

**SLOVENSKÁ POĽNOHOSPODÁRSKA UNIVERZITA  
V NITRE**

**Evidenč.č.**

**BIOGÉNNE PRVKY A XENOBIOTIKÁ  
VO VYBRANÝCH VZORKÁCH MLIEKA**

**2011**

**Dominika GAJDOŠOVÁ**

**SLOVENSKÁ POĽNOHOSPODÁRSKA UNIVERZITA  
V NITRE  
FAKULTA BIOTECHNOLÓGIE A POTRAVINÁRSTVA**

**BIOGÉNNE PRVKY A XENOBIOTIKÁ  
VO VYBRANÝCH VZORKÁCH MLIEKA**

**Bakalárska práca**

Študijný program:	Bezpečnosť a kontrola potravín
Študijný odbor:	4170700 Spracovanie poľnohospodárskych produktov
Školiace pracovisko:	Katedra fyziológie živočíchov
Školiteľ:	prof. MVDr. Peter Massányi, PhD.
Školiteľ – špecialista:	dr. hab. Robert Stawarz, prof. nadzw.

**Nitra 2011**

**Dominika Gajdošová**

## **Čestné vyhlásenie**

Podpísaná Dominika Gajdošová vyhlasujem, že som záverečnú prácu na tému „Biogénne prvky a xenobiotiká vo vybraných vzorkách mlieka“ vypracovala samostatne s použitím uvedenej literatúry.

Som si vedomá zákonných dôsledkov v prípade, ak uvedené údaje nie sú pravdivé.

V Nitre 4. apríla 2011

Dominika Gajdošová

## **Pod'akovanie**

Touto cestou vyslovujem poďakovanie prof. MVDr. Petrovi Massányimu, PhD., za pomoc, odborné vedenie, cenné rady, konzultácie a pripomienky pri vypracovaní mojej bakalárskej práce.

Zároveň chcem poďakovať svojej rodine za ich všestrannú podporu počas celej doby štúdia.

## Abstrakt

Látky, ktoré pri určitých koncentráciách pôsobia škodlivo na organizmus a ostatné zložky životného prostredia označujeme ako toxické. Osemdesiat zo stopäť prvkov periodickej sústavy prvkov sú kovy a asi u tridsiatich bola preukázaná toxicita. Už nepatrné prekročenie ich optimálnej koncentrácie je pre organizmus živočíchov a človeka škodlivé. Výskyt a koncentrácia v potravinách poukazuje na zdravotnú bezpečnosť a hygienu potravín. V druhej časti, desiatej hlave Potravinového kódexu SR boli udané limitné koncentrácie niektorých ťažkých kovov a cudzorodých látok v mlieku a ostatných potravinách.

V našej práci sme sa zamerali na zisťovanie koncentrácií xenobiotík kadmia, olova a biogénnych prvkov medi a zinku v mlieku a vyhodnotenie korelácií medzi nimi. Celkovo sme odobrali 30 vzoriek mlieka (vzorka A, R a T). Metódou pre analýzu hladiny týchto prvkov bola pre nás AAS.

Minimálnou hodnotou kadmia v prvej vzorke bolo  $0,10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , oproti tomu maximálna nameraná koncentrácia dosahovala hodnotu  $0,73 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Priemerná hodnota tohto ťažkého kovu predstavovala  $0,27 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Obsah zinku vo vzorkách sa pohyboval v rozmedzí od  $6,97 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  až  $23,88 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a priemerná koncentrácia týmto dosahovala  $13,09 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Olovo, ako ďalší ťažký kov mal priemernú hodnotu  $3,80 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Z čoho najnižšia koncentrácia predstavovala  $1,89 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a najvyššia sa šplhala na  $23,88 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Posledným stanovovaným prvkom vo vzorke A, meď, mala priemernú koncentráciu  $3,90 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  s minimom  $0,64 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a maximom  $11,89 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

Stanovovaného ťažkého kovu, kadmia sa v druhej vzorke označenej ako R, vyskytovalo priemerne  $0,42 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a najvyššie zaznamenané množstvo dosahovalo  $0,94 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , najnižšie  $0,21 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Zinok, ako druhý stanovovaný prvok, mal maximálnu hodnotu  $14,96 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a minimálnu  $8,35 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Jeho priemer predstavoval  $11,39 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Nameraná priemerná koncentrácia olova vo vzorke mlieka R bola  $2,71 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Minimálna koncentrácia tohto prvku  $1,89 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a naopak, maximálna  $3,71 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Obsah medi kolísal od  $0,64 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  do  $1,20 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  s priemernou hodnotou  $0,95 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

V tretej vzorke mlieka sme zistili minimálnu hodnotu kadmia  $0,10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , maximálnu hodnotu  $0,94 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  s priemernou hodnotou  $0,33 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Minimálna zistená koncentrácia zinku bola  $9,27 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a maximálna  $19,42 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Priemerná hodnota zinku vo vzorke T bola  $11,90 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . V tejto vzorke sme zaregistrovali koncentráciu olova od  $0,98 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  do  $5,52 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Priemerná koncentrácia dosiahla hodnotu  $2,62 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

Koncentrácia medi sa pohybovala v rozmedzí od  $0,92 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  do  $2,61 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  s priemernou zistenou hodnotou  $1,54 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

Celkovo vo všetkých tridsiatich vzorkách mlieka sme zistili prevažne slabé korelácie, z čoho boli tri negatívne a dve pozitívne. Medzi meďou a olovom sa preukázala stredná pozitívna závislosť. Silnú závislosť sme nezistili u žiadnych zo stanovovaných prvkov.

**Kľúčové slová:** mlieko, olovo, zinok, meď, kadmium

## Abstract

Substances which, in certain concentrations, can be harmful to the body and other components of the environment are known as toxic. Eighty of the one hundred and five elements of the periodic table are metals and about thirty of these are toxic. Even a slight excess of the optimum concentration is harmful to the body of animals. The amount and concentration in food that is safe is shown in health and safety food hygiene.

In the second part of the Codex Alimentarium of the Slovak Republic, in the 10th chapter, limits of concentrations of certain heavy metals and contaminants and in milk and other foods are given.

In our work we focused on the detection of concentrations xenobiotics as cadmium, lead and biogenic elements as copper and zinc in milk and correlations between them. Totally, we have collected 30 samples of milk (samples A, R, T). The method we used for analyzing the levels of these elements was AAS.

The minimum value of cadmium was found in the first sample (A) and was  $0.10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , compared with the measured concentration which reached a maximum value of  $0.73 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . The average value of this heavy metal was  $0.27 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . The zinc content in the samples ranged from  $6.97 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  to  $23.88 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ; the average concentration reached  $13.09 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Lead, like other heavy metals had an average of  $3.80 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . The lowest concentration was  $1.89 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  and the highest reached  $23.88 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . The last element tested was copper, and an average concentration of  $3.90 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  with a minimum of  $0.64 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  and a maximum of  $11.89 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  was detected.

Determination of heavy metal cadmium in the second sample, designated as R, occurred on average at  $0.42 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  and the highest recorded value was  $0.94 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , the lowest  $0.21 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Zinc as a biogenic element had a maximum value of  $14.96 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  and a minimum  $8.35 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . The average value was  $11.39 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . The measured average lead concentration in the milk sample R was  $2.71 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . The minimum concentration of this element was  $1.89 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  and on the other hand, the maximum  $3.71 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . The copper content varied from  $0.64 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  to  $1.20 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  with an average value of  $0.95 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

In the third sample of milk, we found a minimum value of cadmium  $0.10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , and a maximum value of  $0.94 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  with an average value of  $0.33 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Minimum detected concentration of zinc was  $9.27 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  and the maximum  $19.42 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . The average value of zinc in the sample T was  $11.90 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . In this sample, the concentration of lead between  $0.98 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  and  $5.52 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  was detected. The average concentration

reached  $2.62 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . The concentration of copper ranged from  $0.92 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  to  $2.61 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  with an average value  $1.54 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

Generally, in all milk samples, we found mostly weak correlations, of which three were negative and two positive. Between copper and lead a mean positive correlation was found. Any strong significant correlation among all analyzed elements was detected.

**Key words:** milk, lead, zinc, copper, cadmium



## Obsah

Úvod	11
1 Súčasný stav riešenej problematiky	13
1.1 Mlieko	13
1.1.1 Hygiena mlieka	13
1.1.2 Mlieko ako zdroj výživy	15
1.2 Otravy	17
1.3 Xenobiotiká	18
1.4 Ťažké kovy	21
1.4.1 Zdroje a výskyt ťažkých kovov	22
1.4.2 Vstup kovov do organizmu	24
1.4.3 Toxicita ťažkých kovov	24
1.5 Olovo	27
1.6 Kadmium	30
1.7 Meď	33
1.8 Zinok	37
2 Cieľ práce	40
3 Materiál a metodika	41
3.1 Biologický materiál	41
3.2 Laboratórne postupy	41
3.3 Štatistické analýzy	41
4 Výsledky práce	42
4.1 Analýza ťažkých kovov vo vzorke A – surové kravské mlieko	42
4.2 Korelácie medzi stanovovanými prvkami vo vzorke A	43
4.3 Analýza ťažkých kovov vo vzorke R – UHT polotučné mlieko	45
4.4 Korelácie medzi stanovovanými prvkami vo vzorke R	46
4.5 Analýza ťažkých kovov vo vzorke T – UHT polotučné mlieko	47
4.6 Korelácie medzi stanovovanými prvkami vo vzorke T	48
4.7 Porovnanie analýz vzoriek A, R a T	49
4.8 Celkové korelácie sledovaných vzoriek	50
5 Diskusia	51
6 Návrh na využitie výsledkov	54
7 Záver	56
8 Zoznam použitej literatúry	58

## Zoznam skratiek a značiek

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	kyselina sírová
PVC	polyvinylchlorid
mg	miligram
kg	kilogram
μ	micro
g	gram
l	liter
WHO	World Health Organization
DNA	deoxyribonucleic acid
mRNA	messenger ribonucleic acid
resp.	respektíve
CV	variačný koeficient
AAS	atómová absorpčná spektrofotometria
PCB	polychlorované bifenyly

## Úvod

Ľudia právom očakávajú, že potraviny, ktoré konzumujú budú hygienicky bezpečné. Mlieko predstavuje prvú potravinu, ktorú príma každý cicavec hneď po narodení vo forme materského mlieka. Jeho príjem je rovnako dôležitý v detskom veku ako aj v dospelosti. Nielen mlieko, ale aj mliečne výrobky musia spĺňať kritériá, ktoré stanovuje legislatíva, kde štát rieši usmerňovanie zdravej výživy a ukladá zabezpečiť správne zloženie a zdravotnú neškodnosť požívatín.

Zvýšená pozornosť z hľadiska kontaminácie potravín sa v súčasnosti venuje obsahu rizikových chemických prvkov, ktorými sú aj kadmium, olovo, meď a zinok, pretože každoročne narastá používanie zlúčenín ťažkých kovov v rozličných oblastiach činností človeka. Vstupujú do ľudského tela prostredníctvom potravy, vody, vzduchu alebo absorpcie cez kožu pri kontakte v poľnohospodárstve, priemyselnom, spracovateľskom a farmaceutickom odvetví výroby a kumulujú sa v mäkkých tkanivách tela. Môžu pôsobiť toxicky už vo veľmi nízkych koncentráciách. V dôsledku toho je dôležité sledovanie koncentrácií najrizikovejších prvkov hlavne v potravinách a krmivách.

Kadmium nie je pre ľudský organizmus esenciálnym prvkom, naopak patrí medzi prvky, ktorých vplyv na zdravotný stav ľudského organizmu je jednoznačne negatívny. Vzhľadom na toxicitu je využitie kadmia obmedzované na minimum. Nachádza sa však v tele každého z nás. Do organizmu sa dostáva dýchaním a potravinami.

Olovo nemá pre človeka žiadne nutričné využitie. Boli zavedené opatrenia na reguláciu množstva napríklad v benzíne, farbách a potrubí, čím sa znížila expozícia týmto kovom. Do organizmu sa môže dostať prostredníctvom kontaminovanej vody, stravy, pôdy a vzduchu.

V ľudskom tele, stopový prvok, meď, nemá osobitnú úlohu, uľahčuje však širokú paletu dejov v ňom. Na enzýmy a vitamíny pôsobí ako silný katalyzátor. Do organizmu sa dostáva prostredníctvom potravy a vstrebaním cez pokožku. Vo väčších koncentráciách je toxická.

Súčasťou viac ako sedemdesiatich enzýmov a rozhodujúcou zložkou imunitného systému je esenciálny stopový prvok – zinok. Môže však pôsobiť aj toxicky, po niekoľkonásobnom prekročení dennej doporučenej dávky. Vstupnou cestou zinku do organizmu bývajú najčastejšie potraviny a vdychovanie prachu s časticami kovového zinku.

Cieľom našej práce bolo stanoviť koncentrácie vybraných ťažkých kovov – kadmia, olova, medi a zinku v mlieku, ktoré pije človek takmer každodenne, pretože v dôsledku ich zvýšenej koncentrácie môže viesť k poškodeniu zdravia človeka v podobe akútnych a chronických otráv a niekedy až k smrti. Určovali sme tiež korelácie medzi jednotlivými prvkami, kde sme zisťovali vzájomné závislosti.

# 1 Súčasný stav riešenej problematiky

## 1.1 Mlieko

Surové mlieko je v zmysle Nariadenia vlády SR č.312/2003 definované ako sekret mliečnej žľazy získaný nadojením od jednej alebo od viacerých kráv, oviec, kôz alebo byvolích kráv, ktorý nebol zahriaty na teplotu vyššiu ako 40°C alebo ošetrený iným spôsobom, ktorý má rovnocenný účinok ako zahriatie na teplotu 40°C.

Čuboň et al. (2007) delia mlieko z viacerých hľadísk:

### 1. z praktického hľadiska:

- druhové mlieka – kravské, ovčie, kozie, byvolie, a i.,
- kazeínové mlieka – v týchto mliekach je obsah kazeínu vyšší ako 75 %, sú to mlieka prežúvavcov t.j. kravské, ovčie, kozie, a i.,
- albumínové mlieka – v týchto mliekach je obsah kazeínu nižší ako 75 %, sú to mlieka neprežúvavcov.

### 2. podľa štádia laktácie:

- nezrelé mlieko – mledzivo,
- zrelé mlieko – mlieko z obdobia od 5 (kravské) resp. 7 dní (ovčie, kozie) po pôrode do 4 – 6 týždňov pred pôrodom,
- starodojné mlieko – mlieko z obdobia konca laktácie t.j. z obdobia vysokého štádia gravidity – zasúšania,
- aberatné mlieko – z nepravej gravidity.

### 3. z technologického hľadiska:

- individuálne mlieko – pochádza od skupiny 1 až 5 samíc,
- zmiešané mlieko – pochádza zo skupiny viac ako 5 samíc.

### 1.1.1 Hygiena mlieka

Každá potravina je možným zdrojom nákazy, pričom mlieko a mliečne produkty nie sú žiadnou výnimkou. Patogény v mlieku môžu zvýšiť riziko ochorenia z potravín. Existuje aj možnosť kontaminácie mlieka rezíduami veterinárnych liekov, pesticídov a inými chemickými kontaminantmi.

Preto implementácia správnej hygienickej kontroly mlieka a mliečnych produktov v rámci potravinového reťazca je podstatná pre zabezpečenie neškodnosti a vhodnosti týchto potravín na určené použitie (Balážová et al., 2006).

Základnou požiadavkou na kvalitu je, aby mlieko ako surovina spĺňala základné hygienicko-zdravotné limity a nepredstavovala pre konzumenta zdravotné riziko, aby mlieko spĺňalo základné výživové parametre a malo nezmenené technologické vlastnosti, umožňujúce jeho spracovanie na kvalitné mliečne výrobky. Z toho vyplýva, že kvalita mlieka ako suroviny je veľmi široký pojem, ktorý v sebe zahŕňa súbor výživových, zdravotných, zoohygienických, technologických, ekonomických a estetických požiadaviek (Filipejová a Kováčik, 2009).

Kvalita kravského mlieka a jeho zloženie je ovplyvnené mnohými faktormi. Jedným z najdôležitejších je výživa dojníc. Výživou možno ovplyvniť kvalitu a produkciu mlieka (Filipejová et al., 2010).

Z hľadiska hygieny a technológie možno prvovýrobu mlieka rozdeliť na úsek hygieny prostredia, dojníc a dojičov, úsek hygieny a technológie dojenia a na úsek hygieny a technológie ošetrovania mlieka po nadojení.

Po nadojení mlieka môžu vzniknúť vplyvom vonkajšieho prostredia postsekrečné chyby mlieka. Najčastejšou príčinou týchto zmien mlieka bývajú mikroorganizmy, cudzorodé látky, zlé zoohygienické podmienky v maštaliach, nešetrné zaobchádzanie s mliekom a iné (Slanina et al., 1991).

Pred začatím dojenia musia byť čisté struky a vemená. Surové mlieko musí pochádzať od zvierat, ktoré neprejavujú žiadne príznaky infekčných chorôb prenosných mliekom na ľudí. Zvieratá musia byť v dobrom zdravotnom stave a nesmú prejavovať žiadne príznaky chorôb. Nesmú sa u nich vyskytovať žiadne infekcie pohlavnej sústavy s výtokmi, enteritídy s hnačkou a horúčkou alebo rozpoznateľný zápal vemena. Zvieratá nesmú mať poranené vemená, ktoré by mohli ovplyvniť kvalitu mlieka. Nesmú sa im podávať nepovolené látky alebo lieky a nesmú byť nezákonne ošetrované. Ak im boli podané povolené lieky alebo látky, musí byť dodržaná ochranná lehota. Mlieko nesmie pochádzať od zvierat chorých na brucelózu a tuberkulózu (Angelovičová a Bulla, 2006).

Surové mlieko musí byť mliekarensky ošetrované. Najprv sa zisťuje jeho kvalita (tukovosť, kyslosť), potom sa čistí od mechanických nečistôt, egalizuje, pasterizuje alebo sterilizuje, homogenizuje, chladí a balí. Najdôležitejšie je tepelné ošetrovanie mlieka, pri

ktorom sa usmrcujú škodlivé mikroorganizmy a ich zárodky a zároveň sa predlžuje trvanlivosť mlieka (Kubicová et al., 2004).

Podľa Angelovičovej a Bullu (2006) musí surové kravské mlieko spĺňať tieto kritériá: celkový počet mikroorganizmov pri teplote 30°C v 1 ml do 100 000 a počet somatických buniek v 1 ml do 400 000.

Čuboň et al. (2007) uvádzajú, že pri nákupe musí surové kravské mlieko okrem základných požiadaviek, požiadaviek na zmyslové znaky kvality spĺňať aj požiadavky na fyzikálno-chemické znaky kvality:

- obsah tuku - najmenej 3,3 g.100g<sup>-1</sup>,
- obsah bielkovín - najmenej 2,8 g.100ml<sup>-1</sup>,
- teplota tuhnutia -  $\leq -0,520^{\circ}\text{C}$ ,
- titračná kyslosť - 6,2 až 7,8°SH,
- merná hmotnosť - nesmie byť nižšia ako 1028 kg.m<sup>-1</sup> pri 20°C.

### 1.1.2 Mlieko ako zdroj výživy

Konzumné mlieko má bielu farbu a príjemnú mliečnu chuť a vôňu. Do obchodov sa distribuuje ako plnotučné (3,5% tukov), polotučné (1,5% tukov), odtučnené (0,05% tukov) a trvanlivé (3% tukov) (Kubicová et al., 2004).

Vynikajúca kombinácia vitamínov a minerálnych látok nemá podobu v žiadnej inej potravine.

Mlieko je veľmi dobrým zdrojom ľahko stráviteľných a kvalitných bielkovín. Hodnota mliečnych bielkovín vychádza z nezastupiteľnosti exogénnych esenciálnych aminokyselín. Číselne dosahuje využiteľnosť aminokyselín pre mlieko a mliečne výrobky hodnoty 80 – 100 (Burdová, 2005).

Sekrét mliečnej žľazy cicavcov, mlieko, obsahuje prevažne vodu a obyčajne 10 – 20% sušiny. Sušinu tvoria najmä tuk, bielkoviny, mliečny cukor a minerálne soli. V mlieku sa ďalej nachádzajú vitamíny, enzýmy, ochranné látky, dusíkaté látky nebielkovinového pôvodu, plyny, bunkové elementy, prípadne mikroorganizmy (Slanina et al., 1991). Vynikajúca kombinácia vitamínov a minerálnych látok v mlieku nemá podobu v žiadnej inej potravine, hodnota mliečnych bielkovín vychádza z nezastupiteľnosti exogénnych esenciálnych aminokyselín (Burdová, 2005).

**Tabuľka č. 1:** Základné zloženie 1 litra kravského mlieka

[http://www.mlieko.sk/zlozenie\\_m.php](http://www.mlieko.sk/zlozenie_m.php)

<b>1. voda</b>	860 – 880 g
<b>2. látky nachádzajúce sa v emulzii mlieka</b>	
-mliečny tuk ako zmes triglyceridov	30 – 45 g
-fosfatidy	0,3 g
-steríny	0,1 g
-glyceridy	0,15 – 0,22 g
Vitamíny rozpustné v tukoch	
-vitamín A	0,1 – 0,5 mg
-provitamín A (karotén)	0,1 – 0,6 mg
-vitamín D	0,4 µg
-vitamín E	1,0 mg
<b>3. látky nachádzajúce sa v koloidnom stave</b>	
-kazeín	28 – 32 g
-albumíny	5,2 g
-globulíny	0,8 g
-enzýmy	
<b>4. látky v pravom roztoku</b>	
-laktóza a ďalšie cukry	47 – 48 g
Katióny	
-vápnik	1,25 g
-horčík, sodík, draslík	2,1 g
Anióny	
-fosforečnany, fosfáty, citrany, chloridy	5,3 g
Vitamíny rozpustné vo vode	
-vitamín B1	0,4 mg
-vitamín B2	1,3 mg
-vitamín B12	7 µg
-vitamín B6	0,7 mg
-vitamín C	20 mg

Kubicová et al. (2004) popisuje používanie kravského mlieka vo fyziologickej aj v liečebnej výžive. Môže sa podávať ako nápoj alebo ako tekutina a doplnok pri príprave



rozličných pokrmov. Jedlá a pokrmy zjemňuje, dochucuje a zvyšuje ich energetickú a biologickú hodnotu. V strave sa musí obmedziť, resp. úplne vylúčiť, pri nedostatku enzýmu laktázy alebo vtedy, keď vyvoláva iné ťažkosti (meteorizmus, hnačky, zápchy a i.). Zdravotné ťažkosti po konzumácii mlieka vznikajú pri niektorých ochoreniach žlčníka, pankreasu a čriev.

## 1.2 Otravy

Peštálová (2003) charakterizuje otravu ako ochorenie celého organizmu. Môže byť vyliečená, zanechať trvalé následky alebo skončiť smrťou jedinca. Otravy prebiehajú akútne a chronicky. K akútnej otrave dôjde po prekročení toxickej dávky jedu. Sústavné alebo opakované pôsobenie nižších dávok vyvolá otravu chronickú. Príznaky akútnej a chronickej otravy sa môžu u rovnakého jedinca výrazne líšiť.

Perorálne vnikajú do tela látky pevné a kvapaliny. Táto cesta je najčastejšia. Otrava nastupuje relatívne pomaly, až po vstrebaní jedu a dosiahnutí cieľového orgánu, kde je vyvolaný účinok. Jedy sú vstrebané žalúdočnou stenou duodena a tenkého čreva, odkiaľ sa dostávajú portálnou vénou do pečene. V obličkách môžu byť metabolizované a môže byť znížený ich účinok (Peštálová, 2003).

Otravy môžeme rozdeliť podľa klinického priebehu, podľa vstupu škodliviny do organizmu, podľa príčiny otravy a podľa ďalších kritérií.

Podľa klinického priebehu sa otravy rozdeľujú na:

1. **akútne:** Do organizmu vnikne toxická dávka jedu za krátky čas a vyvolá klinický obraz prudkej otravy;
2. **subakútne:** Menšie dávky škodliviny vyvolávajú počas niekoľkých dní príznaky ochorenia, zväčša s miernejším priebehom;
3. **subchronické:** Klinický obraz sa vyvíja pomerne pomaly po dlhšom účinku malých subtoxických dávok;
4. **chronické:** Vznikajú spravidla po dlhšej, až niekoľkoročnej expozícii v prostredí, kde koncentrácia škodliviny presahuje stanovenú prípustnú normu (Jaroš, 1988).

Poruchy centrálného nervového systému vrátane psychických porúch i zmien v správaní sú sprievodným symptómom takmer každej akútnej otravy a pomerne častým zjavom pri chronických otravách. Nervové a psychické príznaky bývajú niekedy veľmi

pestré, a to od banálnych pocitov mravčenia v tele, tremoru končatín, závratov, hučania v ušiach, bolesti hlavy až po obrny alebo svalové kŕče. Z psychických porúch sú pri otravách najčastejšie stavy úzkosti, halucinácie, somnolencia, kóma (Jaroš, 1988).

### 1.3 Xenobiotiká

V posledných rokoch sa vedci zaujímajú o výživu aj z aspektu možnej kontaminácie xenobiotikami (Jakušová a Dostál, 2008).

Xenobiotiká sú telu cudzie chemikálie, ktoré nepatria medzi prirodzené látky v potravinách (Široká a Drastichová, 2004). Stávajú sa súčasťou potravy niekoľkými cestami. Môžu byť zámerne pridané napríklad ako farbiace prísady, ktoré môžu nepriamo migrovať z obalov do potravín alebo prenikajú v podobe environmentálnych polutantov do potravinového reťazca pri raste a zrení surovín pre výrobu potravín (Morris, 1983).

Cudzorodé látky – xenobiotiká – môžu mať na organizmy letálny alebo subletálny účinok a u niektorých dochádza k ich biotransformácii, bioakumulácii a prenosu potravinovým reťazcom na ďalšie organizmy. To následne vyvoláva odozvu v postihnutej populácii, spoločenstve a ekosystéme (Prokeš et al., 2005).

Slanina et al. (1991) rozdeľuje cudzorodé látky na prídavné (aditívne), znečisťujúce (kontaminujúce) a rezíduá cudzorodých látok úmyselne použitých v poľnohospodárskej a potravinárskej výrobe (rezíduá pesticídov a biologicky aktívnych látok). Prídavná cudzorodá látka je látka, ktorá sa pridáva do potravín z dôvodov technologických, prepravných alebo skladovacích.

Výnos z 11. septembra 2006 č. 18558/2006-SL definuje kontaminanty ako endogénne alebo sekundárne cudzorodé látky, ktoré vznikajú v potravinách pôsobením fyzikálnych, chemických, biochemických alebo biologických faktorov ako dôsledok výroby vrátane postupov uskutočnených v rámci pestovania a zberu plodín, chovu dobytka a veterinárneho lekárstva alebo vzájomným pôsobením zložiek potravín alebo potravín a predmetov prichádzajúcich s nimi do styku počas výroby, spracúvania a uvádzania do obehu. V podstate sú to mikroorganizmy (baktérie, vírusy, parazity), chemické zlúčeniny ako napríklad pesticídy, ťažké kovy, rezíduá veterinárnych liečiv, nežiaduce fermentačné produkty, rádionuklidy. Patria sem aj prírodné toxíny (toxíny z morských produktov a mykotoxíny), obalové materiály a jedy (Együdová a Šturdík, 2004).

Rezíduá pesticídov sú zvyšky pesticídov, produktov ich rozkladu, metabolizmu a iných reakcií v potravinách úmyselne použité v rastlinnej alebo živočíšnej výrobe

(Slanina et al., 1991). V krajinách, kde je dobrá legislatívna činnosť kontroly pesticídov, je riziko v potravinách pre spotrebiteľov nízke (Együdová a Šturdík, 2004). Rezíduá biologicky aktívnych látok predstavujú zvyšky antimikróbných, a antiparazitických látok (antibiotiká, kokcidostatiká, salmonelostatiká atď.), morforegulátory (stimulátory rastu), prísady do krmív alebo hnojív prechádzajúce do požívatín ako sú ochucovadlá, liečivá, dusíkaté, uhľovodíkové prísady (Slanina et al., 1991).

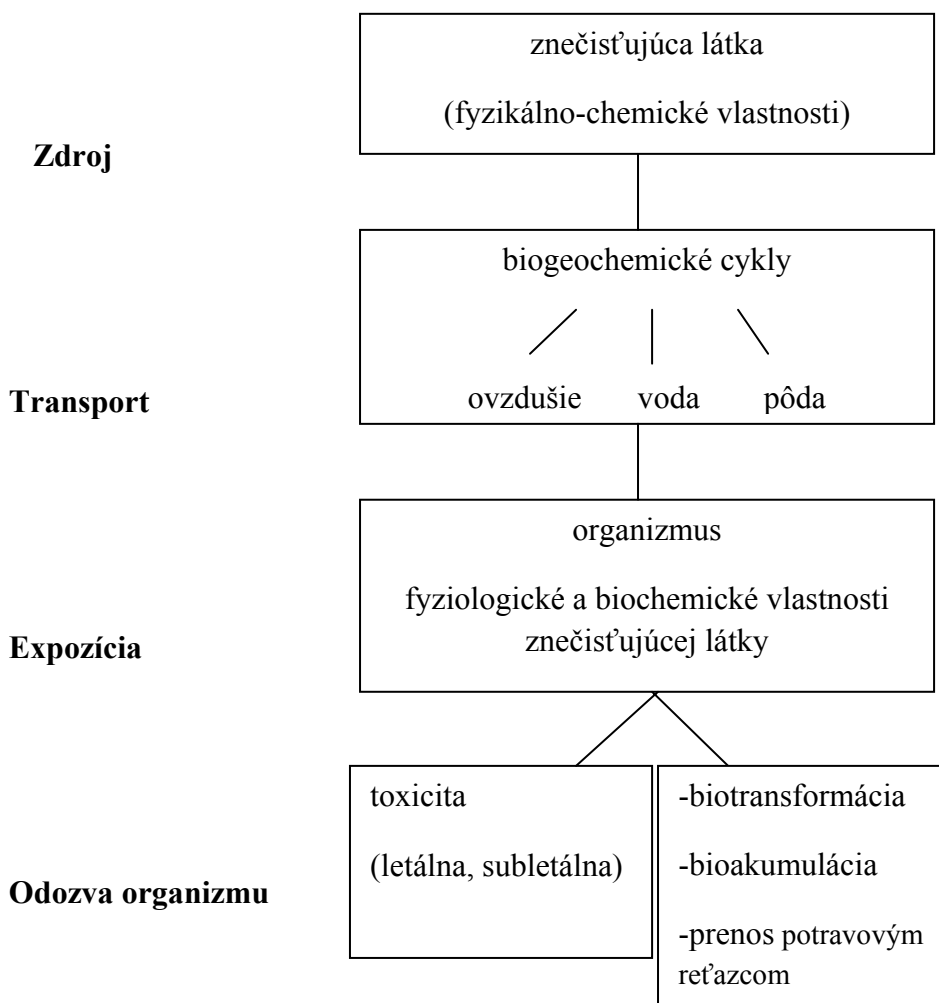
**Tabuľka č. 2:** Rozdelenie cudzorodých látok v potravinách (Együdová a Šturdík, 2004)

Exogénne	Znečisťujúce	z chemizácie poľnohospodárstva	pesticídy inhibítory klíčenia antibiotiká, hormóny a iné regulátory rastu
		z potravinárskej výroby	výluhy z plastických látok výluhy z výrobného zariadenia zvyšky sanitačných prostriedkov
		z iných príčin	rádioaktívna kontaminácia iné náhodné znečistenie z prírody a priemyslu
	Prídavné	na úpravu vzhľadu	farbivá, bielidlá
		na úpravu konzistencie	emulgátory, stabilizátory
		na úpravu vône	arómy, tresti
		na úpravu biologickej hodnoty	vitamíny, umelé sladidlá, náhradky, korenia
		na predĺženie skladovateľnosti	konzervačné látky, antibiotiká
	Endogénne	vznikajúce interakciou medzi potravinou a exogénnou cudzorodou látkou vznikajúce žiarením a vplyvom iných fyzikálnych faktorov oxidácie tukov Maillardovej reakcie	

Väčšina xenobiotík sa v ľudskom organizme metabolizuje za možného vzniku neúčinných detoxikačných produktov alebo aj toxickejších látok s mutagénnym, kancerogénnym, nefrogénnym imunotoxickým účinkom (Jakušová a Dostál, 2008).

Existuje rada mechanizmov, ktorými interagujú xenobiotiká s komponentmi buniek. Po vstupe do organizmu a distribúcii v tkanivách sa môžu viazať na špecifické bunkové štruktúry, označované ako receptory. Tieto receptory sa nachádzajú na povrchu alebo vo vnútri buniek. Väzba xenobiotík na tieto receptory môže spustiť bunkové procesy, ktoré môžu mať toxické alebo iné nepriaznivé dopady na bunku (Široká a Drastichová, 2004).

**Obrázok č. 1:** Cudzorodé látky v ekosystéme (Prokeš et al., 2005)



Kovy, organické rozpúšťadlá a silice sa dávajú do súvisu so vznikom autoimunitných ochorení u človeka. Z environmentálnych škodlivín majú výrazný imunosupresívny účinok mykotoxíny, polychlórované bifenyly, pesticídy, olovo a kadmium. Nezanedbateľný podiel zo spektra xenobiotík tvoria xenohormóny. Sú to hlavne pesticídy, chlórované uhľovodíky, ftaláty, perzistentné organické polutanty a ďalšie početné organické zlúčeniny (Jakušová a Dostál, 2008).

## 1.4 Ťažké kovy

Prechodné prvky sú označované podľa hodnotenia prevzatého z metalurgie ako ťažké kovy, pretože majú hustotu väčšiu ako  $5 \text{ g.cm}^{-3}$  (Poláček et al., 2005). V niektorých najnovších publikáciách sa stretávame s návrhmi používať označenie ťažké kovy len v súvislosti s negatívnymi účinkami na živé organizmy, kým pri žiaducich účinkoch sa odporúča používať označenie mikroelement (Ďurža a Khun, 2002).

Podľa Kováčika et al. (2000) sumarizáciou prvkov vyhovujúcich požadovaným kritériám vznikne asi 70 členná skupina ťažkých kovov, vypustením lantanoidov a aktinoidov asi 40 členná skupina. Ide o nasledujúce prvky: lantán (La), cér (Ce), praeodým (Pr), zirkónium (Zr), hafnium (Hf), tórium (Th), vanád (V), niób (Nb), tantal (Ta), chróm (Cr), molybdén (Mo), volfrám (W), urán (U), mangán (Mn), rérium (Re), železo (Fe), kobalt (Co), nikel (Ni), ruténium (Ru), ródium (Rh), paládium (Pd), osmium (Os), irídium (Ir), platina (Pt), meď (Cu), striebro (Ag), zlato (Au), zinok (Zn), kadmium (Cd), ortuť (Hg), gálium (Ga), indium (In), tálium (Tl), germánium (Ge), stroncium (Sr), olovo (Pb), arzén (As), selén (Se), bizmut (Bi), antimón (Sb), telúr (Te).

Bencko et al. (1995), rozdeľujú ťažké kovy - rizikové stopové prvky - do štyroch skupín:

1. **esenciálne** - sem zaraďujeme prvky z hľadiska nevyhnutnosti pre rastliny a živočíšny organizmus (Fe, I, Cu, Co, Mn, Se, Cr a ďalšie),
2. **pravdepodobne esenciálne** - sú to prvky, ktorých esencialita nie je úplne preukázaná (Ni, F, Br, As, V, Cd, Be, Sr a ďalšie),
3. **neesenciálne** - sú to prvky, ktoré sa stabilne vyskytujú v rôznych koncentráciách pri výstavbe rastlinných a živočíšnych organizmov a súčasné znalosti o ich metabolických procesoch v organizme zatiaľ nedovoľuje ich

zaradiť do niektorej z predchádzajúcich skupín (Al, Hg, Ge, Si, Ag, Ti, Rb a ďalšie),

- 4. toxické prvky**- sú prvky, ktoré majú negatívny účinok na organizmus už pri nízkych koncentráciách (As, Cd, Pb, Hg).

Biologický význam prechodných prvkov spočíva v ich schopnosti vytvárať chelátové komplexy predovšetkým s bielkovinami a inými zložitými organickými látkami.

Už nepatrné prekročenie optimálneho množstva je pre organizmus škodlivé. Preto sú určené najvyššie prípustné obsahy uvedených prvkov v potravinách (Poláček et al., 2005).

Z hľadiska zabezpečovania zdravia ľudskej populácie sa za dôležité považuje ochrana potravného reťazca pred kontamináciou ťažkými kovmi, ktorá je z 20% spôsobená vlastnou poľnohospodárskou činnosťou a z 80% ide o znečistenie z cudzích zdrojov, predovšetkým priemyselnou činnosťou. Tento fakt si vynútil zvýšený záujem o kontrolu zdravotnej nezávadnosti vyrábaných potravín z hľadiska obsahu toxických, ale aj rizikových kovov. K prvej skupine patria toxické prvky ako kadmium, olovo, arzén, ortuť, cín, hliník atď. a zo skupiny rizikových prvkov je to najmä železo, zinok, selén, meď, ktoré sú síce esenciálne, ale v nadlimitnom množstve spôsobujú oxidačné zmeny v potravinách alebo môžu poškodzovať zdravie konzumenta (Toman et al., 2000).

Znečisťovaním životného prostredia sa zvyšuje záujem o dôsledky pôsobenia týchto prvkov na živé organizmy. Na druhej strane mikroelementy, aj keď ich význam sa často podceňuje, zohrávajú kľúčovú úlohu v mnohých enzýmových systémoch a tým majú rozhodujúci vplyv nielen na úžitkovosť, ale aj na zloženie mlieka. Dávajú informácie z hľadiska fyziológie výživy, aj základnú informáciu o zdravotnom stave dojnice. Možno povedať, že mikroelementy sa podieľajú aj plnia rôzne biologické funkcie organizmu. Ich toxicita závisí od druhu zvierat, dávky a od ich dĺžky pôsobenia na organizmus zvierat. Sledovanie hospodárskych zvierat v takýchto oblastiach umožňuje rýchlo zhodnotiť zaťaženie oblasti, ktorá je vystavená emisiám toxických látok (Hiščáková, 2003).

#### **1.4.1 Zdroje a výskyt ťažkých kovov**

Znečisťujúce látky sa do prostredia dostávajú z rôznych zdrojov a na základe svojich fyzikálno-chemických vlastností sú transportované a zúčastňujú sa biochemických cyklov v jednotlivých zložkách životného prostredia – v ovzduší, vodnom prostredí, pôde, horninách či segmentoch. Vstupujú do potravného reťazca, prostredníctvom ktorého sa

dostávajú do ľudského organizmu, kde dochádza k ich premene buď na neškodné metabolity (detoxikácia), ktoré sa ľahko vylúčia, alebo sa vytvoria škodlivé, reaktívne produkty (Cimboláková a Nováková, 2009)

Kontaminácia pôd a rastlín cudzorodými látkami je jedným z hlavných činiteľov, ktoré sa podieľajú na zdravotnom stave obyvateľstva. Výskyt ťažkých kovov v rastlinách súvisí s ich prítomnosťou v pôdach. V prirodzených podmienkach je obsah ťažkých kovov v rastline podmienený genetickým potenciálom rastliny, no súčasne vysoké a často nekontrolovateľné antropogénne znečisťovanie môže viesť k zvýšeniu ich koncentrácie v rastlinách a k následnému možnému vstupu ťažkých kovov do potravinového reťazca (Peltznerová et al., 2009).

Za účelom zlepšenia pôdnej úrodnosti sa do pôd aplikujú priemyselné hnojivá, bez ktorým si dosahovanie kvalitných a vysokých úrod nemožno predstaviť. Tie okrem základných mikroelementov môžu obsahovať aj sprievodné stopové ióny niektorých rizikových prvkov (Cd, As, Cr, Pb, Zn, Ni) (Kováčik et al., 2000).

Rastlinné druhy majú rôznu citlivosť na toxické kovy. Mnohé druhy dobre prosperujú na pôdach obsahujúcich toxické koncentrácie ťažkých kovov, iné sú výrazne poškodzované. Na pôdach kontaminovaných rizikovými kovmi je možné pestovať rastliny, ktoré majú schopnosť ich zvýšenej akumulácie bez závažného poškodenia vlastného metabolizmu (Peltznerová et al., 2009). Rozbory Ďuržu a Khuna (2002) poukazujú na najväčší obsah kovov v koreňoch, potom listoch a najmenej v semenách plodoch, hľúzách a bulvách rastlín.

Od počiatku priemyselnej revolúcie dochádzalo k dramatickému zvyšovaniu úrovne kontaminácie biosféry ťažkými kovmi. Z pomedzi množstva zdrojov sa v najväčšej miere na kontaminácii pôdy podieľa metalurgický priemysel. Vo väčšine vyspelých krajín je v súčasnosti prvoradou úlohou starostlivosť o kontaminovanú pôdu z dôvodu perzistencie ťažkých kovov v životnom prostredí a negatívneho pôsobenia na prostredie a ľudské zdravie (Cui et al., 2005).

Väčšia časť znečistenia ovzdušia ťažkými kovmi pochádza zo spaľovania fosílnych palív a spracovania kovov. Atmosférické znečistenie môže byť prenášané v plynnej, kvapalnej a tuhej fáze, pričom kvapalná a tuhá fáza je transportovaná vo forme aerosólov. Tuhé zložky sú obvyčajne transportným médiom pre rôzne kovy nachádzajúce sa v podobe iónov, molekúl, prašných častíc alebo aj v plynnej fáze (Ďurža a Khun, 2002).

### 1.4.2 Vstup kovov do organizmu

Vstup kovov do organizmu môže fungovať na rôznych úrovniach, perorálne spolu s potravou, dýchacími cestami vo forme aerosólu, pri kontakte kovu alebo jeho zlúčenín s pokožkou alebo intravenózne, väčšinou pri medicínskom zákroku. Na bunkovej úrovni je však situácia zložitejšia. Kovy obecné nemôžu prenikať samovoľne cez cytoplazmatickú membránu na rozdiel od plynov. Bunky si vytvorili celý rad mechanizmov pre transport kovových prvkov. Pre ióny kovov existujú v cytoplazmatických membránach špeciálne receptory a rôzne prenášače, ktoré fungujú vzhľadom k iónovým polomerom prenášaných kovov na báze transportu, čiže za spotreby energie. Transportné mechanizmy sa líšia pre rôzne kovové prvky priečne periodickou sústavou prvkov (Ma et al., 2009).

### 1.4.3 Toxicita ťažkých kovov

Živé organizmy sa zapojili do zložitého balansu v interakcii s ťažkými kovmi. Na jednej strane, organizmy majú využiť jedinečnú chémiu kovových iónov na rôzne účely. Na druhej strane, rovnaké chemické zloženie je aj u základných kovov toxické pri zvýšených koncentráciách (Baum, 1990).

Napriek tomu, že dosiaľ sa ani teoretici rôznych vedných odborov nezhodli na jednotnom výklade pojmu toxicita, ekológovia a environmentalisti sa musia tejto problematike náležite venovať a zohľadňovať pri tom súvislosti, ktoré iní odborníci zatiaľ nedoceňujú. Napríklad, ak sa aj pre určité prostredia limitujú koncentrácie ťažkých kovov s ohľadom na zdravotnú bezpečnosť živých organizmov, environmentalisti upozorňujú na mnohé prírodné procesy, vďaka ktorým nastane také skoncentrovanie toxických prvkov, že sa stávajú reálne nebezpečnými. Rovnako však platí aj opačný princíp, keď ani pri zvýšenej koncentrácii ťažkých kovov v prostredí nemusia byť za určitých podmienok toxické (Babčan et al., 1999).

Bystrická et al. (2009) zdôrazňujú, že toxicita ťažkých kovov závisí od viacerých faktorov ako je mobilita, rozpustnosť, pH a redoxný potenciál pôdy. Na stavbe atómu ťažkého kovu závisí chemická reaktivita, teda aj biologický účinok (Prokeš et al., 2005). V ekosystémoch sa môžu ťažké kovy pohybovať špecifickými cestami svojich biogeochemických cyklov. Sú zväčša považované za chemické kontaminanty potravín, pričom prítomnosť niektorých z nich v potravinách môže byť výsledkom bioakumulácie geneticky vlastnej, určitým rastlinným alebo živočíšnym organizmom. Toxicita ťažkého



kovu súvisí s dosiahnutím určitej prahovej koncentrácie daného kovu v organizme. Nadmerný obsah esenciálnych a neesenciálnych kovov spôsobuje narušenie metabolických dejov a pôsobí následne fytotoxicky. V stopových koncentráciách je rada kovov pre organizmy dokonca nevyhnutná. Väčšinou ide o esenciálne prvky ako je meď, zinok, chróm alebo železo, ktoré sú súčasťou niektorých enzýmov a ich nedostatok sa môže prejaviť závažnými ochoreniami (Bystrická et al., 2009).

Vstrebávanie kovových iónov v tráviacej sústave závisí na: fyzikálno-chemických vlastnostiach iónov kovu a jeho zlúčenín, pH v tráviacej sústave, biotransformácii zlúčeniny kovu črevnou mikroflórou, množstvom a zložením potravy, prítomnosťou komplexotvorných organických látok, interakcii kovu s inými kovmi pri vstrebávaní, biochemickým mechanizmom vstrebávania a fyziologickým stavom organizmu (Bencko et al., 1984).

Toxicita ťažkých kovov sa prejavuje predovšetkým na malých cievach. Tieto poškodené cievy sú príčinou typických príznakov otravy ťažkými kovmi. Poškodené môžu byť orgány – pečeň, obličky. Dôležité je, že sa v týchto orgánoch a tiež v čreve kovy silne koncentrujú. Zaujímavá je tendencia ťažkých kovov ukladať sa do „depozitu“, kedy sa po prerušení ich prívodu uvoľňujú celé mesiace. Vráťane aj tých, ktoré organizmus potrebuje ako stopové prvky – viažu sa na špeciálne nízkomolekulové bielkovinové štruktúry – tzv. metalotioneíny (Lullmann et al., 2004).

Problematika toxicity chemických prvkov sa vo vzťahu k životnému prostrediu stáva zdanlivo čoraz zložitejšou. Stále viac sa uplatňujú nové vedecké poznatky a dnes už nestačí len poukázať na to, že v regióne sa vyskytuje toxický prvok, treba vedieť zhodnotiť, za akých reálnych podmienok sa môže stať aktívne toxický pôsobiacim prvkom na živé organizmy (Babčan et al., 1999).

**Tabuľka č. 3:** Najvyššie prípustné množstvo vybraných kontaminantov v potravinách platné v Slovenskej republike (Potravinový kódex SR)

<b>Chemický prvok</b>	<b>Najvyššie prípustné množstvo v mg.kg<sup>-1</sup></b>	<b>Potravina</b>
<b>Kadmium</b>	0,005	potraviny pre dojčatá a malé deti na báze mlieka
	0,01	mlieko, pivo
	0,05	výrobky z mlieka
	0,06	tvrdé syry
	0,1	ostatné potraviny
<b>Olovo</b>	0,1	vaječné výrobky
	0,3	mliečne výrobky
	0,5	mäkké syry
	0,7	tvrdé syry, ryža
	10,0	čaj na prípravu nápoja
	1,0	ostatné potraviny
<b>Meď</b>	0,4	tuky, mlieko
	0,8	potraviny pre dojčatá a malé deti na báze mlieka
	2,5	výrobky z mlieka okrem tvrdých syrov
	3,0	zemiaky, vajcia a výrobky z vajec
	5,0	mäso a mäsové výrobky
	25,0	ostatné potraviny
	<b>Ortuť</b>	0,02
0,03		vajcia, ovocie
0,05		zelenina
<b>Arzén</b>	0,1	mäso, mäsové výrobky, múka, vajcia
	0,2	obilie, nápoje
	1,0	cukor, cukrovinky
	0,5	tvrdé syry, ovocie

## 1.5 Olovo

Olovo je prvok skupiny IV b periodického systému s relatívnou atómovou hmotnosťou 207,19, atómovým číslom 82, špecifickou hmotnosťou 11,34, bodom topenia 327,5°C a bodom varu 1740°C. V kryštalickej forme je to modro-strieborno biely, mäkký kov. Možné oxidačné stavy: 0, +2, +4. Vo väčšine anorganických zlúčenín sa olovo vyskytuje v dvojmočnej forme. Anorganické soli olova sú väčšinou zle rozpustné s výnimkou octanu, dusičnanu, chlorečnanu a do určitej miery i chloridu (Bencko et al., 1984). Ľahko sa rozpúšťa v kyselinách a je neušľachtilým kovom. V H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sa pokrýva tenkou vrstvou nerozpustného síranu a ďalej sa nerozpúšťa. Na vzduchu sa pokrýva vrstvičkou oxidu. S kovmi tvorí ľahko zliatiny (Kulveitová, 2007).

**Tabuľka č. 4:** Základné údaje o olove (Ďurža a Khun, 2002)

<b>Z</b>	<b>Značka prvku</b>	<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Oxidačné čísla</b>	<b>Teplota topenia (°C)</b>	<b>Hustota (kg.dm<sup>-3</sup>)</b>
82	Pb	207,2	II, IV	327,4	11,27

Ďurža a Khun (2002) rozdeľujú olovo podľa stupňa čistoty na tri druhy:

- morené,
- chemické,
- postriebrené.

Prvý je najčastejší a využíva sa pri výrobe farbív, kyselinových akumulátorov, tetraetylolova. V káblovom priemysle sa najviac využíva druhý druh a tretí hlavne v stavebníctve.

Výskyt olova v potravinách a nápojoch je výsledkom dlhoročného využívania alkylových zlúčenín olova ako prídavných látok do benzínu (Kováčik et al., 2000).

Olovnatý benzín obsahuje antidetonačnú prísadu organokovovú zlúčeninu tetraetylplombán Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, ktorej spaľovacie splodiny unikajú do ovzdušia. Mnohé štáty vrátane Slovenska, prechádzajú na výrobu bezolovnatých benzínov (Poláček et al., 2005). Prokeš et al. (2005) upozorňujú na schopnosť olova absorbovať sa nielen pľúcami, ale

i kožou, preto si treba dávať pozor pri poliatí benzínom a je nutné sa dôkladne umyť vodou a mydlom.

Ďalšími znečisťovateľmi sú metalurgický priemysel, najmä výroba olova (17%), spaľovanie uhlia, nafty a dreva v energetike a v domácnosti (4%). Na značenie ciest sa používa tzv. chrómová žltá  $\text{PbCrO}_4$ . Zlúčeniny olova sa používajú ako prísady do PVC a skiel. Vo veľkom množstve sa olovo používa na výrobu olovených akumulátorov. Odtiaľ sú ďalšie možnosti znečistenia životného prostredia zlúčeninami olova a ich príjem rastlinami a živočíchmi (Poláček et al., 2005).

Prirodzeným zdrojom olova pre rastliny je jeho obsah v pôde, ktorý je podmienený geologickými vlastnosťami podložia. Olovo sa kumuluje v povrchových vrstvách pôdy, čo prispieva k jeho väčšiemu kolobehu v ekosystémoch, a tým sa podstatne zvyšuje jeho nebezpečenstvo pre človeka a zvieratá. Jedným z hlavných zdrojov olova v kontaminovaných pôdach sú imisie z hutí, aplikácie čistiarenských kalov a hnojív do pôdy, doprava i gravitačné depozície (dažďom, snehom, krúpami) (Peltnerová et al., 2009). Jeho doba zotrvania je taká dlhá, že ho možno považovať za stály v pôdach (Ďurža a Khun, 2002).

Smernica rady 98/83/ES pripúšťa maximálny obsah olova v pitnej vode  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Štúdie odporúčajú redukovať medznú hodnotu na  $2 \mu\text{g.l}^{-1}$  a pre kojencov na  $1 \mu\text{g.l}^{-1}$  (Ďurža a Khun, 2002).

Oxid uhoľnatý, uhl'ovodíky, oxidy dusíka a zlúčeniny olova sú hlavnými zložkami emisií z dopravy (Ďurža a Khun, 2002). Podľa Prokeša et al. (2005) by nemal prekročiť obsah olova vo vzduchu  $0,2 \text{mg.m}^{-3}$ .

Nádejným spôsobom dekontaminácie odpadov je využitie mikroorganizmov. Napríklad niektoré baktérie rodu *Xanthomonas* metabolizujú olovo na nerozpustné koloidy (Prokeš et al., 2005).

Olovo je najrozšírenejším ťažkým kovom a jeho príjem z potravín vzhľadom k toxicite zlúčenín olova patrí k najrizikovejším (Peltnerová et al., 2009). Z vonkajšieho prostredia preniká ako kovové olovo, anorganické ióny, soli a organické zlúčeniny do potravinového reťazca a môže vážne poškodiť organizmus človeka (Kováčik et al., 2000).

Olovo sa v organizme najskôr kumuluje v mäkkých tkanivách (obličkách, pečeni), neskôr sa redistribuje do kostí, zubov a vlasov. Malé množstvo sa kumuluje v mozgu a to prevažne v sivej mozgovej hmote a v bazálnych gangliách. Počas akejkoľvek záťaže organizmu (tehotenstvo, laktácia, menopauza, osteoporóza a pod.) sa usadzuje v mineralizovaných tkanivách (Melicherčík a Melicherčíková, 1997). Anorganické

zlúčeniny olova sa prenášajú v krvi viazané na povrchu erytrocytov. Počas zlúčenín olova u ľudí je 20 dní v krvi, 35 dní v erytrocytoch a najviac v kostiach, 600 – 3000 dní (Prokeš et al., 2005).

Kováčik et al. (2000) zistili, že pri nedostatku alebo nadbytku bielkovín v potrave sa zvyšuje toxicita olova a konzumácia mlieka zvyšuje jeho absorpciu. Vápnik a železo sú známe tým, že znižujú toxicitu olova a kadmia. Vitamíny, zinok a horčík v strave majú profylaktický účinok pred toxickými vplyvmi olova (Melicherčík a Melicherčíková, 1997).

Koncentrácia olova v rôznych druhoch vzoriek mlieka (sušené, dojčenskej výživy, kravské, byvolie, kondenzované a ľudské), ktorá sa stanovila na základe elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrofotometrickej techniky, sa zistilo, že kondenzované mlieko obsahuje veľké množstvo olova. Materské mlieko, naopak, najmenšie množstvo (Khalid et al., 1987).

Slanina et al. (1991) potvrdili významnú koncentráciu olova v blízkosti komunikácií na rastlinách až do vzdialenosti 100 – 150 m. Krmivo z okolia takýchto komunikácií nie je vhodné na kŕmenie hospodárskych zvierat. Olovo sa krvným obehom dostáva do orgánov, poškodzuje cievy, mozog, pľúca, obličky a CNS. Podporuje vyplavovanie draslíka z buniek, blokuje delenie buniek a transport železa do erytrocytov.

O kumulatívnej toxicite olova pri prežúvavcoch (kravy, ovce) platia nasledujúce údaje: horná, ešte neúčinná denná dávka olova je  $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$  živej hmotnosti. Biochemické zmeny sa zisťujú už pri dennej dávke  $0,3 - 0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$  živej hmotnosti, čo zodpovedá obsahu cca 15 – 20 mg olova v kg krmiva. 100 mg olova denne pre dospelý hovädzí dobytok je bez zjavného biologického účinku. Zjavný účinok možno očakávať, ak koncentrácia olova v krmive dosiahne  $50 \text{ mg.kg}^{-1}$  v sušine. Pri  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$  olova v krmive sa účinok prejaví pri všetkých zvieratách.

Horná hranica znesiteľnosti olova v krmive je pri prežúvavcoch  $250 \text{ mg.kg}^{-1}$ , ak sa takéto množstvo nepodáva dlhšie ako jeden týždeň (Slanina et al., 1991).

Jaroš (1988) popisuje akútnu otravu olovom ako vyskytujúcu sa mimoriadne zriedkavo. Chorý má v ústach sladkú kovovú príchuť, zvýšenú saliváciu, zvracia, má kolikové bolesti brucha, často retenciu moču i stolice. Pokles krvného tlaku a hypotermia dopĺňajú obraz choroby.

Prvé príznaky chronickej otravy olovom sú nenápadné a málo špecifické. Objavuje sa zvýšená únava, malátnosť, nechutenstvo. Denný príjem olova v množstve 2 mg spôsobí chronickú otravu po niekoľkých mesiacoch (Melicherčík a Melicherčíková, 1997).

Olovo skraca životnosť červených krviniek a pozorované sú zmeny v krvnom obraze. Dospelí muži majú vyššie hladiny olova v krvi než dospelé ženy. Jedným z dôvodov môže byť aj vyšší počet erytrocytov u mužského pohlavia. Reakcie organizmu na danú koncentráciu olova v tele človeka sú individuálne. Ženy sú 1,3 až 1,5-krát citlivejšie na toxické pôsobenie (Melicherčík a Melicherčíková, 1997).

Normálna koncentrácia olova v krvi je  $0,73 - 2,4 \mu\text{mol.l}^{-1}$ . Najvyššia prípustná koncentrácia olova v krvi je  $3,43 \mu\text{mol.l}^{-1}$ . Za patologickú koncentráciu olova v krvi sa pokladajú hodnoty nad  $3,864 \mu\text{mol.l}^{-1}$  (Jaroš, 1988).

Prokeš et al. (2005) popisujú pri malých dávkach olova stimulačný účinok so zvýšenou syntézou DNA a bielkovín, so zvýšením delenia buniek a s produkciou erytrocytov. Takýto jav (pozitívny účinok malých, negatívny účinok vyšších dávok) je všeobecne nazývaný *hormesis* a je známy u mnohých organických aj anorganických zlúčenín, dokonca i u ionizačného žiarenia.

## 1.6 Kadmium

Kadmium je druhým prvkom v triáde II b skupiny (Zn, Cd, Hg) periodického systému prvkov (Ďurža a Khun, 2002). Je to biely, lesklý, mäkký kov. Tavením kovového kadmia vzniká jedovatý kysličník kademnatý, ktorý má dráždivý účinok (Jaroš, 1988).

**Tabuľka č. 5:** Základné údaje o kadmiu (Ďurža a Khun, 2002)

Z	Značka prvku	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Oxidačné čísla	Teplota topenia	Hustota (kg.dm <sup>-3</sup> )
48	Cd	112,40	II	320,9	8,65

Pôsobí ako kumulatívny jed, pretože sa v priebehu rokov hromadí v pečeni, obličkách, pľúcach i vlasoch (Poláček et al., 2005). Významný je toxický účinok na myokard (Prokeš et al., 2005).

Obsah kadmia v prírode je malý, vo forme zlúčenín sprevádza zinočnaté rudy. Používa sa ako antikoročná úprava elektrotechnických súčiastok, do zliatin a na zhotovenie nikel- kadmiových akumulátorov (Poláček et al., 2005). Jeho zliatiny s bórom dobre pohlcujú neutróny a preto sa z nich vyrábajú regulačné tyče do jadrových reaktorov (Kulveitová, 2007).

Kadmium bolo objavené ako súčasť zinkových rúd v roku 1817 F. Stromeyerom. Obsah kadmia v zemskej kôre je asi dvojnásobný ako obsah striebra. Nízke koncentrácie kadmia sú v atmosfére a následne v pôde a vode zvyšované sopečnou činnosťou. V Európe pripadá do úvahy len sicílska sopka Etna, ktorá ročne uvoľní do atmosféry okolo 20 000 kg kadmia. Koncentrácia prostredia je závažná najmä v blízkom okolí sopky (Melicherčík a Melicherčíková, 1997).

Vplyv kadmia na biochemické pochody v organizmoch spočíva vo väzbe na skupinu SH. Toxicitu kadmia znižuje zinok. Kadmium zosilňuje a predlžuje hyperglykemický efekt adrenalínu, znižuje aktivitu pepsínu, trypsínu a aktivuje arginázu. Preukázal sa aj karcinogénny účinok kademnatých iónov (Slanina et al., 1991). Kumulácia kadmia v organizme závisí aj od komplexu antagonistických interakcií medzi kadmiumom a zinkom. Pri zvýšenom príjme kadmia do organizmu je zinok vytláčaný z väzieb, čo je príčina toxického účinku kadmia (Hiščáková et al., 2003).

Kadmium je abiogénny prvok a je jeden z najtoxickejších chemických prvkov vo forme pár a svojich rozpustných zlúčenín. Zlúčeniny kadmia sú veľmi toxické a v niektorých prípadoch aj karcinogénne. Dávka 30-40 mg kadmia je smrteľná. Z uvedeného vyplýva, že kadmium v súčasnosti predstavuje ekologicky jeden z najrizikovejších prvkov (Poláček et al., 2005).

Zdrojom znečistenia životného prostredia sú kovohute. Kadmium sa dostáva do atmosféry tiež spaľovaním nekvalitného uhlia a olejov. Zdrojom sa stáva aj fajčenie a to nielen pre fajčiara. Z dymu jednej cigarety sa inhaláciou dostane do pľúc asi 0,1 – 0,2 mg kadmia (Prokeš et al., 2005).

Do pôdy sa tento prvok dostáva prostredníctvom odpadových vôd, aplikáciou kalov z čistiarní odpadových vôd, kompostov a v minulosti aj aplikáciou fosforečných priemyselných hnojív vyrobených z apatitov dovezených z Tuniska, Alžírsku, Maroka, Toga a Senegal (Poláček et al., 2005). Koncentračné rozmedzie kadmia v pôdach sa pohybuje od 0,01 do 15 mg.kg<sup>-1</sup>, najčastejšie odhadujeme hodnoty medzi 0,1 – 2,5 mg.kg<sup>-1</sup> a za priemernú hodnotu kadmia v pôdach sa považuje 0,35 mg.kg<sup>-1</sup> (Ďurža a Khun, 2002).

Smernica rady 98/83/ES prísne limituje maximálny obsah kadmia v pitnej vode hodnotou 5,0 µg.l<sup>-1</sup>. Kontaminácia pitnej vody je spôsobená najčastejšie kadmiumom obsiahnutým v pozinkovaných alebo pokadmiovaných vodovodných kohútikoch a trubkách (Ďurža a Khun, 2002).

Kadmium sa do prostredia dostáva z rôznych zdrojov, a preto sa stáva nebezpečným z hľadiska kontaminácie potravín. Pre hospodárske zvieratá tvorí zdroj

kadmia blízkosť priemyselných oblastí a iné antropogénne činnosti, ktoré zvyšujú príjem kadmia inhalačnou cestou a cestou plodín pestovaných v kontaminovaných oblastiach, ako aj krmív živočíšneho pôvodu (Slanina et al., 1991).

Všeobecne v potravinách je obsah kadmia nízky (Slanina et al., 1991).

Podľa Šalgovičovej et al. (2010) bolo najvýraznejšie prekročenie stanovených maximálnych prípustných množstiev kadmia v domácej produkcii za rok 2009 v sušenom mlieku (4,5%), vaječných výrobkoch (4,5%), zemiakoch (2,1%) a v dovoze v olejninách (5,5%), v zemiakoch (4,3%) a vaječných výrobkoch (2,2%). Priemerné nálezy kadmia v zemiakoch a rybách z domácej produkcie i z dovozu majú klesajúcu tendenciu a tieto hodnoty sú pod stanoveným hygienickým limitom, pričom vyššie priemerné nálezy boli u vzoriek z dovozu v oboch vybraných komoditách.

Rastliny majú veľkú schopnosť kumulovať zlúčeniny kadmia vo svojich pletivách. Najviac kadmia sa kumuluje v listoch a stonkách, menej v koreňoch a hľuzách, najmenej v plodoch. Tabak transportuje do listov 75 – 80% prijatého kadmia. V obilninách je kadmium sústredené do obalových vrstiev. Vegetariáni, ktorí konzumujú znížený výber potravín a takmer výlučne rastlinného pôvodu, sú vystavení pri konzumácii výrobkov z nízkovymieľanej múky riziku prívodu škodlivého množstva kadmia do organizmu (Melicherčík a Melicherčíková, 1997).

Významným zdrojom kadmia zostáva pre prežívavce pobyt na pasienkoch a príjem kadmia z čiastočiek zeminy pri spásaní porastov (Kováčik et al., 2000).

Organizmus novorodenca má prakticky nulovú koncentráciu kadmia. Dospelý nefajčiar môže mať v organizme už 20 – 30 mg tohto prvku. Percento absorpcie ovplyvňuje veľa faktorov, napr. vek, koncentrácia, množstvo súčasne prijatých bielkovín, vápnika, vitamínu D a zinku. Nedostatok vápnika a železa v organizme zvyšuje absorpciu kadmia, podobne je to aj pri nedostatku zinku (Melicherčík a Melicherčíková, 1997).

Príjem kadmia potravou je spolu s profesionálnou expozíciou hlavnou expozičnou cestou pre populáciu. Na základe analýz jednotlivých zložiek potravy a výsledkov a spotrebných štúdií bolo dokázané, že denný príjem vo väčšine zemí sa pohybuje v priemere okolo 50 µg kadmia (Bencko et al., 1984).

Patra et al. (2008) zo svojich výskumov usudzujú, že zvýšenie hladiny kadmia a olova v mlieku v dôsledku prírodných expozícií dojníc na tieto jedovaté látky výrazne ovplyvňuje zloženie stopových minerálnych látok v zložení mlieka a tieto hodnoty následne ovplyvňujú kvalitu a nutričnú hodnotu mlieka.



Vek a príjem mlieka má výrazný vplyv na vstrebávanie tohto kovu do organizmu (Bencko et al., 1984).

Pri inhalácii prachu kadmia vznikajú horúčky, dýchavica, kašeľ, cyanóza, bronchopneumónia, opuch pľúc, šok, ba môže nastať aj smrť. Pri perorálnom požití vznikajú gastroenteritídy s vracaním, hnačkami až šokovým stavom. Pri dlhotrvajúcej expozícii kadmia inhalačnou alebo perorálnou cestou sa zvyčajne neskôr poškodia obličky. Sprievodným prejavom otravy býva anémia (Jaroš, 1988).

Symptómy pľúcneho emfyzému a tubulárnej proteonúrie v dôsledku poškodenia obličiek sú charakteristické pre chronickú otravu kadmium (Bencko et al., 1984).

V oblasti s vysokou kontamináciou povrchových vôd kadmium bol zistený zvýšený výskyt rakoviny, a to najmä prostaty, tráviaceho ústrojenstva, ľadvín, pečene a pľúc. Má tiež negatívny vplyv na plod. Môže spôsobovať poruchy vo vaskulárnej endotelii plodu, oslabuje tok krvi matky do placenty (Ďurža a Khun, 2002).

Prokeš et al. (2005) zisťujú zdanlivo pozitívny účinok aj u kadmia. Napríklad u krýs je možné pozorovať po krátkej dobe, po podávaní niekoľko miligramov na kilogram potravy zlepšenie niektorých hematologických a biochemických parametrov.

## 1.7 Med'

Med' je červenohnedý, mäkký, ťažný kov s výbornou vodivosťou. Na vzduchu sa pokrýva zelenou vrstvou zásaditých uhličitanov mednatých. V znečistenom ovzduší taktiež vrstvou čiernych sulfidov alebo oxidov (Kulveitová, 2007).

**Tabuľka č. 6:** Základné údaje o medi (Ďurža a Khun, 2002)

<b>Z</b>	<b>Značka prvku</b>	<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Oxidačné čísla</b>	<b>Teplota topenia</b>	<b>Hustota (kg.dm<sup>-3</sup>)</b>
29	Cu	63,55	I, II, (III)	1084	8,93

V prírode nachádza rýdza alebo v zlúčeninách s prvkami 16. skupiny. Najdôležitejšou rudou je podvojný sulfid chalkopyrit CuFeS<sub>2</sub>, ďalej chalkosin Cu<sub>2</sub>S, kuprit Cu<sub>2</sub>O, zelený minerál malachit CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub> a modrý minerál azurit 2CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>. Sulfidy a oxidy sú čierne (Kulveitová, 2007).

Kovová meď je pre svoju malú rozpustnosť pomerne neškodná, niektoré jej zlúčeniny sú však značne toxické, najmä octan meďnatý, zásaditý uhličitan meďnatý a síran meďnatý a modrá skalica. Soli medi dráždia dýchací a tráviaci systém. Toxická dávka síranu meďnatého je 10 g (Jaroš, 1988).

Ióny medi majú adstringentný a fungicídny účinok. Na ich prítomnosť sú mimoriadne citlivé riasy. Už v množstve  $10^{-6}$  M brzdí meď ich rast. Má tiež mierne oligodynamický účinok (Prokeš et al., 2005).

Kujnosť, ťažnosť a dobrá tepelná a elektrická vodivosť, korózna stálosť, schopnosť vytvárať zliatiny a červený vonkajší vzhľad umožňujú široké využitie medi v elektrotechnickom, strojárskom a automobilovom priemysle. Viac ako 50% celosvetovej spotreby medi má elektrotechnický priemysel. Široko sa využíva pri výrobe tepelných výmenníkov, elektrických vodičov, transformátorov v generátoroch. Vyrábajú sa z nej aj panvice, varné kotly, chladiče a drobné mince. Pretože je meď jedovatá, nádoby z nej vyrobené sa musia pocínovať (Ďurža a Khun, 2002).

Obsah medi v pôde je závislá od množstva organických látok a taktiež od obsahu pôdných koloidov (Poláček et al., 2005).

Ďurža a Khun (2002) uvádzajú, že meď sa v pôde môže nachádzať vo forme:

- rozpustných iónov,
- anorganických a organických komplexov,
- komplexov v humuse,
- ako vymeniteľný prvok,
- adsorbovaná hydroxidmi Fe, Al a Mn,
- adsorbovaná na ílovito – humusový komplex,
- viazaná v kryštálovej mriežke niektorých minerálov.

Smernica rady 98/83/ES udáva maximálny obsah medi v pitnej vode  $2,0 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

V okolí hutí spracovávajúcich rudu bohatú na meď môžu jej koncentrácie dosahovať v ovzduší vysoké hodnoty. Pri tejto koncentrácii medi vo vzduchu predstavuje denný príjem inhaláciou len 1% priemerného celkového denného príjmu. Zdrojom emisií do ovzdušia sú predovšetkým hutné prevádzky spracúvajúce horniny bohaté na meď, výrobné železa a ocele, zlievarne mosadze a bronzu, sekundárne tavenie medi a ďalšie (Ďurža a Khun, 2002).

Balog et al. (2007) uvádzajú, že biokomplexy medi zaberajú po komplexoch železa druhé miesto vo funkcii katalyzátorov redoxných reakcií. Sú súčasťou viacerých

enzýmov prenášajúcich kyslík (hemocianín), komplex medi cerebrokuproín chráni zásoby kyslíka v mozgu. Najväčšie množstvo medi sa v organizme nachádza v bielkovine ceruloplazmín, ktorá sa tvorí v pečeni a nachádza sa v krvnej plazme.

Hladinu medi môže narušiť priveľa zinku, ale aj dlhodobé používanie antacid pri tráviacich problémoch (Ursell, 2001).

Telo dospelého človeka obsahuje priemerne 100 mg medi väčšinou viazanej na bielkoviny, ktoré sa vyskytujú vo všetkých tkanivách a tekutinách. Toto množstvo zaraďuje med' medzi prechodnými prvkami na tretie miesto, za železo a zinok. Hladiny medi v sére žien sú vo všetkých vekových skupinách vyššie ako u mužov (Melicherčík a Melicherčíková, 1997).

Med' sa vyskytuje v organizme prevažne vo forme zložitých komplexov, ako napríklad hemokyanínu, hemokupreínu, turacínu a ďalších proteínov medi s enzymatickou aktivitou. Obsah medi v živočíšnych tkanivách je pomerne malý a mení sa podľa obsahu medi v kŕmnych dávkach.

U kráv nedostatok medi spôsobuje pokles produkcie mlieka vyvolaný nedostatočnou látkovou premenou, ktorá je zase vyvolaná stratou chuti k žrádlu (Labuda et al., 1982). U kráv, ktorým bolo podávané  $4 \text{ mg.kg}^{-1}$  alebo  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  neboli nájdené žiadne poruchy rastu, reprodukcie, ani odchýlky v produkcii mlieka. Koncentrácia medi v obličkách bola u skupiny zvierat kŕmených touto dávkou približne dvojnásobná (Bencko et al., 1984).

Med' v strave chýba iba málokedy, určité množstvo získavame aj z vodovodného potrubia, či panvíc. Mierne môžu doplnky medi užívať ľudia nad 55 rokov a tí, čo užívajú vysoké dávky zinku, ale aj predčasne nenarodené deti a deti nesprávne živene nemoifikovaným kravským mliekom (Ursell, 2001).

U detí živeneých výhradne mliekom kravským bol opísaný nedostatok medi. Materinské mlieko obsahuje na začiatku dojčenia šesť až sedemkrát viac medi ako kravské mlieko (Melicherčík a Melicherčíková, 1997).

Nadbytok medi v organizme je toxický, blokuje membránový proces, 250 mg medi spôsobuje akútnu otravu. Riziko akútnej otravy môže vzniknúť pracovníkom v zlievaňach a u vinohradníkov z med'natých postrekov (Poláček et al., 2005).

Chronická otrava, spôsobená poruchami metabolizmu medi je známa ako Wilsonova choroba, ktorá sa prejavuje znížením koncentrácie viazaných med'natých iónov a zvýšením koncentrácie voľných med'natých iónov v krvi. Nadmerne sa med' vylučuje

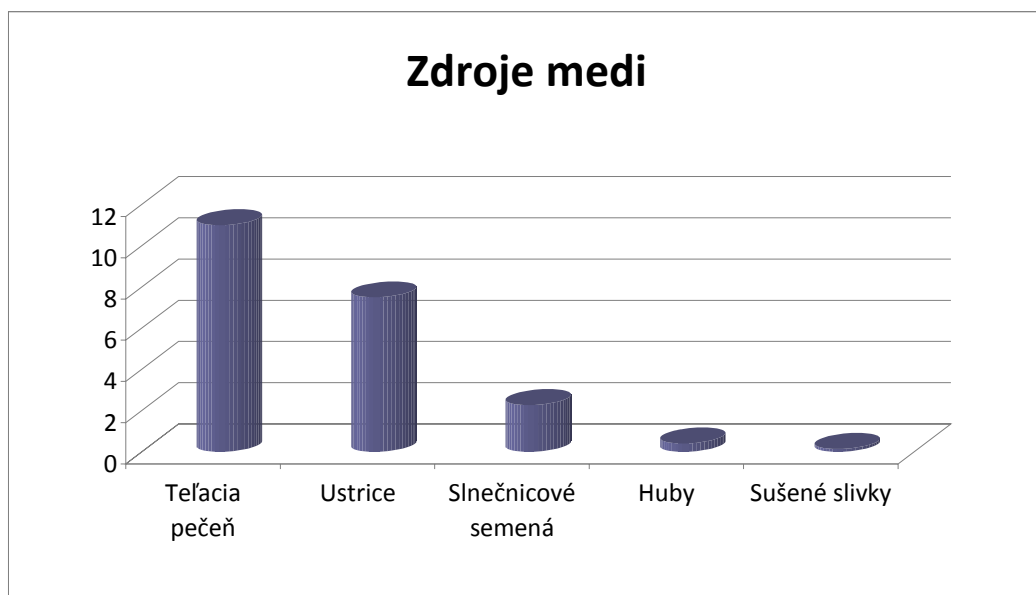
močom a hromadí sa v niektorých orgánoch, najmä v pečeni, mozgu a rohovke, kde môže spôsobiť degeneratívne zmeny (Melicherčík a Melicherčíková, 1997).

Z organizmu sa meď vylučuje najmä žlčou. Zvýšenie vylučovania medi močom vyvoláva vysoký príjem molybdénu. U zdravých ľudí je biologický polčas medi asi 4 týždne (Melicherčík a Melicherčíková, 1997).

Nedostatok medi znižuje syntézu bielkovín, čo sa prejaví na znížení úrod. Zvieratá kŕmené krmovinami s nedostatkom medi sú chudokrvné, trpia rachitídou (osobitne mladé) a dochádza k vypadávaniu srsti (Poláček et al., 2005).

Aj keď hospodárske zvieratá nie sú na prebytok medi citlivé, v posledných rokoch je výraznejší problém toxikóz z medi najmä u prežúvavcov. Okrem toho sa meď zúčastňuje na procesoch osteogenézy, na ochranných funkciách organizmu pigmentácii a keratinizácii srsti a peria tým, že sa stáva zložkou bielkovín obsahujúcich meď s enzymatickou funkciou (Hiščáková et al., 2003).

**Graf č. 1:** Najvýznamnejšie zdroje medi mg.100 g<sup>-1</sup> potravy (Ursell, 2001)



## 1.8 Zinok

Obsah zinku v litosfére je 0,02%. Vyskytuje sa v zlúčeninách: ZnS (sfalerit), ZnCO<sub>3</sub> (smithsonit), a ZnO (zinkit) (Poláček et al., 2005).

**Tabuľka č. 7:** Základné údaje o zinku (Ďurža a Khun, 2002)

Z	Značka prvku	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Oxidačné čísla	Teplota topenia	Hustota (kg.dm <sup>-3</sup> )
30	Zn	65,38	II	419,4	7,14

Zinok je modrobiely, krehký kov. V rozmedzí teplôt 100 až 150 °C je tvárny, pri vyššej teplote opäť krehne a pri teplote nad 200 °C sa dá rozotrieť na prášok. Je stály aj vo vlhkom prostredí, pretože sa pokrýva kompaktnou vrstvičkou oxidu, ktorá ho chráni pred ďalšou oxidáciou. Vďaka tejto vlastnosti sa môže používať k ochrannému pozinkovaniu železných drôtov a plechov (Kulveitová, 2007).

Významnou zlúčeninou zinku je oxid zinočnatý ZnO. Je to biela vo vode nerozpustná zlúčenina, ktorá vzniká horením zinku. Používa sa ako biela nejedovatá farba. Ďalej slúži k výrobe špeciálnych skiel, glazúr a smaltov. Oxid zinočnatý má antiseptické účinky a používa sa do liečivých masť a zásypov (Kulveitová, 2007).

Aj vysoko chemicky čisté zlúčeniny zinku môžu obsahovať významné množstvá niektorých iných vysoko toxických kovov ako sú napríklad kadmium a olovo (Bencko et al., 1984).

Behom tavenia zinkovej rudy dochádza často k silným emisiám zinku do ovzdušia, sprevádzaným emisiami kadmia, olova, arzenu a iných kovov. Znečistenie pôdy sa objavuje v blízkom okolí zdrojov zinkových emisií (Bencko et al., 1984). Pomerne významným problémom kontaminácie pôd zinkom je vo všeobecnosti skutočnosť, že vnášané formy zinku sú výmenné a slabo viazané, čo zvyšuje ich dostupnosť pre rastliny. Pôdy, ktoré sú kontaminované, môžu znamenať environmentálny problém, je potrebné ich vápniť, lebo vápnenie znižuje jeho pohyblivosť (Ďurža a Khun, 2002). Zinok je ťažšie rozpustný v neutrálnych pôdach a naopak, v kyslých pôdach je jeho rozpustnosť a pohyblivosť vysoká (Poláček et al., 2005).

STN pre pitnú vodu určuje hraničnú hodnotu pre obsah zinku 5 mg.l<sup>-1</sup> (STN 757 111). V pitnej vode koncentrácia zinku často odpovedá koncentráciám v povrchových vodách. Používanie vodovodných potrubí vyrobených z materiálov, ktoré

okrem iných kovov obsahujú aj zinok, môže viesť k nálezu vyšších koncentrácií zinku v pitnej vode (Ďurža a Khun, 2002).

Spaľovanie uhlia a iných fosílnych palív ako aj tavenie neželezných rúd sú hlavné zdroje zinku, ktoré prispievajú k znečisteniu vzduchu (Ďurža a Khun, 2002).

Zinok je významný mikrobiogénny prvok pre živočíchy i rastliny. V organizme je súčasťou vyše 100 enzýmov, preto sú jeho funkcie mnohostranné. Má dôležitú funkciu pri syntéze bielkovín, ovplyvňuje metabolizmus sacharidov, lipidov a podporuje imunitný systém. Má antioxidantné vlastnosti (Poláček et al., 2005). Zabraňuje tvorbe kyslíkových radikálov, predlžuje hypoglykemický účinok inzulínu, zúčastňuje sa na fotochemickom procese videnia, ovplyvňuje zásobovanie organizmu Ca, Mg, Fe, Cu, I, Co a Mn. Lieči vypadávanie vlasov, bez neho sa často nedá vyliečiť arterioskleróza, lieči boľenie hlavy a súčasne zlepšuje pamäť, spolu s vitamínom A lieči ekzémy a kožné zmeny (Melicherčík a Melicherčíková, 1997).

Zinočnaté ióny sú potrebné pre transkripciu DNA do mRNA (Prokeš et al., 2005).

Archibald (1944) po pridávaní oxidu zinočnatého (10g na dojnica a deň) do kŕmnej dávky dojníc, po dobu troch mesiacov dospel k záveru, že kŕmenie zinkom zdvihlo úroveň tohto prvku v mlieku v priemere na 5,1 mg zinku na liter mlieka, čo kontrastuje s priemerom

3,9 mg zinku na liter mlieka, keď boli dojnice kŕmené kŕmivom bez prídavku zinku.

Organizmus dospelého človeka obsahuje 2 – 3 g zinku. Nachádza sa nerovnomerne zastúpený v celom tele. Viac ho je v tkanivách ako v krvi. Najviac zinku sa nachádza vo svaloch, kostiach, očiach, prostate a pankrease (Melicherčík a Melicherčíková, 1997).

Doplňky zinku prospejú ľuďom s akné, ekzémom, tým, ktorí sa nedávno podrobili operácii alebo utrpeli ťažké popáleniny, osobám nad 55 rokov, mužom s nerakovinovým zväčšením prostaty, ľuďom trpiacim na nádchu, ale aj každému, kto drží redukčnú diétu (Ursell, 2001).

Vstrebávanie zinku znižuje vláknina v cereáliách, fytáty v strukovinách a špenáte, ale aj priveľa fosforu. Hladinu zinku znižujú orálne antikoncepčné tabletky. Vstrebávaniu zinku bráni liek tetracyklín (Ursell, 2001). Prebytok vápnika v potravinách negatívne pôsobí na resorpciu zinku v organizme. Zinok v rámci interakcie s vitamínom A ovplyvňuje jeho mobilizáciu z pečene. Nedostatok zinku spôsobuje aj poruchy v reprodukcii, pretože pôsobí na hormonálnu činnosť hypofýzy (Slanina et al., 1991).

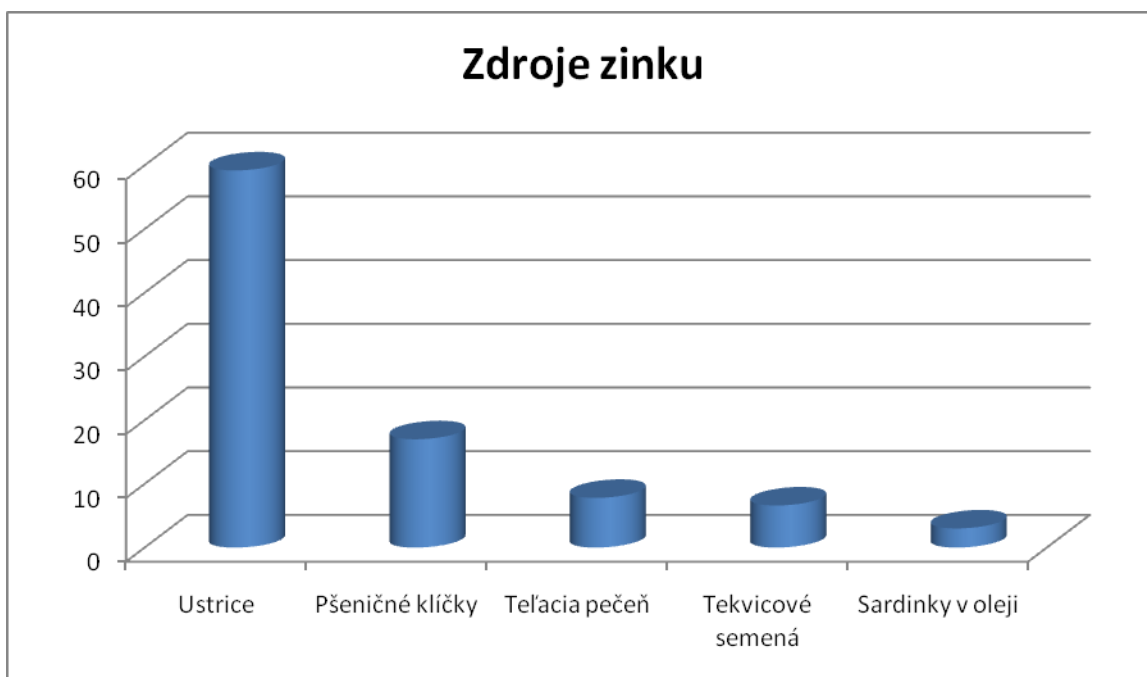
Dlhodobý denný príjem 50 – 300 mg zinku narúša vstrebávanie železa a medi a vedie k ich nedostatku (Ursell, 2001).

Po inhalácii pár, veľmi jemného prachu kovového zinku a oxidu zinočnatého vzniká zlievačská horúčka. Otrava sa najskôr prejavuje bolesťami hlavy, na hrudníku a dráždivým kašľom. Neskôr sa zjaví triaška a teplota vystúpi na 39°C. Po perorálnom požití zinku vznikajú bolesti hlavy, brucha, vracanie, hnačky, poškodí sa pečeň a vyvinie sa ikterus (Jaroš, 1988).

Kovový zinok sa považuje za netoxický, ale jeho priamy styk s potravinami sa neodporúča, lebo už boli popísané otravy, napríklad ovocnými šťavami z pozinkovaných plechových obalov (Melicherčík a Melicherčíková, 1997).

Príznaky nedostatku zinku sú: slabý rast v detstve, oneskorená puberta, suchá a drsná koža, ekzém, opakované a časté infekcie, strata chuti do jedla, hnačka, oslabený čuch a zrak, slabé hojenie rán, nesústredenosť, pomalý rast nechťov a vlasov (Ursell, 2001).

**Graf č. 2:** Najvýznamnejšie zdroje zinku mg.100 g<sup>-1</sup> potravy (Ursell, 2001)



## 2 Cieľ práce

Cieľom predkladanej bakalárskej práce bolo stanoviť koncentráciu olova, kadmia, medi a zinku – ťažkých kovov v polotučnom UHT ošetrenom kravskom mlieku a surovom kravskom mlieku a určiť závislosti medzi týmito prvkami.

Na dosiahnutie stanoveného cieľa sme sa v práci zamerali na tieto oblasti:

1. zistiť koncentráciu olova v polotučnom UHT ošetrenom a surovom kravskom mlieku,
2. zistiť koncentráciu kadmia v polotučnom UHT ošetrenom a surovom kravskom mlieku,
3. zistiť koncentráciu medi v polotučnom UHT ošetrenom a surovom kravskom mlieku,
4. zistiť koncentráciu zinku v polotučnom UHT ošetrenom a surovom kravskom mlieku,
5. zistiť závislosti medzi prvkami pomocou korelačnej metódy.



## 3 Materiál a metodika

### 3.1 Biologický materiál

Na stanovenie koncentrácie olova, kadmia, medi a zinku v kravskom mlieku sme odobrali vzorky z troch rôznych druhov mliek do mikroskúmaviek typu Eppendorf (2 ml). Mikroskúmavky sme dôkladne označili písmenom a poradím vzorky a zároveň zapísali dátum spotreby do tabuľky. Odber sme robili nepravidelne vždy z iného dátumu spotreby resp. šarže a uschovávali v mrazničke pri  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Získali sme desať vzoriek z troch druhov mlieka, celkovo 30 vzoriek.



**Vzorka A** – surové kravské mlieko z automatu. Oblasť Nitrianskeho kraja.

**Vzorka R** – UHT polotučné mlieko. Krajina pôvodu Slovenská republika.

**Vzorka T** – UHT polotučné mlieko. Krajina pôvodu Česká republika.

**Obrázok 1 Mlieko** (<http://www.prissygreen.com>)

### 3.2 Laboratórne postupy

Vzorky boli mineralizované sušením až do získania suchej hmoty. Takto upravené vzorky boli umiestnené do separátnych mineralizačných túb a boli mineralizované pridaním 3 ml  $\text{HNO}_3 : \text{HClO}_4$  (4:1). Následne mixované a zohriate na  $120^{\circ}\text{C}$  po dobu 65 minút v digesčnom systéme kontrolovanom termostatom. Po schladení bol roztok zriedený na 25 ml demineralizovanou vodou. Koncentrácie kadmia, olova, medi a zinku boli stanovené metódou AAS – atómovou absorpčnou spektrofotometriou. Koncentrácie boli vyjadrené v  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  (STAWARZ et al., 2007, 2009).

### 3.3 Štatistické analýzy

Pri štatistickej analýze sme používali program Microsoft Office Excel 2007, kde sme určovali priemer, smerodajnú odchýlku, strednú chybu, minimálnu a maximálnu koncentráciu. Sledovali sme tiež vzájomné korelácie medzi kadmium, olovom, meďou a zinkom.

## 4 Výsledky práce

### 4.1 Analýza ťažkých kovov vo vzorke A – surové kravské mlieko

V tejto časti experimentu sme sledovali obsah vybraných ťažkých kovov, olova, kadmia, medi a zinku vo vzorke A – surové kravské mlieko získané z automatu.

Minimálnou hodnotou kadmia zo všetkých desiatich odobraných vzoriek bola  $0,10 \mu\text{g.ml}^{-1}$ , oproti tomu maximálna nameraná koncentrácia dosahovala hodnotu  $0,73 \mu\text{g.ml}^{-1}$ . Priemerná hodnota tohto ťažkého kovu predstavovala  $0,27 \mu\text{g.ml}^{-1}$ .

Obsah zinku vo vzorkách sa pohyboval v rozmedzí od  $6,97 \mu\text{g.ml}^{-1}$  až  $23,88 \mu\text{g.ml}^{-1}$  a priemerná koncentrácia týmto dosahovala  $13,09 \mu\text{g.ml}^{-1}$ .

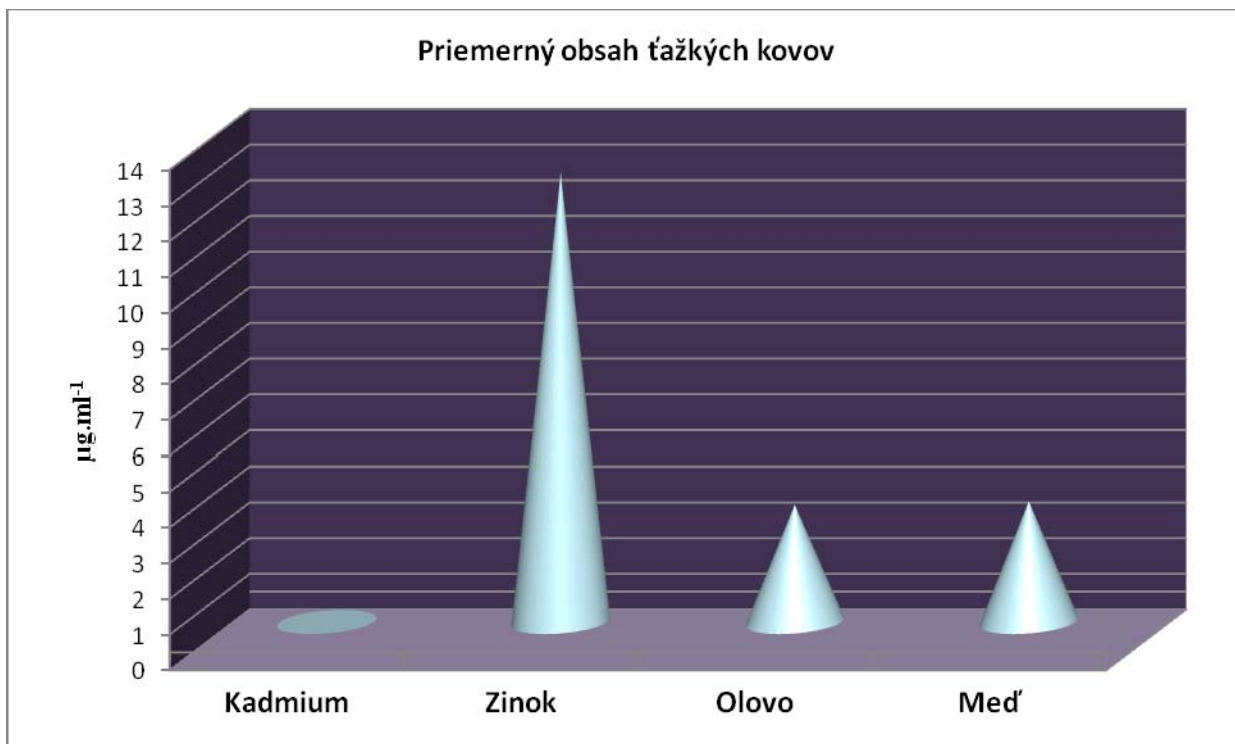
Olovo, ako ďalší ťažký kov mal priemernú hodnotu  $3,80 \mu\text{g.ml}^{-1}$ . Z čoho najnižšia koncentrácia predstavovala  $1,89 \mu\text{g.ml}^{-1}$  a najvyššia sa šplhala na  $23,88 \mu\text{g.ml}^{-1}$ .

Posledným stanovovaným prvkom vo vzorke A, meď mala priemernú koncentráciu  $3,90 \mu\text{g.ml}^{-1}$  s minimom  $0,64 \mu\text{g.ml}^{-1}$  a maximom  $11,89 \mu\text{g.ml}^{-1}$ .

**Tabuľka č. 8:** Obsah ťažkých kovov vo vzorke mlieka A v  $\mu\text{g.ml}^{-1}$

Chemický prvok	min	max	priemer	smerodajná odchýlka	smerodajná chyba	CV %
Kadmium	0,10	0,73	0,27	0,19	0,06	71,43
Zinok	6,97	23,88	13,09	4,49	1,42	34,28
Olovo	1,89	5,52	3,80	1,31	0,42	34,61
Meď	0,64	11,89	3,90	4,08	1,29	104,58

**Graf č. 3:** Obsah ťažkých kovov vo vzorke mlieka A v  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$



#### 4.2 Korelácie medzi stanovovanými prvkami vo vzorke A

Korelačná analýza preukázala tri záporné slabé korelácie a to medzi zinkom a kadmio, zinkom a olovom a taktiež medzi meďou a zinkom. Stredná pozitívna korelácia sa vyskytla medzi olovom a kadmio a meďou a olovom. Silnú pozitívnu koreláciu sme zistili medzi meďou a kadmio.

**Tabuľka č. 9:** Korelácie medzi stanovovanými prvkami vo vzorke A

Prvok	Cd	Pb	Zn	Cu
Cd	1	0,47	-0,33	0,77
Pb		1	-0,28	0,57
Zn			1	-0,24
Cu				1

### 4.3 Analýza ťažkých kovov vo vzorke R – UHT polotučné mlieko

V druhej časti sme sa zaoberali sledovaním olova, kadmia, medi a zinku vo vzorkách označených ako R – UHT polotučné mlieko.

Stanovovaného ťažkého kovu, kadmia sa v druhej vzorke označenej ako R, vyskytovalo priemerne  $0,42 \mu\text{g.ml}^{-1}$  a najvyššie zaznamenané množstvo dosahovalo  $0,94 \mu\text{g.ml}^{-1}$ , najnižšie  $0,21 \mu\text{g.ml}^{-1}$ .

Zinok, ako druhý stanovovaný prvok, mal maximálnu hodnotu  $14,96 \mu\text{g.ml}^{-1}$  a minimálnu  $8,35 \mu\text{g.ml}^{-1}$ . Jeho priemer predstavoval  $11,39 \mu\text{g.ml}^{-1}$ .

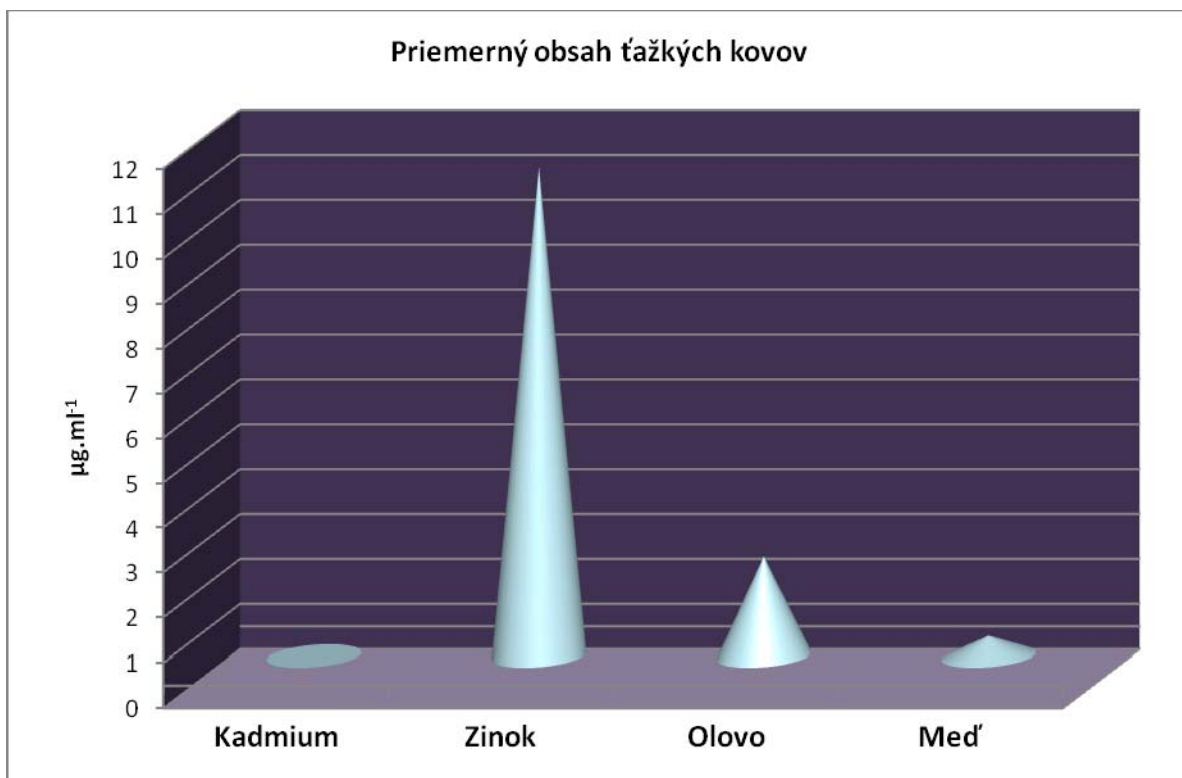
Nameraná priemerná koncentrácia olova vo vzorke mlieka R bola  $2,71 \mu\text{g.ml}^{-1}$ . Minimálna koncentrácia tohto prvku  $1,89 \mu\text{g.ml}^{-1}$  a naopak, maximálna  $3,71 \mu\text{g.ml}^{-1}$ .

Obsah medi kolísal od  $0,64 \mu\text{g.ml}^{-1}$  do  $1,20 \mu\text{g.ml}^{-1}$  s priemernou hodnotou  $0,95 \mu\text{g.ml}^{-1}$ .

**Tabuľka č. 10:** Obsah ťažkých kovov vo vzorke mlieka R v  $\mu\text{g.ml}^{-1}$

Chemický prvok	min	max	priemer	smerodajná odchýlka	smerodajná chyba	CV %
Kadmium	0,21	0,94	0,42	0,22	0,07	52,58
Zinok	8,35	14,96	11,39	1,97	0,62	17,31
Olovo	1,89	3,71	2,71	0,67	0,21	24,79
Med'	0,64	1,20	0,95	0,25	0,08	25,86

**Graf č. 4:** Obsah ťažkých kovov vo vzorke mlieka R v  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$



#### 4.4 Korelácie medzi stanovovanými prvkami vo vzorke R

Vo vzorke R sme zistili slabú negatívnu koreláciu iba medzi olovom a kadmium. Stredné korelácie negatívne sa preukázali medzi zinkom a kadmium, meďou a zinkom a stredné pozitívne korelácie medzi zinkom a olovom, meďou a kadmium. Vyskytla sa nám jedna silná negatívna korelácia a to medzi meďou a olovom.

**Tabuľka č. 11:** Korelácie medzi stanovovanými prvkami vo vzorke R

Prvok	Cd	Pb	Zn	Cu
Cd	1	-0,14	-0,61	0,60
Pb		1	0,37	-0,67
Zn			1	-0,44
Cu				1

## 4.5 Analýza ťažkých kovov vo vzorke T – UHT polotučné mlieko

V ďalšej analýze sme stanovovali obsah olova, kadmia, medi a zinku vo vzorkách mlieka označeného ako T – UHT polotučné mlieko.

V tretej vzorke mlieka sme zistili minimálnu hodnotu kadmia  $0,10 \mu\text{g.ml}^{-1}$ , maximálnu hodnotu  $0,94 \mu\text{g.ml}^{-1}$  s priemernou hodnotou  $0,33 \mu\text{g.ml}^{-1}$ .

Minimálna zistená koncentrácia zinku bola  $9,27 \mu\text{g.ml}^{-1}$  a maximálna  $19,42 \mu\text{g.ml}^{-1}$ . Priemerná hodnota zinku vo vzorke T bola  $11,90 \mu\text{g.ml}^{-1}$ .

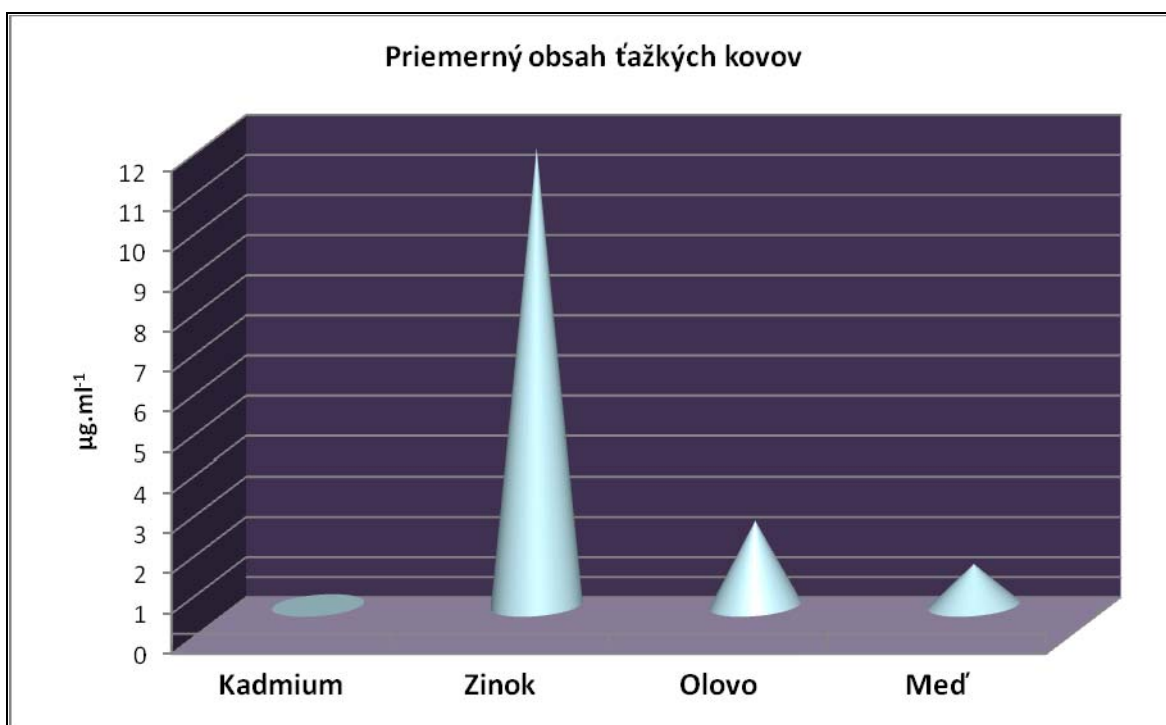
V tejto vzorke sme zaregistrovali koncentráciu olova od  $0,98 \mu\text{g.ml}^{-1}$  do  $5,52 \mu\text{g.ml}^{-1}$ . Pričom priemerná koncentrácia dosiahla hodnotu  $2,62 \mu\text{g.ml}^{-1}$ .

Koncentrácia medi sa pohybovala v rozmedzí od  $0,92 \mu\text{g.ml}^{-1}$  do  $2,61 \mu\text{g.ml}^{-1}$  s priemernou zistenou hodnotou  $1,54 \mu\text{g.ml}^{-1}$ .

**Tabuľka č. 12:** Obsah ťažkých kovov vo vzorke mlieka T – UHT polotučné mlieko v  $\mu\text{g.ml}^{-1}$

Chemický prvok	min	max	priemer	smerodajná odchýlka	smerodajná chyba	CV %
Kadmium	0,10	0,94	0,33	0,25	0,08	73,72
Zinok	9,27	19,42	11,90	3,07	0,97	25,81
Olovo	0,98	5,52	2,62	1,34	0,42	51,22
Meď	0,92	2,61	1,54	0,59	0,19	38,42

**Graf č. 5:** Obsah ťažkých kovov vo vzorke mlieka T – UHT polotučné mlieko v  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$



#### 4.6 Korelácie medzi stanovovanými prvkami vo vzorke T

Korelačná analýza vo vzorke T preukázala väčšinou slabé negatívne korelácie medzi stanovovanými prvkami. Slabá pozitívna korelácia bola medzi zinkom a kadmium. Medzi zinkom a olovom sme zistili strednú pozitívnu koreláciu a medzi meďou a zinkom strednú negatívnu koreláciu. Silnú závislosť medzi stanovovanými prvkami vo vzorke T sme nezaznamenali.

**Tabuľka č. 13:** Korelácie medzi stanovovanými prvkami vo vzorke T

Prvok	Cd	Pb	Zn	Cu
Cd	1	-0,17	0,18	-0,10
Pb		1	0,51	-0,02
Zn			1	-0,34
Cu				1

## 4.7 Porovnanie analýz vzoriek A, R a T

Z uvedených skutočností nám vyplýva, že najvyššia priemerná koncentrácia kadmia sa nachádzala vo vzorkách mlieka R s hodnotou  $0,42 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , pričom vzorky mlieka A mali hodnotu najnižšiu,  $0,27 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a vzorky T  $0,33 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

Najvyššia nameraná priemerná hodnota  $3,80 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  pri olove sa nám vyskytla u vzoriek A. Medzi vzorkami R a T bol rozdiel iba  $0,09 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  s hodnotami R-  $2,71 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a T-  $2,62 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

Priemerná koncentrácia medi u vzoriek mlieka A mala najvyššiu hodnotu,  $3,90 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , ďalej nasledovala koncentrácia  $1,54 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  pri vzorkách mlieka T a na konci sa nám vyskytli vzorky mlieka R s priemernou hodnotou  $0,95 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

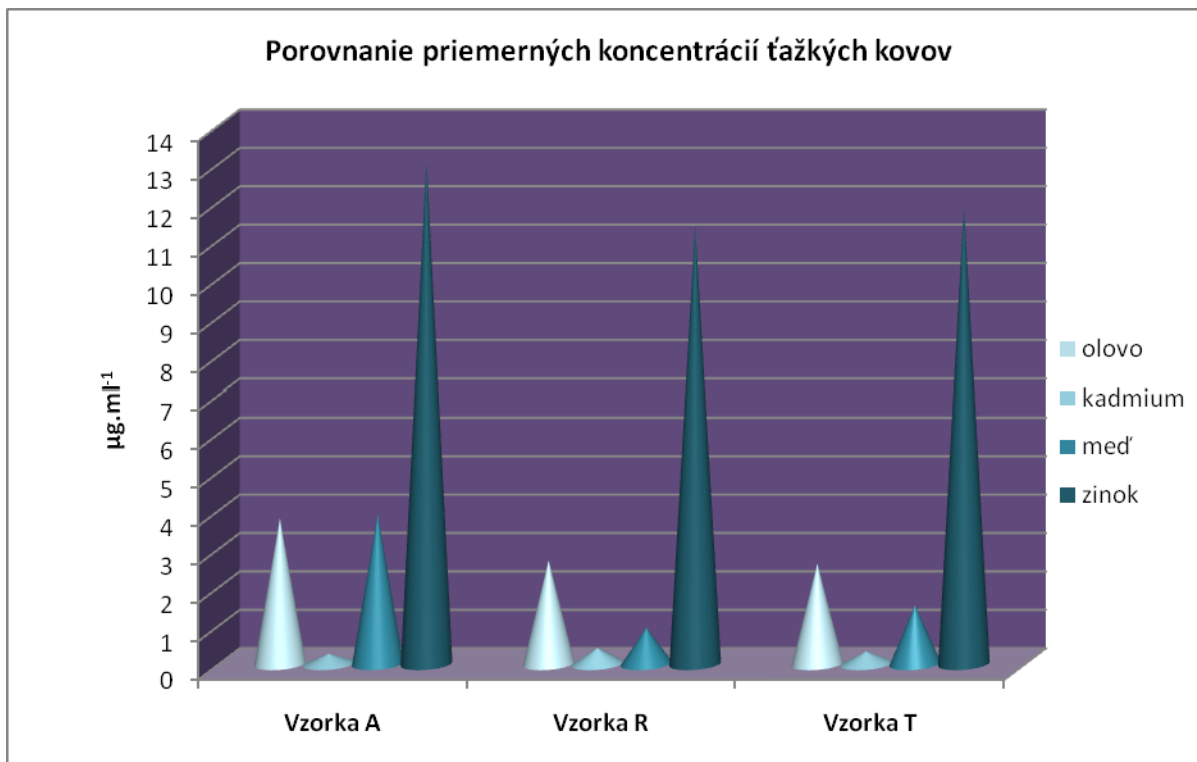
Najvyššiu priemernú koncentráciu zinku vykazovali vzorky mlieka A s hodnotou  $13,09 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Obsah  $11,90 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  sme namerali vo vzorkách T a najnižšiu priemernú koncentráciu,  $11,39 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  dosahovali vzorky R.

**Tabuľka č. 14:** Zistené koncentrácie ťažkých kovov vo všetkých vzorkách v  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$

Chemický prvok	min	max	priemer	smerodajná odchýlka
<b>Kadmium</b>	0,10000	0,94000	0,34067	0,22170
<b>Olovo</b>	0,98000	5,52000	3,04133	1,23747
<b>Med'</b>	0,64000	11,89000	2,12933	2,64196
<b>Zinok</b>	6,97000	23,88000	12,12700	3,30163



**Graf č. 4:** Zistené koncentrácie ťažkých kovov vo všetkých vzorkách v  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$



#### 4.8 Celkové korelácie sledovaných vzoriek

Celkovo vo všetkých tridsiatich vzorkách mlieka sme zistili prevažne slabé korelácie, z čoho boli tri negatívne a dve pozitívne. Medzi meďou a olovom sa preukázala stredná pozitívna závislosť. Silnú závislosť sme nezistili u žiadnych zo stanovovaných prvkov.

**Tabuľka č. 15:** Korelácie medzi stanovovanými prvkami vo vzorkách A, R a T

Prvok	Cd	Pb	Zn	Cu
Cd	1	-0,05	-0,23	0,20
Pb		1	0,16	0,49
Zn			1	-0,07
Cu				1

## 5 Diskusia

V predloženej bakalárskej práci sme sa venovali stanoveniu ťažkých kovov a zároveň xenobiôtík: kadmia, olova, medi a zinku a ich vzájomnými závislosťami, ktoré sme zisťovali pomocou korelačnej analýzy.

Najvyššie prípustné množstvá zinku v mlieku, alebo všeobecne v potravinách, v Potravinovom kódexe uvedené nie sú. Meď má stanovené najvyššie množstvá iba pri niektorých komoditách pri mlieku špecifická hodnota udaná nie je. U kadmia je táto hodnota  $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$  prípustná pre mlieko. Olovo je zadané pre všetky potraviny všeobecne, okrem potravín podľa osobitných predpisov, na maximálne prípustné množstvo  $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Celý rad problémov spojených s veľkoprodukciou, predĺžením skladovateľnosti, zlepšenie sensorických a výživových vlastností potravín núti výrobcov používať cudzorodé látky. Vynára sa však otázka, či používaním týchto látok nevznikajú škody na zdraví konzumentov (Együdová a Šturdík, 2004).

Aktuálnosť problematiky ťažkých kovov je v tom, že pre ťažké kovy v princípe neexistujú mechanizmy samočistenia. Iba sa premiestňujú z jedného prírodného rezervoára do druhého, pri vzájomnom pôsobení s rôznymi kategóriami rôznych živých organizmov a všade zostávajú zreteľné neželateľné dôsledky tohto vzájomného pôsobenia (Ďurža a Khun, 2002).

Vzrastajúci počet vedcov si uvedomilo ich environmentálny význam a k ich štúdiu prispel aj vývoj analytickej techniky, ktorý umožnil merať ich koncentrácie presnejšie a aj v stopových množstvách (Ďurža a Khun, 2002).

Nedostatok, ale aj nadbytok minerálnych látok v organizme sa prejaví skrytým alebo priamo pozorovateľným ochorením organizmu. Prítomnosť niektorých prvkov v organizme je už v stopových množstvách toxická (Be, Tl). Iné prvky sú pre živé organizmy nenahraditeľné, esenciálne (C, H, O, N atď.). Pri podrobnej analýze ľudského tela sa zistilo vyše 60 prvkov, a to v množstvách od niekoľkých tisícín miligramu (Au, Al, Cr), až po viac ako tisíc gramov (P, Ca, C, O atď.) (Melicherčík a Melicherčíková, 1997).

Ďurža a Khun (2002) vidia dôležitosť ťažkých kovov z niekoľkých dôvodov:

- niektoré sú fyziologicky významné pre rastliny a živočíchy, a tak majú priamu súvislosť s ľudským zdravím a poľnohospodárskou produkciou,
- mnohé sú významné ako znečistenie ekosystému po celom svete,
- často sa používajú priemyselne v technologicky vyspelých krajinách.

**Tabuľka č. 16:** Koncentrácia kadmia, medi a zinku v mlieku dojnic v  $\text{mg.l}^{-1}$  (Hiščáková et al., 2003)

	<b>Kadmium</b>	<b>Meď</b>	<b>Zinok</b>
<b>x</b>	0,0017	0,242	3,16
<b>sd</b>	0,0012	0,184	1,0
<b>min.</b>	0,0004	0,05	1,0
<b>max.</b>	0,005	0,8	6,75
<b>n</b>	125	125	125

Kadmium je bežne sa vyskytujúcou zložkou väčšiny potravín. Niektoré mäkkýše majú dokonca koncentrácie kadmia  $50 - 100 \mu\text{g.kg}^{-1}$ . Pitná voda obsahuje okolo  $1 \mu\text{g.kg}^{-1}$  alebo menej. Denná dávka kadmia je zvyčajne  $10 - 25 \mu\text{g.kg}^{-1}$  (Együdová a Šturdík, 2004). V cereáliách môže byť koncentrácia kadmia  $50 - 100 \mu\text{g.kg}^{-1}$  (Melicherčík a Melicherčíková, 1997).

Mlieko a mliečne výrobky obsahujú pomerne nízke hodnoty tohto kovu. Literatúra uvádza, že hodnoty pre mlieko sa pohybujú od  $0,0003$  do  $0,003 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Hiščáková et al., 2003). Együdová a Šturdík (2004) a Slanina et al., (1991) tiež uvádzajú, že vo vajciach, mlieku a mliečnych výrobkoch sa nachádza iba malé množstvo kadmia. A jeho obsah v potravinách je všeobecne pod hranicou  $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Bencko et al. (1984) zisťovali koncentrácie tohto kovu v mlieku vo viacerých štátoch, pričom v Slovenskej republike namerali jeho hodnotu  $0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$ , v USA  $0,0015-0,004 \mu\text{g.g}^{-1}$  a v Nemecku  $0,009 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Bruhn a Franke (1976) zistili priemernú koncentráciu kadmia v 350 vzorkách surového kravského mlieka o hodnote  $6,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Olovo je bežne prítomné v normálnom organizme, z ktorého sa priebežne vylučuje napr. močom. U zdravých ľudí sa obsah Pb pohybuje  $14 - 40 \mu\text{g.l}^{-1}$  v moči a  $150 - 500 \mu\text{g.l}^{-1}$  v krvi (Ďurža a Khun, 2002). Svetová zdravotnícka organizácia WHO uvádza ako dočasne prijateľnú dennú dávku  $0,43 \text{ mg}$  olova. Jeho koncentrácia v potravinách býva všeobecne nízka, pod  $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ . V plodovej zelenine boli zistené priemerné koncentrácie  $0,15 \text{ mg.kg}^{-1}$ , v listovej zelenine  $0,20 \text{ mg.kg}^{-1}$ , v koreňovej zelenine  $0,12 \text{ mg.kg}^{-1}$  a v ovoci  $0,13 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Obsah olova za normálnych podmienok vo svalovine zvierat sa pohybuje do  $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Melicherčík a Melicherčíková, 1997). Podľa zistení Prokeša et al. (2005), by mal byť maximálny obsah olova v potravinách  $2,56 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Együdová a Šturdík (2004) zistili vo svojej práci obsah olova v mlieku  $0,001 - 0,002 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Bruhn a Franke (1976)

skúmali koncentráciu olova v 350 vzorkách surového kravského mlieka. Priemerná hodnota predstavovala  $91 \text{ mg.kg}^{-1}$  a u 222 vzoriek boli hodnoty nižšie ako  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Denná potreba medi pre človeka je 2 – 5 mg. Podľa materiálov WHO je doporučená denná dávka  $30 \text{ }\mu\text{g/deň/kg}$  pre dospelého človeka a  $80 \text{ }\mu\text{g/deň/kg}$  pre kojencov (Prokeš et al., 2005). Koncentrácia medi v potravinách sa pohybuje okolo  $1 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Hranica obsahu medi v požívatinách je u nás  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  a v nápojoch  $1 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Bencko et al., 1984). Labuda et al. (1982) hodnotia mlieko, ako požívatinu s malým množstvom medi. Najviac medi obsahuje kolostrum, 0,5 mg v 1 litri. Hankinson (1975) vo svojej štúdii dosiahol výsledky s hodnotami od 72 – 163  $\text{mg.l}^{-1}$  medi v mlieku, čím priemerná koncentrácia tohto kovu predstavovala  $99 \text{ mg.l}^{-1}$ . Vo Vskumnom ústave živočíšnej výroby v Nitre stanovili priemerné hodnoty medi v mlieku na 0,10 až 0,15  $\text{mg.l}^{-1}$  (www.agroporadenstvo.sk). Hiščáková et al. (2003) nezaznamenali nadlimitné hodnoty medi v mlieku a ich priemerná koncentrácia bola  $0,24 \text{ mg.l}^{-1}$ . Hodnoty sa pohybovali v limitoch.

Zinok je stopový prvok s viacerými biologickými funkciami. Priemerný denný príjem tohto xenobiotika je pre dospelého človeka 14 až 20 mg, odporúčaný je 15 mg (Ďurža a Khun, 2002). Všeobecná hranica pre obsah zinku v potravinách je u nás  $50 \text{ mg.kg}^{-1}$  a v nápojoch  $5 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Bencko et al., 1984). Hiščáková et al. (2003) zisťovali priemernú koncentráciu zinku v mlieku dojnic s výslednou hodnotou  $3,6 \text{ mg.l}^{-1}$ . Zo 125 vzoriek mlieka malo mlieko s najnižšou koncentráciou hodnotu  $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$  a najvyššou  $6,75 \text{ mg.l}^{-1}$ . Rodrigues et al. (2001) stanovili vo vzorkách surového kravského mlieka koncentráciu zinku  $4,41 \text{ mg.l}^{-1}$ , pričom minimálne množstvo bolo  $3,2 \text{ mg.l}^{-1}$  a maximálne  $6,6 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Nami hodnotených 30 vzoriek mlieka malo priemernú koncentráciu kadmia  $0,34 \text{ mg.l}^{-1}$ , pričom minimálna koncentrácia bola  $0,10 \text{ mg.l}^{-1}$  a maximálna  $0,94 \text{ mg.l}^{-1}$ . Olovo malo priemernú koncentráciu  $3,04 \text{ mg.l}^{-1}$ , s minimálnou koncentráciou  $0,98 \text{ mg.l}^{-1}$  a maximálnou  $5,52 \text{ mg.l}^{-1}$ . Zistené maximum zinku v našich vzorkách predstavovalo  $23,88 \text{ mg.l}^{-1}$ , minimum  $6,97 \text{ mg.l}^{-1}$  s priemerom  $12,13 \text{ mg.l}^{-1}$ . Najvyššia hodnota medi sa šplhala na  $11,89 \text{ mg.l}^{-1}$  najnižšia  $0,64 \text{ mg.l}^{-1}$ . Priemerná hodnota bola stanovená na  $2,13 \text{ mg.l}^{-1}$ .

## 6 Návrh na využitie výsledkov

V posledných rokoch došlo k výraznému ovplyvneniu životného prostredia cudzorodými látkami – xenobiotikami. Jeho súčasný stav sa podieľa na zdravotnom stave obyvateľstva. Cieľom každého štátu je legislatívne znižovať hodnoty rizikových cudzorodých látok v životnom prostredí a teda aj v potravinách. Xenobiotiká vykazujú vysokú biologickú účinnosť aj pri nízkych koncentráciách. Sú väčšinou produktmi industrializácie a poľnohospodárskej výroby ako ťažké kovy, pesticídy, liečivá, reziduá antibiotík, PCB a iné. Pripisujú sa im karcinogénne, mutagénne a teratogénne účinky. Ľudský organizmus je týmto účinkom vystavovaný permanentne.

Koncentrácia ťažkých kovov predstavuje vážny problém, keďže vstupujú do potravinového reťazca a cez telá rastlín a živočíchov, v podobe potravín sa dostávajú až do ľudského organizmu. Organizmus ich prijíma orálnou cestou potravinami a vodou, dýchaním, prestupom cez kožu. V jednotlivých orgánoch dochádza k ich ukladaniu a kumulácii. Toxicitu ťažkých kovov ovplyvňuje množstvo, forma, vlastnosti, reakčná schopnosť, podmienky prostredia, ale aj schopnosť živého organizmu akumulovať daný kov. Kovy sa podľa esenciality a toxicity delia na esenciálne – nepostrádateľné pre ľudský organizmus, pravdepodobne esenciálne a neesenciálne.

Mlieko nie je iba bežná potravina, ale najmä nenahraditeľný zdroj výživných a nutrične hodnotných látok dôležitých pre rast ľudského organizmu, ale aj ako liek pre všetky vekové kategórie ľudí. Obsah cudzorodých látok sa v mlieku prísne sleduje a treba mu venovať náležitú pozornosť.

V našej práci sme sa preto zamerali na stanovenie koncentrácií kadmia, olova, medi a zinku v mlieku a zistenie korelácií medzi týmito ťažkými kovmi.

Zistili sme priemerné koncentrácie kovov, ktoré sa pohybovali u kadmia  $0,34 \text{ mg.l}^{-1}$ , u olova dosahovali  $3,04 \text{ mg.l}^{-1}$ , meď mala hodnotu  $2,13 \text{ mg.l}^{-1}$  a hodnota zinku predstavovala  $12,13 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Celkovo vo všetkých tridsiatich vzorkách mlieka sme zistili prevažne slabé korelácie, z čoho boli tri negatívne a dve pozitívne. Medzi meďou a olovom sa preukázala stredná pozitívna závislosť. Silnú závislosť sme nezistili u žiadnych zo stanovovaných prvkov.

Napriek tomu, že koncentrácie nami sledovaných kovov postupne klesajú, uvedenej problematike je potrebné venovať naďalej zvýšenú pozornosť, viesť monitoring

a robiť preventívne a nápravné opatrenia na odstránenie možných kontaminantov životnom prostredí človeka a tým aj v potravinách.

## 7 Záver

V predkladanej práci sme sa zamerali na stanovenie koncentrácií kadmia, olova, medi a zinku v UHT ošetrovanom mlieku a surovom kravskom mlieku z automatu. A taktiež koreláciami medzi týmito nami stanovovanými prvkami. V Potravinovom kódexe SR sú pre kadmium, olovo a meď stanovené maximálne prípustné množstvá v niektorých potravinách.

Z našich dosiahnutých výsledkov možno vyvodit' nasledovné závery:

- Minimálnou hodnotou kadmia v prvej vzorke bolo  $0,10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , oproti tomu maximálna nameraná koncentrácia dosahovala hodnotu  $0,73 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Priemerná hodnota tohto ťažkého kovu predstavovala  $0,27 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Obsah zinku vo vzorkách sa pohyboval v rozmedzí od  $6,97 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  až  $23,88 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a priemerná koncentrácia týmto dosahovala  $13,09 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Olovo, ako ďalší ťažký kov mal priemernú hodnotu  $3,80 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Z čoho najnižšia koncentrácia predstavovala  $1,89 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a najvyššia sa šplhala na  $23,88 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Posledným stanovovaným prvkom vo vzorke A, meď, mala priemernú koncentráciu  $3,90 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  s minimom  $0,64 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a maximom  $11,89 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .
- Stanovovaného ťažkého kovu, kadmia sa v druhej vzorke označenej ako R, vyskytovalo priemerne  $0,42 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a najvyššie zaznamenané množstvo dosahovalo  $0,94 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , najnižšie  $0,21 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Zinok, ako druhý stanovovaný prvok, mal maximálnu hodnotu  $14,96 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a minimálnu  $8,35 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Jeho priemer predstavoval  $11,39 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Nameraná priemerná koncentrácia olova vo vzorke mlieka R bola  $2,71 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Minimálna koncentrácia tohto prvku  $1,89 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a naopak, maximálna  $3,71 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Obsah medi kolísal od  $0,64 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  do  $1,20 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  s priemernou hodnotou  $0,95 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .
- V tretej vzorke mlieka sme zistili minimálnu hodnotu kadmia  $0,10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , maximálnu hodnotu  $0,94 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  s priemernou hodnotou  $0,33 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Minimálna zistená koncentrácia zinku bola  $9,27 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a maximálna  $19,42 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Priemerná hodnota zinku vo vzorke T bola  $11,90 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . V tejto vzorke sme zaregistrovali koncentráciu olova od  $0,98 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  do  $5,52 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Pričom priemerná koncentrácia dosiahla hodnotu  $2,62 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Koncentrácia medi sa pohybovala v rozmedzí od  $0,92 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  do  $2,61 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  s priemernou zistenou hodnotou  $1,54 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

- Celkovo vo všetkých tridsiatich vzorkách mlieka sme zistili prevažne slabé korelácie, z čoho boli tri negatívne a dve pozitívne. Medzi meďou a olovom sa preukázala stredná pozitívna závislosť. Silnú závislosť sme nezistili u žiadnych zo stanovovaných prvkov.

Na základe dosiahnutých výsledkov možno konštatovať, že existujú rozdiely medzi jednotlivými druhmi mlieka na základe pôvodu, zloženia krmiva a podmienok ustajnenia dojníc, hygieny získavania a spracovania mlieka a v neposlednom rade skladovania získaného mlieka. Je potrebné stále prevádzať monitoring xenobiotík a ťažkých kovov v potravinách.



## 8 Zoznam použitej literatúry

1. ANGELOVIČOVÁ, M. – BULLA, J. 2006. Ochrana zvierat a produkcia potravín. 1. vyd. Nitra : Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, 2006. s. 97. ISBN 80-8069-702-7.
2. ARCHIBALD, J. G. 1944. Zinc in cows' milk. In: *Journal of Dairy Science*. roč. 27, s 257-261.
3. BABČAN, J. – KHUN, M. – ŠEVC, J. 1999. Toxicita ťažkých kovov - životné prostredie (Príspevok k problematike). In: *Životné prostredie*, 1999. č.5.
4. BALÁŽOVÁ, M. – JURIŠ, P. – GULOVIČ, J. 2006. Kódex hygienickej praxe na mlieko a mliečne výrobky CAC/RCP 57-2004. In: *Slovenský veterinársky časopis*. 2006, č. 5, s. 285.
5. BALOG, M. et al. 2007. Odhalené tajomstvá chémie. 1. vyd. Bratislava: Veda, 2007, s. 175-177., ISBN 978-80-224-0957-5.
6. BAUM, R. M. 1990. Research on chemistry of heavy metals in biology forges ahead. In: *Chemical and Engineering News*. 1990. roč. 68, č. 2, s. 20.
7. BENCKO, V. – CIKRT, M. – LENER, J. 1984. Toxické kovy v pracovných a životných prostredí človeka. 1. vyd. Praha : Avicenum, 1984. 263 s.
8. BENCKO, V. – CIKRT, M. – LENER, J. 1995. Toxické kovy v pracovných a životných prostredí človeka. 2. vyd. Praha: Grada Publishing, 1995, s. 288, ISBN 80-7169-150-X.
9. BRUHN, J. C. – FRANKE A.A. 1976. Lead and cadmium in California raw milk. In *Journal of Dairy Science*, 1976, roč. 59, č. 10, s. 1711-1717.
10. BURDOVÁ, O. 2005. Mlieko a mliečne výrobky z pohľadu správnej výživy. In : *Slovenský veterinársky časopis*. 2005, č. 3, s. 152.
11. BYSTRICKÁ, J. – ÁRVAY, J. – MUSSILOVÁ, J. – SZABÓOVÁ, G. 2009. Úroveň zaťaženia pôdy ťažkými kovmi na území južného Slovenska bez lokálneho znečistenia. In: *Acta fytotechnica et zootechnica*, roč. 12, 2009. Mimoriadne číslo, s. 79.
12. CIMBOLÁKOVÁ, I. – NOVÁKOVÁ, J. 2009. Ťažké kovy – významná zložka potravinového reťazca. In *Potravinárstvo*, roč. 3, 2009. č. 3, s. 14.

13. CUI, Y. J. – ZHU, Y. G. – ZHAI, R. H. – HUANG, Y. – QIU, Y. – LIANG, J. Z. 2005. Exposure to metal mixtures and human health impacts in a contaminated area in Nanning, China. In: *Environment International*, roč. 31, 2005, s. 784-790.
14. ČUBOŇ, J. – HAŠČÍK, P. – MICHALCOVÁ, A. 2007. Hodnotenie surovín a potravín živočíšneho pôvodu. Druhé prepracované vydanie. Nitra : SPU , 2007. 164 s. ISBN 978-80-8069-891-1.
15. ĎURŽA, O. – KHUN, M. 2002. Environmentálna geochémia niektorých ťažkých kovov. 1. vyd. Bratislava : Univerzita Komenského, 2002. 115 s. ISBN 80-223-1657-1.
16. EGYÚDOVÁ, I. – ŠTURDÍK, E. 2004. Ťažké kovy a pesticídy v potravinách. In: *Nova Biotechnologica*, roč. 4, 2004, č. 1, s 155-173.
17. FILIPEJOVÁ, T. – KOVÁČIK, J. 2009. Kvalita mlieka a jeho zloženie vo vzťahu k metabolickým ochoreniam dojnic prostredníctvom metabolického profilového testu. In: *Potravinárstvo*, roč. 3, 2009. č. 4, s. 13.
18. FILIPEJOVÁ, T. – KOVÁČIK, J. – CAPCAROVÁ, M. – KOLESÁROVÁ, A. – KIRCHNEROVÁ, K. – FOLTÝS, V. 2010. Zhodnotenie vybraných biochemických ukazovateľov mlieka dojnic a ich korelácie. In *Potravinárstvo*, roč. 4, 2010, č. 1, s. 13.
19. HANKINSON, D.J. 1975. Potential sources of copper contamination of farm milk supplies measured by atomic absorption spectrophotometry. In *Journal of Dairy Science*, roč. 58, 1975, č. 3, s 326-336.
20. HIŠČÁKOVÁ, M. – JESENSKÁ, M. – NOVOTNÝ, J. – LINK, R. – KOVÁČ, G. 2003. Rizikové faktory potravinového reťazca III. Kadmium, meď a zinok v mlieku dojnic. Košice: Univerzita veterinárneho lekárstva, 2003, s 37-38.
21. JAKUŠOVÁ, Ľ. – DOSTÁL, A. 2008. Xenobiotiká a ich podiel na etiopatogenéze niektorých ochorení v detskom veku. In: *School and Health*. 2008, roč. 21, č. 3, s. 259-260.
22. JAROŠ, F. 1988. Praktická toxikológia. 1. vyd. Martin : Osveta, 1988. s.200.
23. KHALID, N. – RAHMAN, S. – AHMED, R. – QURESHI, I. H. 1987. Determination of lead and cadmium in milk by electrothermal atomic absorption spectrophotometry. In: *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 1987, roč. 28, č. 1, s. 133-141.
24. KOVÁČIK, J. (Ed). et al. 2000. Rizikové faktory potravinového reťazca človeka. SPU, Nitra, 2000, 143 s.

25. KUBICOVÁ, D. et al. 2004. *Náuka o požívatinách*. Martin : Osveta, 2004. s. 26-27. ISBN 80-8063-165-4.
26. KULVEITOVÁ, H. 2007. *Chemie II (Chemie prvků)*. 1. vyd. Ostrava : VŠB Technická univerzita Ostrava, 2007. 151 s. ISBN 978-80-248-1322-6.
27. LABUDA, J. – KACEROVSKÝ, O. – KOVÁČ, M. – ŠTĚRBA, A. 1982. *Výživa a kŕmenie hospodárskych zvierat*. 1. vyd. Bratislava : Príroda, 1982, 487 s.
28. LULLMAN, H. – MOHR, K. – WEHLING, M., 2004. *Farmakologie a toxikologie*. Praha: Grada Publishing a.s., 2004. 728 s. ISBN 80-2470836-1.
29. MA, Z. – JACOBSEN F. E. – GIEDROC, D. P. 2009. Coordination chemistry of bacterial metal transport and sensing. In: *Chemical Reviews*, 2009, s.10, 4644-4681.
30. MELICHERČÍK, M. – MELICHERČÍKOVÁ, D. 1997. *Bioanorganická chémia*. 1. vyd. Bratislava : Príroda, 1997. 188 s. ISBN 80-07-01028-9.
31. MORRIS, M. J. 1983. Systematic toxicity testing for xenobiotics in foods. In: *ACS Symposium Series*. 1983, č. 234, s. 1-14, eISBN 9780841210662.
32. NARIADENIE VLÁDY SR č.312/2003 o zdravotných požiadavkách na výrobu a uvádzanie na trh surového mlieka, tepelne ošetrovaného mlieka a mliečnych výrobkov.
33. NARIADENIE VLÁDY Slovenskej republiky z 19. Augusta 2009, ktorým sa ustanovujú hygienické požiadavky na priamy predaj a dodávanie malého množstva prvotných produktov živočíšneho pôvodu, mäsa z hydiny a domácich králikov, voľne žijúcej zveri a zveriny z nej ku zákonu č. 352/2009.
34. PATRA, R.C. - SWARUP, D. – KUMAR, P. – NANDI, D. – NARESH, R. – ALI, S. L. 2008. Milk trace elements in lactating cows environmentally exposed to higher level of lead and cadmium around different industrial units. In: *Science of The Total Environment*. roč. 404, č. 1, s 36 – 43.
35. PELTZNEROVÁ, L. – TOMÁŠ, J. – MUSILOVÁ, J. – SZABÓOVÁ, G. 2009. Olovo ako činiteľ vplývajúci na celkovú antioxidačnú kapacitu v hľuzách ľuľka zemiakového. In: *Acta fytotechnica et zootechnica*, roč. 12, 2009. Mimoriadne číslo, s.538-539.
36. PEŠTÁLOVÁ, M. 2003. *Toxikologie*. 1. vyd. Brno : Národní centrum ošetrovatelství a nelékařských zdravotnických oborů v Brne, 2003. s. 8.-9., ISBN 80-7013-382-1.
37. POLÁČEK, Š. – KULICH, J. – TOMÁŠ, J. – VOLLMANNOVÁ, A. 2005. *Anorganická chémia*. 2. Vyd. Nitra : Slovenská poľnohospodárska univerzita, 2005, s. 369-383., ISBN 80-8069-580-6.

38. PROKEŠ, J. – BARTONÍČEK, F. – BRANIŠ, M. – POUČKOVÁ, P. – ŠTABLOVÁ, R. – ŠTAMBERGOVÁ, A. – VEČERKOVÁ, J. – WENKE, M. 2005. *Základy toxikologie*. 1. vyd. Praha : Galén, 2005. 248 s. ISBN 80-7262-301-X.
39. RODRÍGUEZ, E. M. – SANZ, A. M. – DÍAZ, R. C. 2001. Mineral concentrations in cow's milk from the Canary island. In *Journal of Food Composition and Analysis*. 2001, vol. 14, no. 4, s 419-430.
40. SLANINA, L. et al. 1991. *Vademecum veterinárneho lekára*. 1. vyd. Bratislava : Príroda, 1991, 1182 s., ISBN 80-07-00419-X.
41. SMERNICA RADY 98/83/ES z 3. novembra 1998 o kvalite vody určenej pre ľudskú spotrebu.
42. STAWARZ, R. – FORMICKI, G. – MASSÁNYI, P. 2007. Daily fluctuations and distribution of xenobiotics, nutritional and biogenic elements in human milk in Southern Poland. In *Journal of Environmental Science and Health*, vol. A42, 2007, s. 1169-1175.
43. STAWARZ, R. – FORMICKI, G. – ZAKRZEWSKI, M. 2009. Distribution of heavy metals and trace in human breast cancer tissues and in adjacent normal tissues of women in Poland. In *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 18, 2009, p. 182-188.
44. STN 757 111 Pitná voda.
45. ŠALGOVIČOVÁ, D. – SVĚTLÍKOVÁ, A. – SVÍTKOVÁ, S. 2010. Kontrola a monitoring cudzorodých látok v potravinách v rezorte pôdohospodárstva v roku 2009. In: *Trendy v potravinárstve*, roč. 16, 2010, č. 1, s. 28. ISSN 1336-085X.
46. ŠIROKÁ, Z. – DRASTICHOVÁ, J. 2003. Biochemical markers of aquatic environment contamination - Cytochrome P450 in fish. In: *Acta Veterinaria Brno*, 2003, č. 73, s. 123- 132.
47. TOMAN, R. – MASSÁNYI, P. – DUCSAY, L. – GOLIAN, J. 2000. Ťažké kovy v krmivách a potravinách. 1. vyd. Nitra: Garmond, 2000, s.23-36. ISBN 80-7137-796-1.
48. URSELL, A. 2001. *Natural Care- Vitamins & Minerals Handbook*. 1. vyd. London: Dorling Kindersley Limited, 2001. 128 s. ISBN 80-89179-01-0.
49. VÝNOS Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky a Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky z 11. septembra 2006 č. 18558/2006-SL, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu Slovenskej republiky upravujúca kontaminanty v potravinách.
50. [http://www.agroporadenstvo.sk/zv/hd/ziviny\\_hd/ziviny5.htm?start](http://www.agroporadenstvo.sk/zv/hd/ziviny_hd/ziviny5.htm?start)