

Ing. Anna V l a s á k o v á, VÚHU

## Obsahy stopových prvků v biologických materiálech živočišného původu

### 1.0 Úvod

Těžba hnědého uhlí v Severočeské hnědouhelné pánvi způsobuje velké ekologické změny v životním prostředí a značné ztráty zemědělsky využívané půdy. Při lomovém dobývání hnědého uhlí nabývá stále většího významu rekultivační činnost na rozlehlých plochách postižených těžbou. Rekultivace jsou zaměřeny na rekultivaci zemědělskou a lesnickou s převažujícím podílem rekultivace zemědělské. Rostlinné produkty vypěstované na rekultivovaných plochách tvoří část krmných směsí pro živočišnou výrobu v této oblasti.

Proto bylo na základě požadavku Krajské zemědělské správy v Ústí nad Labem dohodnuto jednání o spolupráci VÚHU v Mostě se Státním veterinárním ústavem v Terezíně při provedení analýz biologických materiálů živočišného původu. Bylo dohodnuto, že odběr a příprava vzorků tkání jatečných zvířat provede SVÚ v Terezíně a vlastní analýzy na obsah cizorodých látek - stopových prvků provede VÚHU v Mostě. Rozborům byly podrobeny vzorky jater, ledvin, hyžďového svalu a mozku u dojnic a prasat svodových z oblasti Mostu a Benešova u Prahy. Cílem této spolupráce bylo získat přehled o možnosti kontaminace jednotlivých tkání jatečných zvířat z oblasti Mostu a porovnání těchto výsledků s oblastí srovnávací, kterou je v tomto případě oblast Benešova u Prahy.

Sledovanými cizorodými látkami - stopovými prvky byly Hg, As, Cd, Al, Cu, Mn a Zn.

## 2.0 Rozklad biologických materiálů

Pro stanovení cizorodých látek - stopových prvků metodou atomové absorpční spektrofotometrie je důležité, aby biologický materiál byl před vlastním měřením analytického signálu nejprve rozložen. Požadavky na kvalitu i účinnost rozkladu biologických materiálů jsou vysoké. Zbytky neúplně rozložené organické osnovy vzorku mohou velmi nepříznivě ovlivnit měření signálu tím, že vyvolávají interference, které mají za následek zkreslení analytického signálu.

Příznivým důsledkem dokonalého rozkladu je převedení vzorku do kapalné formy s jednoduchou osnovou, což značně usnadňuje dávkování vzorku a současně příznivě řeší problém původní makro a mikroheterogenity vzorku, která je charakteristickou vlastností převážné většiny biologických materiálů.

Postupně bylo vyvinuto velké množství způsobů, kterých lze použít k účinnému rozkladu biologických materiálů.

Z velkého počtu v literatuře uváděných metod patří u nás i ve světě k nejpoužívanějším tzv. mineralizace na suché a mokré cestě.

Podstatou mineralizace na mokré cestě je povaření analyzovaného vzorku biologického materiálu se směsí koncentrovaných minerálních kyselin s oxidačními účinky, doplněných někdy o další oxidační činidla, především  $H_2O_2$ . Nejčastěji používané minerální kyseliny jsou  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  a  $HClO_4$  v různých kombinacích. Jestliže se při mineralizaci na mokré cestě použije jen jedna minerální kyselina v reakční směsi (nejčastěji koncentrovaná  $HNO_3$ ) a rozklad se provádí v hermeticky uzavřeném prostoru za zvýšené teploty a tlaku, nazýváme tento způsob mineralizace na mokré cestě tlakovým rozkladem. Ten se provádí v laboratorních autoklávech typu ZA-1 s teflonovou vložkou (1).

Podstatou mineralizace na suché cestě je vysušení analyzovaného vzorku biologického materiálu, následné zuhelnatění a spálení za přítomnosti vzduchu, popřípadě v atmosféře čistého kyslíku, nebo směsí plynů s oxidačními vlastnostmi. Vzniklý popel se rozpouští ve zředěné minerální kyselině  $\text{HCl}$  nebo  $\text{HNO}_3$ .

Oba tyto způsoby zajistí rozklad a převedení biologického vzorku do kapalné formy, důležité pro stanovení stopových prvků.

Pro analýzu lyofilizovaných vzorků jater, ledvin, hyžďového svalu a mozku u dojnic a prasat svodových z oblasti Mostu a Benešova u Prahy byl použit rozklad na mokré cestě - výluh (2).

Provádění tlakového rozkladu se ukázalo jako nevhodné, vzhledem ke značné kontaminaci vzorku korozivními zplodinami z kovových částí autoklávu a pomocného zařízení, stejně jako značný počet manipulací se vzorkem. K rozkladu vzorků proto byly použity teflonové nádoby o objemu 100 ml bez možnosti zvýšeného tlaku. Celý lyofilizát byl rozkládán 30 - 50 minut kyselinou chloritou a kyselinou dusičnou ředěnou svodou v poměru 1 : 1. Získaný roztok byl po filtraci doplněn na objem 50 ml a byly v něm stanoveny obsahy cizorodých látek - stopových prvků As, Cd, Pb, Al, Cu, Mn, Zn.

### 3.0 Stanovení obsahů stopových prvků

Stanovení obsahu cizorodých látek - stopových prvků se provádí metodou atomové absorpční spektrofotometrie na spektrofotometru fy Varian ABQ 775.

Koncentrace prvků Cu, Mn a Zn se stanovuje plamenovou technikou v plameni acetylén - vzduch, koncentrace Al plamenovou technikou ve vysokoteplotním plameni kysličník dusný - acetylén a koncentrace Pb a Cd bezplamenovou technikou pomocí wolframového elektrotermického atomizátoru. Metodika stanovení je popsána v dílčí výzkumné zprávě (3).

Hg se stanovuje na jednoúčelovém přístroji na stanovení rtuti TMA 254, koncentrace As technikou plyných hydridů, která je popsána ve výzkumné zprávě (4).

#### 4.0 Hodnocení a výsledky

Tabulka 1

Dojnice - ledvina

| Prvek | JZD Bystřice okr. Benešov                     |         |         |      | JZD Bečov okr. Most                           |         |         |      |
|-------|-----------------------------------------------|---------|---------|------|-----------------------------------------------|---------|---------|------|
|       | Koncentrace $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |         |         |      | Koncentrace $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |         |         |      |
|       | průměr                                        | minimum | maximum | SO   | průměr                                        | minimum | maximum | SO   |
| As    | 0,048                                         | 0,03    | 0,08    | 0,02 | 0,123                                         | 0,06    | 0,21    | 0,05 |
| Cd    | 2,71                                          | 1,51    | 4,23    | 0,02 | 0,89                                          | 0,66    | 1,44    | 0,29 |
| Pb    | 0,72                                          | 0,35    | 1,01    | 0,26 | 0,12                                          | <0,10   | 0,23    | 0,09 |
| Al    | 6,22                                          | 3,4     | 8,4     | 1,9  | 2,85                                          | 1,1     | 5,7     | 1,8  |
| Cu    | 13,97                                         | 12,4    | 16,5    | 1,6  | 13,47                                         | 11,3    | 15,5    | 1,5  |
| Mn    | 4,52                                          | 4,1     | 4,8     | 0,26 | 3,43                                          | 3,2     | 3,8     | 0,24 |
| Zn    | 65,05                                         | 60,0    | 74,6    | 5,8  | 65,65                                         | 62,0    | 78,8    | 6,5  |

Tabulka 2

Dojnice - játra

| Prvek | JZD Bystřice okr. Benešov                     |         |         |      | JZD Bečov okr. Most                           |         |         |      |
|-------|-----------------------------------------------|---------|---------|------|-----------------------------------------------|---------|---------|------|
|       | Koncentrace $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |         |         |      | Koncentrace $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |         |         |      |
|       | průměr                                        | minimum | maximum | SO   | průměr                                        | minimum | maximum | SO   |
| As    | 0,014                                         | <0,01   | 0,03    | 0,01 | 0,043                                         | <0,01   | 0,08    | 0,02 |
| Cd    | 0,44                                          | 0,31    | 0,57    | 0,09 | 0,14                                          | 0,09    | 0,15    | 0,05 |
| Pb    | 0,27                                          | <0,05   | 0,45    | 0,16 | <0,08                                         | -       | -       | -    |
| Al    | 7,8                                           | 1,9     | 25,0    | 8,5  | 5,45                                          | 2,5     | 11,8    | 3,5  |
| Cu    | 62,95                                         | 2,0     | 140,9   | 57,5 | 33,10                                         | 6,3     | 84,8    | 29,6 |
| Mn    | 8,80                                          | 6,6     | 10,1    | 1,3  | 6,82                                          | 5,8     | 8,5     | 0,93 |
| Zn    | 82,73                                         | 66,0    | 134,2   | 13,3 | 138,53                                        | 106,1   | 267,5   | 63,3 |

Tabulka 3

Dojnice - hýžďový sval

| Prvek | JZD Bystřice okr. Benešov                     |         |         |      | JZD Bečov okr. Most                           |         |         |       |
|-------|-----------------------------------------------|---------|---------|------|-----------------------------------------------|---------|---------|-------|
|       | Koncentrace $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |         |         |      | Koncentrace $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |         |         |       |
|       | průměr                                        | minimum | maximum | SO   | průměr                                        | minimum | maximum | SO    |
| As    | 0,013                                         | < 0,02  | 0,03    | 0,01 | 0,065                                         | 0,04    | 0,08    | 0,02  |
| Cd    | 0,028                                         | < 0,01  | 0,11    | 0,04 | 0,008                                         | < 0,01  | 0,02    | 0,006 |
| Pb    | 0,09                                          | < 0,06  | 0,21    | 0,09 | < 0,010                                       | -       | -       | -     |
| Al    | 5,67                                          | 3,2     | 7,9     | 1,5  | 3,43                                          | 3,4     | 7,3     | 1,8   |
| Cu    | 2,52                                          | 2,0     | 3,3     | 0,6  | 2,53                                          | 2,4     | 3,0     | 0,2   |
| Mn    | 0,47                                          | 0,2     | 0,7     | 0,18 | 0,53                                          | 0,4     | 0,6     | 0,08  |
| Zn    | 124,67                                        | 43,8    | 157,7   | 28,0 | 181,33                                        | 127,1   | 214,5   | 30,5  |

Tabulka 4

Dojnice - mozek

| Prvek | JZD Bystřice okr. Benešov                     |         |         |       | JZD Bečov okr. Most                           |         |         |       |
|-------|-----------------------------------------------|---------|---------|-------|-----------------------------------------------|---------|---------|-------|
|       | Koncentrace $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |         |         |       | Koncentrace $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |         |         |       |
|       | průměr                                        | minimum | maximum | SO    | průměr                                        | minimum | maximum | SO    |
| As    | 0,016                                         | < 0,01  | 0,04    | 0,013 | 0,028                                         | < 0,02  | 0,05    | 0,053 |
| Cd    | 0,006                                         | < 0,01  | 0,02    | 0,002 | 0,014                                         | < 0,01  | 0,02    | 0,007 |
| Pb    | 0,11                                          | < 0,05  | 0,26    | 0,07  | < 0,12                                        | -       | -       | -     |
| Al    | 3,10                                          | 1,9     | 6,3     | 2,1   | 3,78                                          | 1,1     | 11,6    | 3,9   |
| Cu    | 10,00                                         | 6,7     | 14,5    | 3,1   | 7,08                                          | 5,6     | 8,4     | 1,1   |
| Mn    | 1,25                                          | 1,1     | 1,4     | 0,11  | 2,50                                          | 0,9     | 9,4     | 3,38  |
| Zn    | 38,43                                         | 32,2    | 44,6    | 5,2   | 38,87                                         | 31,0    | 48,7    | 6,5   |

Tabulka 5

Prasata svodová - ledvina

| Prvek | JZD Janovice okr. Benešov                     |         |         |       | JZD Razice-Nemilkov okr. Most                 |         |         |      |
|-------|-----------------------------------------------|---------|---------|-------|-----------------------------------------------|---------|---------|------|
|       | Koncentrace $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |         |         |       | Koncentrace $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |         |         |      |
|       | průměr                                        | minimum | maximum | SO    | průměr                                        | minimum | maximum | SO   |
| As    | 0,01                                          | <0,01   | 0,02    | 0,005 | 0,03                                          | <0,01   | 0,06    | 0,02 |
| Cd    | 2,12                                          | 1,05    | 3,67    | 1,15  | 1,21                                          | 0,80    | 1,95    | 0,40 |
| Pb    | <0,12                                         | -       | -       | -     | <0,014                                        | -       | -       | -    |
| Al    | 1,22                                          | 0,8     | 1,9     | 0,4   | 9,75                                          | 1,6     | 50,0    | 12,1 |
| Cu    | 18,27                                         | 15,0    | 29,8    | 6,0   | 24,57                                         | 19,0    | 37,0    | 7,2  |
| Mn    | 5,62                                          | 0,5     | 6,4     | 0,42  | 6,51                                          | 5,8     | 8,6     | 0,84 |
| Zn    | 93,25                                         | 76,8    | 112,7   | 13,4  | 85,48                                         | 77,7    | 111,3   | 31,6 |

Tabulka 6

Prasata svodová - játra

| Prvek | JZD Janovice okr. Benešov                     |         |         |      | JZD Razice-Nemilkov okr. Most                 |         |         |       |
|-------|-----------------------------------------------|---------|---------|------|-----------------------------------------------|---------|---------|-------|
|       | Koncentrace $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |         |         |      | Koncentrace $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |         |         |       |
|       | průměr                                        | minimum | maximum | SO   | průměr                                        | minimum | maximum | SO    |
| As    | < 0,01                                        | -       | -       | -    | 0,02                                          | < 0,01  | 0,04    | 0,011 |
| Cd    | 0,27                                          | 0,17    | 0,36    | 0,08 | 0,40                                          | 0,19    | 0,83    | 0,20  |
| Pb    | < 0,08                                        | -       | -       | -    | <0,09                                         | -       | -       | -     |
| Al    | 1,48                                          | 0,8     | 2,3     | 0,6  | 3,81                                          | 0,8     | 21,4    | 6,2   |
| Cu    | 19,82                                         | 13,3    | 29,2    | 6,1  | 28,46                                         | 12,7    | 53,7    | 15,0  |
| Mn    | 8,25                                          | 6,8     | 11,6    | 1,7  | 8,55                                          | 6,8     | 10,4    | 1,63  |
| Zn    | 144,15                                        | 106,2   | 186,8   | 30,3 | 141,03                                        | 102,0   | 183,7   | 24,9  |

Tabulka 7

Prasata svodová - hýžďový sval

| Prvek | JZD Janovice okr. Benešov                     |         |         |      | JZD Ražice-Nemilkov okr. Most                 |         |         |      |
|-------|-----------------------------------------------|---------|---------|------|-----------------------------------------------|---------|---------|------|
|       | Koncentrace $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |         |         |      | Koncentrace $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |         |         |      |
|       | průměr                                        | minimum | maximum | SO   | průměr                                        | minimum | maximum | SO   |
| As    | < 0,01                                        | -       | -       | -    | 0,02                                          | < 0,02  | 0,04    | 0,01 |
| Cd    | 0,59                                          | 0,29    | 1,06    | 0,27 | 1,44                                          | 0,06    | 1,36    | 1,36 |
| Pb    | < 0,09                                        | -       | -       | -    | < 0,09                                        | -       | -       | -    |
| Al    | 1,92                                          | 1,2     | 3,1     | 0,6  | 5,22                                          | 0,9     | 19,0    | 7,2  |
| Cu    | 2,20                                          | 1,4     | 3,1     | 0,6  | -                                             | -       | -       | -    |
| Mn    | 0,40                                          | 0,3     | 0,7     | 0,18 | 0,42                                          | 0,2     | 0,6     | 0,12 |
| Zn    | 59,87                                         | 40,5    | 96,8    | 19,3 | 42,17                                         | 32,7    | 53,6    | 6,6  |

Tabulka 8

Prasata svodová - mozek

| Prvek | JZD Janovice okr. Benešov                     |         |         |      | JZD Ražice-Nemilkov okr. Most                 |         |         |       |
|-------|-----------------------------------------------|---------|---------|------|-----------------------------------------------|---------|---------|-------|
|       | Koncentrace $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |         |         |      | Koncentrace $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |         |         |       |
|       | průměr                                        | minimum | maximum | SO   | průměr                                        | minimum | maximum | SO    |
| As    | < 0,02                                        | -       | -       | -    | 0,02                                          | < 0,01  | 0,07    | 0,019 |
| Cd    | 0,35                                          | 0,02    | 1,14    | 0,47 | 0,17                                          | 0,04    | 0,62    | 0,18  |
| Pb    | < 0,13                                        | -       | -       | -    | < 0,14                                        | -       | -       | -     |
| Al    | 1,92                                          | 0,5     | 5,1     | 1,7  | 3,67                                          | < 1,1   | 13,6    | 3,8   |
| Cu    | 12,05                                         | 10,9    | 12,6    | 1,1  | 2,16                                          | 13,1    | 19,8    | 1,5   |
| Mn    | 0,95                                          | 0,6     | 1,4     | 0,29 | 1,30                                          | 1,1     | 1,6     | 0,17  |
| Zn    | 36,77                                         | 33,5    | 41,3    | 3,0  | 44,69                                         | 35,9    | 55,2    | 4,9   |

V tabulkách č. 1 - 8 jsou uvedeny výsledky (5) obsahů cizorodých látek v ledvinách, játrech, hýžďovém svalu a mozku u dojníc a prasat svodových z oblasti Mostu a Benešova u Prahy a vzájemně jsou tyto oblasti porovnávány. Tabulky uvádí minimální a maximální hodnoty cizorodých látek a směrodatné odchylky ve vzorcích.

Jednotlivé obsahy cizorodých látek v poživatinách stanovuje Směrnice ministerstva zdravotnictví ČSR - hlavního hygienika ČSR č. 50/1978 sb. "Hygienické předpisy o cizorodých látkách v poživatinách" svazek 61/1986 (7).

Tabulka 9

Nejvyšší přípustné množství cizorodých látek v poživatinách

| Chemické prvky | Nejvyšší přípustné množství mg.kg <sup>-1</sup> |               |                   |
|----------------|-------------------------------------------------|---------------|-------------------|
|                | maso                                            | vnitřnosti    | krmiva-všeobecně  |
| Hg             | 0,01                                            | 0,1           | není uvedeno      |
| As             | 0,1                                             | 1,0           | 2,0               |
| Cd             | 0,05                                            | 0,5           |                   |
|                |                                                 | 1,0 - ledviny | 0,2               |
| Pb             | 0,5                                             | 1,0           | 10,0 <sup>+</sup> |
| Al             | 10,0                                            | není uvedeno  | 200,0             |
| Cu             | 5,0                                             | 60,0          | 12 - 125,0        |
| Mn             | není uvedeno                                    | není uvedeno  | 250 <sup>+</sup>  |
| Zn             | 50,0                                            | 80,0          | 250,0             |

+ v sušině

Výsledky stanovení obsahů cizorodých látek v biologických materiálech živočišného původu v tabulkách 1 - 8 jsou uvedeny v µg/g sušiny. Nelze je proto bez přepočtu na původní vzorek s hodnotami uvedenými v tabulce 9 přímo porovnávat. Z tabulek 1 - 8 je vidět, že k velkému nahromadění cizorodých látek - sto-

pových prvků dochází v ledvinách a játrech. Některé obsahy cizorodých látek v těchto tkáních jsou v sušině vysoké. Po přepočtu na původní vzorek tyto obsahy cizorodých látek však nepřekračují stanovenou hranici, kterou udává "Směrnice pro poživatiny ministerstva zdravotnictví ČSR".

Průměrné hodnoty obsahu vody v jednotlivých tkáních uvádí tabulka 10

| Tkáň            | Obsah vody v % |
|-----------------|----------------|
| ledviny hovězí  | 78,2           |
| ledviny vepřové | 79,3           |
| játra hovězí    | 72,0           |
| játra vepřová   | 72,9           |
| sval hovězí     | 71,4           |
| sval vepřový    | 64,4           |
| mozek           | 80,9           |

Ledviny a játra obsahují kolem 80 % vody, tedy výsledky uvedené v tabulkách jsou asi 3x menší a plně splňují požadavky směrnice pro poživatiny viz. tab. 9.

Obdobně to platí u tkání hýžděvého svalu a mozku. I u těchto vzorků po přepočtu není koncentrace cizorodých látek překročena jak u dojnic, tak u prasat svodových z oblastí Mostu a Benešova. Výsledky těchto analýz z obou oblastí jsou plně srovnatelné. Koncentrace některých cizorodých látek - stopových prvků např. Pb a As jsou tak nízké, že jejich obsah v játrech, hýžděvém svalu a mozku nelze přesně při použitých hmotnostech vzorku a výsledném objemu stanovit.

### Závěr

Uvedené výsledky podávají základní informaci o zastoupení cizorodých látek - stopových prvků a jejich obsahu v živočišných tkáních. Výsledky analýz vzorků z oblasti Mostu a Benešova u Prahy jsou srovnatelné, není mezi nimi významného statistického rozdílu. Největší nahromadění cizorodých látek - stopových prvků - bylo zjištěno v ledvinách a játrech u dojnic a prasat svodových u obou oblastí. Nejmenší koncentrace cizorodých látek - stopových prvků bylo nalezeno v hýždovém svalu a mozku u obou plemen a lokalit.

### S h r n u t í

V článku jsou uvedeny obsahy cizorodých látek v biologických materiálech živočišného původu z oblasti Mostu a Benešova u Prahy, které podávají základní informaci o možnosti kontaminace těchto materiálů cizorodými látkami.

Z tabulek vyplývá, že po přepočtu na původní vzorek není patrný významnější rozdíl v obsahu cizorodých látek v živočišných tkáních z oblastí Mostu a Benešova u Prahy. Výsledky jsou v souladu s hodnotami, které uvádí "Směrnice pro poživatiny ministerstva zdravotnictví ČSR".