ledvin, slinivky
- poškození nervového systému

Intoxikace olovem z potravin je velmi nepravděpodobná. Obsah Pb v potravinách je nízký (setiny až jednotky mg/kg) a Pb se omezeně vstřebává.

K otravám dochází prakticky pouze při profesní expozici (dělníci v metalurgických závodech...)

Kadmium

Zdroje kontaminace

- metalurgická výroba
- spalování uhlí
- průmyslové použití Cd a jeho sloučenin (výroba baterií, pigmentů pokovování) a manipulace s odpady
- hnojiva (superfosfáty)

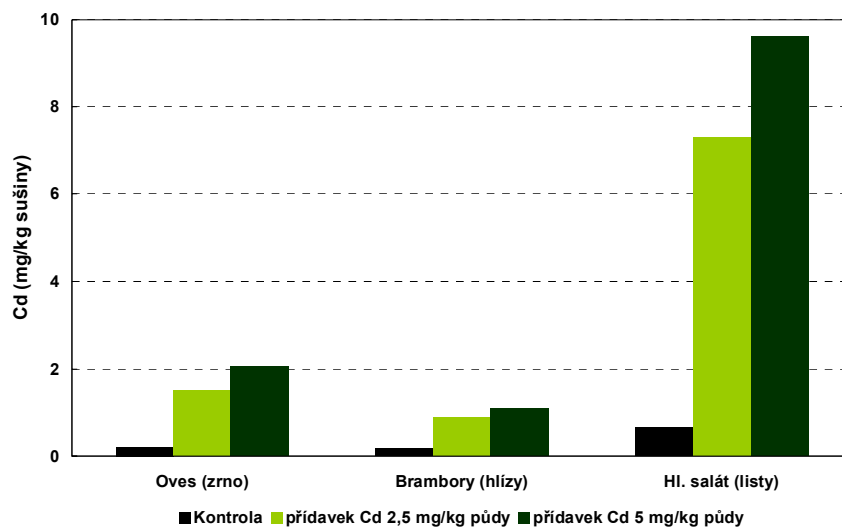
Kadmium ve složkách životního prostředí

- ovzduší: koncentrace max. v desítkách ng/m^3
- přírodní vody: $< 1 \mu\text{g/l}$, (pitná voda max. $5 \mu\text{g/l}$)
vyšší obsah v sedimentech
- půdy: nekontaminované $0,01-0,2 \text{ mg/kg}$ suš
limitní obsah Cd v půdách pro zemědělské využití $0,5-1 \text{ mg/kg}$

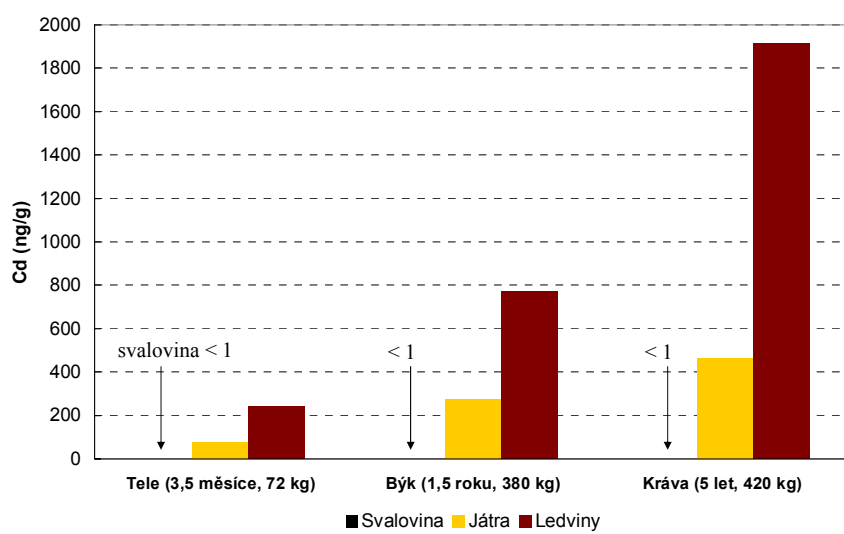
Kadmium v rostlinách

- příjem více kořenovým systémem než povrchovou depozicí
- mezidruhové rozdíly v transferu půda-rostlina
účinná akumulace Cd rostlinami tabáku
- příjem z půdy je vyšší v kyselých půdách
- distribuce Cd v rostlinách:
kořeny $>$ listy $>$ stonky $>$ plody = hlízy $>$ semena

Akumulace kadmia rostlinami



Kadmium v živočišných tkáních



Toxické účinky kadmia

- zhoršená funkce ledvin → selhání ledvin
- poškození jater
- poškození pohlavních orgánů → zhoršená tvorba spermií, omezená pohyblivost spermií
- poškození plic (při inhalační expozici)
- odvápnění kostí
- karcinogenní účinky, teratogenní účinky

Akutní otrava velmi nepravděpodobná.

Chronické působení vzhledem k akumulaci Cd v těle.

Z potravy se Cd jen omezeně vstřebává (2-8 %).

Inhalační expozice u kuřáků = zvýšené zdravotní riziko.

Ochranné mechanismy: tvorba metalothioneinů

Rtuť

Zdroje kontaminace

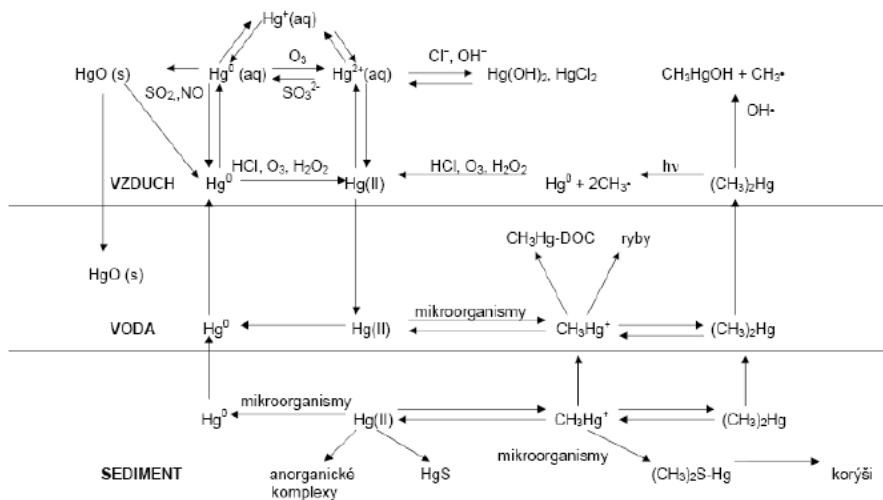
- přirozené zdroje
(sopečná činnost, zvětrávání hornin, požáry lesů)
- spalování uhlí
- aplikace čistírenských kalů do půdy
- použití rtuti a jejích sloučenin
 - elektrochemická výroba
 - elektrotechnika
 - měřicí přístroje
 - katalyzátory
 - agrochemikálie (fenylmerkurichlorid)
 - medicína

Rtuť ve složkách životního prostředí

- ovzduší: normální koncentrace – jednotky ng/m³
- voda říční, jezerní a studniční: < 0,2 µg/l
pitná voda – limit 1 µg/l
- říční sedimenty: setiny až jednotky mg/kg sušiny
- voda mořská:
přirozené koncentrace jednotky ng/l
průmyslově kontaminované zálivy: jednotky µg/l →
→ hromadná otrava Japonsko 1953
- půda: běžné hodnoty pod 0,1 mg/kg sušiny

Změny chemických forem rtuti ve vodních ekosystémech

- methylace rtuťnatých solí účinkem mikroorganismů
→ methylrtuť CH₃HgX (hlavní forma rtuti v rybách)
→ (dimethylrtuť (CH₃)₂Hg - těkavá sloučenina)
- oxidačně-redukční reakce
– redukce na málo rozpustné sloučeniny Hg⁰ (Hg₂Cl₂)
– disproportionace Hg⁰
- srážecí reakce – zejména tvorba sulfidu HgS



Toxické účinky rtuťi

závisejí na chemické formě

- anorganické sloučeniny rtuťné – málo toxické
- anorganické sloučeniny rtuťnaté – vysoce toxické
vyvolávají zejména poškození ledvin, CNS
- methylrtuť – mimořádně toxická,
působí především na nervový systém a smyslové orgány,
teratogenní účinky!
- arylrtuťnaté sloučeniny (fenylmerkurichlorid) – méně toxické

Arsen

Zdroje kontaminace

- přírodní: vulkanická činnost, lesní požáry
- antropogenní:
 - hornictví
 - výroba kovů
 - spalování uhlí
 - používání pesticidů obsahujících As (dříve)
 - spalování dřeva ošetřeného As preparáty

Arsen ve složkách životního prostředí

- ovzduší:
 - v nekontaminovaných oblastech desítky ng/m^3
 - města: jednotky až desítky $\mu\text{g/m}^3$ podle ročního období (topná sezóna → zvýšení)
- přírodní vody:
 - říční a jezerní $< 0,5 \mu\text{g/l}$ (pitná voda - limit $50 \mu\text{g/l}$)
 - mořská: $0,02-2 \mu\text{g/l}$
- půda: normální obsahy $2-10 \text{ mg/kg}$ sušiny
limit pro zemědělské využití půdy: 20 mg/kg sušiny

Změny chemických forem arsenu

- oxidačně-redukční reakce:
 $\text{As}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{As}^{\text{V}}$
významné z hlediska toxicity (As^{III} toxičtější než As^{V})
- vznik methylovaných sloučenin (jsou méně toxické)
z kys. arseničné:
 $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ methylarsonová kyselina
 $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{O})\text{OH}$ dimethylarsinová kyselina
vznikají ve vodních organismech
a metabolickou transformací u savců při intoxikaci
anorganickými sloučeninami As
- vznik trimethylarsoniových sloučenin např. v rybách
 $(\text{CH}_3)_3\text{As}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ arsenobetain (netoxická látka)

Toxikologie a výskyt vybraných prvků v potravinách

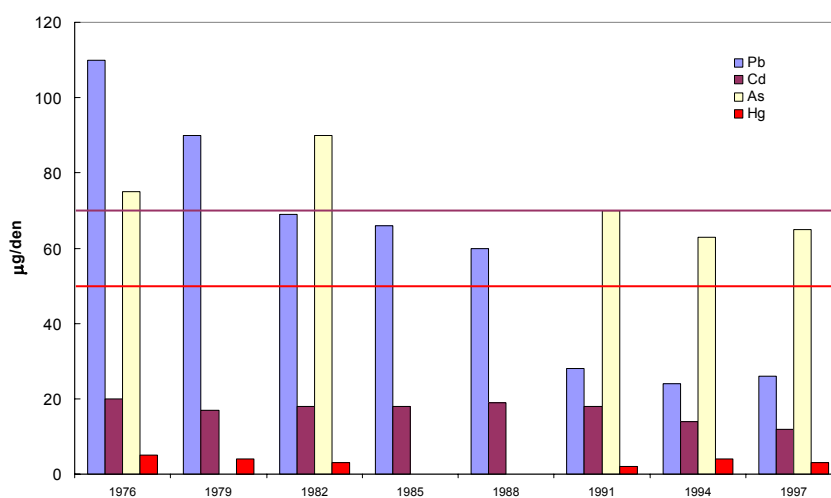
Hodnoty PTWI a TDI pro toxické prvky

Prvek	PTWI* (mg/(kg. týden))	TDI** (µg/den)
Pb	0,025	250
Cd	0,007	70
Hg	0,005 (MeHg 0,0016)	50 (16)
As	0,015	150

* tolerovatelná týdenní dávka na 1 kg tělesné hmotnosti

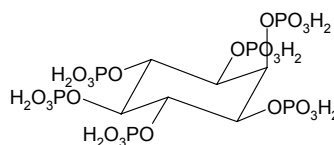
** tolerovatelná denní dávka při tělesné hmotnosti 70 kg

Příjem toxických prvků stravou (UK 1976-97)



Faktory ovlivňující toxický účinek prvku

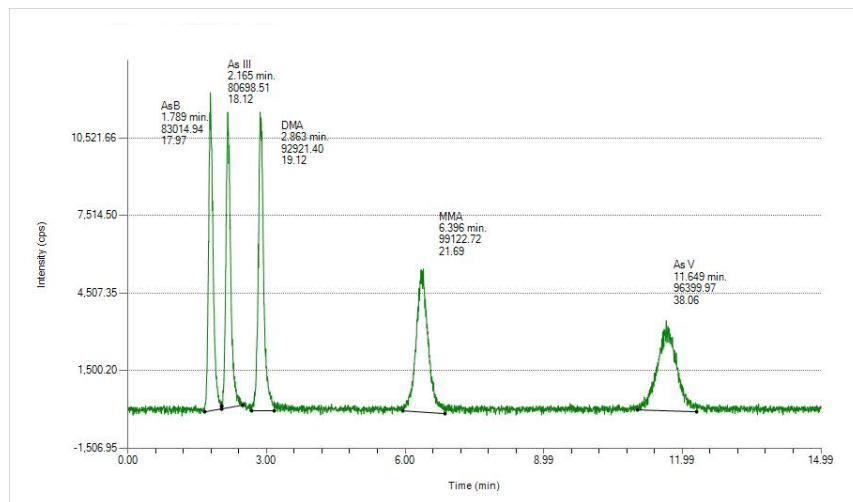
- zastoupení chemických forem prvku (speciace)
 CH_3Hg^+ vs. Hg^{2+} , H_3AsO_3 vs. arsenobetain (AsB)
 Cr^{VI} vs. Cr^{III}
- složení stravy
 - bílkoviny
 - vitaminy
 - třísloviny
 - vláknina
 - kyselina fytová
- interakce mezi prvky
- individuální citlivost



Arsen: vliv chemické formy na toxicitu

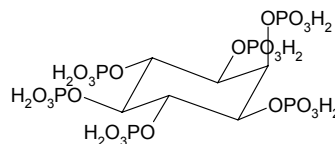
		LD ₅₀
As^{III}	H_3AsO_3	4 mg/kg
As^V	H_3AsO_4	15 mg/kg
MMA	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1 800 mg/kg
DMA	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2 500 mg/kg
AsB	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	10 000 mg/kg

Stanovení specií arsenu metodou LC-ICP-MS



Faktory ovlivňující toxický účinek prvku

- zastoupení chemických forem prvku (speciace)
 CH_3Hg^+ vs. Hg^{2+} , H_3AsO_3 vs. arsenobetain (AsB)
 Cr^{VI} vs. Cr^{III}
- složení stravy
 - bílkoviny
 - vitaminy
 - třísloviny
 - vláknina
 - kyselina fytová
- interakce mezi prvky
- individuální citlivost

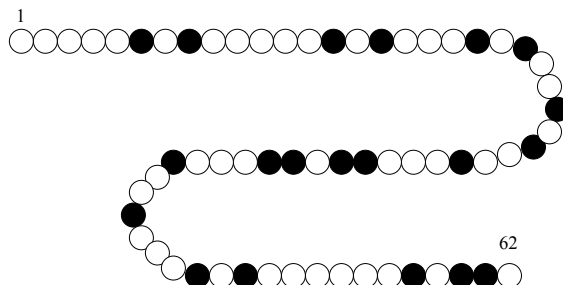


Metabolismus prvků

- resorpce
 - kovy, které tvoří kationty (Cd, Pb, Hg...):
malá účinnost (3-20 %)
 - nekovy a polokovy, které tvoří anionty (halogeny, As, Se):
vysoká účinnost (50-90 %)
- transport a přeměny prvků
 - kovy (Cd, Pb, Zn...): depozice v játrech, ledvinách
ve formě komplexů s metalothioneiny (detoxikace)
 - As, Se transformace na methylované sloučeniny
- exkrece (As, Se...)

Metalothioneiny

- polypeptidy ($M_r = 6000 - 8000$) vznikající v játrech, ledvinách, pankreatu, střevní sliznici, mozku
- polypeptidový řetězec: 60-63 AA, 20 Cys



- vazba až 7 atomů Cd, Zn... v 1 molekule MT

Potraviny a nápoje s vyšším obsahem olova
(přibližně nad 0,1 mg/kg)

- vnitřnosti jatečných zvířat
- mrkev
- špenát, hlávkový salát
- některé houby
- čaj
- víno
- (výjimečně kakao a celozrnné obiloviny)

Potraviny s vyšším obsahem kadmia
(přibližně nad 0,07 mg/kg)

- ledviny, zejména lovné zvěře a hovězí
- játra
- korýši a měkkýši
- mrkev
- špenát, hlávkový salát
- mák, olejnatá semena, (ořechy)
- (rýže)
- některé houby
- čaj, kakao

Potraviny s vyšším obsahem arsenu

- mořské ryby
- korýši a měkkýši
- mořské řasy
- (sladkovodní ryby)
- (rýže)
- (drůbež)

Většina As v rybách a dalších mořských živočiších je obsažena v málo toxických organických sloučeninách.

Potraviny s vysokým obsahem rtuti

(0,05-2 mg/kg)

- korýši, měkkýši, ryby, zejména mořské dravé
- důsledek bioakumulace ve vodním prostředí
(převažující forma rtuti je methylrtuť)
- (některé houby)

Obsah Hg v ostatních potravinách je podstatně nižší
(tisíciny mg/kg)

Stanovení specií rtuti v rybách metodou LC-ICP-MS

