

Stanovenie obsahu ortuti v environmentálnych vzorkách

Bc. Alena Mišáková

Diplomová práca
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚleckého díla, UMĚleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Alena MIŠÁKOVÁ**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **Stanovení obsahu rtuti v environmentálních vzorcích**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte informace o možném obsahu rtuti v různých materiálech životního prostředí.
2. Podle získaných informací o možnostech obsahu rtuti zvolte vzorky životního prostředí.
3. Proveděte analýzu obsahu rtuti ve vybraných vzorcích.
4. Proveděte výhodnocení výsledků uskutečněných analýz.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Milan Vondruška, CSc.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

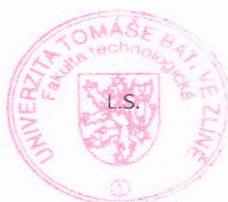
15. února 2010

Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2010

Ve Zlíně dne 15. února 2010

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
ředitel ústavu



Příjmení a jméno: Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlízení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracovišti vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(3) *Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).*

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení má ji za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.*

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolnosti až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Cieľom diplomovej práce bolo prispieť ku štúdiu ortuti a jej obsahu v rôznych materiáloch životného prostredia. V teoretickej časti práce sú rozpracované základné charakteristiky sledovaného ľažkého kovu (ortuti), jej výskyt a pohyb v životnom prostredí, účinky na živé organizmy a súčasné problémy neurotoxicity ortuti. Praktická časť práce je zameraná na stanovenie celkového obsahu ortuti vo vlasoch, v žuvačkách na základe rôzneho počtu amalgámových plomb v ústnej dutine a v neposlednom rade stanovenie celkového obsahu ortuti v rybách a v morských plodoch pomocou jednoúčelového atómového absorpčného spektrometra.

Kľúčové slová: ľažké kovy, ortut, ryby, morské plody, vlasy, zubný amalgám, AMA 254

ABSTRACT

The aim of my Master Thesis was to contribute to studies of mercury and its content in various materials of environment. Basic characteristics of this heavy metal (mercury), its presence and movement in environment, its effects to vital organism and current problems of neurotoxicity of mercury are described in theoretical part of this work. In practical part I interested in various themes: quantification of mercury in hair, in chewing gums basically of various amount of amalgam filling in oral cavity, quantification of mercury in fish and sea fruits by atomic absorption spectrometer.

Keywords: heavy metals, mercury, fish, sea fruits, hair, dental amalgam, AMA 254

Ďakujem vedúcemu mojej diplomovej práce prof. Ing. Milanovi Vondruškovi, CSc. za odborné vedenie, cenné rady, pripomienky a pomoc pri jej spracovaní.

Ďalej chcem podľaťať pani laborantke Věře Zbrankovej za vytvorenie veľmi dobrých pracovných podmienok a za pomoc pri práci v laboratóriu.

Veľké ďakujem patrí mojej rodine, priateľovi a kamarátom, ktorí ma podporovali počas celého štúdia.

Prehlasujem, že som celú diplomovú prácu vypracovala samostatne a použila som len literatúru, ktorú uvádzam v zozname literatúry.

V Zlíně, dňa 14. mája 2010

.....
podpis

OBSAH

ÚVOD	10
TEORETICKÁ ČASŤ.....	12
1 ŤAŽKÉ KOVY.....	13
2 ORTUŤ	14
2.1 VLASTNOSTI ORTUTI.....	14
2.2 OBJAV ORTUTI.....	15
2.3 VÝROBA ORTUTI	15
2.4 POUŽITIE ORTUTI.....	15
2.5 ZLÚČENINY ORTUTI.....	16
2.5.1 Ortuťné zlúčeniny	16
2.5.1.1 Chlorid ortuťný (Kalomel).....	17
2.5.1.2 Síran ortuťný	17
2.5.2 Ortuťnaté zlúčeniny	17
2.5.2.1 Sulfid ortuťnatý (Rumelka)	17
2.5.2.2 Halogenidy ortuťnaté	18
2.5.3 Organokovové zlúčeniny ortuti	19
2.6 PRIRODZENÝ BIO-GEOCHEMICKÝ CYKLUS CHEMICKÝCH FORIEM ORTUTI.....	20
2.6.1 Chemické a biologické premeny ortuti vo vodných ekosystémoch.....	21
2.7 ÚCINKY ZVÝŠENÉHO OBSAHU ORTUTI NA ČLOVEKA.....	23
2.7.1 Obraz akútnej otravy	24
2.7.2 Obraz chronickej otravy	25
2.8 AKTUÁLNE PROBLÉMY NEUROTOXICITY ORTUTI	25
2.8.1 Charakteristika súčasnej problémovej situácie.....	26
2.8.2 Ortuť zo zubného amalgámu	26
2.8.3 Methylortut' v rybách	27
2.8.4 Thiomersal vo vaceínach	29
2.9 ORTUŤ V POTRAVINÁCH	29
2.10 ORTUŤ VO VODE A SEDIMENTOCH DNA	31
2.11 ORTUŤ V PÔDE	32
2.11.1 Charakteristika kontaminácie pôdneho fondu Slovenska	34
2.12 ORTUŤ V OVZDUŠÍ.....	36
PRAKTICKÁ ČASŤ	38
3 CIEL DIPLOMOVEJ PRÁCE	39
4 METODIKA	40

4.1	PRÍSTROJOVÁ TECHNIKA.....	40
4.2	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A MATERIÁLY	40
4.3	AMA 254.....	41
4.3.1	Popis spracovania vzorky v AMA 254.....	43
4.4	STANOVENIE OBSAHU ORTUTI V ŽUVAČKÁCH.....	43
4.5	STANOVENIE OBSAHU ORTUTI VO VLASOCH.....	46
4.6	STANOVENIE OBSAHU ORTUTI V SVALOVINE RÝB A V MORSKÝCH PLODOCH.....	51
DISKUSIA	55
ZÁVER	61
ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	63
ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK	71
ZOZNAM OBRÁZKOV	72
ZOZNAM TABULIEK	73
ZOZNAM PRÍLOH	74

ÚVOD

Životné prostredie podmieňuje existenciu organizmov na Zemi, vrátane človeka. V rukách každého jednotlivca je sila - pozitívne ovplyvňovať kvalitu životného prostredia, ale aj deštrukčná sila - zničiť všetko pekné okolo seba a život v akejkoľvek jeho podobe [33].

Neustále sa zvyšujúce množstvo cudzorodých látok v životnom prostredí si vyžaduje stále intenzívnejšie sledovanie ich účinkov ako na životné prostredia tak aj na človeka. Je zrejmé, že dnes už nestačia len analytické hodnotenia jednotlivých polutantov, ktoré podávajú obraz o ich chemickej štruktúre a kvalite. Na to, aby sme mohli prostredie, v ktorom žijeme chrániť, potrebujeme čo najpresnejšie poznat' odpovede všetkého živého, čo sa v ňom nachádza, na prítomnosť škodlivých látok, ktoré majú často antropogénny pôvod. Z poznatkov o odpovediach a reakciach jednotlivých organizmov, môžeme potom zostaviť mozaiku, ktorá obsahuje informácie o správaní sa celých ekosystémov a zmenách v ich vzájomnom chovaní v dôsledku pozmenených podmienok [34].

S rozvojom modernej techniky rastie veľmi rýchlo aj produkcia a spotreba rôznych cudzích látok, čo vedie ku zvyšovaniu ich koncentrácie v životnom prostredí človeka- v ovzduší, vode, pôde a požívatinách. Zložitosť riešenia kontaminácie životného prostredia toxickými látkami ukazuje na nevyhnutnosť vytvorenia pracovných tímov, ktoré by združovali odborníkov z oblasti ekotoxikológie a boli schopné medzinárodnej spolupráce vrátane racionálneho, medzinárodne koordinovaného riešenia dohodnutých výskumných programov. Riešenie problémov spojených s uvoľňovaním toxickej látok do životného prostredia musí byť postavené na ekologickom základe a vyžaduje si komplexný prístup. Zahŕňa aspekty pôdoznalecké, agronomicko-botanické, fytopatologické, veterinárne a v neposlednom rade aj aspekty hygienicko-toxikologické [34].

Ortut' predstavuje z hľadiska toxicity riziko nielen pre ľudskú populáciu, ale i pre ostatné živočíchy, najmä pre vodné organizmy a vtáky. Ortut' je často používaná v priemyslových odvetviach a pri výrobe bežne užívaných komerčných prístrojov, preto je monitorovanie tohto prvku a jeho zlúčenín dôležitým krokom pri ochrane životného prostredia. Napriek tomu, že sa už v niektorých odvetviach ako napr. v lekárstve, pri výrobe teplomerov a ostatných zariadení ustupuje od užívania ortuti, jej množstvo v atmosfére, vo vodách a v pôdach je stále vysoké.

Ortut' je v poslednej dobe veľmi sledovaným kovom, a to najmä z hľadiska medzinárodných aktivít, ktoré sa zaobrajú emisiami ortuti a jej vstupom do životného prostredia. Emisie ortuti sú predmetom diaľkového prenosu a jej účinky na ľudské zdravie a životné prostredie sú veľmi závažné.

Vo svojej práci som sa zamerala na stanovenie obsahu ortuti v environmentálnych a biologických vzorkách. Úlohou bolo preštudovať literatúru o možnom obsahu ortuti v rôznych materiáloch životného prostredia. V experimentálnej časti som stanovila obsah ortuti v žuvačkách, rybách, morských plodoch a vlasoch pomocou detekcie atómovej absorpčnej spektrometrie.

I TEORETICKÁ ČASŤ

1 ŤAŽKÉ KOVY

Jednou z najzávažnejších skupín rizikových látok v životnom prostredí sú ťažké kovy. Ťažké kovy patria medzi nedegradovateľné kontaminanty, ktoré sa vyznačujú rozdielnym zdrojom pôvodu, vlastnosťami ako aj pôsobením na živé organizmy [1]. K ťažkým kovom patria biologicky nezastupiteľné mikroelementy (napr. Cu, Zn, Mn, Co, Cr atď.) ako i početné neesenciálne chemické prvky (Cd, Pb, Hg atď.). V pôdach sa nachádzajú v rôznych koncentráciách, oxidačných stupňoch i väzbách. Ich riziká spočívajú v ich ekotoxicite i kumulácii v biotických a abiotických zložkách prostredia. Toxické sú aj biologicky nezastupiteľné mikroelementy, ak prekročia určitú koncentráciu [2].

Označenie ťažké kovy bolo prevzaté z metalurgie. Používa sa na označenie 37 prvkov periodickej sústavy prvkov a patria do prechodných skupín alebo skupín III.A, IV.A, V.A, VI.A. Z environmentálneho a toxikologického hľadiska sa pojem ťažké kovy obvyčajne spája s kovovými prvkami, ktoré spôsobujú nežiaduce toxicke účinky a znečisťujú životné prostredie. Najvhodnejšie sa dajú označiť ťažké kovy podľa FERGUSSONA, ktorý ich považuje za prvky:

- relativne dosť rozšírené v zemskej kôre,
- ťažené a využívané v priemyselných množstvách,
- obsiahnuté v materiáloch, s ktorými ľudia prichádzajú do kontaktu,
- majúce toxicke účinok na živé organizmy,
- spôsobujúce nepriaznivé účinky v biologickom cykle [3].

Zdrojmi toxickej kovov sú rôzne ľudské činnosti, prevádzky a odpady (ťažba a spracovanie rúd, valcovne, hute, povrchová úprava kovov, odpadové vody z fotografického, textilného a kožiariskeho priemyslu a pod.). Hlavným nebezpečenstvom týchto kovov je fakt, že už pri veľmi nízkych koncentráciách bývajú často silne toxicke.

2 ORTUŤ

Ortuť Hg je chemický prvok podskupiny zinku patriaci do II.B podskupiny periodickej sústavy prvkov spolu so zinkom a kadmio. Elektrónová konfigurácia atómu ortuti: $_{48}\text{Hg}-[\text{Xe}]4\text{f}^{14}5\text{d}^{10}6\text{s}^2$. Atómy týchto prvkov, ktoré nasledujú po medi, striebre a zlate, majú v orbitáloch ns dva valenčné elektróny [4].

2.1 Vlastnosti ortuti

Ortuť je silne lesklý kov, strieborno-bielej farby bez výrazného zápachu, pri horení bezfarebná. Za normálnych podmienok je ortuť kvapalný kov s chovaním podobným ušľachtilým kovom. Pary ortuti prchajú s vodnou parou, ktoré sú sedem krát ľahšie ako vzduch. Ortut' je dobrým vodičom elektrického prúdu [5].

Ortuť v kombinácii s inými chemickými látkami ako napr.: chlór, síra alebo kyslík sa viaže a tvorí anorganickú formu alebo formu solí, ktoré sú vo väčšine prípadov v kryštalickej forme, prípadne vo forme bieleho prášku. Ortut' sa vyskytuje ako kvapalina a para, vyparuje sa už pri izbovej teplote [12].

Ortuť je rozpustná ako v polárnych tak aj v nepolárnych kvapalinách. Pre svoju jedovatosť a vysokú prchavosť sa musí uchovávať v uzavretých nádobách a musí sa s ňou zaobchádzať v dobre vetraných priestoroch [6].

Ortuť sa zvlášť ľahko zlieva so sodíkom, draslíkom, striebrom, zlatom a tiež so zinkom, kadmio, cínom a olovom. S med'ou sa zlieva len vtedy, ak je med' jemne rozptylená. Vôbec nereaguje s mangánom, železom, kobaltom a niklom [7].

Tab. 1: Vybrané vlastnosti ortuti [39]

Atómové číslo	80
Počet prírodných izotopov	7
Atómová hmotnosť	200,59 ($\pm 0,03$)
Elektrónová konfigurácia	$[\text{Xe}] 4\text{f}^{14}5\text{d}^{10}6\text{s}^2$
Teplota varu	357 °C
Teplota topenia	-38,9 °C
Hustota (20°C)	13,534 g.cm ⁻³

2.2 Objav ortuti

Kovovú ortutu poznali už starovekí Egypťania, Feničania, Gréci, Kartáginci i Rimania. Najstaršia vzorka kovovej ortuti bola nájdená v jednej hrobke v Egypte. Kvapka ortuti bola objavená v obradnej nádobke, pričom vek hrobu bolo odhadnutý na päťtisíc rokov. Z niektorých egyptských písomných pamiatok vyplýva, že Egypťania nepochybne poznali ako výrobu ortuti, tak i amalgamáciu s cínom a med'ou. Predpokladá sa, že už od 6. storočia p.n.l. sa používanie ortuti rozšírilo i ako liečebný prostriedok. Okolo r. 300 p.n.l. udáva napr. THEOPHRAST spôsob získania ortuti z rumelky med'ou a octom, v 80. rokoch n.l. popisuje DIOSKORIDES prípravu ortuti z rumelky železom. Prírodnú kovovú ortutu nazývali Rimania „argentum vivum“ (živé striebro), kym ortutu pripravenú zo surovín nazývali „hydrargyrum“. Stredovekí alchymisti nazývali ortutu „mercurius“ [4].

2.3 Výroba ortuti

Výroba ortuti vychádza hlavne z rumelky, HgS, ktorá sa praží, pričom sa síra oxiduje na oxid siričitý, kym ortutu, ktorá sa ľahko oxiduje, uniká v podobe párov, ktoré sa zachytia kondenzáciou:



Skôr sa používal i spôsob rozkladu rumelky s páleným vápnom alebo so železom:



2.4 Použitie ortuti

Ortutu sa používa pri výrobe rôznych ortuťových prípravkov, niektorých expozívnych látok (traskavá ortutu), pri spracovaní wolfrámo-molybdénových drôtov za tepla, pri výrobe röntgenových trubíc, rôznych prístrojov, barometrov, ortuťových čerpadiel, pri kalibrovaní presných chemických nádob, k extrakcii zlata a striebra z rúd [5].

Používa sa v ortuťových usmerňovačoch elektrického prúdu, pri elektrolytickej výrobe chlóru (ortuťová katóda), v ortuťových kremenných lampách, v elektrických indukčných taviacich peciach, v ortuťových turbínach; v chemickom priemysle slúži niekedy ako katalyzátor (napr. pri výrobe polyuretanovej peny) [5].

Ortuť je doposiaľ nevyhnutným komponentom zubných výplní. Skôr boli niektoré zlúčeniny ortuti (napr. chlorid ortuťnatý alebo kyanid ortuťnatý) používané v medicíne ako účinné antiseptika [4].

2.5 Zlúčeniny ortuti

Ortuť a jej zlúčeniny sú najstaršie známe priemyselné jedy [8]. Ortuť sa vyskytuje iba v obmedzenom počte oxidačných stavov (0, +I, +II). Napriek tomu vytvára širokú škálu zlúčení, ktoré sa líšia ako svojimi fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami, tak i svojou toxicitou. Medzi najdôležitejšie chemické formy Hg patria elementárna (kovová) ortuť, ortuťné (Hg_2^{2+}) a ortuťnaté (Hg^{2+}) anorganické formy ortuti a organokovové zlúčeniny ortuti [9].

2.5.1 Ortuťné zlúčeniny

Ortuťný ión $+Hg-Hg^+$ ľahko vzniká redukciou ortuťnatých solí a rovnako ľahko sa na ne oxiduje. Dĺžka väzieb Hg-Hg je v ortuťných zlúčeninách rôzna, ako uvádzajú tabuľka (Tab. 2).

Tab. 2: Dĺžky väzieb Hg-Hg v ortuťných zlúčeninách [6]

zlúčenina	dĺžka väzby Hg-Hg [Å]
Hg_2F_2	2,43
Hg_2Cl_2	2,53
Hg_2Br_2	2,58
Hg_2I_2	2,69
$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	2,54

Dvojjaderná povaha ortuťného iónu (Hg_2^{2+}) sa opiera o radu dôkazov, z nich je možné uviesť nasledujúce:

1. Ortuťné zlúčeniny sú diamagnetické, a to ako v pevnom stave, tak i v roztoku (kým Hg^{2+} ión by mal jeden nepárový elektrón).

2. Röntgenová štruktúrna analýza rady ortuťných solí svedčí o existencii individuálnych iónov Hg_2^{2+} , pričom dĺžka väzby Hg-Hg nie je konštantná (viz tabuľka vyššie) a zdá sa, že dĺžka väzby klesá a sila väzby stúpa s klesajúcim sklonom ku kovalentnej väzbe.
3. Ramanovo spektrum vodného roztoku dusičnanu ortuťného obsahuje silnú čiaru, ktorú je možné priradiť práve väzbe Hg-Hg.
4. Elektrické vodivosti roztokov ortuťných solí pripomínajú čo do veľkosti a závislosti na koncentrácií skôr vodivosť elektrolytov jedno-dvojmocných ako jednomocných [6].

2.5.1.1 Chlorid ortuťný (Kalomel)

Chlorid ortuťný, bezfarebný prášok, ľahko rozpustný vo vode, dobre rozpustný v benzéne a v pyridíne, v lúčavke kráľovskej, vo vodnom roztoku $Hg(NO_3)_2$. Je nerozpustný v alkohole, éteri a acetóne. Používa sa v lekárstve, k maľovaniu na porcelán, k príprave bengálskych ohňov. V prírode sa nachádza ako minerál kalomel. Získava sa sublimáciou zmesi chloridu ortuťnatého s ortuťou



alebo zahrievaním síranu ortuťnatého s ortuťou a kuchynskou soľou („suchá cesta“)



Rozkladá sa pri dlhom varení s vodou. Státim na svetle tmavne, pričom sa rozkladá na chlorid ortuťnatý a ortuť [5, 10].

2.5.1.2 Síran ortuťný

Síran ortuťný, bezfarebná kryštalická látka, ľahko rozpustná vo vode. Pripravuje sa pôsobením zriedenej kyseliny sírovej na dusičnan ortuťnatý. Používa sa ako katalyzátor reakcií v organickej chémii, pri stanovení dusíka podľa Kjeldahla a na prípravu článkov [10].

2.5.2 Ortuťnaté zlúčeniny

2.5.2.1 Sulfid ortuťnatý (Rumelka)

V prírode sa vyskytuje ako ruda a slúži k výrobe ortuti. Získava sa synteticky:

1. „suchou cestou – sublimáciou síry s ortuťou;
2. „mokrou cestou“ – zahrievaním zmesi síry a ortuti s roztokom KOH.

Rumelka (cinabarit) je najvýznamnejším minerálom ortuti. Teoreticky obsahuje 86,2 % Hg a 13,8 % S. Často obsahuje prímesi Sb, As, Se, ale aj Pb, ktoré obyčajne nedosahujú vysoké hodnoty. Cinabarit (Obr. 1) tvorí jemnozrnné až celistvé, kusové alebo zemité agregáty a povlaky, vzácnejšie i kryštály [40]. Najčastejšie sa vyskytuje v podobe zemitých povlakov, žiliiek a pod. Farba je typicky červená, v odtieňoch od svetločervenej po tmavočervenú. Vryp je jasnočervený, lesk diamantový [5, 11].

Je polo priezračná, nízkej tvrdosti 2-2,5. Za hypergénnych podmienok je stála, a preto ju nachádzame v rozsypoch (náplavoch). Vzniká len z nízko temperatúrnych hydrotermálnych roztokov. Môže vznikať aj druhotne pri oxidácii tetraedritu (schwazitu) [11].

Okrem Almadenu (Španielsko), ktorý je dodnes jedným z najväčších zdrojov ortuti na svete, sú ďalšie známe ložiská v Toskánsku, v Srbsku, v USA. V Českej republike sa vyskytuje ojedinele (Dedova hora u Hořovic). V Slovenskej republike sa vyskytuje v okolí Rudnian, Rákoša a Dubníka. Najväčšie kryštály pochádzajú z čínskej provincie Hu-nan. Na nálezisku Wan-šan-chang sa nachádzajú kryštály a krásne dvojčatá, veľké až 4,5 cm [40].



Obr. 1: Cinabarit, Almaden, Španielsko; veľkosť kryštálov 2 cm [40]

2.5.2.2 Halogenidy ortut'naté

Halogenidy ortut'naté vykazujú základné odlišnosti medzi fluoridmi a ostatnými halogenidmi. Fluorid ortut'natý je v podstate iónový [6]. Na rozdiel od fluoridu vykazujú ostatné

halogenidy význačný kovalentný charakter, pričom u chloridu ortuťnatom je tento charakter najvýraznejší [6].

Chlorid ortuťnatý kryštalizuje v molekulovej mriežke. Bromid a jodid ortuťnatý kryštalizujú vo vrstevnatých mriežkach. V bromide ortuťnatom je každý atóm ortuti obklopený šiestimi atómami brómu, z nich dva sú bližšie ako ostávajúce štyri a je možné sa domnievať, že sa jedná o deformované molekuly. Mriežku jodidu ortuťnatého nie je možné považovať za molekulovú; tvoria ju pravidelné tetraédere HgJ_4 so vzdialenosťou Hg-J väčšou, ako je väzba Hg-J vo voľných molekulách [6].

V parách a vo vodných roztokoch sú chloridy, bromidy a jodidy ortuťnaté zreteľne vo forme molekúl. V porovnaní s iónovým fluoridom vykazujú ostatné halogenidy ortuťnaté značne nižšie body tuhnutia a varu a tiež značnú rozpustnosť v rade organických rozpúšťadiel, ako ukazuje nasledujúca tabuľka (Tab. 3) [6].

Tab. 3: Niektoré vlastnosti halogenidov ortuťnatých [6]

Halogenid	Bod tuhnutia [°C]	Bod varu [°C]	Rozpustnosť, mol/100mol pri 25°C		
			v H_2O	v $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	v C_6H_6
HgF_2	645	650	hydrolyzuje	nerozpustný	nerozpustný
HgCl_2	280	303	0,48	8,14	0,152
HgBr_2	238	318	0,031	3,83	-
HgI_2	257	351	0,00023	0,396	0,067

2.5.3 Organokovové zlúčeniny ortuti

Úloha biotransformácie v toxicite organokovových zlúčenín bola rozsiahle študovaná a je najlepšie objasnená v prípade ortuti, ktorá tvorí rôzne varianty organokovových zlúčenín. Pritom stabilita väzby uhlík – ortuť určuje toxicke vlastnosti zlúčeniny. Zlúčeniny alkylortuti (methylortuť, ethylortuť, propylortuť) majú najstabilnejšiu väzbu zo všetkých organokovových zlúčenín [18].

2.6 Prirodzený bio-geochemický cyklus chemických foriem ortuti

Ortut' koluje v životnom prostredí ako výsledok prirodzených javov i ľudskej činnosti. Množstvo ortuti uvoľnenej do biosféry sa zvyšuje od začiatku priemyselnej éry. Uvoľnená kovová Hg a prchavé zlúčeniny ortuti sa primárne dostávajú do vyšších vrstiev atmosféry. V dôsledku ich relatívne vysokej stability a dlhých cyklov premeny môžu zlúčeniny ortuti pri priaznivej poveternostnej situácii kontaminovať oblasti veľmi vzdialené od miesta svojho vzniku [9]. Môžu byť rozptýlené a prenesené tisíce kilometrov od miesta emisie. Väčšina ortuti vo vodách, pôdach, sedimentoch a rastlinách či živočíchoch sa vyskytuje vo forme anorganických ortuťnatých solí a organických foriem ortuti. Anorganická forma ortuti, či už je viazaná v čiastočkách vzduchu, alebo vo forme plynu, sa ľahko odstraňuje z atmosféry zrážaním. Ukladanie Hg v prirodzenom stave je primárny mechanizmus pri transporte ortuti z atmosféry do povrchových vôd a na Zemi. I po uložení sa ortut' môže vylúčiť späť do atmosféry ako aerosól či páry. Pri tejto cirkulácii medzi atmosférou, pôdou a vodou prechádza ortut' radou komplexných chemických a fyzikálnych premien, ktorých mechanizmus nie je zatiaľ detailne známy [9, 23].

Ortut' patrí medzi kovy prirodzene sa vyskytujúce vo všetkých zložkách životného prostredia. Normálne koncentrácie ortuti sa vo vyvretých a sedimentárnych horninách pohybujú v rozmedzí $10\text{--}50 \text{ ng.g}^{-1}$ [9], ale napr. minerál rumelka obsahuje 86,2 % ortuti. Do všetkých zložiek životného prostredia je ortut' uvoľňovaná z prírodných zdrojov (zvetrávaním minerálov, sopečnou činnosťou, lesnými požiarmi a vyparováním z oceánov), tak aj v dôsledku činnosti človeka.

Medzi hlavné antropogénne zdroje ortuti patrí vylúhovanie z hlušiny v lokalitách s aktívnou i ukončenou ťažbou ortuti, spaľovanie uhlia a iných fosílnych palív, výroba chlóru, vylúhovanie z odpadov obsahujúcich zlúčeniny ortuti na skládkach, spaľovanie odpadov v spaľovniach, kremácie, vypúšťanie kontaminovaných komunálnych vôd, výroba cementu, tavenie kovov, odpady z chemického priemyslu, používanie fungicídne upravených semien a ťažba vzácných kovov amalgáciou [9].

Z ľudských činností sa globálne dostáva do životného prostredia okolo 10 000 ton ortuti, ale minimálne 30 000 ton z oceánov a pôdy. Často sa pomer Hg z antropogénnych a prirodzených zdrojov v ŽP udáva ako 1:4. Ortut' podlieha vo vodnom prostredí komplexnému biogeochémickému cyklu. Anorganická Hg je veľmi zle rozpustná vo vodnom prostredí a rýchlo sa viaže na čiastočky sedimentu, kde sa vyskytuje ako Hg^0 (aeróbny sedi-

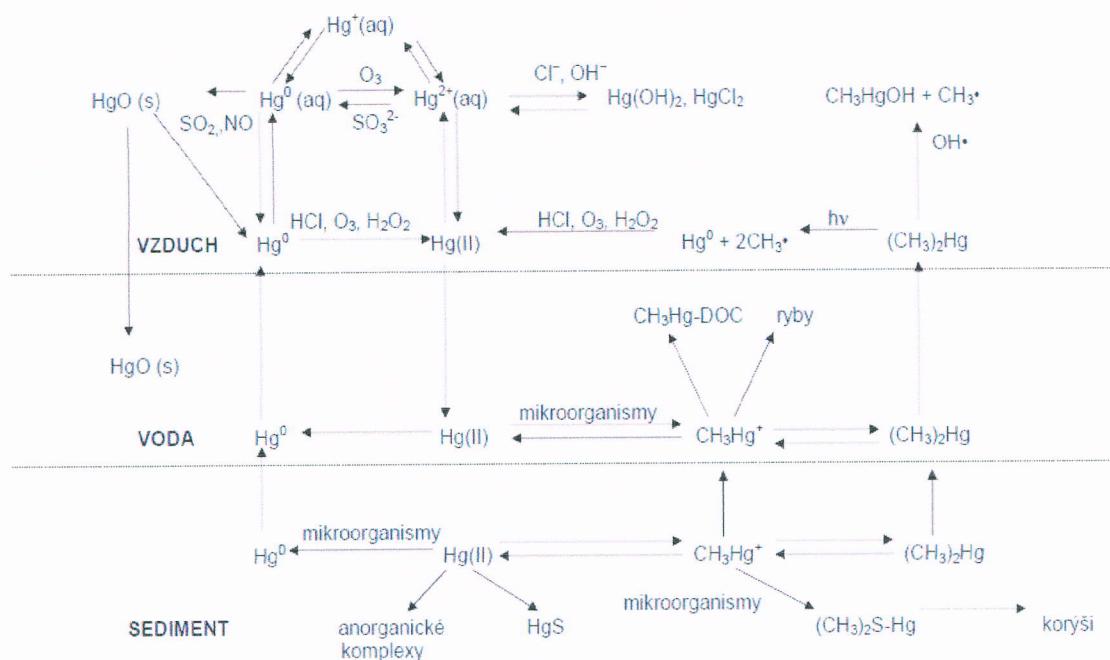
ment), alebo HgS (anaeróbny sediment). Obe tieto formy môžu byť chemicky oxidované podľa nasledujúcich reakcií (prvá reakcia prebieha rýchlejšie):



Bio-geochemický cyklus ortuti je charakterizovaný ako súčet všetkých vstupov a výstupov zlúčenín ortuti v danom ekosystéme. Celkový bio-geochemický cyklus zahrňuje uvoľnenie ortuti (Hg^0) a novo vzniknutých prchavých zlúčenín ortuti $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ z pôd, hornín, povrchových a odpadových vôd, obohatených o antropogénne emisie, ich transport za súčasnej transformácie atmosférou, ukladanie zlúčenín ortuti späť na zem a v povrchových vodách. Cyklus ďalej zahrňuje sorpciu zlúčenín ortuti na čiastočky sedimentov alebo pôdy, jej absorpciu živou prírodou, transformáciu jednotlivých chemických foriem ortuti a ich bioakumuláciu. Cyklus zlúčenín ortuti je neustále opakovany, iba časť ortuti je naviazaná do nerozpustných zlúčenín alebo akumulovaná vo vodných potravných reťazcoch a nemôže byť znova uvoľnená do atmosféry. Pre nevratné viazanie ortuti v biosfere sú významné thiolové skupiny (-SH) prítomné v molekulách tvoriacich rozpustený organický uhlík (DOC). Tieto skupiny sa nachádzajú v hydrofóbnej frakcii rozpustenej organickej hmoty (DOM) v podobe humínových a fuliových kyselín [9].

2.6.1 Chemické a biologické premeny ortuti vo vodných ekosystémoch

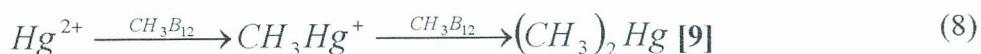
Ortuť prítomná v životnom prostredí môže byť transformovaná biotickou a abiotickou oxidáciou a redukciami, biologickými premenami medzi anorganickými a organickými formami ortuti a fotolýzou organických zlúčenín ortuti. Tieto premeny zlúčenín ortuti prebiehajú vo všetkých zložkách životného prostredia a sú znázornené na obrázku (Obr. 2). Z toxikologického hľadiska patrí medzi najdôležitejší biochemický proces methylácia anorganickej ortuti [9].



Prerušovaná čiara predstavuje rozhranie medzi zložkami životného prostredia
aq = kvapalná fáza, s = pevná fáza, DOC = rozpustené organické látky

Obr. 2: Premeny zlúčenín ortuti prebiehajúcich v zložkách životného prostredia [9]

Najdôležitejším transformačným procesom ortuti vo vodách je biotransformácia. Anorganické zlúčeniny ortuti vstupujúce do vodného ekosystému môžu byť ľahko premenené na zlúčeniny methylortuti. Väčšinou je methylácia ortuti mikrobiálne riadený proces, ktorý prebieha za aeróbnych i anaeróbnych podmienok. Mechanizmus methylácie ortuti zahrňuje enzymatickú methyláciu ortuťnatých iónov methylkobalamínovými zlúčeninami v prítomnosti rôznych typov mikroorganizmov (baktérie z rodu *Bifidobacterium*, *Enterobacter*, *Escherichia*, *Pseudomonas*) vyskytujúcich sa v sedimentoch.



Rýchlosť tvorby methylortuti je závislá na koncentrácií methylkobalamínových zlúčenín, koncentrácií Hg²⁺, prítomnosti organických i anorganických komplexotvorných látok, koncentrácií kyslíka vo vode pri aeróbnej methylácií, na teplote vody, na množstve a druhu mikroorganizmov, pH a redoxných podmienkach vodného systému. Významnú a pomerne komplexnú úlohu pri methylácií ortuti hrá množstvo a charakter DOM. Methylácia Hg²⁺

môže byť znižovaná vzrastajúcou koncentráciou DOC, pretože dochádza k rýchlej sorpcii Hg^{2+} na organické častice a Hg^{2+} už nie sú prístupné mikrobiálnej methylácií. Mikrobiálna methylácia prebieha optimálne pri pH 4,7 [9].

2.7 Účinky zvýšeného obsahu ortuti na človeka

Expozičná cesta ortuti je u ľudí najčastejšie inhalačná, orálna a dermálna. Expozícia zlúčeninami ortuti sa u ľudí prejavuje imunologickými, neurologickými, reprodukčnými, vývojovými, genotoxickými a karcinogénymi účinkami a môžu končiť i smrťou [9, 13].

Inhalačná expozičia nastáva predovšetkým elementárnoch (kovovou) ortutou a dialkylovými organokovovými zlúčeninami ortuti s vysokou tenziou par za normálnej teploty. Kvapalná ortută sa špatne absorbuje kožou a zažívacími orgánmi, ale jej pary sú ľahko absorbované plúcami. K typickej inhalačnej expozičii dochádza u stomatológov pri odvítavaní starých amalgámových plomb, ale i v okolí krematórií [9].

Toxicita ortuti sa spája s jej reakciou s thiolovými skupinami. Cieľovými orgánmi elementárnej ortuti sú ľadviny a centrálny nervový systém [9].

Organokovové zlúčeniny ortuti, na rozdiel od anorganických zlúčenín ortuti, prenikajú ľahko bariérami krv - mozog a placentou a ukladajú sa v ľadvinách a vlasoch. Sú približne desaťkrát toxickejšie ako anorganické formy ortuti. Pôsobia predovšetkým na CNS. U dospelých ľudí sa poškodenie vzťahuje selektívne na oblasti mozgu, v ktorých sú sústredené zmyslové a koordinačné funkcie. Pri vyšších dávkach môže byť zasiahnutý vedľa CNS tiež periférny nervový systém [9].

Patologické vlastnosti ortuti a ich zlúčenín sú sledované už dlhé rady rokov. Za najtoxickejšie zlúčeniny ortuti sú pokladané jej methyl- a ethyl- zlúčeniny, všeobecne alkylzlúčeniny, ktoré majú výraznú tendenciu k bioakumulácii. V netypovanej forme je atóm ortuti viazaný pevne na uhlík a naviac alkylový radikál dodáva zlúčenine veľkú rozpustnosť v tukoch, čo jej umožňuje ľahko prenikať bunkovými membránami. Odhaduje sa, že sa v tráviacej sústave organizmu vstrebá viac ako 90 % methylortuti, a to ako u ľudí, tak i u zvierat bez rozdielu veku [4].

Zlúčeniny methylortuti sa vstrebávajú plúcami, gastrointestinálnym traktom a kožou. V krvi je methylortută kumulovaná z viac ako 90 % v červených krvinkách a je pomaly distribuovaná do tkanív organizmu. Obsah ortuti v červených krvinkách je najspoľahlivejším ukazovateľom obsahu methylortuti v tele a v mozgu [18].

Chronická otrava methylortuti spôsobuje degeneráciu a atrofiu mozgovej kôry, poruchy sluchu a videnia, prípadne čuchu [18].

Pomerne málo prác je venované štúdiu vplyvu ortuti na funkciu pečienky. Dospelosť bolo potvrdené, že pečienka ortut' rýchle kumuluje a vylučuje ju žlčou do čreva. Vo forme methylortuti je zhruba z dvoch tretín ortut' opäť vstrebávaná do krvi, iba jedna tretina ortuti sa zo žlči dostane do výkalov a je vylúčená z organizmu. Najvýraznejšie degeneratívne zmeny tkaniva pečienky sa objavujú 2-4 dni po akútnej intoxikácii. Tieto histologické zmeny časovo korešpondujú s maximálnymi hladinami absolútneho obsahu ortuti v pečienke, ktoré sa zistujú zhruba po dvoch dňoch po otrave [4].

Bolo dokázané, že ortut' je schopná preniknúť cez placentárnu bariéru a intoxikovať plod. Placenta môže do určitej miery ochrániť plod pred akútnou intoxikáciou methylortuti, avšak pri chronických záťažoch uľahčuje prestup ortuti placentou a akumuluje ju prevažne v mozgu a v červených krvinkách. Výskumy dokázali, že už po dvoch dňoch intoxikácie materského organizmu methylortutou bola koncentrácia ortuti v mozgových pologuľách plodu dvakrát vyššia ako u matky a štyrikrát vyššia vo fetálnom mozočku v porovnaní s matkou. Vyplýva z toho závažný problém, že plod môže byť vážne ohrozený intoxikáciou ortuti a materský organizmus nemusí javiť známky otravy [4].

2.7.1 Obraz akútnej otravy

Pri akútnej otrave je porušený metabolizmus uhl'ovodíkov (zvýšený obsah cukru a kyseliny pyrohroznovej v krvi a cukor v moči). Zvyšuje sa hladina dusíka a urobilínu v krvi a klesá hladina chlóru. V ťažkých prípadoch klesá tiež obsah kalcia a nastáva acidóza [5].

FRUMINA zaznamenáva pri subakútnej otrave (ochorenie začalo druhého dňa práce s ortutou) tiež mierne podráždenie srdcovej a cievnej sústavy, zvýšenie teploty, pokles krvného tlaku, zvýšené množstvo hemoglobínu a červených krviniek pri zníženom katalasovom indexe, zníženie osmotickej rezistencie červených krviniek, zvýšenie obsahu bilirubínu v krvi a v polovine prípadov leukocytóza [5].

Akútna otrava je charakteristická kovovou chuťou v ústach, zápachom z úst, neskôr slinením, bolestami pri žuvaní, začervenaním, opuchnutím a krvácaním dásien a miestami hnisaním. Na dásne a ústach sa môže objaviť temný lem sulfidu ortutnatého. V ťažších prípadoch môžu vypadávať zuby [5].

VEGER poukazuje na slabosť, poruchy reči a chôdze. Už v prvých hodinách otravy môže nastáť šok. V krvi nastáva znížené množstvo hemoglobínu a rozpad červených krvinek, čo vedie ku vzniku trombov. Často býva zvýšené množstvo leukocytov a nastáva tāžké poškodenie kostnej drene s nedokonalým dozrievaním granulocytov. Sedimentácia červených krvinek je zvýšená po dobu až dvoch týždňov. V niektorých prípadoch sa krvný obraz upravuje za dva dni [5].

2.7.2 Obraz chronickej otravy

Najtypickejšie sú príznaky od nervovej sústavy: symetrický a pri voľných pohyboch a vzrušení vzrastajúci tras, začínajúci na rukách a potom prechádzajúci na viečka, ústa, jazyk a v tāžkých prípadoch na celé telo. V noci tras obvykle ustáva. Pri tāžkej otrave sa však môže zosilniť natoľko, že chôdza, reč a jedlo sa stávajú takmer nemožnými. Tras sa značne zmierňuje alebo úplne zmizne o niekoľko mesiacov po skončení práce s ortuťou [5].

KAZAKEVIČ súdi, že pri chronickej otrave ortuťou hlavnú úlohu hrajú poruchy funkcií štitnej žľazy. VEGER a PRUDNEVA považujú niektoré príznaky poškodenia vegetatívnej nervovej sústavy (zväčšenie štitnej žľazy, kŕče v končatinách, zvýšené potenie) za najčastejšie príznaky otravy [5].

Charakteristický je tiež „ortuťový eretizmus“ – „typická neuropsychická dráždivosť“. Robotník v tomto stave sa ľahko rozčúli, zvlášť keď cudzí ľudia kontrolujú jeho prácu. Jeho tvár začervená, pohyby sa stávajú neobratnými a tras sa prudko zvýši. Často môže nastávať nespavosť alebo nekludný spánok s tāžkými snami. Súčasne dochádza k bolestiam hlavy, zníženému vnímaniu, oslabeniu pamäti a intelektu, depresiám [5].

2.8 Aktuálne problémy neurotoxicity ortuti

Hlavný problém neurotoxicity ortuti v súčasnej dobe nepredstavujú expozície vysokým koncentráciám ortuti, ale skôr dlhodobá expozícia nízkym koncentráciám tejto látky zo životného prostredia. K najdôležitejším zdrojom tejto expozície patria pary ortuti zo zubného amalgámu, methylortut z rýb a thiomersal z vakcín. Zvláštnosťou tejto situácie je, že majú svoj dobrý dôvod a znamenajú i zdravotný prínos. Ich obmedzenie by sice znížilo expozíciu ortuti, ale mohlo by byť spojené so závažnejšími zdravotnými rizikami ako predstavuje potenciálne riziko ortuti [19].

2.8.1 Charakteristika súčasnej problémovej situácie

Ortut' a jej zlúčeniny sprevádzajú človeka už najmenej tritisic rokov jej história. Poškodenie nervového systému, neurotoxicita, sa považuje za jeden z tzv. kritických toxicických účinkov ortuti, t.j. patrí medzi toxické účinky, ktoré sa objavujú pri relativne najnižších koncentráciách chemickej látky [19].

Medzi hlavné zdroje expozície párr elementárnej ortuti v pracovnom prostredí patrí v súčasnej dobe elektrolytická výroba chlóru, výroba výbojok, rôznych elektrotechnických, meriacich a zdravotníckych prístrojov plnených ortuťou, výroba zubného amalgámu a práca s ním v zubných ordináciach. Z celosvetového hľadiska je pre pracovné (ale i životné) prostredie veľmi riziková výroba zlata amalgámovou metódou. Pri nej sa zemina obsahujúca rozptýlene zlato presieva cez sitá a pritom sa zmieša s veľkým množstvom kovovej ortuti. Zlato vytvorí s ortuťou amalgám, z ktorého sa zahriatím odstráni ortut' a ostane čisté zlato. Táto procedúra sa často deje v primitívnych podmienkach, mnohokrát i v obytných domoch, čo môže viest' k závažnej expozícii celých rodín. Ide predovšetkým o povodie Amazonky, kde sa v súvislosti s ťažbou zlata dostáva do ovzdušia odhadom 150 ton ortuti ročne [19].

2.8.2 Ortut' zo zubného amalgámu

Na celkovej záťaži organizmu ortuťou sa významnou mierou podielajú amalgámové plomby. Takéto zubné výplne môžu byť problémom u tehotnej ženy, pretože ortut' v nich sa nachádzajúca môže negatívne ovplyvňovať vyvíjajúci sa plod. Dôležité je si ale uvedomiť, že odvrtávaním amalgámových plomb sa dostáva do ústnej dutiny mnoho amalgámového prachu, a tak napr. neopatrny zubársky zákrok pri odvrtávaní plomby môže byť pre organizmus väčšou záťažou ako sama prítomnosť amalgámových plomb v ústnej dutine [70].

Amalgám ortuti sa používa v zubnom lekárstve už viac ako 150 rokov. Obsahuje približne 50 % ortuti v kombinácii so striebrom a meďou. Odhaduje sa, že na výrobu zubného amalgámu sa spotrebujú asi 3% celkovej svetovej produkcie ortuti. Po celú dobu používania zubného amalgámu existujú obavy z potenciálnych toxicických účinkov ortuti. Spory medzi stúpencami a odporcami používania zubného amalgámu čas od času dosahujú takú intenzitu, že sa hovorí o „amalgámových vojnách“ [19].

V druhej polovici minulého storočia bola v USA vedená „prvá amalgámová vojna“, ktorá mala zamedziť šarlatánom používať túto jednoduchú techniku; vtedajší amalgám

uvoľňoval veľké množstvo ortuti, čo sa prejavovalo u niektorých pacientov zázračným ústupom chronického ochorenia po odstránení amalgámových výplní [22].

„Druhá amalgámová vojna“ začala v Nemecku a bola zahájená upozornením nemeckého chemika ALFREDA STOCKA na fakt, že ortut sa kontinuálne uvoľňuje z výplní, čo môže byť spojené s niektorými symptómami ochorenia [22].

V súčasnej dobe prežívame už „tretiu amalgámovú vojnu“, ktorá začala v 70. rokoch 20. storočia, kedy sa objavili obavy z nepriaznivých zdravotných dôsledkov pár ortuti uvoľňovaných z amalgámu v ústach [19].

Z jednej amalgámovej výplne o ploche cca $0,4 \text{ cm}^2$ sa za deň uvoľní okolo $15 \text{ }\mu\text{g}$ ortuti. Počet amalgámových výplni pozitívne koreluje s hladinou ortuti v krvi, moči, ľadvinách i mozgu. Podľa WHO (Svetová zdravotnícka organizácia) sa denný príjem ortuti pochádzajúci z amalgámových výplni pohybuje v pásme $1,2\text{--}27 \text{ }\mu\text{g}$. Človeku, ktorý má v ústach 8 amalgámových plomb sa do organizmu denne uvoľní cca $2\text{--}4 \text{ }\mu\text{g}$ ortuti [70]. Tak amalgám predstavuje hlavný zdroj expozície ortuti – 50 až 60 % priemerného denného príjmu [19].

Účinkom ortuti uvoľnovanej z amalgámu sa niekedy pripisuje nepriaznivý vplyv na zdravotný stav, ktorý sa označuje ako „amalgam illness syndrome“. Pacienti sa pri ňom sťažujú na nešpecifické problémy, napr. únavosť, podráždenosť, kolisanie nálady, poruchy koncentrácie, bolesti hlavy, nespavosť. Objavili sa tiež špekulácie, že expozícia parám elementárnej ortuti z amalgámu by sa mohla podieľať na vzniku rôznych imunologických, psychiatrických či neurologických ochorení. V tejto súvislosti sa zmieňuje napr. roztrúsená skleróza, Parkinsonova choroba a Alzheimerova demencia [19].

2.8.3 Methylortut' v rybách

V Japonsku došlo v 50. rokoch v oblasti Minamata a v 60. rokoch v oblasti Niigata k rozsiahlym epidémiám ťažkých otráv methylortuti, ktorých zdrojom boli ryby žijúce vo vodách kontaminovaných odpadmi z chemických tovární. Neskôr sa však prekvapivo ukázalo, že určité množstvo methylortuti obsahujú i ryby žijúce v nekontaminovaných oblastiach [20, 21].

Methylortut' z rýb by mohla predstavovať potenciálny zdravotný problém u populácií, pre ktoré tvoria ryby hlavnú zložku potravy (napr. obyvatelia ostrovných štátov, domorodé kmene indiánov v oblasti severoamerických Veľkých jazier a v povodí Amazonky), alebo v

oblastiach, kde ryby obsahujú zvýšenú koncentráciu methylortuti v dôsledku kontaminácie životného prostredia ortuťou [19].

V nedávnej dobe boli uskutočnené dve rozsiahle epidemiologické štúdiá, ktorých cieľom bolo zistiť, či methylortutuť v rybách konzumovaných tehotnými matkami ma negatívne zdravotné účinky na postnatálny (nasledujúci po narodení) vývoj ich detí [19].

Pri štúdiách z Faerských ostrovov sa sledovalo 917 párov matka–dieťa. Zdrojom expozície methylortuti u matiek bol predovšetkým veľrybí tuk s priemernou koncentráciou methylortuti 1,6 ppm. Ako miera expozície bola zvolená koncentrácia methylortuti vo vlasoch matiek (geometrický priemer 4,27 ppm) a v pupočnej krvi novorodencov (geometrický priemer $22,9 \mu\text{g.l}^{-1}$). Pri vyšetrení detí vo veku 7 rokov sa našla štatisticky významná asociácia medzi expozíciou methylortuti matiek a zhoršením niektorých neurofiziologických parametrov u detí (pamäť, pozornosť, vývoj reči) [19].

Druhé štúdiá sa uskutočnili na Seychelských ostrovoch. Súbor tvorilo 779 párov matka–dieťa. Ako ukazovateľ závažnosti expozície bola použitá koncentrácia methylortuti vo vlasoch matiek (priemer 6,8 ppm). Pri opakovanom vyšetrení detí vo veku 6–24–66 mesiacov a 9 rokov neboli zistené žiadne nepriaznivé zmeny, ktoré by boli významne združené s prenatálnou či postnatálnou expozíciou ortuti. Niektoré ukazovatele postnatálneho vývoja boli dokonca s úrovňou expozície methylortuti pozitívne – napr. vývoj reči, aritmetické schopnosti a kreslenie najmä u chlapcov. Tieto priaznivé efekty samozrejme nemôžu byť pripisované neurotoxickej methylortuti, musia byť spôsobené inými faktormi spojenými s konzumáciou rýb. Uvažuje sa najmä o priaznivom vplyve omega-3 mastných kyselín [19, 21].

Omega-3-mastné kyseliny (rybí tuk) – sú unikátnou zložkou mäsa a olejov z rýb, EPA a DHA (eikosapentaenové a dokozahexaenové kyseliny). V menšej miere sa vyskytujú tiež vo vajíčkach. Majú významné preventívne i liečivé vlastnosti:

- Pomáhajú znižovať hladinu LDL (zlého) cholesterolu a triglyceridov, čím zmenšujú riziko vzniku srdcového infarktu alebo mozgovej príhody.
- Preventívne pôsobia proti nepravidelnostiam srdcového rytmu.
- Znižujú riziko vzniku krvných zrazenín.
- Chránia proti rakovine pŕs.
- Chránia pred artériosklerózou.
- Udržujú v dobrom stave kožu, vlasy, nechty.

- Zmierňujú neprijemné symptómy reumatickej artritídy.
- Redukujú a zmenšujú intenzitu bolesti hlavy spôsobených migrénou [21].

Príčiny rozdielnych záverov oboch štúdií sú predmetom diskusie. Jedným z možných vysvetlení, prečo výsledky z Faerských ostrovov boli závažnejšie ako výsledky zistené na Seychelách, sú rozdiely v typu expozície. Expozícia methylortuti na Faerských ostrovoch mala charakter nárazovej expozície s relatívne vyššími koncentráciami (1,6 ppm methylortuti vo veľrybom tuku), zatiaľ čo na Seychelách išlo skôr o rovnomenrnú dlhodobú expozíciu s relatívne nižšími koncentráciami methylortuti (v priemere 12 jedál týždne z rýb, v ktorých sa koncentrácia methylortuti pohybuje okolo 0,3 ppm) [19].

2.8.4 Thiomersal vo vakcínach

Jedna z organických zlúčenín ortuti – thiomersal (alias thimerosal, merthiolat, ethylmerkuri-thiosalicylát sodný) sa od 30. rokov minulého storočia používa ako konzervačné činidlo do viacdávkových balení vakcín. Potenciálne nepriaznivé účinky thiomersalu vo vakcínach predstavujú kontroverzný problém, o ktorom sa v súčasnej dobe búrlivo diskutuje [19].

V odbornej literatúre prevažuje názor, že riziko ortuti z thiomersalu netreba podceňovať. Pre tento záver existuje niekoľko dôvodov: Thiomersal je derivátom ethylortuti, nie methylortuti. Preto nie je možné na neho priamo aplikovať hodnotu referenčnej dávky stanovenú pre methylortut. Naviac, referenčná dávka je kalkulovaná pre celoživotnú expozíciu, zatiaľ čo expozícia ortuti z vakcín je krátkodobá, trvá niekoľko mesiacov. Po expozícii ethylortuti je polčas ortuti v krvi relatívne krátky (7–10 dní), takže nebezpečenstvo hromadenia ortuti v organizme je malé. Ethylortutný kation nevytvára komplexy štrukturálne podobné methionínu, a nie je cez hematoencefalickú bariéru transportovaný tak ľahko ako methylortut. Pokial by vysoká cena jednodávkových balení vakcín mala v ekonomickej chudobnejších oblastiach sveta zaťažiť dostupnosť očkovania, znamenalo by to vo svojich dôsledkoch väčšie zdravotné ohrozenie ako predstavuje ortut z thiomersalu [19].

2.9 Ortut v potravinách

Ťažké kovy sa do potravín dostávajú rôznymi cestami, podobne ako ďalšie kontaminanty. Sú zväčša považované za chemické kontaminanty potravín, pričom prítomnosť niektorých z nich v potravinách môže byť výsledkom bioakumulácie. Zo všetkých prvkov, ktorí

ré sa dostávajú do potravinového reťazca a spôsobujú kontamináciu potravín, sa za najdôležitejšie považujú arzén, kadmium, ortut' a olovo. Biologická dostupnosť kontaminantov vo všeobecnosti závisí tiež od ich fyzikálno-chemických vlastností a zloženia stravy. Je to silné prepojenie medzi výživou mikroprvkov rastlín, živočíchov a ľudí a absorpciou a pôsobením kontaminantov v týchto organizmoch [15].

Výskyt toxickej prvkov v potravinách súvisí okrem iného so znečisťovaním životného prostredia. Ku vstupu týchto prvkov do potravinového reťazca prispieva celý rad zdrojov antropogénneho charakteru aj prirodzeného pôvodu. Medzi prírodné zdroje toxickej prvkov v životnom prostredí patrí aj zvetrávanie hornín, lesné požiare a vulkanická činnosť. Obsah toxickej prvkov v potravinách patrí medzi hlavné ukazovatele zdravotnej nezávadnosti. Pre olovo, kadmium, ortut' a arzén sú stanovené najvyššie prípustné množstvá v potravinách všeobecne i v konkrétnych skupinách potravín [16].

Koncentrácia ortuti sa vo väčšine potravín pohybuje v desaťtisícinách až stotinách $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Vysoký obsah ortuti sa zistil v niektorých jedlých hubách, mäkkýšoch a kôrovcoch. Vyšší obsah ortuti bol zaznamenaný pri niektorých obilninách. Veľké množstvo ortuti sa nachádza v jadrach slnečnice, ktorá prechádza do oleja [16].

Koncentrácie ortuti v potravinárskych plodinách sú všeobecne nízke, najväčší príjem v strave pochádza z konzumácie plodov mora. Hodnoty ortuti vo väčšine poľných plodín sú dosť nízke na to, aby mali nejaký škodlivý účinok na zdravie ľudí. Väčšina iných potravín má priemerné hodnoty pod $20 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, prevažne s ortutou v anorganickej forme. Mliečne produkty, mäso zvierat a určité druhy zeleniny zvyčajne majú nižši a obmedzený rozsah. Ryby a morské produkty sú prevládajúcim zdrojom ortuti v potravinách. Kyslé dažde zvyšujú koncentráciu ortuti v jedlých tkanivách rýb. Morské organizmy (baktérie) sú schopné premieňať anorganické zlúčeniny ortuti na organické a sú konzumované niektorými rybami (tuniak, mečuň). Takto je ortut' ľahko prenášaná do potravinového reťazca vodou. Tieto organizmy môžu obsahovať okolo $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Hg. U rýb sa zistilo vyššie množstvo ortuti vo svalovine ako v pečení [17].

Predpokladá sa, že denný príjem ortuti z rýb a morských produktov je $3 \mu\text{g}$ a 20% z toho je v anorganickej forme a 80% je methylortut'. VELÍŠEK uvádzá, že tolerovateľná denná dávka celkovej ortuti pre dospelého človeka je $50 \mu\text{g}$ a tolerovateľná denná dávka methylortuti je $33 \mu\text{g}$ pri telesnej hmotnosti 70 kg [15, 16].

ZMETÁKOVÁ, ŠALGOVIČOVÁ v rámci monitoringu spotrebného koša stanovovali ortut' v potravinárskych komodítach. Pre ortut' (totálny obsah) stanovili hodnotu PTWI (predbežný tolerovateľný týždenný príjem) 5 µg na kilogram telesnej hmotnosti. Najvyššie koncentrácie zistili v rastlinných olejoch, ryži, bravčovej masti a v masle. Najväčším dielom sa na expozícii ortuťou podieľali múka, pitná voda, pivo, zemiaky a mlieko (53,4 % z celkového príjmu). Všetky výsledky boli porovnávané s hodnotou PTWI pre totálny obsah ortuti [36].

Používané zlúčeniny ortuti k chemickému ošetreniu obilia viedli k otravám, z nich historicky najznámejšia je otrava obyvateľov v Iraku v r. 1972, kedy morené obilie (pšenice a jačmeň) boli dané pre priamu konzumáciu. Ochorelo desaťtisíc osôb, stovky ich zomrelo a exponovaným matkám sa narodili stovky detí s tăžkým kongenitálnym (vrodeným) ochorením. Tieto drahé zaplatené skúsenosti boli nielen zdrojom mnohostranných poznatkov o otrave methylortuti, ale na ich základe boli prijaté účinné preventívne opatrenia. Bola zakázaná výroba pesticídov obsahujúcich organické zlúčeniny ortuti a upustilo sa i od pridávania fungicídnych prípravkov do latexových farieb určených k vnútorným náterom a od užívania dezinfekčných prostriedkov obsahujúcich ethylortut', ktorými sa v minulosti napr. napúšťali detské plienky [4, 19].

2.10 Ortut' vo vode a sedimentoch dna

V súčasnej dobe sú zlúčeniny ortuti uvoľňované do vodných ekosystémov prevažne z antropogénnych zdrojov, t.j. v dôsledku činnosti človeka. Ortut' sa vo vodných ekosystémoch vyskytuje vo veľkom množstve chemických foriem, ktoré sa líšia chemickými, fyzičkými i toxikologickými vlastnosťami [9].

Obsah ortuti v sedimentoch dna je závislý na stupni zaťaženia danej lokality a na charaktere sedimentu. Vzorky sedimentu s vyšším obsahom bahna a organických súčastí majú vo väčšine prípadov vyšší obsah ortuti v porovnaní so vzorkami pieskového charakteru. Literárne údaje o obsahu ortuti v sedimentoch dna nie sú jednotné. Je to dané rôznym spôsobom odberu vzoriek a ich analýzy [25].

Vo vode sa ortut' vyskytuje vo forme anorganických a organických zlúčenín. Pokial' ide o formy dvojmocnej anorganickej ortuti vo vodách, prevažujú v slabo kyslom prostredí chlórokomplexy ($HgCl^+$, nedisociovaný $HgCl_2$ a HCl_3^-) a to už pri nízkych analytických koncentráciách chloridových iónov [26].

Koncentrácie ortuti v nekontaminovaných povrchových vodách sa pohybujú v rozmedzí stotín až desatín $\mu\text{g.l}^{-1}$, v zaťažených lokalitách v desatinách až jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$ [25].

Podzemné vody obsahujú 10-50 ng.l^{-1} , povrchové vody v znečistených oblastiach asi 20 ng.l^{-1} a vody riek pretekajúce priemyselnými oblasťami až 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ ortuti. V morskej vode sa koncentrácia pohybuje okolo 30 ng.l^{-1} , pričom koncentrácia stúpa od hladiny až ku dnu [27].

V tabuľke (Tab. 4) sú uvedené zdroje znečistenia, ktoré majú vo vodoprávnom povolení limit na vypúšťanie ortuti [32].

Tab. 4: Zdroje znečistenia s vodoprávnym povolením na vypúšťanie odpadových vôd s obsahom ortuti [32]

Zdroj znečistenia	Lokalita	Použitie látky
Novácke Chemické Závody a.s.	Nováky	katalyzátor
OFZ Isteboňe	Široká	skladka
Sabar s.r.o.	Markušovce	povrchová úprava kovov
Siderit s.r.o.	Nižná Slaná	odkalisko

2.11 Ortut' v pôde

Pôdu je možné definovať ako samostatný prírodný útvar vzniknutý pôsobením pôdotvorných faktorov z povrchových zvetralín zemskej kôry a z organických zbytkov. Medzi pôdotvorné činitele patrí pôdotvorná zemina, podnebie, pôdne organizmy, vek pôdy (čas) a reliéf územia (orientácia k svetovým stranám) [26].

Hygienická významnosť ortuti v životnom prostredí je daná niektorými jej špecifickými vlastnosťami, ako napr. schopnosťou odparovať sa, prenikať do všetkých zložiek biosféry a transformovať sa z anorganickej formy na organickú [28].

Formy a genéza ortuti v tuhej fáze, napr. vo vzorkách pôdy sú podmienené pedogenetickými procesmi a príspevkom z antropogénnych zdrojov. Sú to:

1. elementárna Hg sorbovaná povrchními pôdnymi disperzoidov z atmosféry (fyzikálna adsorpčia),
2. elementárna Hg v mikrodisperznom stave, ktorá sa do pôdy dostala z kondenzačných procesov vo voľnej atmosfére,

3. elementárna Hg adsorbovaná do priemyselných prachov, emitovaných antropogénnymi zdrojmi a sedimentovaných na pôdnom horizonte,
4. ortuť v priemyselných prachoch v mineralogickej forme, emitovaná antropogénnymi zdrojmi a sedimentovaná na povrchu pôdneho horizontu,
5. ortuť zabudovaná v štruktúre minerálov, ktoré sú súčasťou pôdy (genetický pôvod),
6. dvojmocná ortuť viazaná kovalentnou väzbou na organickú hmotu, resp. anorganické pôdne komponenty,
7. organická forma ortuti, vznikajúca abiotickou methyláciou anorganickej ortuti, prípadne antropogénne vnesená do pôdy organickými hnojivami, rekultívaciou pôd sedimentmi z vodných nádrží alebo kalov z čistiarní odpadových vôd [25].

Rozdelenie foriem ortuti v pôdach je závislé na pôdnom pH a redox potenciáli [25]. Pri nízkom pH sa ortuť sorbuje na humus, pri vyššom na ílové minerály a oxidy Mn a Fe [26].

Priemerné koncentrácie celkovej ortuti v nekontaminovaných pôdach sa uvádzajú približne $0,02\text{-}0,2 \mu\text{g.g}^{-1}$. V okolí veľkých zdrojov ortuti bolo v pôdach nájdené až $22 \mu\text{g.g}^{-1}$. Všeobecne sa uvádzajú, že vyššie obsahy sa vyskytujú v pôdach s zvýšeným obsahom humusu [26].

Priemerné obsahy Hg v pôdach odobraných systémom fixovaného profilu naprieč pohorí Malé Karpaty zistil VESELSKÝ- ĎURŽA (1998) cca $0,201 \text{ mg.kg}^{-1}$, maximálny obsah $0,533 \text{ mg.kg}^{-1}$ [37].

BOBRO et al. (2003) zistil v námosoch nádrže Palcmanská Maša pri Dedinkách obsahy Hg až do $1,2 \text{ mg.kg}^{-1}$. HRABČÁK(1991) zistil v náplavoch vodnej nádrže Sigord v severnej časti Slanských vrchov obsahy Hg v rozsahu $0,34\text{-}0,56 \text{ mg.kg}^{-1}$. BREHUV (2000) zistil vo vzorkách námosov odobratých z ramien Ružín v rokoch 1994-1997 obsahy Hg v rozsahu $0,70\text{-}70,7 \text{ mg.kg}^{-1}$. Podobne FORGÁČ (1996) v pôde na lokalite Šobov v Kremnických vrchoch zasiahnutej intenzívou baníckou činnosťou zistil obsahy Hg v rozsahu $0,11 \text{ mg.kg}^{-1}$, v oblasti Banskej Štiavnice (Lintich) obsahy Hg cca $0,32 \text{ mg.kg}^{-1}$ a južne od Štiavnických vrchov (Antol) cca $0,42 \text{ mg.kg}^{-1}$ [37].

Pri zhodnotení priemerných nálezov ortuti v pôde bola situácia najpriaznivejšia v rokoch 1995 a 1998, kedy sa hodnoty pohybovali približne na úrovni $0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$. Najhoršia situácia bola zaznamenaná v rokoch 1991, 1994 a 1999, kedy priemerné nálezy boli v rozsahu $0,15$ až $0,29 \text{ mg.kg}^{-1}$ Hg. Priaznivá situácia bola aj v období rokov 2000-2004, kedy priemerné hodnoty dosahovali $0,08\text{-}0,09 \text{ mg.kg}^{-1}$ Hg, čo predstavovalo 27-30 % povolené-

ho limitu. Z hľadiska celkového zhodnotenia možno konštatovať, že sa obsahy ortuti v pôde znižovali a v súčasnosti dosahujú hodnoty do 25,7 % limitu platného v Slovenskej republike ($0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$). Za celé sledované obdobie bolo v pôde zistených 536 nadlimitných vzoriek, z ktorých 456 (85,1 %) pochádzalo z Košického kraja, a to hlavne z okresov Gelnica, Spišská Nová Ves a Rožňava [17].

2.11.1 Charakteristika kontaminácie pôdneho fondu Slovenska

Potvrdením vysokej toxicity ľažkých kovov, ktoré sa dostávajú priamo cez pôdu, rastlinu až do potravového reťazca človeka sa v posledných rokoch upriamila pozornosť vedecnej obce na získavanie informácií o hygienickom stave poľnohospodárskych a lesných pôd. Významné je správanie sa ľažkých kovov v pôde a ich vstupu do rastlín, pretože informácie iba o ich celkových obsahoch nemajú takú výpovednú hodnotu [29].

Preto, aby bolo možné celkové zhodnotenie stavu kontaminácie pôd Slovenska, roz hodnutím Ministerstva poľnohospodárstva SR č. 531/1994, novelizácia podľa zákona č. 220/2004, boli prijaté limity najvyšších prípustných hodnôt škodlivých látok. Sú podobné holandským limitom (Dutch ABC limits) a sú zrovnameňné s ostatnými limitami používanými v Európe [29, 31].

Tabuľka (Tab. 5) uvádza limitné hodnoty rizikových prvkov v poľnohospodárskej pôde.

Tab. 5: Limitné hodnoty rizikových prvkov v poľnohospodárskej pôde (v mg.kg^{-1} suchej hmoty, rozklad lúčavkou kráľovskou, Hg celkový obsah) [29]

<i>Pôdny druh</i>	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Se</i>	<i>Zn</i>	<i>F</i>
piesočnatá, hlinitopiesočnatá	10	0,4	15	50	30	0,15	40	25	0,25	100	400
piesočnatohlinitá, hlinitá	25	0,7	15	70	60	0,5	50	70	0,4	150	550
ilovito-hlinitá, ilovitá, íl	30	1,0	20	90	70	0,75	60	115	0,6	200	600

Stav kontaminácie pôd sa vyjadruje kategóriami podľa limitov najvyšších prístupných hodnôt škodlivých látok podľa Rozhodnutia Ministerstva poľnohospodárstva SR č. 531/1994, novelizácia podľa zákona č. 220/2004. Pre zhodnotenie stavu kontaminácie pôd sú použité nasledovné kategórie:

- **0 – Nekontaminované pôdy** - obsah všetkých hodnotených rizikových látok sa nachádza pod referenčnou hodnotou hygienického limitu A (pre celkový obsah prvkú), resp. A1 (pre obsah prvkú 2M HNO₃, resp. 2M HCl).
- **A_{1,A} – Rizikové pôdy** - obsah aspoň jednej z rizikových látok prekračuje referenčnú hodnotu hygienického limitu A_{1,A} ale je nižší ako indikačná hodnota hygienického limitu B. Obsah týchto látok je na hranici prirodzeného pozadia a môže sa prejavovať zvýšeným obsahom v rastlinách (najmä na kyslých pôdach, alebo u rastlín, ktoré vo zvýšenej miere prijímajú rizikové stopové prvky).
- **B – Kontaminované pôdy** - obsah najmenej jednej z rizikových látok prekračuje indikačnú hodnotu hygienického limitu B, ale je nižší ako limit C. Vo väčšine prípadov sa už prejavuje zvýšeným obsahom v rastlinách, a to nad hygienickými limitmi pre potraviny a krmoviny.
- **C – Silne kontaminované pôdy** - obsah najmenej jednej z rizikových látok prekračuje indikačnú hodnotu hygienického limitu C a prejavuje sa takým vysokým obsahom v rastlinách, že legislatívna norma určuje sanáciu takýchto pôd a prísnu kontrolu ich vstupu do potravového reťazca [29].

Monitoring pôd, ktorý je súčasťou monitoringu životného prostredia Slovenskej Republiky a ktorého úlohou je poskytovanie objektívnych informácií o stave a vývoji pôdy ako významnej zložky životného prostredia, prebieha na našom území už od roku 1993 [29]. Cieľom monitoringu pôd je najmä sledovanie vývoja tých vlastností, priestore a čase, ktoré sú rozhodujúce z hľadiska úrodnosti pôd, z hľadiska ekologických funkcií pôd [30]. Jeho dôležitou súčasťou je aj zisťovanie obsahov a rôznych foriem rizikových stopových prvkov v pôdach. Rôzny je však aj ich pôvod a zdroj. Treba zdôrazniť, že rovnako dôležitý je ich obsah v miestach výskytu prirodzených geochemických anomalií, ako aj v miestach s lokálnym, regionálnym alebo globálnym vplyvom imisií v rôznych antropogénnych aktivitách (priemysel, energetika, doprava, poľnohospodárstvo). Predmetom monitoringu pôd je sledovanie ich rozličných foriem ako celkový obsah, potenciálne uvoľniteľný obsah (stano-

vený vo výluhoch 2M HNO₃, resp. 2M HCl), ale tak isto aj obsah mobilných a mobilizovateľných foriem (0,05M EDTA) [29].

2.12 Ortut' v ovzduší

Prestup ortuti zo zemského povrchu do ovzdušia je niekoľkokrát väčší ako prestup medzi kontinentmi a oceánmi. Do ovzdušia prestupuje ortut' predovšetkým vo forme par, zatiaľ čo z kontinentov do oceánov prechádza ortut' predovšetkým vo forme dvojmocnej soli ortuti. Celkové množstvo ortuti vstupujúce do ovzdušia sa odhaduje na 150 000 ton ročne [4].

Hlavným zdrojom prírodných emisií ortuti je morský aerosól a vulkanická činnosť. Ortut' obsiahnutá v morských a jazerných sedimentoch sa uvoľňuje do ovzdušia za vzniku methylortuti [4].

Niektoré zlúčeniny ortuti prítomné v pôde a vode môžu byť pomaly transformované na prchavé a tak vstupovať do atmosféry. Príkladom je reakcia methylortuti a dimethylortuti, vzniknutých pri methylačných procesoch so H₂S za vzniku nerozpustného CH₃S-HgCH₃, ktorý stúpa k povrchu vody a prchá do atmosféry. V atmosfére sa opäť rozloží na elementárnu ortut' [27].

Elementárna ortut' môže v atmosfére podliehať oxidácii, ku ktorej v značnej miere prispievajú znečistujúce látky z priemyselných oblastí ako napríklad ozón. Koncentrácia ortuti v neznečistených oblastiach je radovo 2-10 ng.l⁻¹, zatiaľ čo v blízkosti závodov emitujúcich Hg a v priemyselných oblastiach je päťkrát vyššia [27].

Koncentrácia ortuti v ovzduší sa pohybuje v rozmedzí 1-5 µg.m⁻³ na vidieku a 7-10 µg.m⁻³ mestách a vo zvýšenom množstve sa nachádza v ovzduší priemyselných oblastí, v okolí spaľovní, kafilérií (podnik na spracovanie tel uhynutých zvierat a odpadov živočíšného pôvodu) a krematórií ľudských tel [38].

K údajom o emisiách ortuti je treba dodať, že ortut' je už od začiatku päťdesiatich rokov zaraďovaná medzi najnebezpečnejšie polutanty. Jej miera toxickej účinkov na organizmy je predradovaná ostatným kovom, napr. v poradí:



Prenosný analyzátor na stanovenie ortuti vo vzduchu vyvinuli LIVARDJANI a kol. Vzorku vzduchu injektovali do prúdu nosného plynu, ktorý prechádzal cez premývačku s kyselinou HNO₃ a H₂SO₄ (1:1) a 10 % SnCl₂. Uvoľnená ortut' potom prechádzala do mera-

cej cely. Analyzátor bol použitý pri analýze vzduchu v zubných ordináciách a tiež aj na analýzu vzduchu vydychovaného pacientom. Dosiahnutý detekčný limit bol nižší ako $0,5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ortuti [27]. V tabuľke (Tab. 6) sú uvedené toky prírodných emisií ortuti do ovzdušia.

Tab. 6: Toky prírodných emisií ortuti do ovzdušia [4]

Tok	Rozpätie [t/rok]	Priemer [t/rok]
Prašnosť transponovaná vetrom	0 – 100	50
Morský aerosól	0 – 40	20
Sopečná činnosť	30 - 2 000	1 000
Lesné požiare	0 – 50	20
Biologické procesy na kontinentoch – aerosól	0 – 40	20
Biologické procesy na kontinentoch - plynná fáza	20 - 1 200	610
Biologické procesy v moriach	40 - 1 500	770
Celkom	100 - 4 900	2 500

K uvedeným údajom je potrebné dodať, že sa jedná o odlišné metodiky výpočtov a že ani v súčasnej dobe nie sú zhody v postupoch vhodných pre odhad prírodných emisií kovov [4].

II PRAKTICKÁ ČASŤ

3 CIEĽ DIPLOMOVEJ PRÁCE

Ortuť a jej zlúčeniny sú vysoko toxické pre ľudí, ekosystémy a voľne žijúcu zver. Znečistenie ortuťou, na ktoré sa spočiatku hľadalo ako na naliehavý a miestny problém, sa v súčasnosti považuje aj za globálny, rozšírený a chronický problém.

Podľa nedávnych zistení Európskeho úradu pre bezpečnosť potravín môže škodlivý účinok ortuti pochádzať napr. z nadmernej konzumácie rýb a morských živočíchov.

Ryby sú prirodzeným bioindikátorom kvality vôd a sú súčasťou ľudskej výživy. Biologická hodnota rybieho mäsa je vysoká. Ryby sú zdrojom bielkovín, ktoré sa skladajú z veľkej časti z esenciálnych aminokyselín, ako sú napr. lizín, methionín či histidín. Rybie mäso je ľahko straviteľné, čo taktiež zvyšuje jeho biologickú hodnotu. Obsah tuku v rybom mäse býva najmä u niektorých druhov vysoký, ale svojim zložením (obsahujú prevahu nenasýtených mastných kyselín) zodpovedá požiadavkám na zdravú výživu [35].

Diplomová práca je príspevkom kú štúdiu stanovenia obsahu ortuti v environmentálnych a biologických vzorkách.

Konkrétne ciele diplomovej práce boli stanovené takto:

1. Preštudovať informácie o možnom obsahu ortuti v rôznych materiáloch životného prostredia.
2. Podľa získaných informácií o možnostiach obsahu ortuti zvoliť vzorky životného prostredia.
3. Previesť analýzu obsahu ortuti vo vybraných vzorkách.
4. Previesť vyhodnotenie výsledkov uskutočnených analýz.

4 METODIKA

4.1 Prístrojová technika

jednoúčelový atómový absorpčný spektrometer	AMA 254 Altec s.r.o, Česká republika
analytické váhy	Scaltec SBC 32, Scaltec Instruments, Germany
sušiareň; trúba	Mora 524

4.2 Použité chemikálie a materiály

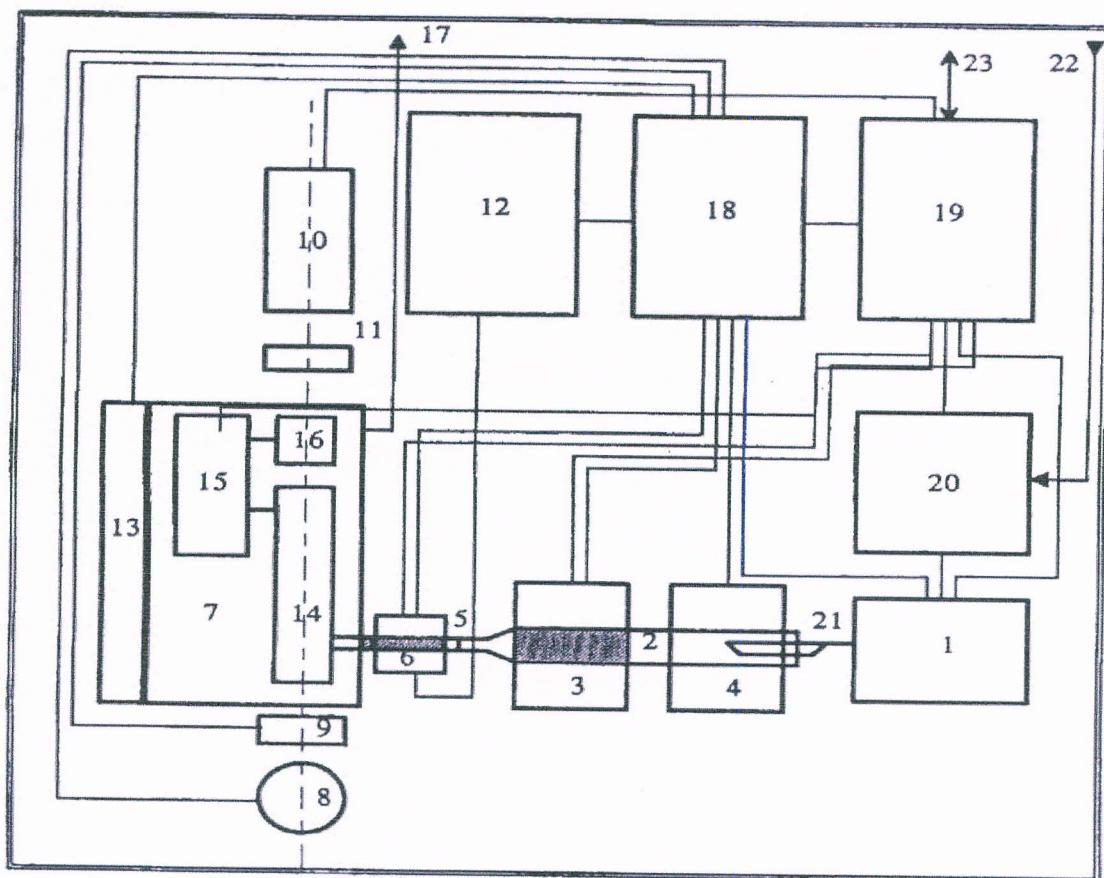
destilovaná voda	
etylalkohol (C_2H_6O)	Lach-Ner, s.r.o. Česká republika
acetón p.a. (C_3H_6O)	PENTA, Česká republika
kyselina chlorovodíková p.a. (HCl)	Lach-Ner, s.r.o. Česká republika
nosný plyn - kyslík	
ručná dávkovacia mikropipeta	
navažovacie lodičky	
pinzeta	
skalpel	
petriho misky	
kadičky	

4.3 AMA 254

ADVANCED MERCURY ANALYSER AMA 254 je jednoúčelový atómový absorpčný spektrometer pre stanovenie ortuti. Je určený pre priame stanovenie obsahu ortuti v pevných a kvapalných vzorkách bez potreby chemickej predúpravy (mineralizácia apod.) [41].

Prístroj je založený na princípe generovania par kovovej ortuti s ich následným zachytením a obohatením v amalgamátore. Metóda dosahuje mimoriadne vysokej citlivosti stanovenia a nezávislosti výsledku stanovenia na matrici vzorky [41].

Na obrázku (Obr. 3) je zobrazené blokové schéma prístroja. Dávkovacie zariadenie 1 a dávkovacia lodička 2 slúži k zavedeniu vzorky do prístroja. Vstupná časť spaľovacej trubice 2 slúži pre termický rozklad vzorky pomocou spaľovacej pece 4. Druhá časť spaľovacej trubice je vyplnená katalyzátorom, vyhrievaným na konštantnú teplotu ($550\text{ }^{\circ}\text{C}$) pomocou katalytickej pece 3. Amalgamátor 5 slúži pre zachytenie ortuti z prúdu plynných produktov rozkladu vzorky. Zachytená ortut je následne uvoľnená ohrevom pomocou vypúdzovacej pece 6. Blok meriacich kyviet, vyhrievaný na $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ pomocí topného elementu 13, obsahuje dve sériovo usporiadane kyvety. Dĺžka prvej 14 a druhej kyvety 16 sú v pomere 10 : 1. Zpožďovacia nádobka 15, zapojená medzi týmito dvoma kyvetami, je umiestená mimo optickú os prístroja. Objem zpožďovacej nádobky je dlhší ako meriaca kyveta 14. Nízkotlaková ortuťová výbojka 8 slúži ako zdroj žiarenia. Môže byť zatienená clonkou 9. Interferenčný filter 11, ktorý izoluje spektrálnu čiaru ortuti 253.65 nm , je súčasťou detektora 10. Chladiace čerpadlo 12 slúži k urýchleniu chladnutiu amalgamátoru po vypudení ortuti. Analógová elektronika 18 obsahuje zdroj pre ortuťovú výbojku, napájacie zdroje pre digitálnu časť a výkonové spínače pre pece a ostatné akčné členy. Digitálna časť s mikroprocesorom 19 obsahuje okrem číslicových obvodov A/D prevodník a meriace zosilovače detektoru a čidiel. Sériová komunikácia 23 umožňuje komunikáciu s PC. Celým prístrojom trvale preteká kyslík (od vstupu 22 až po výstup 17), ktorého prietok je udržovaný na konštantnej hodnote pomocou regulátoru prietoku 20 [41].



1 dávkovacie zariadenie	9 clonka	17 výstup kyslíka
2 spaľovacia trubica	10 detektor	18 analógová elektronika
3 katalytická pec	11 interferenčný filter	19 mikropočítač 8051
4 spaľovacia pec	12 chladiace čerpadlo	20 regulátor prietoku kyslíka
5 amalgamátor	13 toopenie bloku mer. kyviet	21 dávkovacia lodička
6 vypudzovacia pec	14 dlhšia meriacia kyveta	22 vstup kyslíka
7 blok meriacich kyviet	15 zpožďovacia nádobka	23 komunikácia s PC
8 ortuťová výbojka	16 kratšia meriacia kyveta	

Obr. 3: Funkčná schéma prístroja AMA 254 [41]

4.3.1 Popis spracovania vzorky v AMA 254

Vzorka o známej navážke je zavedená do spaľovacej trubice, kde je vysušená a následne spálená. Rozkladné produkty prechádzajú cez katalyzátor, kde je dokončená ich oxidácia a sú zachytené látky kyslej povahy (halogény, oxidy síry atd.). Rozkladné produkty sú ďalej vedené cez amalgamátor, kde sa zachytí ortut. Aby sa zabránilo kondenzácii vody, je celá plynová cesta až po výstup z bloku meriacich kyvet vyhrievaná na 120 °C. Po dokončení rozkladu vzorky a stabilizácií teploty je zmerané zachytené množstvo ortuti. Ortut je uvoľnená z amalgamátoru krátkodobým ohrevom a ortuťové pary sú unášané cez meriacu kyvetu (merané ako 1. pík). Potom sa ortut zhromaždi v zpožďovacej nádobke a z nej vstupuje do ďalšej meriacej nádobky (2. pík). Merania sa odlišujú svojou citlivosťou (pomer citlivosti prvej a druhej kyvety je 15:1). Namerané údaje sú spracované riadiacim počítačom [41].

4.4 Stanovenie obsahu ortuti v žuvačkách

Bola sledovaná skupina osôb rôzneho veku a s rôznym obsahom amalgámu v ústnej dutine. Táto skupina ľudí žuvala žuvačku po dobu 30 minút. Získané vzorky žuvačiek boli ihneď podrobenej analýze pomocou jednoúčelového atómového absorpčného spektrometru AMA 254. Stanovenie bolo prevedené 2x vedľa seba. Namerané hodnoty obsahu ortuti v žuvačkách sú uvedené v tabuľke (Tab. 7).

Tab. 7: Výsledky stanovenia ortuti vo vzorke žuvačiek

Osoba	Vek	Počet amalgámových plomb	Hg [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	$\bar{\Omega}$ Hg [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Sd [$\mu\text{g Hg}\cdot\text{g}^{-1}$]
čistá žuvačka			0,00051 0,00074	0,00063	0,00012
1.	23	0	0,00095 0,00088	0,00092	0,00004
2.	26	0	0,00163 0,00048	0,00106	0,00058
3.	23	2	0,02071 0,01351	0,01711	0,00360
4.	36	7	2,84985 3,02620	2,93803	0,08818

Osoba	Vek	Počet amalgámových plomb	Hg [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	$\bar{\text{O}} \text{ Hg}$ [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Sd [$\mu\text{g Hg}\cdot\text{g}^{-1}$]
5.	23	8	4,59066 4,41975	4,50521	0,08546
6.	54	9	6,83950 7,14282	6,99116	0,15166
7.	58	9	9,81535 9,79446	9,80491	0,01045
8.	23	9	17,18161 17,66582	17,42372	0,24211
9.	60	9	44,02630 42,71391	43,37011	0,65620

Viac ortuti sa do organizmu dostáva napr. pri častom žuvaní žuvačiek alebo pri škrípaní zubov v spánku, kedy sa plomby viac obrusujú.

Bolo dokázané, že pri hryzení, konzumácií horúcich a kyslých jedál, pri čistení zubov (najmä pastou s obsahom zlúčenín fluóru) ako aj pri spomínanom škrípaní zubami, žuvaní žuvačiek, sa trením uvoľňujú ľahké kovy a so slinami sa dostávajú do žalúdka a črevného traktu.

Celkovo bolo analyzovaných 10 vzoriek žuvačiek. Deväť žuvačiek sa zanalyzovalo od osôb po 30 minútach žuvania a čistá žuvačka slúžila ako kontrola, ktorá sa odrátala od každého nameraného výsledku.

Obsah Hg vo vzorkách žuvačiek sa pohyboval v hodnotách 0,00063 - 43,37011 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

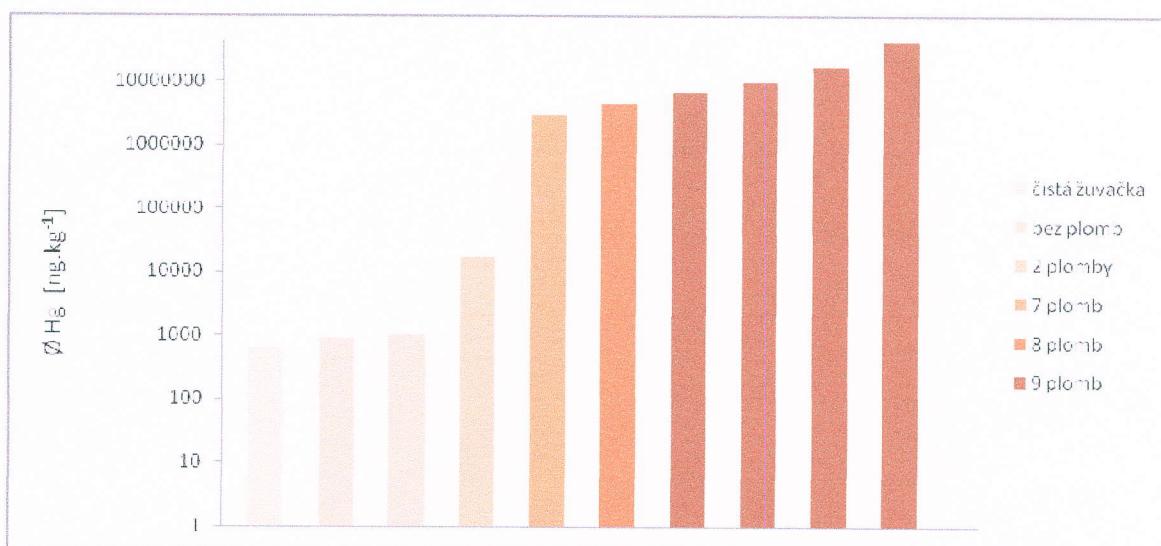
U osôb, ktorí nemajú žiadnu výplň bola koncentrácia ortuti (0,00092 a 0,00106 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) v priemere 44 028x menšia v porovnaní u osoby s 9 amalgámovými výplňami, kde koncentrácia ortuti bola v priemere až 43,37011 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

U osôb s 9 výplňami, ale rôznym vekom bolo množstvo ortuti v rozmedzí 6,99116 - 43,37011 $\mu\text{g g}^{-1}$. Môže to spôsobiť tým, že zo starších amalgámových výplní sa ortut uvoľňuje rýchlejšie ako z nových výplní. Svoje závery som si potvrdila aj pri konzultácii s viacerými stomatológmi. Výnimkou bola 23 ročná študentka, kde koncentrácia ortuti bola v priemere 17,42372 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Výsledky analýz by bolo možné lepšie zhodnotiť, keby všetky zúčastnené osoby naštěvovali rovnakého stomatológa a mali aplikovaný rovnaký typ amalgámovej výplne.

Leistevuo et al. našiel vzájomný vzťah medzi celkovým amalgámovým povrchom a organickou ortuťou – podľa všetkého ako methylortuti (CH_3Hg) odvodenej z biomethylácie anorganickej ortuti ústnou baktériou – v slinách. Tieto výsledky súhlasia s hypotézou, že amalgámové výplne môžu byť kontinuálnym zdrojom organickej ortuti, ktorá je toxickejšia ako anorganická ortuť a skoro kompletne absorbovaná ľudským črevami [71].

Priemerné obsahy ortuti vo vzorkách žuvačiek v závislosti od počtu amalgámových plomb v ústnej dutine sú uvedené na obrázku (Obr. 4).



Obr. 4: Priemerné obsahy ortuti vo vzorkách žuvačiek v závislosti od počtu amalgámových plomb v ústnej dutine – logaritmická mierka na osi y

4.5 Stanovenie obsahu ortuti vo vlasoch

Obsah ortuti sa vo vlasoch analyzoval u dospelých osôb a detí rôzneho veku a pohlavia.

Vlasy (odstrihnuté od korienkov) boli podrobenej pôsobeniu vybraných chemikalií v sklenených kadičkách. Bol použitý etylalkohol (20 min.), acetón (10 min.) a nakoniec boli vzorky vlasov poriadne prepláchnuté v destilovanej vode. Vlasy sa následne vybrali z kadičiek pomocou pinzety a dali sa usušiť v sušiarni (10-15 min.) pri teplote 105 °C.

Upravené vzorky boli sa analyzovali pomocou spektrometra AMA 254. Navážka všetkých vzoriek bola v rozsahu 10-50 mg. Všetky analýzy boli vykonané 2-krát vedľa seba a výsledky sú uvedené s priemernou hodnotou výsledkov z dvoch meraní.

Namerané hodnoty obsahu ortuti vo vlasoch dospelých ľudí sú uvedené v prílohoevej časti PIa, PIb. Namerané hodnoty obsahu ortuti vo vlasoch detí uvádzajú tabuľka (Tab. 8).

Hladiny ortuti vo vlasoch boli hodnotené zo všeobecnej populácie, 12 dospelých, z ktorých boli 2 muži a 10 žien vo veku medzi 23 – 63.

Celkový obsah ortuti vo vlasoch sa pohyboval v hodnotách $0,03116 - 0,40262 \mu\text{g.g}^{-1}$.

V prípade dlhých vlasov bol obsah ortuti stanovený v troch častiach, a to v korienkoch, strede vlasov a končekoch. U krátkych vlasov sa obsah ortuti stanovoval v celej dĺžke.

Vo väčšine prípadoch obsah ortuti klesal v poradí: korienky vlasov > stred vlasov > končeky vlasov. Naopak u osoby č. 3 obsah ortuti stúpal v poradí: korienky vlasov > stred vlasov > končeky vlasov ($0,06759 > 0,10419 > 0,10670 \mu\text{g.g}^{-1}$).

U osôb č. 9 a č. 10 boli najvyššie obsahy ortuti ($0,27630$ a $0,40262 \mu\text{g.g}^{-1}$) v strede vlasov. Zároveň to boli najvyššie namerané hodnoty. Pozoruhodné je, že ide o príbuzné osoby, ktoré žijú v jednej domácnosti a ich príjem potravy je rovnaký. Tieto najvyššie hodnoty mohli byť ovplyvnené aj konzumáciou húb v letnom období, keďže ich príjem týmito osobami bol v danom období veľmi častý.

Dost' vysoké hodnoty boli namerané aj u osoby č. 6, kde koncentrácia ortuti v korienkoch dosahovala hodnotu $0,20407 \mu\text{g.g}^{-1}$. Jedná sa o osobu, ktorá býva v oblasti výrazne kontaminovanej ortuťou a toxickými organochlórovými zlúčeninami zo závodu na výrobu chemikalií a chemických výrobkov vrátane trichlóretylénu, PVC a hotových stavebných výrobkov z PVC. Zároveň sa jedná o ženu v 19. týždni tehotenstva, ktorej jedálny

lístok bol dosť bohatý na konzumáciu rýb. A je známe, že budúce matky by sa mali vyvarovať konzumácií dravých rýb, nakoľko ortut' pôsobí na plod a môže vážne poškodiť jeho mozog.

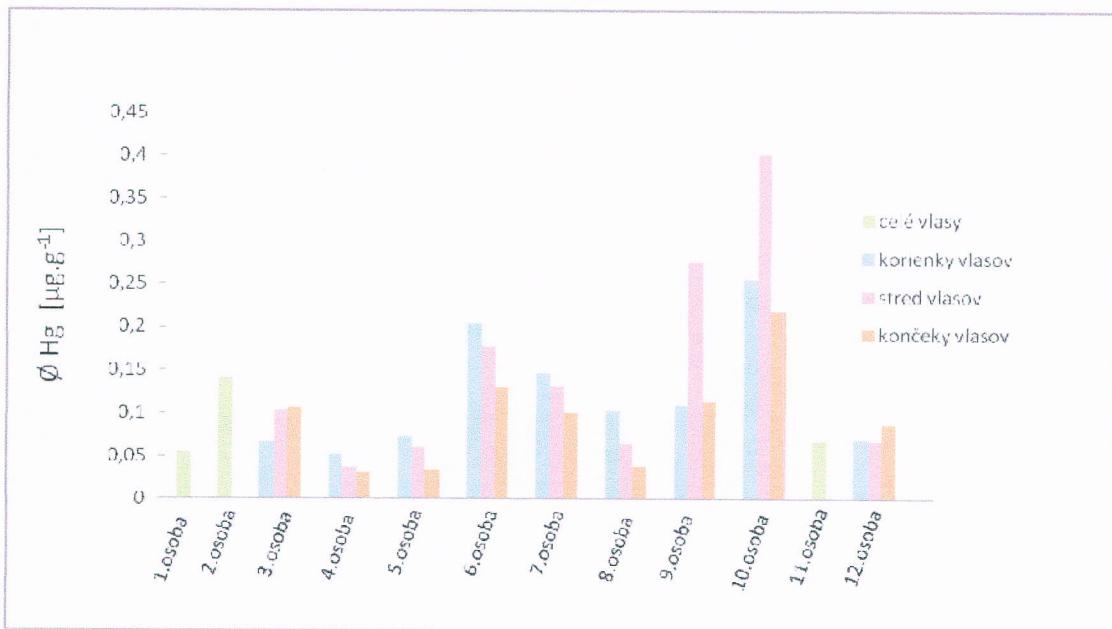
Množstvo ortuti vo vlasoch záleží od mnohých faktorov (jedlo – ryby – aké, vek, poohlavie, počet amalgámových výplní, životné prostredie) a tak jednotlivé krajiny uvádzajú väčšinou len rozpätia zistených hodnôt hlavne u žien pod 45 rokov a detí (najviac ohrozené skupiny).

Všetky testované osoby boli pod limitom stanoveným Svetovou zdravotníckou organizáciou (WHO) z roku 1990, $10 \mu\text{g.g}^{-1}$, ale tento limit bol prijatý až na základe jasne preukázateľných poškodení mozgu.

Slovenská republika nemá stanovený limit pre ortut' vo vlasoch. Existuje prísny limit US EPA (United States Environmental Protection Agency) $1 \mu\text{g Hg.g}^{-1}$, ktorý by nemal byť nikdy prekročený u žien vo fertilnom veku.

Výskum z marca 2001 z Centier pre reguláciu a prevenciu chorôb (Centers for Disease Control and Prevention) zistoval hladinu ortuti v krvi, vlasoch a moči žien a detí a prišiel k záveru, že 1 z 10 žien mala hladinu ortuti tak vysokú, že by mohla svojmu dieťaťu spôsobiť neurologické problémy – v nebezpečenstve by bolo asi 395 000 detí za rok [72].

Priemerné obsahy ortuti vo vzorkách vlasov dospelých ľudí uvádza obrázok (Obr. 5).



Obr. 5: Priemerné obsahy ortuti vo vzorkách vlasov dospelých ľudí

Tab. 8: Výsledky stanovenia obsahu ortuti vo vlasoch detí

Osoba	Vek	Pohlavie		Hg [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	$\bar{\Omega} \text{ Hg}$ [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	Sd [$\mu\text{g Hg} \cdot \text{g}^{-1}$]
1.	1,5 roka	chlapec	celé vlasy	0,02652 0,02454	0,02553	0,00099
2.	3 roky	chlapec	celé vlasy	0,02777 0,02563	0,02670	0,00107
3.	4 roky	chlapec	celé vlasy	0,08583 0,08423	0,08503	0,00080
4.	8 rokov	chlapec	celé vlasy	0,07408 0,09702	0,08555	0,01147
5.	12 rokov	chlapec	celé vlasy	0,12366 0,12334	0,12350	0,00016
6.	7 mesia- cov	dievča	celé vlasy	0,08038 0,08196	0,08117	0,00079
7.	2 roky	dievča	celé vlasy	0,05577 0,05124	0,05351	0,00227
8.	3 roky	dievča	koriénky vlasov	0,02076 0,02364	0,02220	0,00144
			stred vlasov	0,01662 0,01890	0,01776	0,00114
			končeky vlasov	0,01722 0,01745	0,01734	0,00012
9.	4 roky	dievča	koriénky vlasov	0,89044 0,87242	0,88143	0,00901
			stred vlasov	0,34453 0,36018	0,35234	0,00783
			končeky vlasov	0,30667 0,32202	0,31435	0,00768
10.	7 rokov	dievča	koriénky vlasov	0,09883 0,09414	0,09649	0,00235
			stred vlasov	0,07630 0,06959	0,07295	0,00336
			končeky vlasov	0,04848 0,05081	0,04965	0,00117
11.	8 rokov	dievča	koriénky vlasov	0,09517 0,10360	0,09939	0,00422
			stred vlasov	0,07558 0,07932	0,07745	0,00187
			končeky vlasov	0,05212 0,05987	0,05600	0,00388

Predmetom bolo zhodnotenie obsahu ortuti v biologickom materiáli vo vlasoch detí. Vzorky vlasov boli analyzované od skupiny detí vo veku 7.mesiakov – 12 rokov (5 chlapci a 6 dievčat).

Celkový obsah ortuti vo vlasoch sa pohyboval v hodnotách $0,01734 - 0,88143 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$.

V prípade dlhých vlasov bol obsah ortuti stanovený v troch častiach, a to v korienkoch, strede vlasov a končekoch. U krátkych vlasoch sa obsah ortuti stanoval v celej dĺžke.

U 7. mesačného dievčatka bola koncentrácia ortuti $0,08117 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$. Vlasy obsahovali v priemere 4,7x viac ortuti ako najmenšia nameraná hodnota ($0,01734 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$).

Najvyššia koncentrácia ortuti ($0,88143 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$) bola nameraná v korienkoch vlasov u 4-ročného dievčatka (osoba č. 9). Je to skoro 51x viac v porovnaní s najmenšou nameranou hodnotou ($0,01734 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$). Zaujímavosťou je, že hodnota bola 2-násobne vyššia ako bola nameraná najvyššia koncentrácia ortuti u dospelého človeka. Dôvodom vysokého obsahu ortuti môže byť priame znečisťovanie lokality bývania závodom vyrábajúcim chlór, pričom pri jeho výrobe sa používa ortuťová elektrolýza.

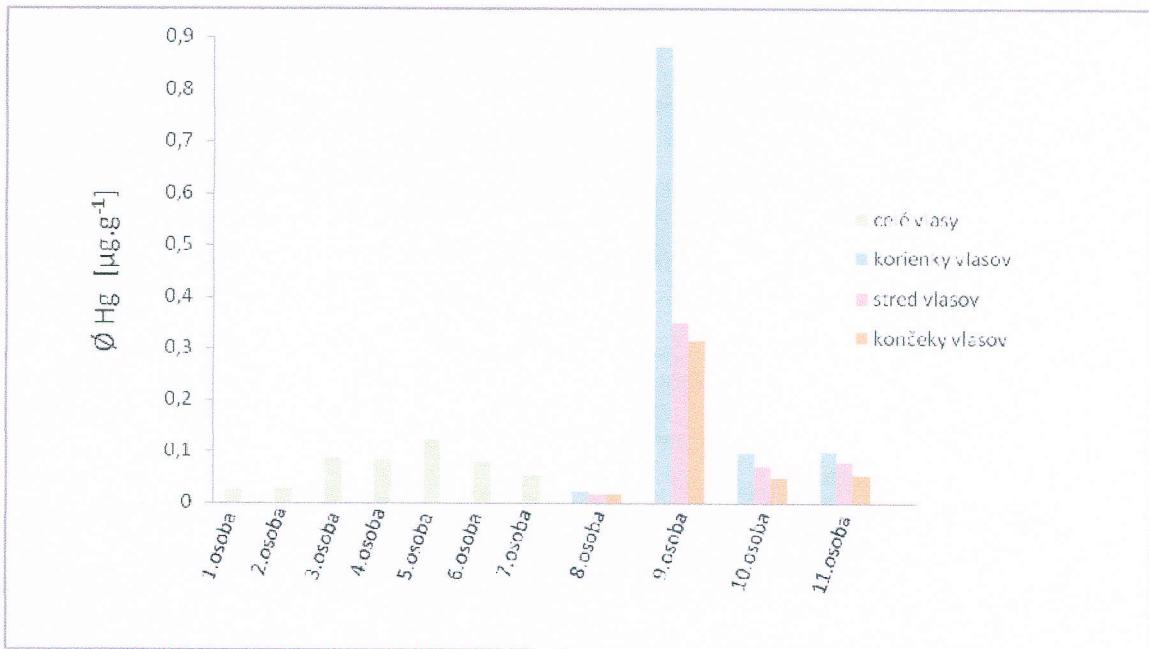
U chlapcov koncentrácia ortuti postupne stúpala v závislosti od počtu rokov. U dievčat boli stanovené hodnoty ortuti rozdielne. Môžem konštatovať, že množstvo ortuti vo vlasoch nemusí byť priamo ovplyvňované vekom.

Ani v prípade detí neboli prekročený limit stanovený Svetovou zdravotníckou organizáciou (WHO).

Z výskumov je dokázané, že u detí z oblasti Nováky – Zemianske Kostoľany na území SR sa zistil štatisticky významne vyšší obsah ortuti vo vlasoch i nechtoch oproti kontrolnej vzorke. Pri porovnaní Novák a Zemianskych Kostolian sa aj tu ukázali štatisticky významné rozdiely pri vyšetrení nechtov v neprospech detí zo Zemianskych Kostolian, ktoré ležia po prúde rieky od závodu Novácke chemické závody [17].

Lepšie porovnateľné výsledky ako u dospelých ľudí tak aj u detí by boli vtedy, ak by bola analýza vykonaná u osôb bývajúcich v rovnakej lokalite, a osoby by boli rozdelené do skupín podľa veku, pohlavia, konzumácie rýb a množstva zubných výplní.

Obrázok (Obr. 6) uvádzajúci priemerné obsahy ortuti vo vzorkách vlasov detí.



Obr. 6: Priemerné obsahy ortuti vo vzorkách vlasov detí

4.6 Stanovenie obsahu ortuti v svalovine rýb a v morských plodoch

Tri druhy rýb (nosáč stáhovavý – *Vimba vimba*, hrebeňačka ffíkaná – *Gymnocephalus cernius*, plotica červenooká – *Rutilus rutilus*) boli vylovené z rieky Váh pod mestom Šaľa v okrese Šaľa na území Slovenskej republiky.

Tri druhy rýb (pstruh potočný – *Salmo trutta morpha lacustris*, kapor obyčajný – *Cyprinus carpio*, tolstolobik biely – *Hypophthalmichthys molitrix*) sa odlovali z veľkochovu Rybárstvo – Požehy s.r.o. v obci Dubové, okres Turčianske Teplice v SR.

Tri druhy rýb (pstruh americký dúhový – *Oncorhynchus mykiss*, plotica obyčajná – *Rutilus rutilus*, kapor obyčajný – *Cyprinus carpio*) boli odlovené z veľkochovu Rybárna Vizovice v obci Vizovice, okres Zlín na území Českej republiky.

Päť druhov morských rýb (pangas siamský – *Pangasius hypophthalmus*, losos atlantický – *Salmo salar*, treska škvŕnitá – *Melanogrammus Aeglefinus*, žralok modrý – *Prionace glauca*, sardinky JADRAN) a šesť druhov morských plodov (chilské slávky lúpané – *Mytilus chilensis*, slávka stredomorská – *Mytilus Galloprovincialis*, sépia Indopacifická – *Sepia Pharaonis*, krevety čínske červené lúpané – *Solenocera melanthera*, chápadlá z kalamára Todarodes austráliskeho – *Notodaruss Sloanii*, chobotnice – *Octopus Vulgaris*) sa zakúpili v obchodnej sieti hypermarketov v Slovenskej republike.

Z každého kusa sa odobrala vzorka svaloviny v rozsahu 60-100 mg.

Obsah celkovej ortuti (THg) bol meraný na jednoúčelovom atómovom absorpčnom spektrometre AMA 254. Analýza na AMA 254 analyzátoru prebiehala bez predchádzajúcej predprípravy vzorky hned po navážení príslušného množstva vzorky. Hodnoty sú vyjadrené v $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmoty.

Výsledky stanovenia obsahu THg v svalovine rýb a morských plodoch sú uvedené v prílohovej časti P IIa, P IIb, P IIc, P IID.

Fakt, že niektoré ryby dosahujú počas svojho života vyššiu mieru kumulácie ortuti ako iné, zohľadňujú aj európske právne akty. V Slovenskej republike je podľa *Potravinového kódexu SR* a *Nariadenia Komisie (ES) č. 1881/2006* z 19. decembra 2006 maximálna prí-

pustná hranica pre ortuť v svalovine rýb určená hodnotou $0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmotnosti [49, 73].

Avšak pre niektoré ryby [Svalovina týchto rýb: d'as morský (*Lophius species*), sumec atlantický (*Anarhichas lupus*), bonit (*Sarda sarda*), úhor (*Anquilla species*), ryby druhu Hoplostethus (*Hoplostethus species*), granatier tuponosý (*Coryphaenoides rupestris*), halibut (*Hippoglossus hippoglossus*), marlin (*Makaira species*), kambal (*Lepidorhombus species*), pramica (*Mullus species*), šťuka (*Esox lucius*), pelamída jednofarebná (*Orcynopsis unicolor*), treska malá (*Tricopterus mimites*), raje (*Raja species*), ostriežky (*Sebastes marinus*, *S. mentella*, *S. viviparus*), plachetník obyčajný (*Istiophorus platypterus*), šupinoplutvovec (*Lepidopus caudatus*, *Aphanopus carbo*), ostnozubec kráľovský pražma (*Pagellus species*), žralok (všetky druhy), makrela hadia (*Lepidocybium flavobrunneum*, *Ruvettus pretiosus*, *Gempylus serpens*), jeseter (*Acipenser species*), mečúň obyčajný (*Xiphias gladius*), tuniak (*Thunnus species*, *Euthynnus species*, *Katsuwonus pelamis*)] je stanovený maximálny limit ortuti $1,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmotnosti [42, 49].

Celkovo bolo analyzovaných 39 rýb patriacich k štrnástim druhom a 18 morských plodov patriacich k šiestim druhom.

Obsah Hg v svalovine rýb sa pohyboval v hodnotách $0,00313 - 1,47420 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmotnosti.

U dravých rýb boli najvyššie priemerné hodnoty akumulácie ortuti ($1,47420 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) zaznamenané u žraloka modrého. Najnižšie priemerné hodnoty ($0,00313 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) v dravých rybáčach boli zistené u pangasa siamského.

U analyzovaných vzoriek rýb bolo zistené prekročenie stanoveného limitu iba u dvoch vzoriek (2 žralokov – $1,33413 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a $1,47420 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmotnosti, každý od rovnakého výrobcu, ale rôzne balenia).

Najnižší obsah ortuti ($0,00348 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmotnosti) u nedravých rýb bol namezaný u tolstolobika bieleho. Najvyššia priemerná koncentrácia ($0,12788 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) sa zistila u plotici červenookej, vylovenej z rieky Váh. V porovnaní s ploticou obyčajnou ($0,06002$ a $0,06016 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmotnosti) odchovanou vo veľkochove Rybárna – Vizovice bola koncentrácia plotici červenookej 2-násobne vyššia.

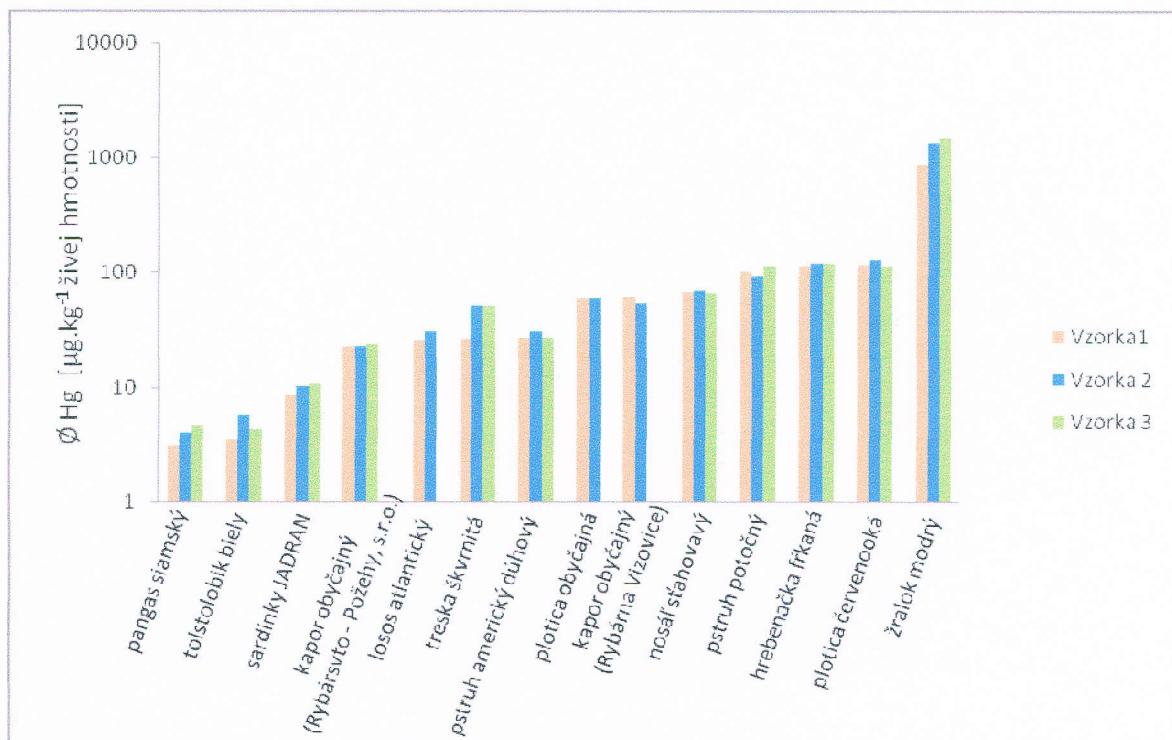
Pri porovnaní všetkých priemerných hodnôt u pstruha amerického dúhového so pstruhom potočným, bolo v pstruhu potočnom stanovené približne 3,6x viac ortuti.

Ak porovnáme medzi sebou všetky priemerné hodnoty u kaprov obyčajných z Rybárstva – Požehy, s.r.o. a z Rybárne – Vizovice, dôjdeme ku zisteniu, že u kapra obyčajného z Rybárne – Vizovice bolo takmer 2,4x viac ortuti ako z Rybárstva – Požehy, s.r.o.

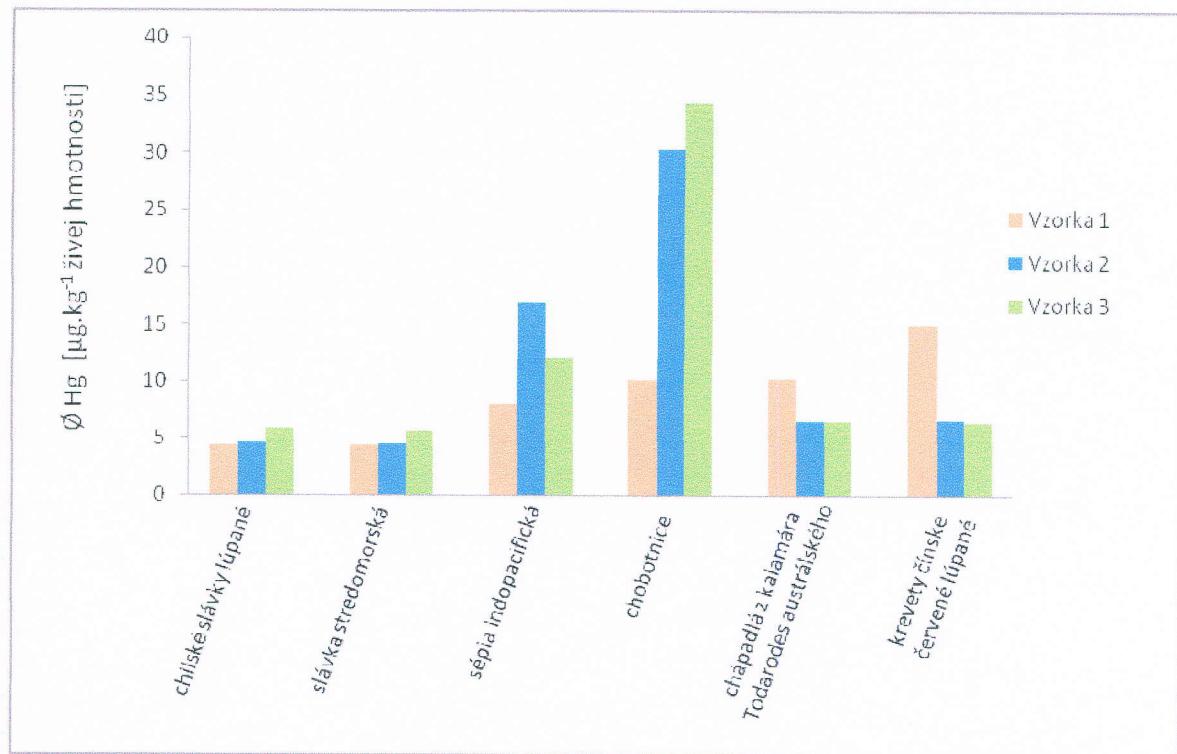
V prípade morských plodov sa obsah ortuti pohyboval pod platnými hygienickými limitmi. Koncentrácia celkovej ortuti v morských plodoch sa v niektorých prípadoch veľmi líšila v porovnaní jedného druhu od rovnakého výrobcu.

Veľké rozdiely boli namerané u sépii Indopacifickej, chobotnici a krevetách čínskych červených lúpaných, pri ktorých sú nárasty koncentrácií pri porovnávaní medzi jednotlivými druhami 2 až 3-násobné.

Množstvo ortuti rybách a v morských plodoch závisí na veľkého množstva faktorov zahrnujúcich pohlavie, vek, dĺžku tela, lokalitu výskytu a v neposlednej rade postavenie v potravinovom reťazci.



Obr. 7: Priemerné obsahy ortuti v svalovine rýb – logaritmická mierka na osi y



Obr. 8: Priemerné obsahy ortuti v morských plodoch

DISKUSIA

Ryby sú zdrojom nutrične významných bielkovín, tukov, vitamínov a minerálnych látok. Mäso rýb patrí medzi potraviny s najvyššou proteínovou denzitou (15 až 20 %), pričom u niektorých druhov sa príležitostne môže bielkovinový podiel konvergovať k hodnote 28 %. Niektoré druhy rýb ukladajú tuk v pečeni, iné predovšetkým vo svalovine. Rybie mäso obsahuje najviac lipofilných vitamínov A a D a hydrofilných vitamínov B komplexu. Rybacie mäso je bohaté najmä na vápnik, fosfor, železo a selén. Morské ryby sú tiež výborným zdrojom jódu.

Medzi konzumáciou sladkovodných a morských rýb je z pohľadu zdravotných rizík zásadný rozdiel. U niektorých rýb ako napr. úhor je rizikom prítomnosť ichtyotoxínov v ich mäse resp. krvi. Oveľa závažnejším problémom sú riziká spojené s kontamináciou životného prostredia rýb ťažkými kovmi, PCB, ortuťou, kadmiom a inými chemickými kontaminantmi [42].

Môj výskum sa venuje problematike obsahu ťažkých kovov v environmentálnych a biologických vzorkách. Pozornosť je venovaná predovšetkým ortuti. V literárnej časti diplomovej práce je popísaná základná charakteristika ortuti, jej výskytu a pohybu v životnom prostredí, neurotoxicite ortuti a jej zlúčenín. Praktická časť diplomovej práce zahrňuje stanovenie ortuti v žuvačkách na základe rôzneho počtu amalgámových plomb v ústnej dutine, v rybách a morských plodoch a v biologickom materiáli – vlasy.

Čím vyššie sa daný živočich nachádza v potravinovom reťazci, tým viac ortuti v tele akumuluje, pretože prijíma všetku ortutu nahromadenú v tele koristi za celý jej život. Všeobecne platí, že ryby obsahujú tým viac ortuti, čím sú väčšie a čím dlhšie žijú. Z morských rýb najviac ortuti obsahujú žralok, mečuň, platýz, tuniak a kráľovská makrela, zo sladkovodných štuka a okuň. Výsledky mojich chemických analýz to potvrdili, pretože žralok nachádzajúci sa na vyššom stupni potravinového reťazca, mal v sebe najvyšší obsah ortuti. Naviac dve vzorky žraloka, u ktorých koncentrácia ortuti dosiahla hodnoty $1,33413$ a $1,47420 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmotnosti, prekročili prípustný limit vydaný Nariadením Komisie (ES) č. 1881/2006 z 19. decembra 2006 [49]. V ostatných druhoch rýb a morských plodoch koncentrácia ortuti neprekročila maximálnu prípustnú hranicu ($0,5$ a $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmotnosti) stanovenú v Potravinovom kódexe SR a v Nariadení Komisie (ES) č. 1881/2006 z 19. Decembra 2006 [73, 49].

V poslednej dobe sa pozornosť odbornej verejnosti zameriava i na problematiku krematórií. Každoročne sa zvyšuje množstvo emisií ortuti z krematórií, čo je spôsobené postupne sa zvyšujúcim relatívnym podielom kremácií oproti klasickým pohrebom do zeme a vyšším priemerným vekom dožitia obyvateľov Európy (viac zubného amalgámu, srdcových stimulátorov) a pod [14].

Kedže zuby a mozog sú si navzájom blízki "susedia", dostáva sa tento jed veľmi ľahko pomocou krvi do mozgu a prekračuje tak nefiltrovaný cez mozgovú hranicu (závoru). V mozgu sa ortut viaže s proteínom a v tejto forme môže len veľmi ťažko mozog opustiť. Pitvy dokázali, že nositelia amalgámových plomb mali v mozgu, najmä v hypofýze také množstvo ortuti, ktoré zodpovedalo počtu plomb v ich ústach. Tzn. čím viac plomb v ústach, tým viac ortuti v mozgu, pričom dnes sa už vie rozoznať ortut získaná z iných prameňov (napr. strava, voda) a ortut z amalgámových zliatin [20]. V prípade analýz žuvačiek som zistila, že so zvyšujúcim sa počtom amalgámových plomb v ústnej dutine koncentrácia ortuti narastá. Pre porovnanie, obsah ortuti u osôb s najvyšším počtom výplní (9) bol mnohonásobne vyšší ako u osôb, ktorí nemajú žiadnu amalgámovú plombu v ústnej dutine.

RANDÁK a kol. posudzovali zaťaženie rýb žijúcich vo významných rybárskych revíroch ČR vybranými toxickými látkami. Najvyššie hodnoty boli stanovené v nádrži Skalka, ktorá bola v minulosti silne kontaminovaná priemyselnými odpadovými vodami s vysokými koncentráciami ortuťnatých zlúčením. Koncentrácie celkovej ortuti (predovšetkým u dravých rýb) v tejto lokalite významne prekročovali hodnotu $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ svaloviny. U vzorky svaloviny bolena dravého bola zistená hodnota obsahu ortuti $3,57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [43].

GARCIA-RICO, LEYVA-PEREZ, JARA-MARINI skúmali prítomnosť Cu, Zn, Pb a Hg v 24 vzorkách potravinových doplnkov zakúpené v rôznych lekárňach v meste Hermosillo, ktoré sa nachádza na severozápade Mexika. Analýza kovov bola vykonaná mikrovlnným rozkladom pri teplote 200°C a atómovou absorpciou spektrometriou. V potravinových doplnkoch bola v najväčšej miere zastúpená med' s priemernou koncentráciou $<0,19\text{--}137,85 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, nasleduje zinok $<2,83\text{--}4785,71 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. V menšej miere bolo zastúpené olovo $<0,003\text{--}0,66 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, kadmium $<0,001\text{--}2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ a ortut $<0,24\text{--}0,8 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. Po porovnanie s doporučenými dennými dávkami (WHO) bolo zistené, že existuje len malé nebezpečenstvo ťažkých kovov spojené s konzumáciou potravinových doplnkov [44].

KRUŽÍKOVÁ a kol. zistovali obsah celkovej ortuti (THg) a jej organické formy met-hylortuti (MeHg) v morských rybách a morských plodoch zakúpených z obchodnej siete. Celkom sa analyzovalo 36 vzoriek morských rýb a 11 vzoriek morských plodov. Obsah celkovej ortuti (THg) bol meraný na jednoúčelovom analyzátori AMA 254. Obsah methylortuti (MeHg) bol stanovený metódou plynovej chromatografie po kyslej digescii vzorky s HCl a následnej extrakcií do toluénu. Získaný extrakt bol meraný na plynovom chromatografe s detekciou elektrónového záchytu (GC 1020A Shimadzu Kyoto, Japan). Analýzou zistili, že obsah celkovej ortuti sa veľmi líšil a to ako v porovnaní rôznych druhov medzi sebou, tak aj v porovnaní jedného druhu od viacerých výrobcov. Obsah THg vo výrobkoch z tresky sa pohyboval v rozmedzí hodnôt $0,008\text{--}0,118 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, tieto hodnoty uvádzajú aj iní autori vo svojich štúdiach (KUBALA et al., 2008). V prípade morských plodov je obsah THg veľmi nízky, a zistené koncentrácie THg sa medzi jednotlivými druhami takmer nelíšili [45].

KRUŽÍKOVÁ et al. hodnotili dvanásť profilov riek na území Českej republiky (Labe, Ohře, Vltava, Berounka, Sázava, Otava, Lužnice, Svratka, Dyje, Morava, Odra) z hľadiska ich zaťaženia ortuťou. Ako indikátor použili svalovinu jalca hlavatého (*Leuciscus cephalus*), ktorý bol odlovený v roku 2007 na vybraných lokalitách. Obsah celkovej ortuti (THg) v svalovine sa pohyboval v rozmedzí $0,039\text{--}0,384 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ čerstvého tkaniwa a methylortuti (MeHg) v rozmedzí $0,033\text{--}0,362 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ čerstvého tkaniwa. Najväčšie zaťaženie ortuťou bolo zistené v rybách z rieky Labe v lokalite Obříství (THg $0,263 \pm 0,086 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; MeHg $0,256 \pm 0,084 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Ryby z riek vystekajúce za hranice ČR (Labe, Odra, Morava) majú nízke hodnoty obsahu ortuti [47].

APPLETON et al. sa zaoberali štúdiom a analýzou ortuti v rybe Tilapia spp. z čeľade vrubozubcovitých. Ortut' v Tilapii spp. z rieky Naboc (Naboc River) ($0,277 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) je dva krát vyššia ako v rybách z rieky Agusan (Agusan River) ($0,125 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Celková Hg vo svalovom tkaniwe rýb neprekračuje odporúčanú maximálnu hranicu bežne povolenú pre ryby vo väčšine krajinách ($0,5 \text{ mgHg}\cdot\text{kg}^{-1}$ živej hmotnosti). Ortut' v rybách z rieky Naboc je oveľa vyššia ako v morskej biote ($0,004\text{--}0,063 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) z remeselnej ťažby zlata v oblasti Libay (Zamboanga del Norte, Mindanao), kde koncentrácia Hg v sedimentoch sú oveľa nižšie ($0,035 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Nízke koncentrácie THg v sladkovodných rybách a mušliach boli hlásené aj z oblasti Tagum, Mindanao, ktorá je charakteristická remeselným spracovaním zlata [48].

Mnoho autorov sa v súčasnosti zaoberá problémom kumulácie Hg v asimilačných orgánoch drevín a bylín, lebo sa predpokladá, že ich opad je významná cesta vstupu Hg do pôdy. ERIKSEN et al. dokázali, že obsah Hg v listoch rastlín je funkciou času a koncentrácie Hg v okolitom ovzduší a nezávisí od koncentrácie Hg v pôde. Nárast koncentrácie Hg v asimilačných orgánoch zaznamenali REA et al., ktorí uvádzajú, že koncentrácia Hg v listoch na začiatku vegetačného obdobia máj ($0,0035 \pm 0,0013 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) je desaťkrát nižšia ako v opade na konci vegetačného obdobia – október ($0,0360 \pm 0,0080 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) [64].

Opad asimilačných orgánov je významným vstupom ortuti do pôd v lesných povodiach a môže tvoriť 50 – 80 % celkového vstupu Hg do lesných pôd. Tok Hg do pôdy prostredníctvom opadu asimilačných orgánov závisí od objemu hmoty opadu a koncentrácie Hg v asimilačných orgánoch (SILVA-FILHO et al.). Prostredníctvom opadu asimilačných orgánov sa ročne na povrch pôdy v ihličnatom lese v miernom pásme (Nemecko) dostane $16 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ Hg a v listnatom lese $32 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ Hg (SCHWESIG a MATZNER). St. LOUIS et al. určili priemerný ročný tok Hg do pôdy prostredníctvom opadu asimilačných orgánov v zmiešanom lese na $14 \pm 0,4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ a v ihličnatom lese $7,2 \pm 1,0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ [62].

STRÁŇAI, ANDREJI študovali mieru akumulácie ďažkých kovov v svalu troch analyzovaných druhov rýb - kapra obyčajného (*Cyprinus carpio*), karasa striebリスト的 (*Carassius gibelio*) a šľuky severnej (*Esox lucius*). Vzorky obodrali Kurzweillovho jazera v septembri 2004. Samotné stanovenie obsahu jednotlivých ďažkých kovov vykonali metódou AAS (atómová absorpčná spektrofotometria). Koncentrácia ďažkých kovov vo svalu boli nasledovné: Fe $4,49\text{--}19,31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmoty, Mn $0,18\text{--}0,62 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmoty, Zn $4,66\text{--}23,67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmoty, Cu $0,31\text{--}1,31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmoty, Ni $0,05\text{--}0,23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmoty, Co $0,04\text{--}0,22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmoty, Cr $0,06\text{--}0,18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmoty, Pb $0,06\text{--}0,44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmoty, Cd $0,07\text{--}0,72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmoty a Hg $0,01\text{--}0,31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ čerstvej hmoty. Z pohľadu akumulácie jednotlivých kovov, tieto sa kumulujú v svalovine analyzovaných druhov rýb v nasledovnom poradí: Fe > Zn > Cu > Mn > Pb > Cd > Co > Ni > Cr > Hg [63].

STRÁŇAI, ANDREJI, TÓTH skúmali úroveň kontaminácie svaloviny rýb a dnových sedimentov rybníka Malé Zálužie. Vzorky rýb kapra obyčajného (*Cyprinus carpio*) a dnových sedimentov odobrali v októbri 2004. Z kapra obyčajného sekciou odobrali vzorky sva-

loviny z oblasti chrbta s hmotnosťou 2-3 g. Dnové sedimenty odobrali z hĺbky 0,0–0,1 g v množstve 0,9-1,0 kg z rôznych miest dna rybníka. Celkový obsah ľažkých kovov stanovili plameňovou metódou atómovej absorpcie spektrofotometrie za predchádzajúceho totálneho rozkladu vzoriek. Výsledky jednotlivých analýz sú uvedené v mg.kg⁻¹ sušiny. Zistené koncentrácie ľažkých kovov v svalovine a dnových sedimentov sú nasledovné podľa poradia: Zn 16,19–33,52; 46,3– 122,0, Cu 1,5– 4,9; 14,0–30,1, Co 0,46–1,05; 14,2–31,7, Ni 0,39–0,79; 23,0–48,2, Cr 0,31–1,65; 13,4– 97,2, Pb 0,67–3,71; 12,7–37,4, Cd 0,15–2,00; 1,54–2,53 mg.kg⁻¹ sušiny. V priemere bolo poradie akumulácie jednotlivých kovov v svalovine nasledovné: Zn > Cu > Pb > Co > Cd > Ni > Cr; v dnových sedimentoch Zn > Cr > Ni > Pb > Co > Cu > Cd [64].

ŽLÁBEK a kol. posudzovali stav kontaminácie rýb a sedimentov vybraných rybníkov južných a západných Čiech toxickými kovmi (Hg, Pb, Cd, Cr, Ni, Cu, Zn) a perzistentnými organochlórovými polutantmi (polychlórované bifenyly, dichlórdifenyltrichlóretán, hexachlóryklohexán, hexachlórbenzén, oktachlórstyrén). Z každého rybníka odobrali 7 kusov kapra obyčajného (*Cyprinus carpio*). Koncentráciu celkovej ortuti stanovili pomocou jednoúčelového analyzátoru AMA 254. Perzistentné organochlórové polutanty analyzovali plynovou chromatografiou (2D/HRGC). Obsah ľažkých kovov a perzistentných organochlórových polutantov v tkanivách odlovených rýb sa pohyboval pod platnými hygienickými limitmi [65].

BARGAGLI stanoval koncentráciu niektorých stopových prvkov v machu, vyšších rastlinách a v orgánoch malých cicavcoch z geotermálnej oblasti Toskánska. Nárast Hg, As, B, a Sb bol zistený v biologických vzorkách odobratých niekoľko sto metrov z geotermálnych elektrární. Najväčšie množstvo Hg kumuloval mach. Úroveň kontaminácie v rastlinách (*Hedysarum coronarium*) a zeleninách pestovaných v geotermálnej oblasti sa nezdali byť zdravotným rizikom pre spotrebiteľa. Avšak štatisticky významné zvýšenie Hg, B, a As boli zistené v obličkách a svaloch drobných cicavcov, ktorí žijú v blízkosti geotermálnych elektrární [68].

ANDREJI, STRÁŇAI zistovali koncentrácie vybraných ľažkých kovov (Pb, Cd, Hg a MeHg) vo svalovine piatich druhov rýb (jalec hlavatý – *Leuciscus cephalus*, kapor rybničný – *Cyprinus carpio*, karas striebリスト – *Carassius gibelio*, plotica červenooká – *Rutilus rutilus* a sumec veľký – *Silurus glanis*). Všetky druhy rýb odlovali elektrickým agregátom

v septembri 2004 z rieky Nitry v okrese Nové Zámky. Vzorky svaloviny boli mineralizované za použitia roztoku HNO_3 (2:1) pri $130\ ^\circ\text{C}$ počas 2 hod. Samotné stanovenie obsahu tăžkých kovov vykonali na atómovom absorpčnom spektrofotometri Pye Unicam SP9, obsah ortuti a methylortuti na prístroji AMA 254. Zistené koncentrácie vybraných kovov sa pohybovali v rozpäti ($\text{v mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ čerstvej hmoty): Pb 0,08–34,59; Cd 0,06–2,76, Hg 0,34–3,64 and MeHg 0,08–1,20. Koncentrácie olova a ortuti v svalovine analyzovaných druhov rýb vo väčšine vzoriek prekročili maximálnu prípustnú hranicu ($0,2$ a $0,5\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) stanovenú v Potravinovom kódexe SR. V priemere bolo poradie akumulácie vybraných kovov nasledovné: Pb > Cd > Hg > MeHg [66].

DU študoval príjem ortuti v zrnách ryže, ktorá bola pestovaná v roztoku a sledoval interakcie medzi ortuťou a príjomom arzénu. Výsledky ukázali, že vzrastajúca koncentrácia Hg^{2+} v živnom roztoku viedla ku zníženiu produkcie biomasy koreňa a výhonku. Koncentrácia ortuti 1 a $2,5\ \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ spôsobila pokles tvorby biomasy koreňov o 50 %. Rovnaké zníženie nastalo i u biomasy výhonku, ale už pri hladine ortuti $0,5\ \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Príavok arzénu mal nepatrny vplyv na vyšší obsah ortuti v koreňoch. Ale zvýšením koncentrácie ortuti na 1 alebo $2,5\ \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ sa významne znížilo množstvo arzénu v koreňoch. U výhonku došlo ku zníženiu koncentrácie arzénu s vzrastajúcou úrovňou ortuti, ale pri hladine ortuti $2,5\ \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ sa opäť zvýšil obsah arzénu [67].

RAZA skúmal vzorky špenátu, tekvice, rajčinách. V jednotlivých vzorkách stanoval obsah tăžkých kovov: Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn a Hg. Najväčšie množstvo olova zistil v špenáte, ktoré dosiahlo hodnotu $242,5\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Najmenšie množstvo bolo v rajčinách, kde bola koncentrácia $64,8\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zo všetkých vyšetrovaných kovov bola Hg zastúpená v minimálnom množstve. Koncentrácia Hg v špenáte bola $0,95\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, v rajčinách $0,05\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Dôvodom tejto štúdie bolo pozorovanie, že neošetrená priemyselná voda bola použitá pre zber zeleniny v blízkosti priemyselnej zóny Korangi [69].

ZÁVER

V diplomovej práci som sa zamerala na stanovenie obsahu ortuti vo vybraných zložkách životného prostredia a biologických materiáloch, pričom analýzy boli zamerané na:

- Obsah ortuti v žuvačkách
- Obsah ortuti vo vlasoch dospelých ľudí a detí
- Obsah ortuti v svalovine rýb a morských plodov

Ku stanoveniu bola použitá termooxidačná metóda na prístroji AMA 254. Výhoda metódy spočíva v tom, že v podstate všetky vzorky sa analyzujú bez úpravy pred stanovením.

Z dosiahnutých výsledkov môžem stanoviť závery:

1. S narastajúcim počtom amalgámových výplní, narastá aj obsah ortuti v ústnej dutine. U osoby s najvyšším počtom zubných výplní (9) bola koncentrácia ortuti v priemere 44 028x väčšia ako u osôb bez výplní.

Presné zloženie amalgámu sa lísi podľa výrobcu a značiek, i tak ale existujú dva základné typy. Prvý z nich, safargam, obsahuje min. 65 % striebra, max. 29 % cínu, max. 6 % medi, max. 2 % zinku, 3 % ortuti. Tieto zložky vytvoria dohromady tzv. zliatinový prášok, ktorý tvorí 50 % tohto typu amalgámu. Druhú polovicu tvorí kvapalná ortuť. Safargam sa už v súčasnej dobe príliš nepoužíva.

Od roku 1992 platí odporučenie používať typ Non-Gamma-2-amalgám. Zliatinový prášok sa v tomto prípade z min. 40 % striebra, max. 32 % cínu, max. 30 % medi, max. 2 % zinku a max. 3 % ortuti. Tieto zložky opäť tvoria polovicu amalgámu, ostatných 50% tvorí kvapalná ortuť [74].

Pôsobením horkej a kyslej stravy, ako i dôkladným hryzením, sa z amalgámových plomb oddelujú mikroskopické čiastočky kovov. Čo najmenšie odchýlky od predpísaneho pomeru jednotlivých častí môžu spôsobovať zvýšené nebezpečenstvo vylučovania ortuti do tela.

2. Vo vlasových analýzach vo väčšine prípadov klesala koncentrácia ortuti v poradí: korienky vlasov > stred vlasov > končeky vlasov. U dospelých ľudí najvyššia koncentrácia ortuti dosahovala hodnotu $0,40262 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. V prípade detí najvyššia hodnota ($0,88143 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) v korienkoch vlasov bola nameraná iba u 4-ročného dievčatka.

Vlasová analýza je lacným a cenným nástrojom pre hodnotenie predchádzajúceho vystavenia sa účinkom ortuti. Keďže vlasy rastú pomaly, môžu nám ukázať stav počas uplynulých mesiacov, preto je táto analýza vhodná pri dlhšom pozorovaní.

3. Analyzované vzorky svaloviny jednotlivých druhov rýb a morských plodov sú kontaminované ortuťou pod hranicou platného hygienického limitu s výnimkou na dve analyzované vzorky rýb (žralok modrý - *Prionace glauca*) zakúpené z obchodnej siete, ktoré prekračujú maximálnu povolenú hranicu danú Nariadením Komisie (ES) č. 1881/2006 z 19. decembra 2006.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] TÓTH, T., POSPÍŠIL, R., PARILÁKOVÁ, K., MUSILOVÁ, J., BYSTRICKÁ, J. Distribúcia ľažkých kovov v pôdach aplikáciou substrátu po výrobe biokalu. ChemZi, 1, (1), 2005. s. 108-109.
- [2] TOMÁŠ, J., TÓTH, T., LAZOR, P. Kontaminácia pôd ľažkými kovmi vo vybranom poľnohospodárskom podniku. Cudzorodé látky v životnom prostredí. VES SPU v Nitre, 2000. s. 213-219.
- [3] ĎURŽA, O. Využitie pôdnej magnetometrie v environmentálnej geochémii ľažkých kovov. Acta Geologica Universitatis Comenianae, 58, 2003. s. 29-55.
- [4] FARA, M. Specifika emisií rtuti ze zdrojů znečišťovaní ovzduší vzhledem k potřebám modelům rozptylu znečištění ovzduší a posuzování potenciálních rizik v životním prostředí. [online]. [cit. 2009-12-31]. Dostupný z WWW: <http://www.chmi.cz/uoco/prj/vav_740_4_03/vav740403dp1.pdf>
- [5] LAZAREV, N. V. Chemické jedy v průmyslu. Anorganické a organické sloučeniny prvků (II. díl). Praha: Státní zdravotnické nakladatelství, 1959. s. 293-312.
- [6] CITRON, F. A., WILKINSON, G. Anorganická chemie. Academia, Praha, 1973.
- [7] REMY, H. Anorganická chemie II. Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 1962.
- [8] KRIŠTOFOVÁ, D. Kovy a životní prostředí: Environmentální nebezpečné složky elektroodpadu. VŠB–Technická univerzita Ostrava, 2005. 66 s. ISBN 80-248-0740-8.
- [9] HOUSEROVÁ, P., JANÁK, K., KUBÁŇ, P., PAVLÍČKOVÁ, J., KUBÁŇ, V. Che-mické formy rtuti ve vodních ekosystémech – vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení. Chemické listy, 100, 2006. s. 862-876.
- [10] Ortut'. [online]. [cit. 2009-01-02]. Dostupný z WWW:

<http://www.gjar-po.sk/studenti/chemia/chem_zaujimavosti/ortut.htm>

[11] BOZALKOVÁ, I., GALVÁNEK, J., SLIVKA, D. Rumelka – Rudňany. Ochrana neživej prírody Slovenska, 1972. [online]. [cit. 2009-01-02]. Dostupný z WWW: <http://www.mineraly.sk/files/lok/100-200/198_rumelka_rudnany.htm>

[12] Ortut' a zlúčeniny. [online]. [cit. 2010-01-04]. Dostupný z WWW: http://www.sazp.sk/slovak/struktura/COH/pchb/projekt_2004_01/informacne_listy/21.pdf

[13] KIMÁKOVÁ, T., BERNASOVSKÁ, K. Prítomnosť ortuti v rybách – vhodná potravina pre deti? 2.konference ŠKOLA A ZDRAVÍ 21. Brno, 2006. 5 s.

[14] KIMÁKOVÁ, T., BERNASOVSKÁ, K., MAČALA, J. Najvýznamnejšie geogénne a antropogénne zdroje ortuti na území Slovenskej republiky. In: ÁGHOVÁ, L. Životné prostredie a zdravie, 2006. s. 68-72. ISBN 80 - 7159 - 160 – 2.

[15] EGYŰDOVÁ, I., ŠTURDÍK, E. 2004. Čažké kovy a pesticídy v potravinách. Nova Biotechnologica, 155, 2004. s. 155-173.

[16] VELÍŠEK, J. Chemie potravin2. Ossis, Tábor, 2002. 320s.

[17] ZMETÁKOVÁ, Z., ŠALGOVIČOVÁ, D. Ortut' vo vybraných zložkách životného prostredia a v potravinách v obchodnej sieti Slovenska. Priemyselná toxikológia, 26. vedecká konferencia. Piešťany, 2006. 10s.

[18] TUČEK, M. Současná zdravotní rizika expozice rtuti a jejím sloučeninám. České pracovní lekářství. č.1, 2006. s. 26-37.

[19] URBAN, P. Aktuální problémy neurotoxicky rtuti. Neurológia pre prax. č.5, 2006. s. 251-253.

[20] WENZL, S. Naše plomby- časované bomby! [online]. [cit. 2010-05-02]. Dostupné z WWW:

<http://www.badatel.sk/index.php?option=com_content&task=view&id=110&Itemid=45>

[21] MINDELL, E., MUNDISOVÁ, H. Nová vitamínová bible. Ikar, 2006. s. 195-196. ISBN 80-249-0744-5.

- [22] TUČEK, M., BENCKO, V., KRÝSL, S. Zdravotní rizika rtuti ze zubních amalgámů. Chemické listy, 101, 2007. s. 1038-1044.
- [23] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). [online]. [cit. 2010-01-12]. Dostupný z WWW: <<http://www.hgtech.com>>
- [24] KALAČ, P., TŘÍSKA, J. Chemie životního prostředí. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, České Budějovice, 1998. s. 34-36. ISBN 80-7040-325-X.
- [25] CIBULKA, J. a kolektiv. Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Academia Praha, 1991. s. 26-70. ISBN 80-200-0401-7.
- [26] ŠTEFANIDESOVÁ, V., MÜNSTEROVÁ, M., RAPOŠOVÁ, K., PAVLÍČEK, V. Využitelnost rtuti z kontaminovaných materiálů. Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské- Technické univerzity Ostrava, Volume LI, 2005. s. 89-116. ISSN 0474-8476.
- [27] ZÁVADSKÁ, M., ŽEMBERYOVÁ, M. Stanovenie a špeciácia zlúčenín ortuti vo vzorkách životného prostredia technikami metódy AAS. Chemické listy, 93, 1997. s. 91-98.
- [28] MERVA, M., ZAIC, J. Formy ortuti v pôde z ekologického hľadiska. Acta Montanistica Slovaca, ročník 2, 1997. s. 113-118.
- [29] MAKOVNÍKOVÁ, J. Distribúcia kadmia, olova, medi a zinku v pôde a jej hodnotenie so zreteľom na potenciály a bariéry transportu kovov do rastlín. VÚPaOP Bratislava, 2000. 125 s. ISBN 80-85361-67-1.
- [30] PUCHEROVÁ, Z. Monitorovanie kvality a stav životného prostredia v Slovenskej republike. UKF Nitra, 2005. 174 s. ISBN 80-8050-845-3.
- [31] Zákon č. 220/2004 Z.z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z.z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov.
- [32] Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky. Ortut' a jej zlúčeniny. [online]. [cit. 2009-01-12]. Dostupný z WWW: <http://www.enviro.gov.sk/servlets/page/868?c_id=2348&o_id=4303>

- [33] BENKO, V. Životné prostredie Slovenska. [online]. [cit. 2009-01-12]. Dostupný z WWW: <<http://www.tourist-channel.sk/zivotne-prostredie/index.php3>>
- [34] <http://www.enviro-edu.sk/database/publikacie/environmentalna_toxikologia_a_yseobecna_ekotoxikologia/uvod.pdf> [cit. 2010-01-12]
- [35] ZMETÁKOVÁ, Z., ŠALGOVIČOVÁ, D. Kontaminácia divožijúcej zveri ortuťou v Slovenskej republike. Bezpečnosť a kvalita potravín, III. vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou, Nitra, 31.1.-1.2.2008. 5 s.
- [36] ZMETÁKOVÁ, Z., ŠALGOVIČOVÁ, D. Arzén, kadmium, ortuť a olovo v potravách v obchodnej sieti v Slovenskej republike. Bezpečnosť a kontrola potravín, IV. vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou, Nitra, 28.-29. 3. 2007. 6 s.
- [37] HRABČÁK, M. Prieskum znečistenia pôdy ľažkými kovmi na parcele KN-C č. 872, k.u. Horovce, okres Michalovce. [online]. 2009 [cit. 2010-03-14]. Dostupné z WWW: <<http://eia.enviroportal.sk/dokument.php?id=73853>>
- [38] KIMÁKOVÁ, T. Cesty prieniku ortuti do organizmu. Bedeker zdravia: sprievodca svetru zdravia, Roč. 5, č. 2, 2009. s. 111. ISSN 1337-2734.
- [39] GRENWOOD, N.N., EARNSHAW, A. Chemie prvků. Informatorium Praha, 1993. s. 1490-1519. ISBN 80-85427-38-9.
- [40] KOUŘIMSKÝ, J. Minerály. Aventitum. Praha, 2003. 256 s. ISBN 80-7151-213-3.
- [41] Altec s.r.o.: AMA 254 Advanced Mercury Analyser. Návod na obsluhu. Verze pro Windows. Praha, 2000. 125s.
- [42] SOKOL, J., GOLIAN, J., KAJABA, I. Hygienicko- zdravotné riziká konzumácie rýb a výrobkov z rýb. In: NAGY, J., POPELKOVÁ, P. Hygiena Alimentorum XXX – Produkcia hydiny, vajec, rýb a zveriny v podmienkach spoločného trhu, 2009. s. 170-173.
- [43] RANDÁK, T., ŽLÁBEK, V., VELÍŠEK, J., LEPIČ, P., TUREK, J., HANÁK, R. Hygienická kvalita ryb z významných rybářských revírov České republiky. In: NAGY, J., POPELKOVÁ, P. Hygiena Alimentorum XXX – Produkcia hydiny, vajec, rýb a zveriny v podmienkach spoločného trhu, 2009. s. 135-137.

- [44] GARCIA-RICO, L., LEYVA-PEREZ, J., JARA-MARINI, M.E. Content and daily intake of copper zinc, lead, cadmium and mercury from dietary sepplements in Mexico. Food and Chemical Toxicology, vol. 45, 2007. p. 1599-1605.
- [45] KRUŽÍKOVÁ, K., KENŠOVÁ, R., BLAHOVÁ, J., SVOBODOVÁ, Z. Sledovaní obsahu rtuti v mořských rybách a plodech z tržní sítě. In: NAGY, J., POPELK, P. Hygiena Alimentorum XXX – Produkcia hydiny, vajec, rýb a zveriny v podmienkach spoločného trhu, 2009. s. 311-313.
- [46] AMA 254 [online]. [cit. 2010-03-14]. Dostupné z WWW:
[<http://www-lgit.obs.ujf-grenoble.fr/recherche/geochimie/parc_anal/AMA-1.jpg>](http://www-lgit.obs.ujf-grenoble.fr/recherche/geochimie/parc_anal/AMA-1.jpg)
- [47] KRUŽÍKOVÁ, K., RANDÁK, T., KENŠOVÁ, R., KROUPOVÁ, H., LEONTOVYČOVÁ, D., SVOBODOVÁ, Z. Mercury and Methylmercury Concentrations in Muscle Tissue of Fish Caught in Major Rivers of the Czech Republic. Acta Vet Brno, 77, 2008. s. 637-643.
- [48] APPLERSON, J.D., WEEKS, J.M., CALVEZ J.P.S., BEINHOFF, C. Impacts of mercury contaminated mining waste on soil quality, crops, bivalves, and fish in the Naboc River area, Mindanao, Philippines. Science of the Total Environment, 354, 2006. s. 198-211. ISSN 00489697.
- [49] NARIADENIE KOMISIE (ES) č. 1881/2006 z 19. decembra 2006, ktorým sa ustanovujú maximálne hodnoty obsahu niektorých kontaminantov v potravinách.
- [50] Párnicky rybár [online]. [cit. 2010-04-14]. Dostupné z WWW:
[<http://www.parnickyrybar.weblahko.sk/Encyklopedia-ryb.html>](http://www.parnickyrybar.weblahko.sk/Encyklopedia-ryb.html)
- [51] Mojlov [online]. [cit. 2010-04-14]. Dostupné z WWW:
[<http://www.mojlov.sk/gallery/duhak.jpg>](http://www.mojlov.sk/gallery/duhak.jpg)
- [52] Rybár [online]. [cit. 2010-04-14]. Dostupné z WWW:
[<http://www.rybari.estranky.sk/clanky/druhy-ryb/pstruh-potocny>](http://www.rybari.estranky.sk/clanky/druhy-ryb/pstruh-potocny)
- [53] Atlas rýb v Dunaji [online]. [cit. 2010-04-14]. Dostupné z WWW:
[<http://www.ryby.dunaj.szm.com/assets/images/plotica_obycajna.jpg>](http://www.ryby.dunaj.szm.com/assets/images/plotica_obycajna.jpg)

- [54] Mladý rybár [online]. [cit. 2010-04-14]. Dostupné z WWW:
<http://mladyrybar.webnode.sk/album/atlas-ryb1/plotica-cervenooka-rutilus-rutilus-jpg/>
- [55] Trojhacik [online]. [cit. 2010-04-14]. Dostupné z WWW:
<http://www.trojhacik.sk/atlas-ryb/hrebenacka-frkana.html>
- [56] Trojhacik [online]. [cit. 2010-04-14]. Dostupné z WWW:
<http://www.trojhacik.sk/atlas-ryb/tolstolobik-biely.html>
- [57] Trojhacik [online]. [cit. 2010-04-14]. Dostupné z WWW:
<http://www.trojhacik.sk/atlas-ryb/nosal-stahovavy.html>
- [58] Rybné hospodárstvo [online]. [cit. 2010-04-14]. Dostupné z WWW:
http://ec.europa.eu/fisheries/cfp/aquaculture_processing/aquaculture/cod_sk.htm
- [59] Biopix [online]. [cit. 2010-04-14]. Dostupné z WWW:
<http://www.biopix.dk/Photo.asp?Language=de&PhotoId=41983&Photo=Lachs-%28Salmo-salar%29>
- [60] NEPTUN FISHFOOD [online]. [cit. 2010-04-14]. Dostupné z WWW:
<http://www.neptunfood.cz/home/?acc=info-pangas-siamsky-pangasius-hypophthalmus-1>
- [61] Interseafish [online]. [cit. 2010-04-14]. Dostupné z WWW:
http://www.interseafish.nl/_photos/groot/Cuttlefish%20round%20Malaysia.JPG
- [62] PLIEŠTIKOVÁ, Ľ., KRIŽÁNI, I., KRIŠŠÁK, V., KONTRIŠOVÁ, O., ŠKVARENINA, J. Monitoring celkovej ortuti (Hg_{tot}) v lesnom ekosystéme v Kremnických vrchoch. Bioklimatologické aspekty hodnocení procesů v krajine : sborník příspěvků z mezinárodní konference : Mikulov 9.-11.9.2008. Česká bioklimatologická společnost Praha, 2008. 9s. ISBN 978-80-86690-55-1.

- [63] STRÁÑAI, I., ANDREJI, J. Obsah niektorých ľažkých kovov v svalovine rýb z Kurzweilovho jazera (okr. Nové Zámky). Zborník vedeckých prác z 5. medzinárodnej vedeckej konferencie "Rizikové faktory potravového reťazca". Nitra: SPU, 2005. s. 290-293. ISBN 80-8069-594-6.
- [64] ANDREJI, J., STRÁÑAI, I., TÓTH, T. Heavy metal concentrations in fish muscle and bottom sediments from the Malé Zálužie pond. Acta fytotechnica et zootechnica, 1, 2009. s. 13-16.
- [65] ŽLÁBEK, V. a kol. Hygienická kvalita ryb z rybníků ČR. Bulletin VÚRH Vodňany, 42 (3), 2006. s. 97-100.
- [66] ANDREJI, J., STRÁÑAI, I. Kontaminácia rýb ľažkými kovmi v rieke Nitra z novozámockého okresu. IX. česká ichtyologická konference: sborník příspěvků z IX. konference s mezinárodní účastí, Vodňany, 4. - 5. 5. 2006. - 1. vyd. - České Budějovice: Jihočeská univerzita, 2006. s. 5-7. ISBN 80-85887-57-6.
- [67] ROZEHNÁLOVÁ, L. Pohyb rtuti v životním prostředí a rostlinách. Zlín, 2006. 57 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
- [68] BARGAGLI, R., CATENI, D., OLMASTRONI, S., ZAGARESE, B. Environmental impact of trace elements emissions from geothermal power plants. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1997. vol. 33, n. 2, p. 172-181. ISSN 0090-4341.
- [69] RAZA, R. Investigation of trace metals in vegetables grown with industrial effluents. Journal of the Chemical Society of Pakistan, 2005. vol. 27, No. 4, p. 341-345. ISSN 0253-5106.
- [70] JELÍNEK, V. Toxický kov – rtut'. Joalis info, 2007. s. 15-16.
- [71] MAXSON, P. Mercury in dental use: Environmental implications for the european union. Concorde East/West Sprl for the European Environmental Bureau, Brussels, 2007. 39 s.

[72] Zdravotníctvo bez ortute. [online]. [cit. 2010-05-01]. Dostupný z WWW:

<<http://www.priateliazeme.sk/spz/?q=sk/zdravotnictvo-bez-ortute>>

[73] Potravinový kódex SR (2006): Výnos MP SR a MZ SR z 11. septembra 2006 č. 18558/2006-SL, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu Slovenskej republiky upravujúca kontaminanty v potravinách. In: Vestník MP SR, 2006, roč. 38, čiastka 19, 2.časť.

[74] Amalgámové plomby a otrava rtuti a těžkými kovy? [online]. [cit. 2010-05-02]. Dostupné z WWW:

<http://www.zbynekmlcoch.cz/info/zdravotnicke/amalgamove_plomby_a_otrava_rtuti_a_tezkymi_kovy.html>

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

AAS	atómová absorpčná spektrometria
CNS	centrálna nervová sústava
ČR	Česká republika
DHA	dokozahexaenová kyselina
DOC	rozpuštený organický uhlík
DOM	rozpuštená organická hmota
EDTA	kyselina etyléndiamintetraoctová
EPA	kyselina eikosapentaenová
MP SR	Ministerstvo pôdohospodárstva Slovenskej republiky
MZ SR	Ministerstvo zdravotníctva Slovenskej republiky
n.l.	nášho letopočtu
p.n.l.	pred našim letopočtom
PC	osobný počítač
PCB	polychlórované bifenyly
PTWI	predbežný tolerovateľný týždenný príjem
Sd	smerodajná odchýlka
SR	Slovenská republika
US EPA	United States Environmental Protection Agency
WHO	Svetová zdravotnícka organizácia

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1: Cinabarit, Almaden, Španielsko; veľkosť kryštálov 2 cm [40].....	18
Obr. 2: Premeny zlúčenín ortuti prebiehajúcich v zložkách životného prostredia [9]	22
Obr. 3: Funkčná schéma prístroja AMA 254 [41]	42
Obr. 4: Priemerné obsahy ortuti vo vzorkách žuvačiek v závislosti od počtu amalgámových plomb v ústnej dutine – logaritmická mierka na osi y	45
Obr. 5: Priemerné obsahy ortuti vo vzorkách vlasov dospelých ľudí	47
Obr. 6: Priemerné obsahy ortuti vo vzorkách vlasov detí	50
Obr. 7: Priemerné obsahy ortuti v svalovine rýb – logaritmická mierka na osi y	53
Obr. 8: Priemerné obsahy ortuti v morských plodoch	54

ZOZNAM TABULIEK

Tab. 1: Vybrané vlastnosti ortuti [39].....	14
Tab. 2: Dĺžky väzieb Hg-Hg v ortuňných zlúčeninách [6]	16
Tab. 3: Niektoré vlastnosti halogenidov ortuňnatých [6].....	19
Tab. 4: Zdroje znečistenia s vodoprávnym povolením na vypúšťanie odpadových vôd s obsahom ortuti [32].....	32
Tab. 5: Limitné hodnoty rizikových prvkov v poľnohospodárskej pôde (v mg.kg ⁻¹ suchej hmoty, rozklad lúčavkou kráľovskou, Hg celkový obsah) [29]	34
Tab. 6: Toky prírodných emisií ortuti do ovzduší [4]	37
Tab. 7: Výsledky stanovenia ortuti vo vzorke žuvačiek	43
Tab. 8: Výsledky stanovenia obsahu ortuti vo vlasoch detí	48

ZOZNAM PRÍLOH

Príloha P Ia: Výsledky stanovenia obsahu ortuti vo vlasoch dospelých ľudí

Príloha P Ib: Pokračovanie - Výsledky stanovenia obsahu ortuti vo vlasoch dospelých ľudí

Príloha P IIa: Výsledky stanovenia celkovej ortuti (THg) v svalovine rýb a morských plodoch

Príloha P IIb: Pokračovanie - Výsledky stanovenia celkovej ortuti (THg) v svalovine rýb a morských plodoch

Príloha P IIc: Pokračovanie - Výsledky stanovenia celkovej ortuti (THg) v svalovine rýb a morských plodoch

Príloha P IId: Pokračovanie - Výsledky stanovenia celkovej ortuti (THg) v svalovine rýb a morských plodoch

Príloha P III: Prístroj AMA 254 [46]

Príloha P IV: Kapor obyčajný (*Cyprinus carpio*) [50]

Nosáľ stáhovavý (*Vimba vimba*) [57]

Príloha P V: Pstruh americký dúhový (*Oncorhynchus mykiss*) [51]

Pstruh potočný (*Salmo trutta morpha lacustris*) [52]

Príloha P VI: Plotica červenooká (*Rutilus rutilus*) [54]

Plotica obyčajná (*Rutilus rutilus*) [53]

Príloha P VII: Hrebenačka fíkaná (*Gymnocephalus cernuus*) [55]

Tolstolobik biely (*Hypophthalmichthys molitrix*) [56]

Príloha P VIII: Treska škvornitá (*Melanogrammus Aeglefinus*) [58]

Losos atlantický (*Salmo salar*) [59]

Príloha P IX: Pangas siamský (*Pangasius hypophthalmus*) [60]

Sépia Indopacifická (*Sepia Pharaonis*) [61]

**PRÍLOHA P Ia: VÝSLEDKY STANOVENIA OBSAHU ORTUTI VO VLASOCH
DOSPELÝCH ĽUDÍ**

Osoba	Vek	Pohlavie		Hg [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	$\bar{\text{Hg}} [\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}]$	Sd [$\mu\text{g Hg} \cdot \text{g}^{-1}$]
1.	26	muž	celé vlasy	0,05572 0,05624	0,05598	0,00026
2.	63	muž	celé vlasy	0,14268 0,14053	0,14161	0,00108
3.	23	žena	koriency vlasov	0,07254 0,06264	0,06759	0,00495
			stred vlasov	1,10635 0,10203	0,10419	0,50216
			končeky vlasov	0,11152 0,10187	0,10670	0,00483
4.	23	žena	koriency vlasov	0,05365 0,05150	0,05258	0,00108
			stred vlasov	0,03351 0,03949	0,03650	0,00299
			končeky vlasov	0,03149 0,03083	0,03116	0,00033
5	23	žena	koriency vlasov	0,07239 0,07400	0,07320	0,00081
			stred vlasov	0,06119 0,06086	0,06103	0,00017
			končeky vlasov	0,03337 0,03432	0,03385	0,00048
6.	24	žena	koriency vlasov	0,20469 0,20345	0,20407	0,00062
			stred vlasov	0,17805 0,17696	0,17751	0,00055
			končeky vlasov	0,12998 0,13208	0,13103	0,00105
7.	25	žena	koriency vlasov	0,14824 0,14659	0,14742	0,00083
			stred vlasov	0,13068 0,13298	0,13183	0,00115
			končeky vlasov	0,10093 0,10137	0,10115	0,00022

**PRÍLOHA P Ib: POKRAČOVANIE- VÝSLEDKY STANOVENIA OBSAHU
ORTUTI VO VLASOCH DOSPELÝCH ĽUDÍ**

Osoba	Vek	Pohlavie		Hg [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	$\bar{\Omega} \text{ Hg}$ [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	Sd [$\mu\text{g Hg} \cdot \text{g}^{-1}$]
8.	25	žena	koriency vlasov	0,10322 0,10328	0,10325	0,00003
			stred vlasov	0,06233 0,06857	0,06545	0,00312
			končeky vlasov	0,03779 0,04033	0,03906	0,00127
9.	28	žena	koriency vlasov	0,11603 0,10504	0,11054	0,00550
			stred vlasov	0,28643 0,26617	0,27630	0,01013
			končeky vlasov	0,12553 0,10127	0,11340	0,01213
10.	54	žena	koriency vlasov	0,28324 0,22874	0,25599	0,02725
			stred vlasov	0,40802 0,39721	0,40262	0,00541
			končeky vlasov	0,20051 0,23981	0,22016	0,01965
11.	54	žena	celé vlasy	0,07167 0,06528	0,06848	0,00320
12.	60	žena	koriency vlasov	0,06917 0,07060	0,06988	0,00072
			stred vlasov	0,07223 0,06586	0,06904	0,00319
			končeky vlasov	0,08639 0,09035	0,08837	0,00198

**PRÍLOHA P IIa: VÝSLEDKY STANOVENIA CELKOVEJ ORTUTI (THg)
V SVALOVINE RÝB A MORSKÝCH PLODOCH**

Názov vzorky	Vzorka	Hg [mg.kg ⁻¹]	Ø Hg [mg.kg ⁻¹]	Sd [mg Hg.kg ⁻¹]
nosáľ stňahovavý	1	0,07030	0,06690	0,00340
		0,06350		
	2	0,07203	0,06890	0,00314
		0,06576		
	3	0,06492	0,06510	0,00018
		0,06528		
hrebenáčka fŕkaná	1	0,09776	0,11398	0,01622
		0,13019		
	2	0,12645	0,11845	0,00800
		0,11045		
	3	0,12089	0,11940	0,00150
		0,11790		
plotica červenooká	1	0,11803	0,11609	0,00194
		0,11415		
	2	0,12352	0,12788	0,00436
		0,13223		
	3	0,11245	0,11443	0,00198
		0,11641		
pstruh potočný	1	0,10694	0,10015	0,00680
		0,09335		
	2	0,09144	0,09168	0,00024
		0,09191		
	3	0,11303	0,11401	0,00098
		0,11499		
kapor obyčajný Rybárstvo – Požehy s.r.o.	1	0,02072	0,02233	0,00161
		0,02393		
	2	0,02246	0,02278	0,00032
		0,02310		
	3	0,02433	0,02382	0,00052
		0,02330		
tolstolobik biely	1	0,00291	0,00348	0,00057
		0,00405		
	2	0,00673	0,00571	0,00103
		0,00468		
	3	0,00401	0,00429	0,00028
		0,00457		

**PRÍLOHA P IIb: POKRAČOVANIE -VÝSLEDKY STANOVENIA CELKOVEJ
ORTUTI (THg) V SVALOVINE RÝB A MORSKÝCH PLODOCH**

Názov vzorky	Vzorka	Hg [mg.kg ⁻¹]	Ø Hg [mg.kg ⁻¹]	Sd [mg Hg.kg ⁻¹]
pstruh americký dúhový	1	0,02819	0,02725	0,00095
		0,02630		
	2	0,03035	0,03037	0,00002
		0,03038		
	3	0,02729	0,02686	0,00043
		0,02643		
plotica obyčajná	1	0,05901	0,06002	0,00101
		0,06102		
	2	0,05983	0,06016	0,00032
		0,06048		
kapor obyčajný Rybárna Vizovice	1	0,05731	0,06125	0,00394
		0,06519		
	2	0,05349	0,05317	0,00032
		0,05285		
pangas siamský	1	0,00292	0,00313	0,00021
		0,00334		
	2	0,00395	0,00398	0,00003
		0,00401		
	3	0,00465	0,00463	0,00002
		0,00461		
losos atlantický	1	0,02529	0,02588	0,00059
		0,02646		
	2	0,02965	0,03073	0,00109
		0,03182		
treska škvornitá	1	0,02449	0,02620	0,00171
		0,02790		
	2	0,05246	0,05079	0,00168
		0,04911		
	3	0,05246	0,05127	0,00120
		0,05007		
sardinky JADRAN	1	0,00792	0,00845	0,00053
		0,00898		
	2	0,01016	0,01017	0,00001
		0,01018		
	3	0,01074	0,01082	0,00009
		0,01091		

**PRÍLOHA P IIc: POKRAČOVANIE -VÝSLEDKY STANOVENIA CELKOVEJ
ORTUTI (THg) V SVALOVINE RÝB A MORSKÝCH PLODOCH**

Názov vzorky	Vzorka	Hg [mg.kg ⁻¹]	Ø Hg [mg.kg ⁻¹]	Sd [mg Hg.kg ⁻¹]
žralok modrý	1	0,93539	0,86148	0,07391
		0,78757		
	2	1,34051	1,33413	0,00639
		1,32774		
	3	1,46297	1,47420	0,01123
		1,48543		
chilské slávky lápané	1	0,00495	0,00429	0,00066
		0,00363		
	2	0,00469	0,00466	0,00003
		0,00462		
	3	0,00517	0,00582	0,00065
		0,00647		
slávka stredomorská	1	0,00417	0,00435	0,00018
		0,00453		
	2	0,00432	0,00443	0,00004
		0,00441		
	3	0,00531	0,00557	0,00026
		0,00583		
sépia Indopacifická	1	0,00843	0,00800	0,00044
		0,00756		
	2	0,01558	0,01689	0,00131
		0,01820		
	3	0,01173	0,01200	0,00027
		0,01227		
chobotnice	1	0,00979	0,01009	0,00030
		0,01039		
	2	0,03105	0,03030	0,00076
		0,02954		
	3	0,03384	0,03432	0,00048
		0,03480		
chápadlá z kalamára Todarodes australského	1	0,00982	0,01017	0,00035
		0,01051		
	2	0,00662	0,00651	0,00011
		0,00640		
	3	0,00650	0,00644	0,00001
		0,00647		

**PRÍLOHA P II d: POKRAČOVANIE -VÝSLEDKY STANOVENIA CELKOVEJ
ORTUTI (THg) V SVALOVINE RÝB A MORSKÝCH PLODOCH**

Názov vzorky	Vzorka	Hg [mg.kg ⁻¹]	Ø Hg [mg.kg ⁻¹]	Sd [mg Hg.kg ⁻¹]
krevety čínske červené lúpané	1	0,00640	0,00636	0,00004
		0,00632		
	2	0,00654	0,00662	0,00008
		0,00670		
	3	0,01858	0,01490	0,00368
		0,01122		

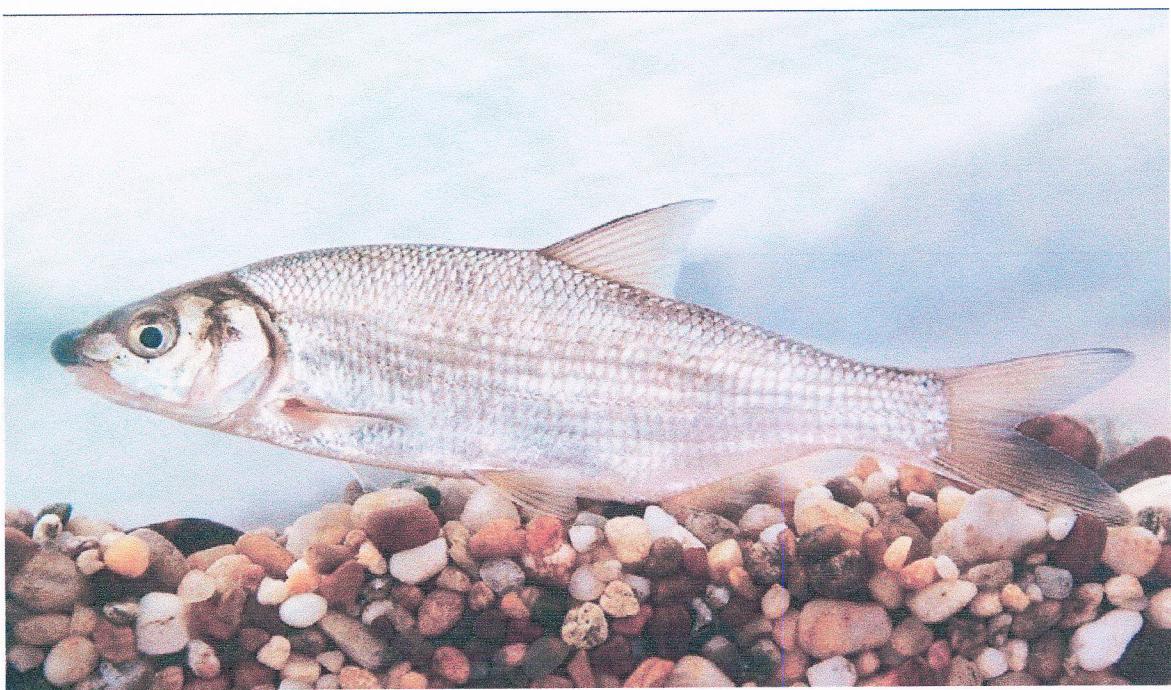
PRÍLOHA P III: PRÍSTROJ AMA 254 [46]



PRÍLOHA PIV: KAPOR OBYČAJNÝ (CYPRINUS CARPIO) [50]



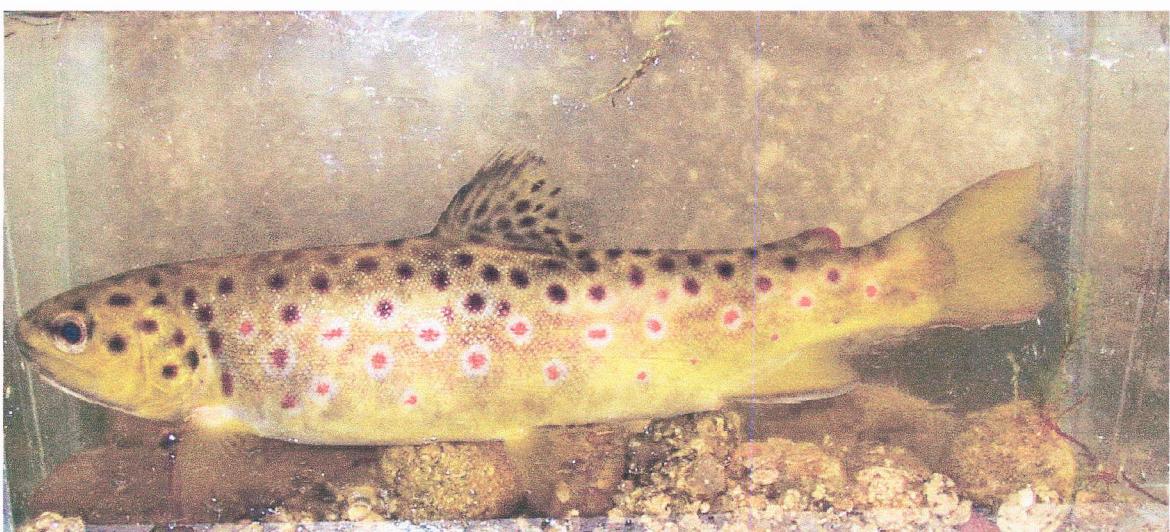
NOSÁĽ ŠŤAHOVAVÝ (VIMBA VIMBA) [57]



**PRÍLOHA P V: PSTRUH AMERICKÝ DÚHOVÝ (ONCORHYNCHUS
MYKISS) [51]**



**PSTRUH POTOČNÝ (SALMO TRUTTA MORPHA
LACUSTRIS) [52]**



PRÍLOHA P VI: PLOTICA ČERVENOOKÁ (RUTILUS RUTILUS) [54]



PLOTICA OBYČAJNÁ (RUTILUS RUTILUS) [53]



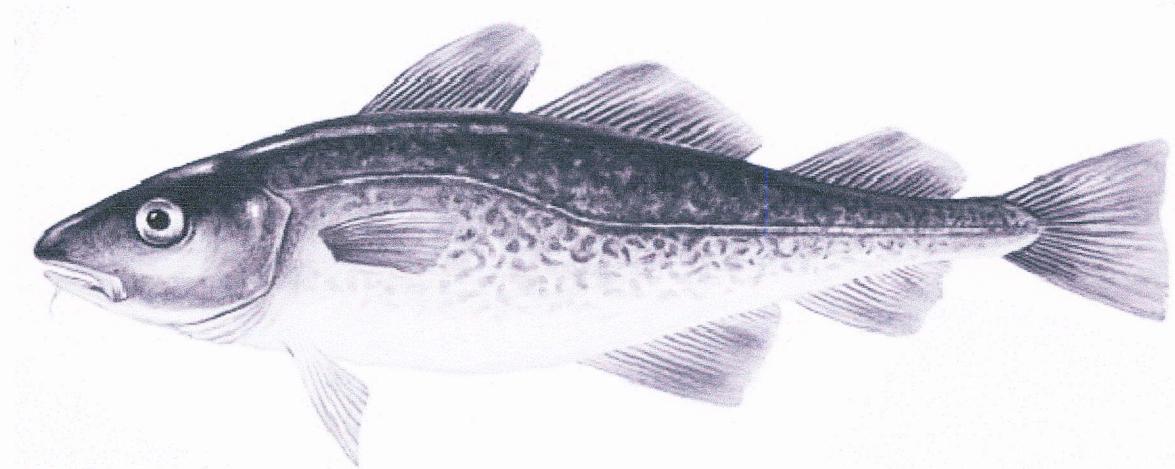
PRÍLOHA P VII: HREBENAČKA FRÍKANÁ (GYMNOCEPHALUS CERNUUS) [55]



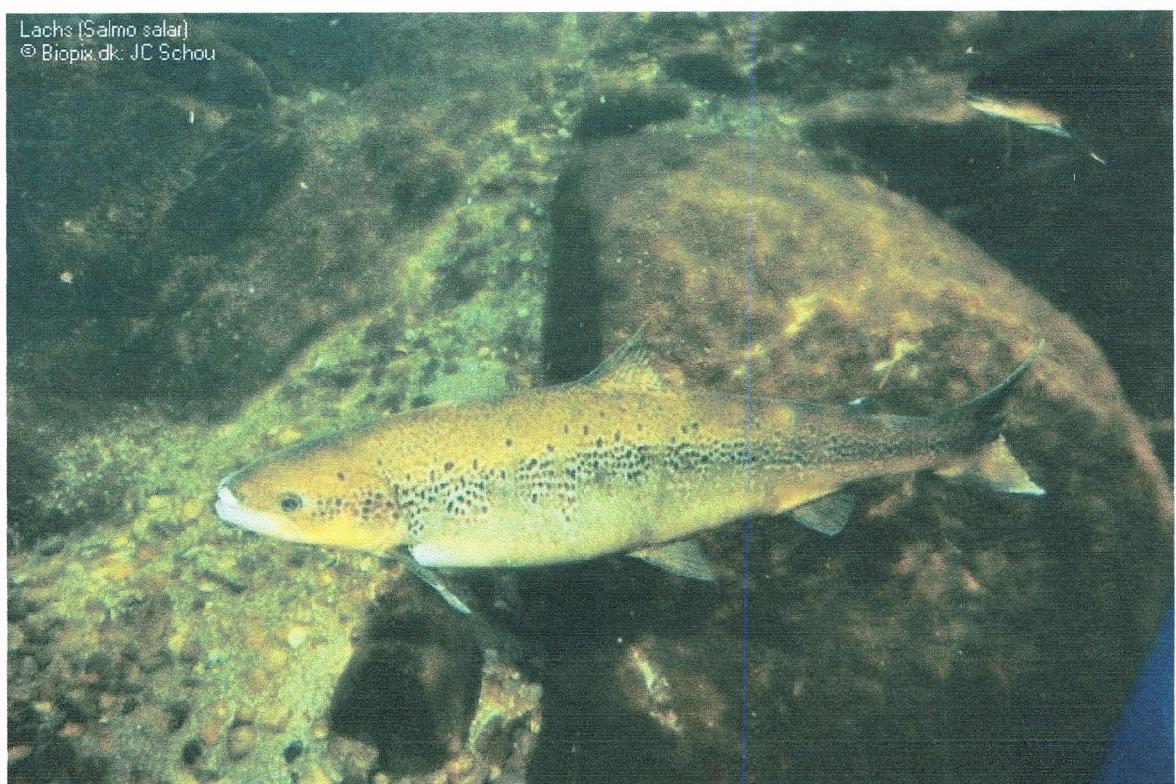
TOLSTOLOBIK BIELY (HYPOPTHALMICHTHYS MOLITRIX) [56]



PRÍLOHA P VIII: TRESKA ŠKVRNITÁ (MELANOGRAMMUS AEGLEFINUS) [58]

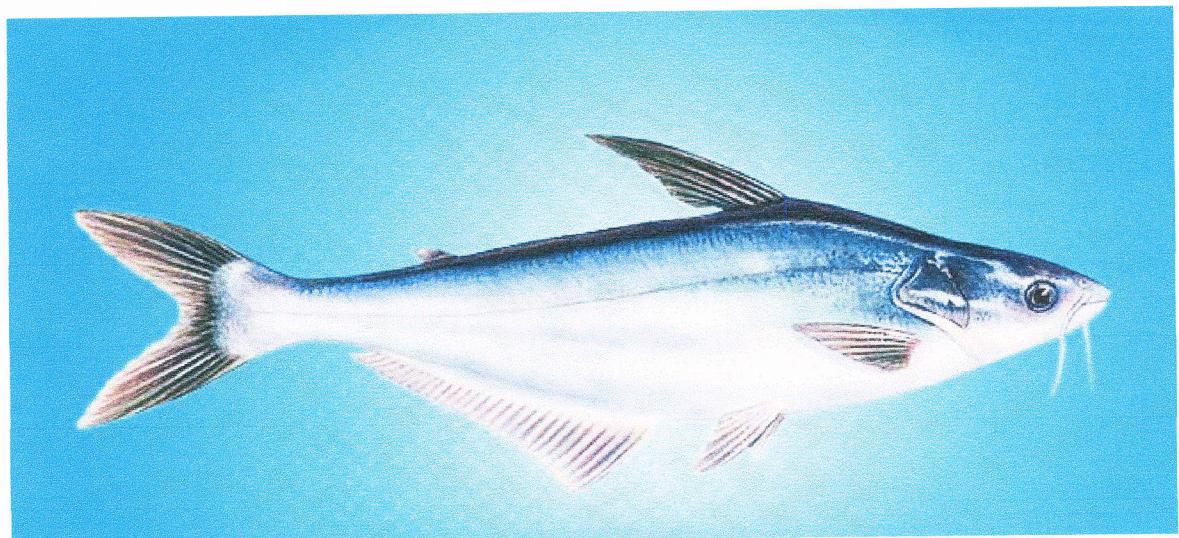


LOSOS ATLANTICKÝ (SALMO SALAR) [59]



PRÍLOHA P IX: PANGAS SIAMSKÝ (PANGASIUS HYPOPTALMUS)

[60]



SÉPIA INDOPACIFICKÁ (SEPIA PHARAONIS) [61]



EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

Sigla (místo uložení diplomové práce)	Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
Název diplomové práce	Stanovenie obsahu ortuti v environmentálnych vzorkách
Autor diplomové práce	Bc. Alena Mišáková
Vedoucí diplomové práce	prof. Ing. Milan Vondruška, CSc.
Vysoká škola	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Adresa vysoké školy	Mostní 5139 760 01 Zlín
Fakulta (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Fakulta technologická nám. T. G. Masaryka 275 762 72 Zlín
Katedra (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Ústav inženýrství ochrany životního prostředí nám. T. G. Masaryka 275 762 72 Zlín
Rok obhájení DP	2010
Počet stran	74
Počet svazků	3
Vybavení (obrázky, tabulky...)	8, 8
Klíčová slova	ťažké kovy, ortut', ryby, morské plody, vlasy, zubný amalgám, AMA 254