

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra pedologie a ochrany půd (FAPPZ)



**Fakulta agrobiologie,
potravinových a přírodních zdrojů**

**Výluh rizikových prvků z glazury běžně používané keramiky
vlivem nízkomolekulárních organických kyselin.**

Diplomová práce

Ondřej Husák

Výživa a potraviny

Vedoucí práce: doc. Ing. Ondřej Drábek, Ph.D.

© 2023/2024 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci " Výluh rizikových prvků z glazury běžně používané keramiky vlivem nízkomolekulárních organických kyselin." jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 19.4.2024

Ondřej Husák

Poděkování

Rád bych poděkoval mému školiteli doc. Ing. Ondřeji Drábkovi, Ph.D., za všechny cenné rady a trpělivost při vedení mé diplomové práce. Dále bych rád poděkoval doc. Ing. Lence Pavlů, Ph.D., díky které se povedlo vymyslet statistickou část a v neposlední řadě Ing. Karlovi Němečekovi, který mi pomohl analyzovat složení glazury použitých hrnků pomocí XRF.

Výluh rizikových prvků z glazury běžně používané keramiky vlivem nízkomolekulárních organických kyselin.

Souhrn

Keramika provází člověka velkou část jeho historie, kdy sloužila ke skladování nebo přípravě potravin a nápojů, nebo i jen jako dekorativní součást kultury. Glazury obsahují rizikové prvky, které jim propůjčují žádané fyzikální vlastnosti a barvu. Zmíněné rizikové prvky se mohou při určitých podmínkách, zvláště pokud potraviny nebo nápoje mají kyselé pH, dostávat do potravin nebo nápojů. Dnes již platí limity pro výskyt rizikových prvků v glazurách, které mají chránit spotřebitele, a tak by většina seriově vyráběných keramik měla být bezpečná. Riziko může nastat ve chvíli, kdy člověk používá keramiku ze země, kde limity nejsou tak přísně nastavené, nebo jen dekorativní keramiku, která ke styku s potravinami a nápoji není určena. To může vést ke kontaminaci skladovaných potravin a může docházet ke zvýšené expozici rizikovým prvkům.

Cílem této práce bylo vyhodnotit, jak velké riziko představují rizikové prvky obsažené v glazuře a jak typ loužícího roztoku ovlivňuje louhování rizikových prvků z glazury. 18 hrnkům, ve kterých byly vzorky jak ze seriové výroby, tak ručně vyráběná keramika, bylo naměřeno procentuální množství prvků pomocí XRF. Následně byly hnky porobeny výluhovými testům, ve kterých byla použita různá média – deionizovaná voda, 4% roztok kyseliny octové a 4% roztok kyseliny šťavelové. Vzorky byly odebírány z výluhu po 24, 48 a 72 hodinách. Tyto vzorky byly následně podrobeny analýze jejich prvkového složení pomocí ICP-OES.

Většina hrnků byla vyhodnocena jako bezpečná kromě vzorků keramiky 5, 15 a 17, které přesahovaly limity olova, který je stanoven na 4 mg/l. Dále jsme vyhodnotili, že je statisticky významný rozdíl mezi jednotlivými loužícími médii a že struktura nízkomolekulárních kyselin přímo ovlivňuje jejich schopnost vázat kationty z glazury keramiky.

Výsledkem této práce je zjištění, že ačkoliv je riziko otravy malé, není bezvýznamné. Výsledky kvůli rozsahu práce jsou orientační. Nicméně ve styku s nápoji a potravinami, pokud budeme užívat keramiku ze známého a bezpečného zdroje, by keramika neměla představovat vážné riziko.

Klíčová slova: Rizikové prvky, glazura, olovo v glazuře, nízkomolekulární organické kyseliny

Leaching of hazardous elements from the glaze of commonly used ceramics due to low molecular weight organic acids.

Summary

Ceramics have been with man for much of his history, serving as a means of storing or preparing food and drink, or even just as a decorative part of culture. Glazes contain hazardous elements that impart desirable physical properties and colour. These can become degraded under certain conditions, especially if the food or drink has an acidic pH, it can contaminate the food. Today, there are limits on the presence of hazardous elements in glazes to protect consumers, so most mass-produced ceramics should be safe. The risk may arise when using ceramics from countries where the limits are not so strict, or just decorative ceramics that are not intended to come into contact with food and drink. This can lead to contamination and increased exposure to hazardous elements.

The aim of this work was to evaluate how much risk is posed by the risk elements contained in the glaze and how the type of leaching solution affects the leaching of risk elements from the glaze. 18 mugs, which contained both mass-produced and handmade ceramics, were measured for the percentage of elements using XRF. The pots were then subjected to leach tests using different media - deionised water, 4% acetic acid solution and 4% oxalic acid solution. 10ml samples were taken from the leachate after 24, 48 and 72 hours. These samples were then subjected to analysis of their elemental composition using ICP-OES.

Most of the cups were assessed as safe except for ceramic samples 5, 15 and 17 which exceeded the lead limit of 4 mg/L. We further evaluated that there was a statistically significant difference between the leaching media and that the structure of low molecular weight acids directly affects their ability to bind cations from the ceramic glaze.

As a result of this work, we found that although the risk of poisoning is small, it is not insignificant. Due to the scope of the work, the results are indicative. However, in contact with beverages and food, if ceramics from a known and safe source are used, ceramics should not pose a serious risk

Keywords:

Risk elements, glaze, ceramics, lead in glaze, low molecular weight organic acids

1 Obsah

2 Úvod.....	4
3 Vědecká hypotéza a cíle práce	5
3.1 Hypotéza	5
3.2 Cíl práce.....	5
4 Literární rešerše	6
4.1 Glazury	6
4.1.1 Složení a vlastnosti glazur	6
4.1.2 Migrační model toxických prvků z keramiky.....	8
4.1.3 Epidemiologie otrav olovem z keramiky.....	9
4.2 Rizikové prvky.....	9
4.2.1 Toxikologie rizikových prvků.....	10
4.2.2 Olovo a jeho působení na jednotlivé systémy.....	12
4.2.3 Mechanismus toxicity olova	14
5 Metodika	15
5.1 Testované hrnky	16
5.2 Loužící testy s vodou, kyselinou octovou a kyselinou šťavelovou.....	20
5.3 Analytické metody.....	20
5.3.1 XRF	20
5.3.2 ICP-OES.....	21
5.3.3 Statistické vyhodnocení	22
6 Výsledky	23
6.1 Detekční limity.....	23
6.2 Výsledky XRF.....	23
6.3 Loužící test s vodou	23
6.4 Loužící test s kyselinou octovou.....	26
6.5 Loužící test s kyselinou šťavelovou	28
6.6 Porovnání jednotlivých výluhů	32
6.6.1 Statistické vyhodnocení	36
7 Diskuze	38
7.1 Testovaná keramika	38
7.1.1 Loužící test s vodou.....	38
7.1.2 Loužící test kyseliny octové	39
7.1.3 Loužící test kyselinou šťavelovou	39
7.1.4 Porovnání profilu vylouhovaných prvků jednotlivých kyselin.....	41

7.1.5	Snižování koncentrace některých prvků ve výluzích kyselinou šťavelovou	42
7.1.6	Závěrem	42
8	Závěr	43
9	Literatura	45
10	Samostatné přílohy	52

2 Úvod

Keramika je po většinu lidské historie součástí běžného života. Glazury, které na keramiku používáme, slouží k ochraně keramiky a měly by být chemicky inertní, stálé v čase, odolné proti teplotám a jiným fyzikálním jevům. Povrch by měl být hladký, aby se dala snadno používat a neztrácela na své praktičnosti. Ovšem barvy, které se používají ke zvýšení estetičnosti keramiky, jsou barvy rizikových prvků jako například olovo, kadmium, berylium a další. Pokud keramika obsahuje takové prvky ve větším množství a není vypálená při požadované teplotě, pak je glazura narušená a může se tedy vyskytovat riziko uvolňování těchto prvků. V minulosti byla zdokumentována řada případů otrav olovem, které se v glazurách používá jako barvidlo a tavidlo. Účelem této diplomové práce bylo shrnout, jak velké riziko představuje olovo v glazurách a jak a zda se uvolňují další rizikové prvky do roztoku použitím běžných loužících testů používaných v potravinářství.

3 Vědecká hypotéza a cíle práce

3.1 Hypotéza

Keramické glazury mohou obsahovat rizikové prvky. Tyto prvky se mohou z některých glazur uvolňovat působením organických kyselin obsažených v připravovaných a uchovávaných nápojích. Konzumace takto připravených nápojů pak může představovat zdravotní riziko.

3.2 Cíl práce

Stanovit prvkové složení běžně používaných keramických glazur pomocí rentgen fluorescenční spektroskopie (XRF).

Zvolit pro nápoje běžné zastoupení a koncentrace organických kyselin.

Provést sérii loužicích experimentů – různé glazury, různé kyseliny, různé časy - a stanovit koncentrace vybraných rizikových prvků ve finálních nálevech pomocí optické emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).

4 Literární rešerše

Proč vůbec používáme glazury? Primárním důvodem je, že ve většině případů neexistuje materiál natolik univerzální, aby spojoval objemové a povrchové vlastnosti, které by šlo samostatně optimalizovat. Tělo keramiky je vyrobeno z keramické hlíny, která se dobře opracovává při zachování dostatečné tvrdosti a pevnosti. Naproti tomu povrch je silně porovitý, roztoky by protékaly a v porovitém povrchu by se zachytávaly zbytky potravy. Glazura na povrchu nám tyto problémy eliminuje.

Sekundárním důvodem a neméně důležitým je funkce estetická, díky které dokáže dodat keramice její estetický půvab a kulturní charakter.

4.1 Glazury

Glazura je aplikována jako směs látek buď ve formě prášku, nebo ve formě suspenze, která je už připravená na nanášení máčením nebo přestříkáním nátěru. Po vypálení glazury v peci se směs rozteče, změní svoji krystalovou strukturu a získává svoje charakteristické vlastnosti.

Tělo na které nanášíme glazuru nemusí být pouze keramická hlína, ale můžeme takto ošetřovat i kovy. V takovém případě říkáme glazuře smalt.

Počátky objevu glazury datujeme do období antiky a záznamy o tomto objevu, které by nám přiblížily tento okamžik, chybí. Jisté ale je, že hned po jejím objevu se díky výhodám rychlé omyvatelnosti a zvýšené hygieničnosti keramických výrobků rozšířila po antickém světě a mnoho hrnců s ní začalo experimentovat tak, že se keramika rozšířila do mnoha kultur tehdejšího světa (Denio, 1980).

První glazury vznikaly smícháním rozdrcených hornin (především křemičitanů) vytvořením suspenze. Často se jako tavidlo přidávala sůl a saze. Při vykopávkách v Egyptě byly například nalezeny glazované korálky a amfory z období 4000 až 3100 před Kristem. Z Číny máme nálezy kameninových glazur obsahující jako tavidlo oxid vápenatý z roku přibližně 1600-1500 před Kristem. Olovo, na které se zaměřuje i tato práce, se jako tavidlo použilo ve formě oxidu vápenatého v Číně z období dynastie Han (206 před Kristem až 200 po Kristu). Bílé neprůhledné glazury se objevily v Arabském světě okolo roku 900 po Kristu, které používaly jako tavidlo oxid ciničitý (Denio, 1980).

Hlavně na přelomu 19. a 20. století už se keramika prosadila i do umění a ne pouze jako užité nádobí. Každopádně věda stojící za glazurami a poznání toho, co dělá glazuru glazurou a proč jednotlivá tavidla mají charakteristické vlastnosti, byla prozkoumána až o několik desetiletí později a to díky pionýrské práci Hermanna Segera, který popsal jednotlivá tavidla a jejich fyzikálně chemické vlastnosti. Díky objevům dokazující toxicitu olova probíhá od 60. let 20. století nepřetržitý vývoj vhodnějších a méně nebezpečných tavidel než těch stojících na sloučeninách olova a kadmia (Eppler, c2000).

4.1.1 Složení a vlastnosti glazur

Pokud vyvíjíme glazury, zaměřujeme se na dvě základní vlastnosti glazur. První vlastností glazury musí být snadná přilnavost. Glazura by měla vytvořit s tělem keramiky

neoddělitelný výrobek. Musí to být homogenní viskózní směs podobná sklu, které se taví a tuhne při určité a nepřilíš vysoké teplotě. Teplota by měla být odlišná od teploty tání těla keramiky, na které je glazura nanášena (Eppler, c2000).

Během a po výpalu se musí glazura správně navázat na nanášenou bázi. Například u porcelánového smaltu se přidávají ještě oxidy, které zvyšují adhezi glazury. Je nutná správná míra adheze, protože pokud je příliš malá, glazura bude z povrchu odpadávat. Pokud příliš silná, dochází k přílišné fúzi s tělem keramiky a tak k degradaci materiálu a jeho vlastností. Během chlazení dochází ke kontrakci materiálu. Pokud nemá substrát ani překryvná vrstva podobný koeficient roztažnosti, dochází k praskání a narušení glazury, která tak nemůže dál plnit svoji funkci.

Nátěr by měl mít také nízké povrchové napětí, aby se mohl rozprostřít po povrchu rovnoměrně a aby neodtéká z krajů a nerovností.

Dalšími vlastnostmi jsou ty, které jsou spojené s běžným používáním keramických výrobků. Glazura by měla být mechanicky pevná, odolná vůči abrazivům a případnému poškrábání, chemicky inertní, jednoduše omyvatelná a zároveň esteticky líbivá.

Nátěry keramických povrchů by měly být dostatečně chemicky odolné. Měly by být rezistentní vůči teplé vodě, kyselinám, zásadám a organickým rozpouštědlům. Výjimku tvoří kyselina fluorvodíková, která naleptává sklu podobnou glazuru. (DENIO, Allen A. et al, 1980)

Oxid křemičitý, který tvoří základ glazury a skla, má bod tání 1710 °C. Kvůli příliš vysoké teplotě se přidávají přídavné kovy, které snižují teplotu tání směsi. Kovové oxidy I.A. a II.A skupiny, které se přidávají do směsi oxidu křemičitého, snižují teplotu tání až o 1000 °C. Příkladem může být směs vzniklá smíchaním s Na₂O, která se roztéká při 780 °C. Když vytvoříme směs, kde 23 % tvoří K₂O a 8 % Na₂O, materiál se taví již při 540 °C (DENIO, Allen A. et al, 1980).

Dvojmocné olovo (např. PbO) ve formě přírodního lithargitu (červená forma PbO, někdy označována také jako klejt) je excelentním tavidlem, který propůjčuje glazurám ideální vlastnosti a i proto se stalo za dobu jeho užívání natolik oblíbeným. Glazury s olovem jsou hladké a čiré, skvěle drží na povrchu keramiky a dobře interagují s oxidy, které glazuře propůjčují svou barvu. Další olovnatou sloučeninou, která je často preferována díky své nižší toxicitě je PbCO₃.Pb(OH)₂, neboli bílé olovo.

Dalším tavidlem je běžně používaný oxid boritý (boric oxide), který pomáhá zmenšit koeficient roztažnosti glazury. Kvůli své voděrozpuštělnosti je většinou přidáván do glazur ve formě kolemanitu (colemanite), 2CaO.3B₂O₃.5H₂O.

Oxid hlinitý se používá v malých množstvích jako tuhnutí agent, který se používá preventivně proti odtékání glazury z keramiky v roztaveném stavu. Zároveň zmenšuje tendenci glazury kystalizovat během tuhnutí. Oxid hlinitý se přidává ve formě čistého kaolinitu, Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O.

Kromě toho, že glazura slouží funkčnosti keramiky, má zároveň také funkci okrasnou. Můžeme ji dnes vidět v tolika pro mnoha kultur jedinečných formách, kde sloužila nejenom svoji funkčností, ale plnila také roli kulturní a estetickou. Proto je velmi důležitou vlastností glazury barva. Hrnčíř dokáže produkovat celé spektrum barev použitím pouze osmi kovů – titan, vanad, chrom, mangan, železo, kobalt, nikl a měď. Ve velmi vzácných případech se

používá také zlato, kadmium a uran, mezi nekovy například antimon nebo selen, které produkují velmi unikátní barvy. Pouze třináct prvků tedy dokáže vytvořit nekonečnou paletu barev.

Kovy se nemusí přidávat pouze ve formě oxidů, někdy se používají i jiné typy sloučenin. Například uhličitan kobaltnatý je používán častěji díky lepší zrnitosti prášku. Během výpalu se následně rozloží na oxid kobaltnatý a CO₂.

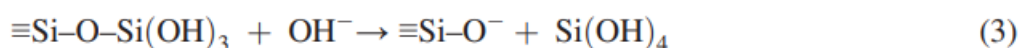
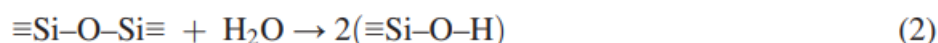
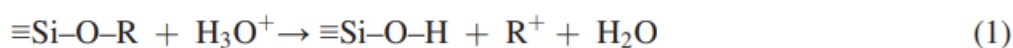
I jeden daný prvek dokáže vytvořit i více než jednu barvu, což záleží na mnoha faktorech. Hlavním faktorem je oxidační stav daného prvku. Například Cu²⁺ produkuje modré nebo zelené odstíny. Naproti tomu Cu¹⁺ nám v glazuře dá odstíny červené.

4.1.2 Migrační model toxických prvků z keramiky

Glazura se chová při styku s roztoky stejně jako sklo. Výzkumy zkoumající rozpouštění křemičitano-olovnatého skla ve vodě a vodných roztocích kyselin ukázaly, že tento proces koroze křemičitano-olovnatých skel můžeme popsat dvěma simultánními procesy.

- Iontová výměna mezi sklem a vodným roztokem. Kyselé roztoky vyměňují přebytek vodíku obsahujících molekul (H₃O⁺) za ionty obsažené v krystalové mřížce skla (např. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Pb²⁺ a Ca²⁺). Tato výměna je znázorněna touto rovnicí (1)
- Nebo rozpouštěním skelné matrice hydrolytickou reakcí, která je znázorněna reakcí 2 a 3, kde R reprezentuje jednovazné kationty obsažené ve skle.

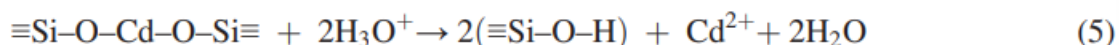
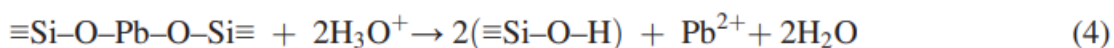
Mechanismus koroze silikátového skla se skládá z kompetice mezi výměnou iontů a rozpouštěním skelné matrice. Při pH menším než 5 převažuje výměna iontů. Při pH větším než 9 je naopak dominantnější rozpouštění skelné matrice. Naopak při pH mezi 5 a 9 je koroze minimální (A.McCauley, 2004).



Obrázek 1 - rovnice popisující děje mezi sklem a roztoky

Na základě přechozích studií, jednokroková difúze by měla být dostatečná pro vysvětlení chování migrace olova do kyselých roztoků z glazur. Mechanismus kadmia probíhá stejným nebo alespoň velice podobným mechanismem jako olovo. Migrace olovnatých a kademnatých

iontů je znázorněn následujícími rovnicemi 4 a 5.



Obrázek 2 - rovnice popisující migraci olovnatých a kadmenných iontů

V minulých desetiletích proběhlo mnoho studií, které dokázaly, že migrace olova do roztoků je velice pravděpodobná a tím pádem glazury obsahující olovo mohou za jeho zvýšenou expozici (Dong, 2015).

4.1.2.1 Matematický model migrace toxických prvků z keramiky

Klasický empirický model migrace olova je vyjádřen závislostí extrakce olova a času v závislosti $Q = Q_0 + k_t t^{1/2}$ a $Q = Q_0 + k_1 t$, kde Q je úbytek hmotnosti v čase t a Q_0 je množství olova převedeného do roztoku na počátku (v čase $t=0$), a k_p a k_l jsou parabolické a lineární rychlostní koeficienty. Tento model popisuje loužení pouze konkrétních materiálů a neumí předpovídat dlouhodobou migraci. Pro tyto účely se používá kinetický matematický model pro predikci migračního chování, který je rozšířeným Fickovým druhým zákonem o omezení pohyblivosti $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + a \frac{\partial c}{\partial x}$, kde c je koncentrace difúzních kationtů v čase t a pozici x , která je vzdáleností měřenou od povrchu vzorku, D je difúzní koeficient a „ a “ je rychlost rozpouštění povrchu. Tento model je aplikován v situacích, kde dochází k rozpouštění povrchu, což je vhodné právě pro měření migrace z glazur (Dong, 2015).

4.1.3 Epidemiologie otrav olovem z keramiky

Keramické nádobí bylo podrobena zkoumání mnoha metodami a pokud je ošetřeno olovnatými glazurami, tak je považováno za významný zdroj otrav olovem ve světě (De Rosa, 1983). Zvláště levná a nekvalitní glazura na keramice dovezené z Mexika, Číny a některých evropských zemí je považována za významný zdroj kontaminací. Olovnaté glazury jsou tradičně používány na keramickém nádobí, protože jsou snadno zpracovatelné díky vhodné teplotě tání a velmi výraznému bílému zbarvení. (Sheets, 1999).

4.2 Rizikové prvky

Kovy a polokovy jsou esenciální pro fungování našich těl a metabolismu života vůbec. I když mnoho enzymů nemůže bez nich fungovat, většinou jsou vyžadovány ve velmi malých množstvích a mohou být toxické ve chvíli, kdy jejich koncentrace překročí určitou mez. Lidsvo používalo olovo již před rokem 2000 před Kristem, kdy se stalo snadno dostupné při těžbě rud

a jako odpadní produkt při zpracování stříbra. Již Římané i Řekové popsali jak působí určité kovy na lidské tělo. V roce 370 před Kristem Hippokratés popsal břišní koliky, které se často objevovaly u pracovníků zapojených při zpracování rud a asi o 200 let později Plinius Starší popsal zhoubné příznaky arsenu a rtuti, které měly tyto kovy na horníky (Riva, 2012).

V této diplomové práci se budeme zabývat především prvky jako olovo nebo kadmium, které se jako tavidla v glazuře používají nejčastěji. Používání kovů je s lidstvem spjato už od nepaměti díky jejich vhodným zpracovatelským vlastnostem. Často se vyznačují vysokou akutní toxicitou a patří mezi ně jak prvky s, p, ale také d skupiny.

Stejně jako u organických látek, i u anorganických prvků platí pravidlo, že existují zákonitosti mezi jejich strukturou a toxickým účinkem.

Toxicita těchto prvků se zvyšuje jejich rozpustností v tucích, neboť snadněji procházejí membránami tvořenými lipidy (Tchounwou, 2012)

U prvků budeme sledovat akutní, subakutní a chronickou toxicitu.

4.2.1 Toxikologie rizikových prvků

Z více jak 80 prvků, které klasifikujeme jako kovy, byla pouze u třiceti objevena vlastnost produkovat jakoukoliv formu toxicity. Expozice rizikových kovů na člověka může vést k mnoha velmi závažným toxikologickým následkům. Míra následků se bude odvíjet dle typu expozice (jestli byla dávka podána orálně ve vodě, nebo byla obsažena v jídle, v jakém časovém rozmezí, inhalací nebo kožní expozicí) a jaké formě kovů jsme byli vystaveni, např. soli jsou většinou dobře rozpustné (Tchounwou, 2012).

Aby kov měl na nás jakýkoliv efekt, ať už příznivý nebo toxický, musí mít schopnost procházet membránou a tak proniknout do buňky, kde se může vázat reverzibilně nebo ireverzibilně na daný receptor a tak zabránit nebo vyvolat specifickou biochemickou odpověď.

Běžnými mechanismy, jak nám rizikové kovy mohou škodit, jsou inhibice enzymů, narušení struktury nebo funkce buněčných organel, interakce s DNA, která může vést k horším přístupům enzymů DNA-polymerázy a tím ke zvýšené mutagenitě nebo karcinogenitě. Dalším způsobem jak nám mohou uškodit je nežádoucí kovalentní modifikace, kdy nám rizikový kov nahradí jiný kov, který je esenciální pro strukturu metaloproteinů (nejčastěji Fe např. v hemu, nebo Zn v DNA polymeráze ve struktuře známé jako zinkové prsty, nebo jsou zodpovědné za regulaci exprese mnoha bílkovin) (Tchounwou, 2012).

Některé kovy zase mohou generovat volné radikály, které mohou vést k narušení dalších struktur v jejich nejbližším okolí.

Výsledkem těchto rozličných mechanismů je poničení struktur tkání a orgánů, nejčastěji ledvin, respiračního systému, endokrinního, nervového a reprodukčního systému (Tchounwou, 2012).

Narozdíl od jiných toxických látek kovy člověk nemůže vytvořit ani zničit. Ale formy, se kterými pracujeme, mohou mít odlišnou biologickou dostupnost, aktivitu a tím pádem i toxicitu

(např. odlišná toxicita na základě oxidačního stavu kovu). Toxicita je dále ovlivněna samotným příjemcem a to hlavně jeho věkem a unikátním metabolismem.

V této kapitole vypíšu nejběžnější rizikové kovy, se kterými se můžeme setkat při práci nebo používáním glazurované keramiky.

a) Beryllium a jeho sloučeniny

Beryllium tvoří rozpustné berylnaté soli, které jsou velmi toxické, protože kompetují v metabolismu s hořčíkem. Při akutní otravě dochází k dráždění dýchacích cest, které může vyvolat až zápal plic. Chronické vdechování solí beryllia se nazývá beryliosa. Tento prvek zmiňuji, protože beryllium se používá při výrobě glazur jako tavidlo a může být potenciálně nebezpečný pro keramiky a hrnčíře, kteří dané glazury používají. Beryllium je mutagenní a karcinogenní (latence 5 – 25 let). Kromě dráždění plic způsobuje také podráždění kůže (Cooper, 2009).

b) Olovo a jeho sloučeniny

Olovo patří k velmi dobře prouzkoumaným jedům díky jeho dlouhé historii používání (např. olovené vodovodní trubky již v době římské). Jsou zdokumentovány otravy olovem při těžbě olovených rtutí, metalurgii, výrobě akumulátorů a, jak je tématem této diplomové práce, otravy z hliněných nádob s glazurou obsahující suřík – Pb_3O_4 . Olovo díky své dobré rozpustnosti v tucích působí na nervový systém, cévy a krev. Ukládá se v kostech, kde vytěsňuje vápenaté kationty za vzniku fosforečnanu olovnatého (Mahaffey, 1990).

Akutní otrava je dnes, díky snahám o co nejmenší expozici v populaci, čím dál vzácnější. Dříve v historii olovo sloužilo ke slazení vína a to díky jeho nasládlé chuti. Příznaky otravy jsou slinění, nauzea, zvracení a křečovitě bolesti v žaludku. Akutní účinek je slabý, otravu vyvolají např. 2-3 g octanu olovnatého, smrtelná dávka pro člověka je 20 až 25 g (Wani, 2015).

Častější jsou chronické otravy, které se projevují zešednutím dásní (tzv. šedý lem), popelavým zbarvením kůže, změnami v počtu červených krvinek (inhibuje enzymy zodpovědné za syntézu hemu), poklesem tělesné hmotnosti, depresí, slabostí a u dětí až retardací. Olovo s největší pravděpodobností ovlivňuje funkci neurotransmiterů a poškozuje kapiláry v mozku (Wani, 2015).

c) Arsen a jeho sloučeniny

Arsen patří mezi nejtoxičtější kovy. Jeho sloučeniny jsou vysoce jedovaté a jsou nebezpečné jak akutní, tak chronickou toxicitou. Některé sloučeniny jsou prokázanými mutageny, karcinogeny a teratogeny. U arsenu se projevuje odlišná toxicita na základě oxidačního čísla – trojmocný arsen je obecně toxičtější než arsen pětimocný, protože lépe proniká do těla. Známou trojmocnou sloučeninou je například oxid arsenitý, arsenik neboli otrušík, který už od starověku patří mezi obávané travičské prostředky. Smrtelná dávka pro člověka je 60 – 200 mg (LD50 pro potkana je per os 15 mg/kg).

Akutní příznaky otravy po požití se projevují kovovou chutí v ústech, škrábáním a pálením v hltanu, zvracením, prudkou břišní bolestí, po kterých následuje průjem a následně dehydratace (podobně jako u cholery). Další příznaky jsou křeče, anurie, zrychlený tep a paralýza, které mohou následně vést až k úmrtí (Hughes, 2011).

Při chronické toxicitě je napaden především imunitní systém.

Nejméně toxické sloučeniny jsou nejméně rozpustné a zároveň málo lipofilní – tyto vlastnosti mají například sulfid arsenitý a sulfid arsenatý. I tak se ale mohou rozpouštět v žaludeční šťávě a tím pádem je také nemůžeme považovat za netoxické (Hughes, 2011).

d) Hliník a jeho sloučeniny

Hliník je málo rozpustný a tím pádem poměrně málo toxický. I když je málo rozpustný, je výnamný tím, že prochází přes hematoencefalickou bariéru a tím pádem diskutabilní obsah vysokých dávek hliníku ve vakcínách. Chronická expozice rozpustných sloučenin s největší pravděpodobností může vyvolávat vznik beta amyloidních plaků a tím způsobit Alzheimerovu chorobu, ačkoliv je tento předpoklad diskutabilní, protože hromadění Al v mozku může být u pacientů s Alzheimerovou chorobou sekundárním jevem (Igbokwe, 2019).

e) Kadmium a jeho sloučeniny

Kadmium je celosvětové riziko, které je při dlouhodobé expozici nebezpečné pro funkci orgánů a může skončit až úmrtím jedince. Postihuje podobnými mechanismy jako olovo kostní, močovou, reprodukční, kardiovaskulární, nervovou a dýchací soustavu. Kadmium v životním prostředí je nejčastěji příčinou lidských aktivit v krajině. Kadmium nalezneme například v Ni-Cd bateriích, dále se používá jako bílý pigment v nátěrech (z tohoto důvodu ho můžeme nalézt také v keramice) a při výrobě PVC. Častou příčinou otrav je i konzumace plodin, které byly vypěstovány na kontaminovaných půdách. Dalším důležitým zdrojem je cigaretový kouř. Kuřáci mají v krvi až pětkrát větší koncentrace kadmia než nekuřáci (Rahimzadeh, 2017).

4.2.2 Olovo a jeho působení na jednotlivé systémy

Olovo je známé svým efektem na mnoho systémů v těle, jako například nervový systém, hematopoetický systém, jaterní a ledvinový systém, což může produkovat mnoho závažných zdravotních obtíží.

Akutní toxicita je vzácná, chronická je na druhou stranu poměrně častá (zvláště v zemích třetího světa). Chronická toxicita se projevuje, jakmile koncentrace olova v krvi dosáhne 40-60 ug/dl. Pak může mít letální účinky na organismus, které se projevují neustálým zvracením, encefalopatií, letargií, deliriem, konvulzemi a nakonec přichází kóma (Rahimzadeh, 2022). Postupně popíši účinek na jednotlivé systémy.

a) Nervový systém

Při porovnání s ostatními systémy, nervový systém se projevuje jako nejvíce citlivá část organismu a stává se hlavním cílem působení olova na lidské tělo. Olovo postihuje jak centrální tak periferní nervový systém. Poškození periferního nervového systému je častější u dospělých, u dětí se naopak setkáváme spíše s poškozením centrálního nervového systému. Encelopatie (progresivní degenerace určitých částí mozku) je přímým následkem vystavení olova a mezi jeho hlavní příznaky patří otupělost, podrážděnost, špatná pozornost, bolest hlavy, svalový třes, ztráta paměti a poruchy pozornosti, halucinace. Více nebezpečné příznaky se objevují při velmi vysokých dávkách a patří mezi ně delirium, ztráta koordinace, konvulze, paralýza, kóma a ataxie.

Objevují se také důkazy, že expozice olova výrazně ovlivňuje IQ a chování dětí, schopnost koncentrace a vnímavost dítěte (Rahimzadeh, 2022).

b) Hematopoetický systém

Olovo přímo ovlivňuje syntézu hemoglobinu přes inhibici několika klíčových enzymů a zároveň zkracuje životní cyklus erytrocytů v krevním řečišti tím, že zvyšuje křehkost membrán. Kombinace obou procesů vede k anemii. Anemie způsobená olovem má dva typy – hemolytická anemie, která bývá způsobena akutně zvýšenou expozicí olova a Fankoniho anemie, která je způsobena zvýšenou koncentrací olova v krvi delších časových intervalech (Virgolini, 2021).

Olovo významně ovlivňuje syntézu hemu v závislosti na dávce snížením exprese tří klíčových enzymů. δ -aminolevulinic acid dehydratasa, enzym vyskytující se v cytosolu, který katalyzuje vznik porfobilinogenu z δ -aminolevulinové kyseliny, aminolevulinová kyselina synthetasa, mitochondriální enzym katalyzující vznik aminolevulinové kyseliny a nakonec ferrochelatasu, enzym katalyzující inserci železa do protoporphyrinové struktury a nakonec vznik hemu. Počáteční a konečný krok se odehrává v mitochondriích, zatímco prostřední kroky probíhají v cytoplasmě (Rahimzadeh, 2022).

Inhibice aminolevulinové kyseliny způsobuje její akumulaci, která se dá změřit z krevní plasmy a moči a to i při nízké expozici olovem. Jedná se proto o vhodný biomarker k měření otravy olovem. Ačkoliv je inhibice δ -aminolevulinic acid dehydratasy měřitelná už při koncentracích olova 10-20 ug/dl, rychlost tvorby hemu se nesníží, dokud není aktivita inhibována z 80-90%, což se většinou projevuje až při koncentracích olova v krvi až 55 ug/dl (Virgolini, 2021).

c) Ledvinový systém

Ledviny přestávají správně fungovat až při velmi vysokých expozicích (nad 60 ug/l) (Gant, 2008). Abnormální funkce ledvin můžeme rozdělit na dva typy – akutní nefropatie, která je charakterizována poškozeným tubulárním transportem a degenerativními změnami v morfologii tubulárního epitelu spolu s výskytem

jaderných inkluzních tělísek obsahujících metaloprotein s inkorporovaným olovem (Virgolini, 2021).

Tyto změny způsobují nadměrné uvolňování glukózy, fosfátů a aminokyselin, což se odborně nazývá Fanconiho syndrom.

Chronická nefropatie je mnohem vážnější a může vést k ireversibilním změnám ve struktuře ledvin. Je charakteristická změnami v glomerulárních a tubulointerstiálních strukturách, což postupně vyústí k nezvratnému poškození ledvin a ztráty jejich funkce (Virgolini, 2021).

d) Vliv na kosti

Olovo se primárně akumuluje v kostech (Renner, 2010; Silbergeld et al., 1993). V kostech jsou dva kompartmenty, kde se s největší pravděpodobností ukládá a to na povrchu a uvnitř kostí. Z povrchu se jednotlivé kationty snadno vyměňují, naopak uvnitř kostí se výměna kationtů děje minimálně. Z povrchu kosti můžou kationty olova snadno proniknout do plasmy, z vnitřku kosti se mohou kationty uvolnit pouze tehdy, když dochází k látkové výměně na povrchu kosti. Experimenty s izotopy olova ukazují, že kosti přispívají kolem 40 – 70 % olova uvolněného do krevní plasmy. V dospělé populaci je 85 – 95 % množství olova uloženo v kostech, u dětí je to kolem 70 % i kvůli tomu, že větší koncentrace je v měkkých tkáních (Silbergeld, 1992).

4.2.3 Mechanismus toxicity olova

Olovo je díky své dlouholeté historii užívání natolik prozkoumané, že ho můžeme nazvat nejlépe prostudovaným rizikovým kovem vůbec. Studie zabývající se olovem přinesly mnoho důkazů o jeho chování v tkáních a jeho mechanismech působení, které se ukrývají za jeho toxickými účinky. Zaměřím se na dva primární mechanismy a těmi jsou oxidativní stres a iontový mechanismus.

4.2.3.1 Oxidativní stres

Oxidativní stres je pojem, který představuje nerovnováhu mezi produkcí volných radikálů a schopností biologických systémů zbavovat se těchto reaktivních intermediátů dříve, než způsobí ireverzibilní změny na tkáních (Flora, 2011). Vyvolání této nerovnováhy je jedním z hlavních mechanismů účinků olova. Díky vlivu přítomnosti olova v tkáni jsou narušeny dvě dráhy – produkce reaktivních kyslíkových forem (dále ROS) jako jsou hydroperoxydy ($\text{HO}_2 \bullet$), singletový kyslík nebo peroxid vodíku (H_2O_2) a zároveň vyčerpání rezervoáru antioxidantů – látek, které dokáží účinky ROS vyrovnávat.

Nejdůležitějším antioxidantem v těle je glutathion. Glutathion je tripeptid obsahující SH-skupinu. Glutathion se ve tkáních objevuje jak ve své redukované, tak ve své oxidované formě. Redukovaná forma předává své redukující ekvivalenty ($\text{H}^+ + \text{e}^-$) ze své thiolové skupiny

volným ROS. Jakmile předá jeden elektron k neutralizaci volného radikálu, reaguje s další volnou molekulou glutathionu a za přispění enzymu glutathion peroxidázy vzniká glutathion disulfid. Redukovaný glutathion se regeneruje pomocí enzymu glutathion reduktázy. Za běžných podmínek, 90 % celkového množství glutathionu existuje v redukované formě a pouze 10 % ve formě oxidované. Za podmínek oxidativního stresu je koncentrace oxidovaného glutathionu naopak mnohonásobně vyšší než toho redukovaného.

Olovo má vysokou schopnost sdílet elektrony a dokáže velmi snadno vytvořit kovalentní vazbu. Tato kovalentní vazba vzniká často právě s SH skupinou antioxidantních systémů. Tím pádem olovo inaktivuje glutathion. Zároveň kovalentní vazbou dokáže olovo inaktivovat enzymy glutathion reduktázy, glutathion peroxidázy a glutathion-S-transferázy, což dále snižuje schopnost těla se efektivně bránit (Flora, 2011, Collin, 2022)

4.2.3.2 Iontový mechanismus

Kvůli schopnosti olova nahrazovat ostatní bivalentní kationty jako Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} a zároveň monovalentní kationty jako Na^+ mluvíme také o iontovém mechanismu. Mnoho systémů využívá tyto kationty pro základní buněčné procesy jako je intra a intercelulární signalizace, buněčná adheze, skládání proteinů do nativní struktury, apoptóza, iontový transport, regulace enzymů, uvolňování neurotransmiterů a mnoho jiných. Iontový mechanismus významně přispívá k vlivu olova na nervovou soustavu, protože olovo dokáže nahradit vápenaté ionty a tím snadno překročit hematoencefalickou bariéru. Po tom, co pronikne bariérou, se olovo hromadí v astroglálních buňkách. Vliv na nervovou soustavu je nejvíce markantní u vyvíjejících se jedinců. Díky olovu se pak ztenčuje myelinová vrstva.

Olovo dokáže již v pikomolárních koncentracích nahradit vápenaté ionty a tím narušuje funkci primárních neurotransmiterů jako protein kináza C, která reguluje dlouhodobou excitaci nervové tkáně a paměťové funkce (Collin, 2022).

Olovo také ovlivňuje koncentraci sodných iontů, které jsou zodpovědné například za vedení akčního potenciálu. (Bressler et al., 1999).

5 Metodika

Vybrali jsme osmnáct keramických nádob (hrnky) z různých zdrojů s pravděpodobně různým technologickým postupem výroby (hrnky vyráběné soukromými hrnčíři a sériově vyráběné hrnky prodávané v řetězcích Ikea nebo Pepco). Přibližné prvkové složení glazur jsme změřili pomocí XRF (rentgenové fluorescenční spektroskopie). Následně jsme provedli na

hrncích loužící testy a to nejdříve s deionizovanou vodou, poté s roztokem 4% octové kyseliny, a následně ještě s 4% roztokem kyseliny šťavelové. Pomocí loužících testů jsme stanovili koncentrace rizikových prvků v nálevkách jednotlivých hrnků. Koncentraci jednotlivých prvků jsme určili pomocí ICP-OES. Použili jsme chemikálie (99 % kyselina octová a kyselina šťavelová) od firmy Lach-Ner, Česká republika.

5.1 Testované hrnky

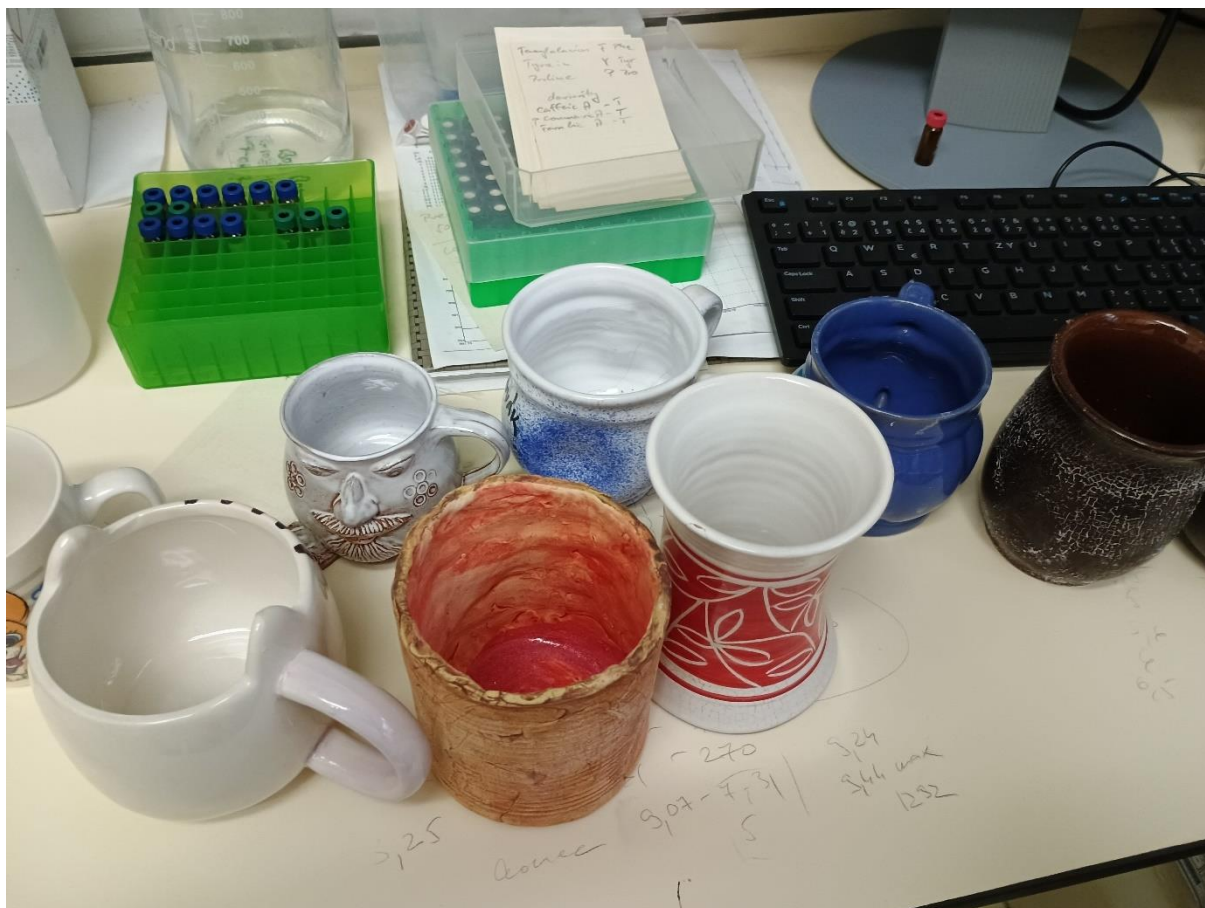
Část vzorků byla převážně ručně vyráběná keramika od soukromých hrnčířů. Menší část vzorků (šest hrnečků) byla komerčně koupená v obchodech IKEA a Pepco. Pro odhadnutí prvkového složení jsme použili analýzu XRF (Delta Premium XPD 6000, Olympus Innov-X, USA). XRF metodou jsme měřili tak, že jsme po dobu 30 sekund měřili na třech místech na okraji hrnků.



Obrázek 3 hrnky připravené k testování



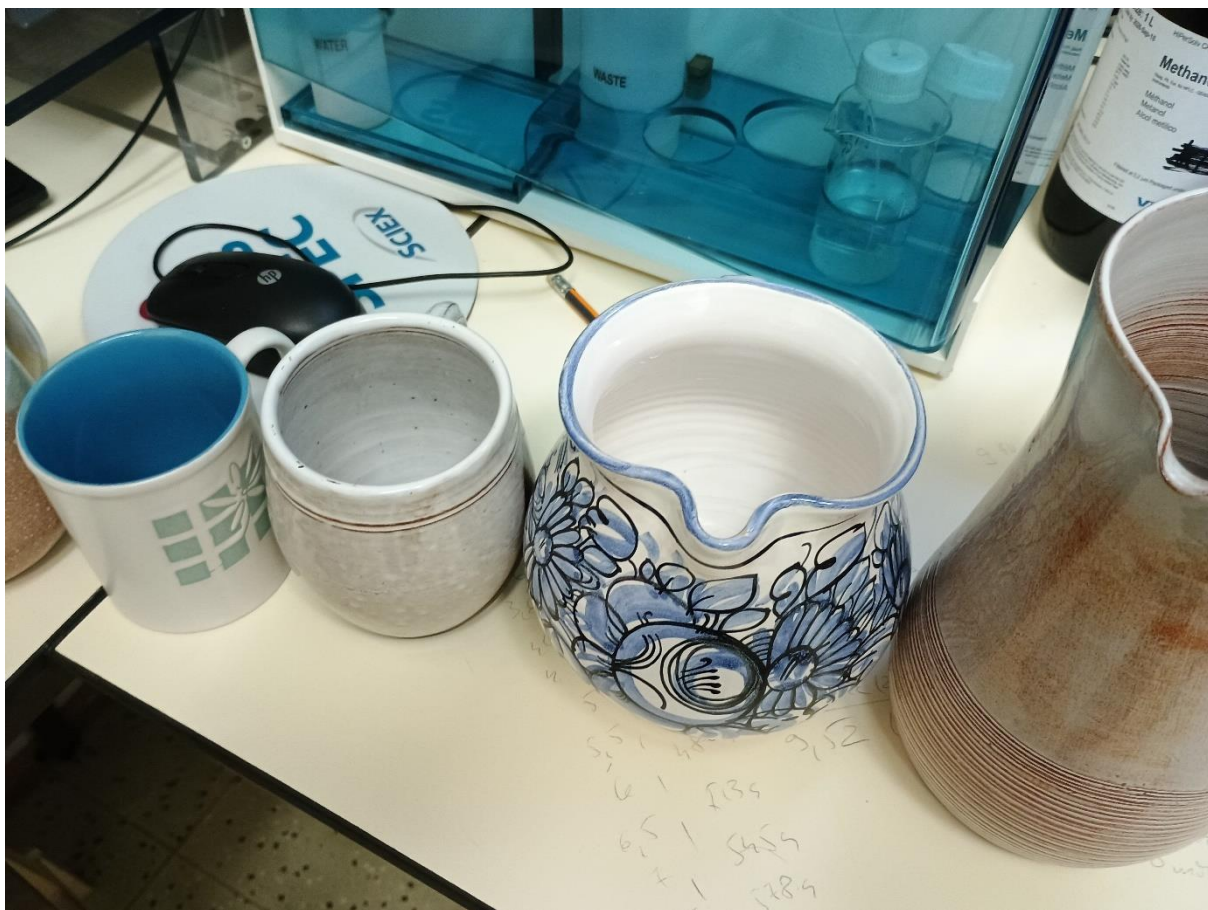
Obrázek 4 Hrnky 1,2,3,4,5 a 6 (zleva)



Obrázek 5 hrnky 5,6,7,8,9,10,11 (zleva)



Obrázek 6 hrnky 10, 11,12 a 13 (zleva)



Obrázek 7 hrnky č 14,15,16 a 17 (zleva)



Obrázek 8 vzorky č 16, 17 a 18 (zleva)

5.2 Loužící testy s vodou, kyselinou octovou a kyselinou šťavelovou

Pro lužní testy jsme použili lužní testy typické pro potravinářské analýzy, které využívají 4% roztok kyseliny octové, dále jsme použili vlastní test s deionizovanou vodou a nakonec ještě loužící test s 4% kyselinou šťavelovou. Do každého hrnku bylo převedeno 100 ml roztoku a obsah byl překryt parafilmem, aby nedocházelo k odparu. Následně byly pipetou odebrány vzorky po 10 ml a analyzovány pomocí ICP – OES.

5.3 Analytické metody

5.3.1 XRF

Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF) je metoda široce využívaná v mnoha oborech, kde je potřeba rychle vyhodnotit složení slitin, keramiky, glazur, hornin a potravinářství. Velkou výhodou je její nedestruktivnost a fakt že není nutné zdlouhavě připravovat vzorek. Metoda funguje na principu primárního rentgenového záření, které dokáže

vyrazit elektron z elektronového orbitalu. Následně „prázdné“ místo nahradí elektron z vyšší elektronové vrstvy a přebytečnou energii vyzáří v podobě vysokoenergetického záření (fluorescenci) (Feng a kol., 2020). Dle vlnové délky, které záření emituje je pak možné určit o jaký prvek se jedná a množství prvku dle jeho intenzity.

Rentgenovou fluorescenční spektroskopii jsme použili ke změření přibližného složení glazur všech osmnácti hrnků. Pro měření jsme použili spektrometr Delta Premium, OLYMPUS Innov-X, USA.

5.3.2 ICP-OES



Obrázek 4 ICP OES (Thermo Scientific™ iCAP 7400 Duo)

ICP – OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) je optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a je velice přesnou a citlivou analytickou metodou, která nám umožňuje jak kvantitativní tak kvalitativní analýzu prvkového složení. Díky této metodě lze najednou stanovit až sedmdesát prvků. Vzorek v kapalném stavu je zmlžován přes nebulizér. Vzniklý aerosol je pomocí plasmy vysušen atomizován a volné atomy jsou excitovány. Analyt následnou deexcitací emituje záření, které je detekováno detektorem a převedeno na elektrický signál. Podobně jako u XRF, jedná se jak o kvalitativní, ale v této práci hlavně o kvantitativní analytickou metodu, kdy podle vlnové délky záření určíme daný analyt a jeho intenzitou zase jeho množství ve vzorku (Ghosh a kol., 2013).

5.3.3 Statistické vyhodnocení

Statistické vyhodnocení bylo provedeno pomocí statistického softwaru STATISTICA 12 (Statsoft.cz). Pro vyhodnocení, zda existuje statisticky významný rozdíl mezi dobou louhování, loužidlem a koncentrací iontů byla použita dvoufaktorová analýza rozptylu neboli ANOVA. Všechna vyhodnocení byla provedena pro hladinu významnosti (α) 0,05. Hodnoty prvků, které byly tak malé, že byly pod hodnotami detekčního limitu, byly nahrazeny $\frac{1}{2}$ hodnoty detekčního limitu a pro statistické vyhodnocení neměly tyto hodnoty význam.

6 Výsledky

6.1 Detekční limity

Při testování keramiky loužícími testy jsme pomocí metody ICP -OES stanovili 23 prvků a to: Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Si, V a Zn, přičemž nejvíce nás zajímalo právě olovo a kadmium. Pro prvky, které byly pod limitem detekce, jsme při dalším statistickém testování použili polovinu hodnoty detekčního limitu. Zcela pod limitem detekce byl As, u většiny hrnečků pak Be, Cd, Co, Sb a V.

Tabulka 1 detekční limity pro jednotlivé prvky

	Al	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K
DL (mg/l)	0,029899	0,001997496	0,010024	0,001586	8,85E-05	0,001076	0,000135	0,00186	0,000662	0,001741	0,005724	0,001455
1/2 DL	0,01495	0,000998748	0,005012	0,000793	4,43E-05	0,000538	6,73E-05	0,00093	0,000331	0,00087	0,002862	0,000728
	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Si	V	Zn	
DL (mg/l)	0,000396	9,7933E-05	0,035637	0,000797	0,001329	0,001446	0,003284	0,001118	0,021165	0,000568	0,000184	
1/2 DL	0,000198	4,89665E-05	0,017818	0,000398	0,000664	0,000723	0,001642	0,000559	0,010583	0,000284	9,19E-05	

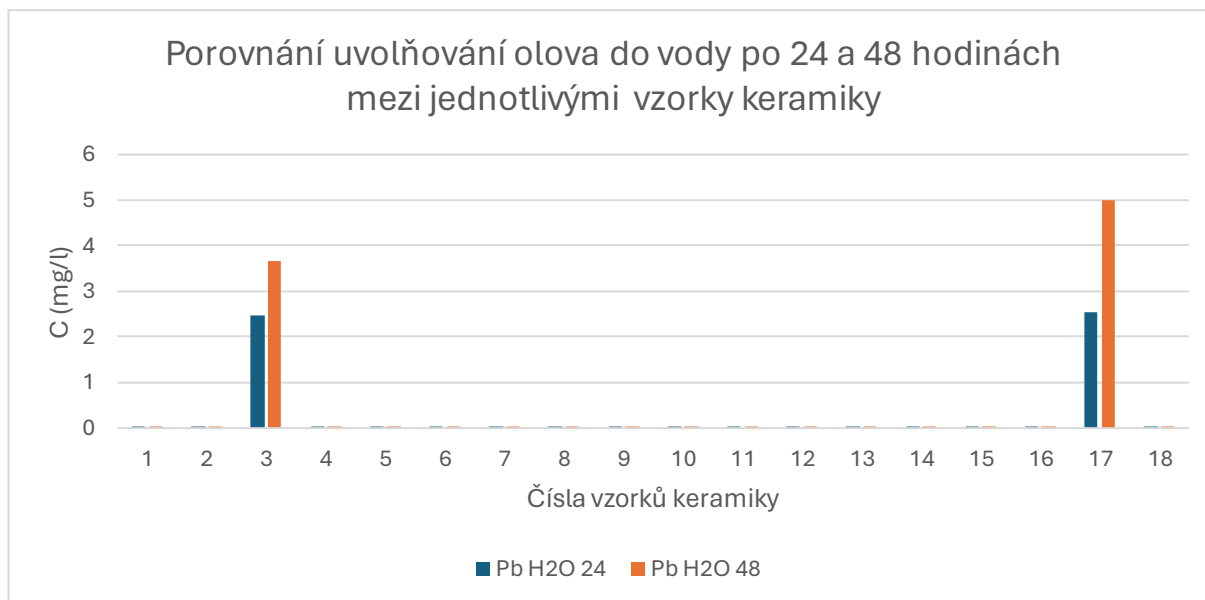
6.2 Výsledky XRF

Každý z 18 vzorků keramiky jsme testovali 3x po 30 s a pak hodnoty z průměrovali (viz Tabulka 6 a 7 v kap. Samostatné přílohy).

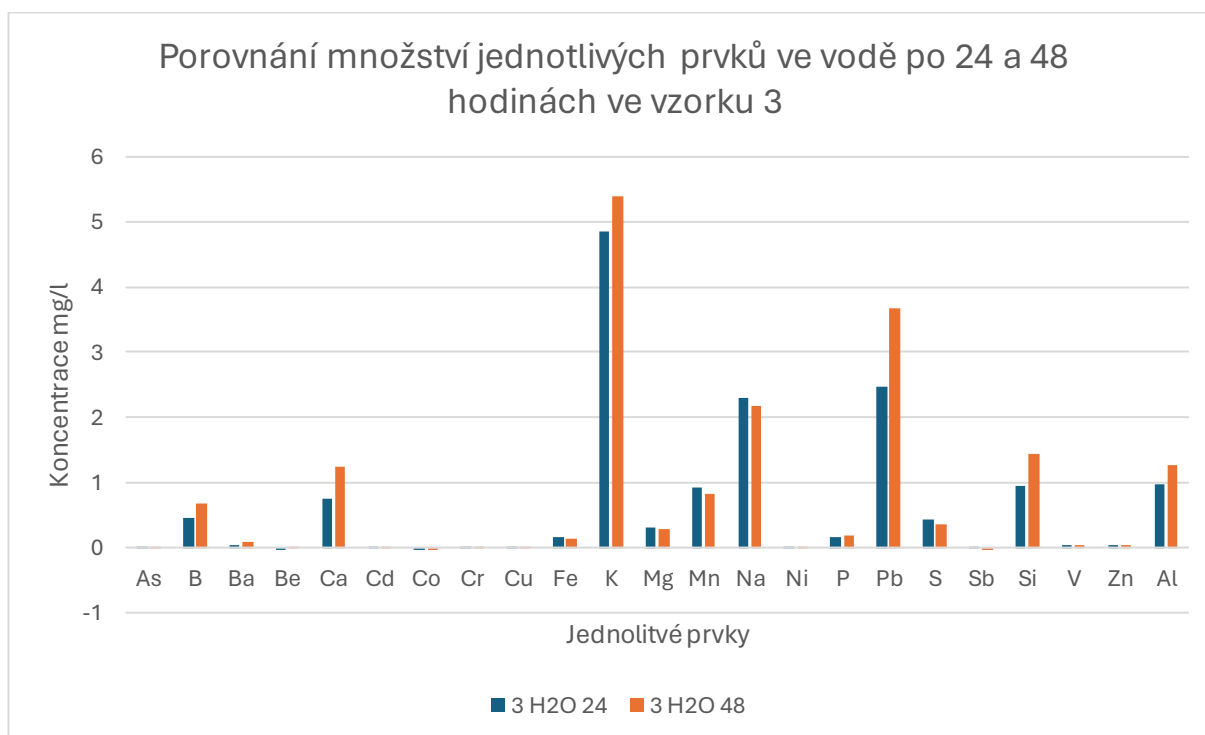
Byly stanoveny prvky Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Cd, Sn, Sb, W, Hg, Pb, Bi, Th, U. Průměrně glazury nejvíce tvořil křemík (24,12 %), hliník (4,9 %) a vápník (4,5 %). Kadmium se ve většině hrnečích vůbec nevyskytovalo. Nejzajímavější glazurou byly vzorky 3,15 a 17. U vzorku 3 jsme naměřili 13,9 % olova, u vzorku 15 6,8 % a u vzorku 17 16,67 %. U ostatních prvků bylo olovo pod 1 %. U těch samých vzorků keramiky byl i poměrně vysoký obsah cínu a to u vzorku 3 2,7 %, u vzorku 15 3,13 % a u vzorku 17 byl 3,37 %. U vzorku 3 se pak vyskytoval i arsen a to 1,43 %.

6.3 Loužící test s vodou

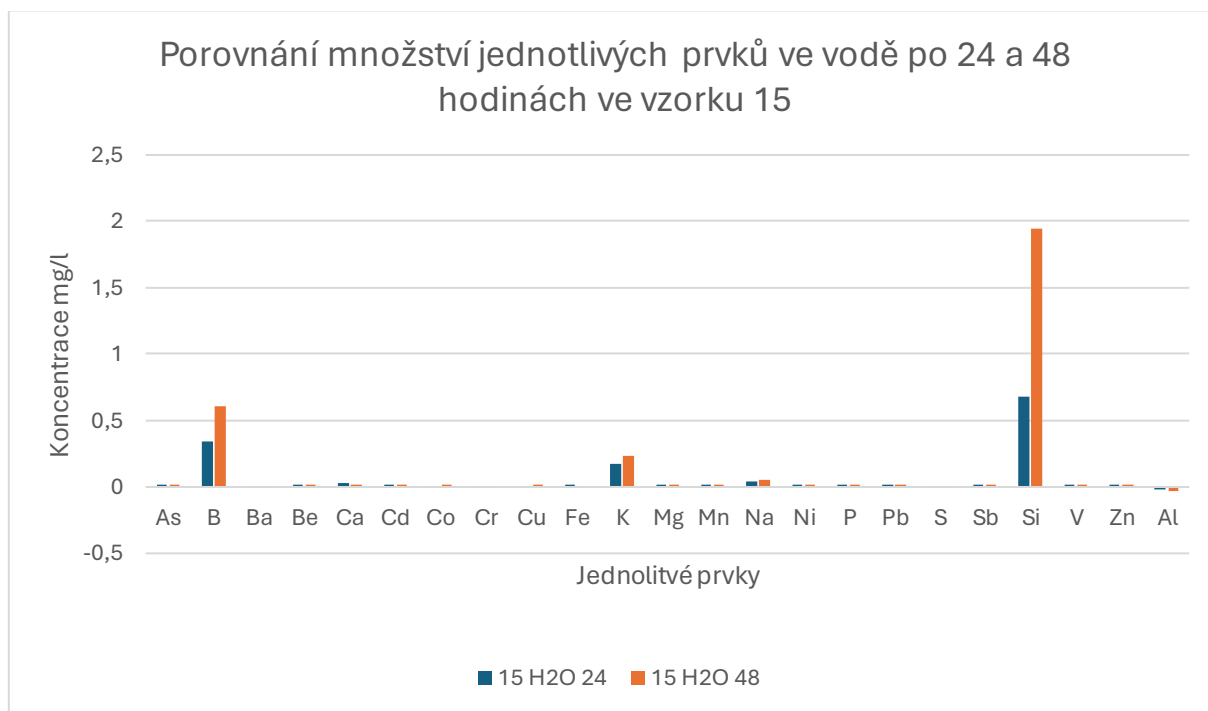
Do všech 18 vzorků keramiky bylo nalito 100 ml deionizované vody a vzorky po 10 ml byly odebrány po 24 a 48 h. Většina prvků se do vody vůbec neuvolňovala. Výjimkou u všech vzorků keramiky byl draslík, hořčík a vápník, ovšem ve velmi malých množstvích. Námi sledované kadmium se neuvolňovalo vůbec. Noapak olovo se uvolňovalo především v keramice 3, 15 a 17. Množství vylouženého olova se v čase zvyšovalo.



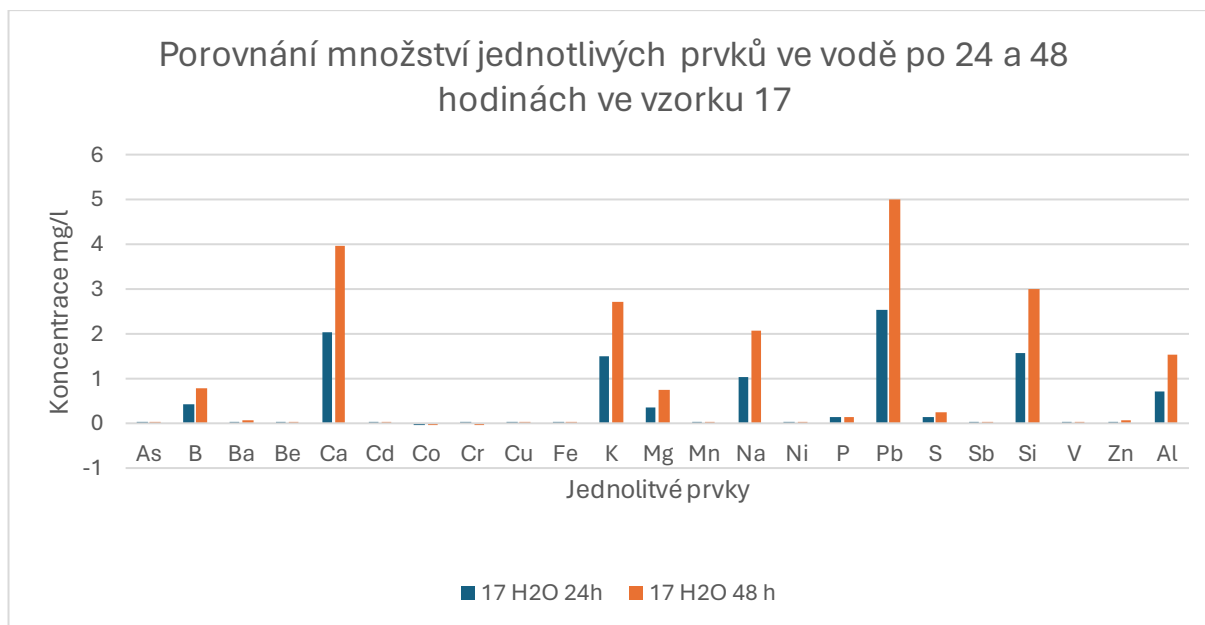
Graf 1 Porovnání uvolňování olova do vody po 24 a 48 hodinách mezi jednotlivými vzorky keramiky. Na grafu vidíme, že se olovo nejvíce uvolňovalo do vody ze vzorku 3 a 17.



Graf 2 Porovnání množství jednotlivých prvků ve vodě po 24 a 48 hodinách ve vzorku 3. Nejvíce se uvolňoval draslík, olovo, sodík, křemík, vápník, hliník a bor.



Graf 3 Porovnání množství jednotlivých prvků ve vodě po 24 a 48 hodinách ve vzorku 15., ve vodě se nám ze vzorku 15 nejvíce louhoval křemík, draslík a bor.



Graf 4 Porovnání množství jednotlivých prvků ve vodě po 24 a 48 hodinách ve vzorku 17. Vzorek 17 uvolňoval i do vody poměrně dost prvků. Nejvíce olovo, vápník, křemík a draslík.

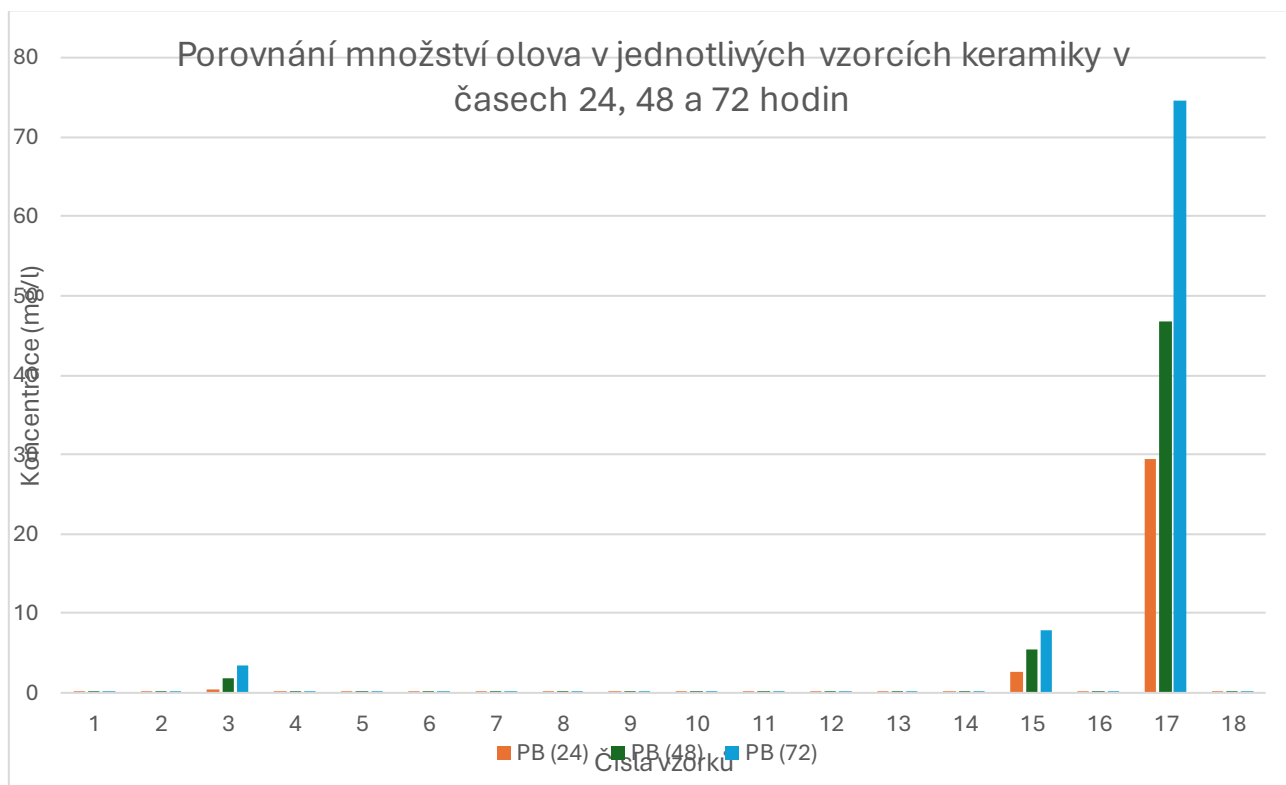
6.4 Loužící test s kyselinou octovou

Do všech 18 hrnků bylo nalito 100 ml 4% octové kyseliny a roztok byl ponechán v hrncích po dobu 72 hodin. Po 24, 48 a 72 hodinách byly odebrány vzorky po 10 ml. Následně byly výluhy podrobeny analýze ICP-OES, aby bylo zjištěno, zda jednovazné organické kyseliny dokážou navázat kovové ionty z glazury. Jako blank byl použit 8 % roztok kyseliny octové.

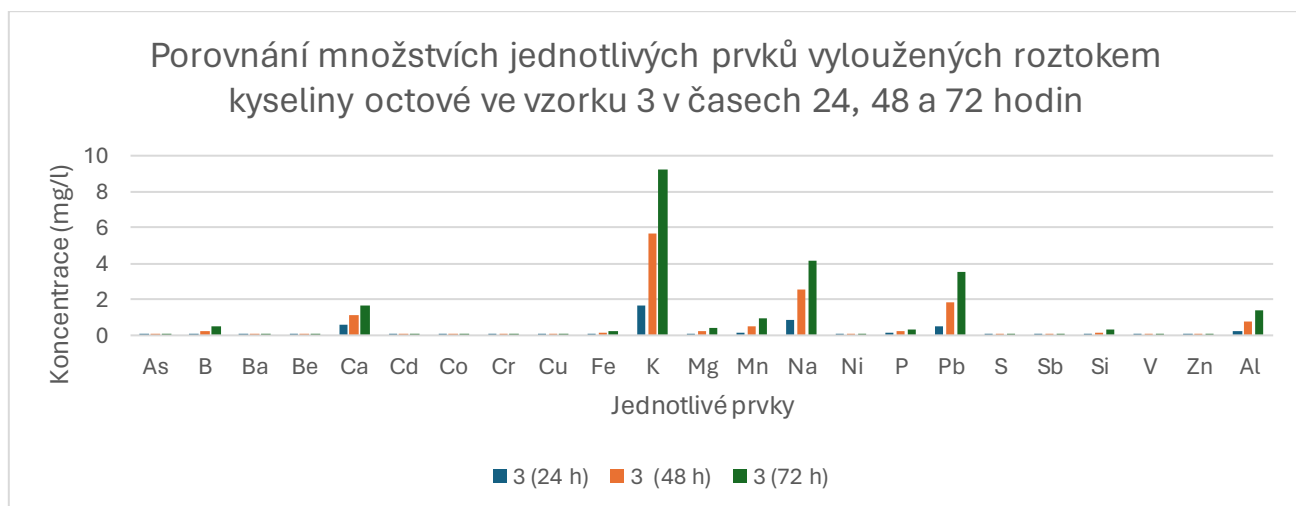
U všech hrnků se nacházel pod limitem detekce As, u většiny pak i Be a Cd, které se uvolňovalo pouze u hrnku číslo 7, který jsem následně použil i pro porovnání uvolňování kadmia pomocí vodního výluhu a výluhu pomocí kyseliny šťavelové.

U všech hrnků se uvolňoval nad limitem detekce Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Si, Zn a Al. Další prvek, který nás zajímal vzhledem k testování bezpečnosti glazur bylo olovo. Olovo nebylo detekováno pouze u hrnků 5, 10, 12 a 14. Naopak nejvyšší koncentraci jsme naměřili u keramiky č. 17, kde bylo naměřeno po 72 hodinách 55 mg/l olova. Další keramika, u které byla detekována vyšší koncentrace olova byly vzorky 3 a 15.

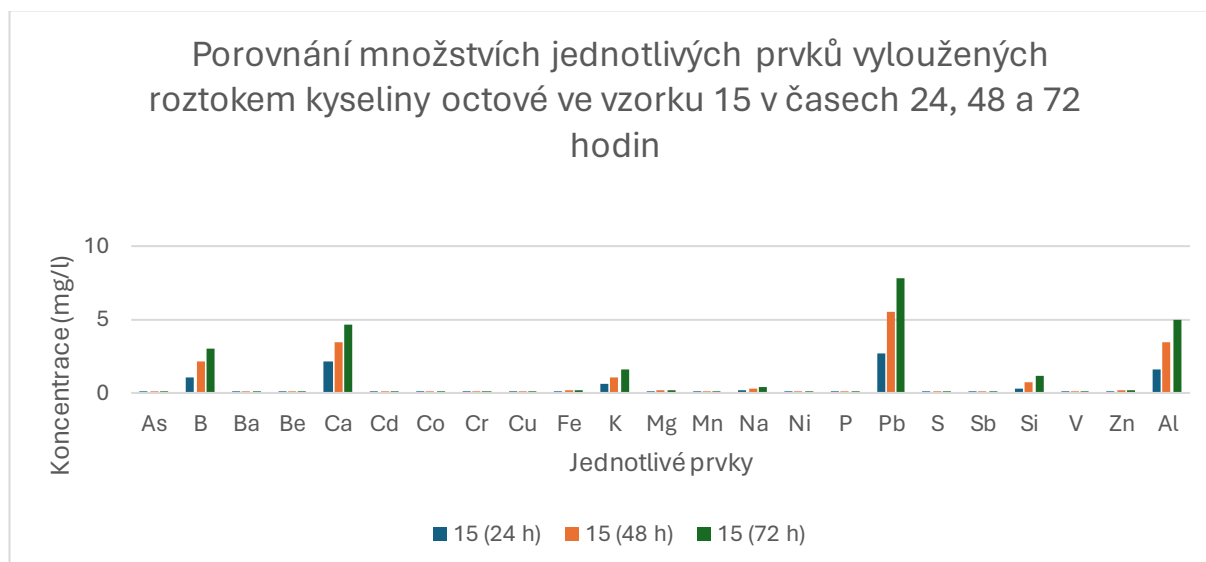
Keramika č. 3, 15 a 17 byla následně vybrána pro srovnávání s dalšími loužícími testy a vývojem koncentrace prvků v čase.



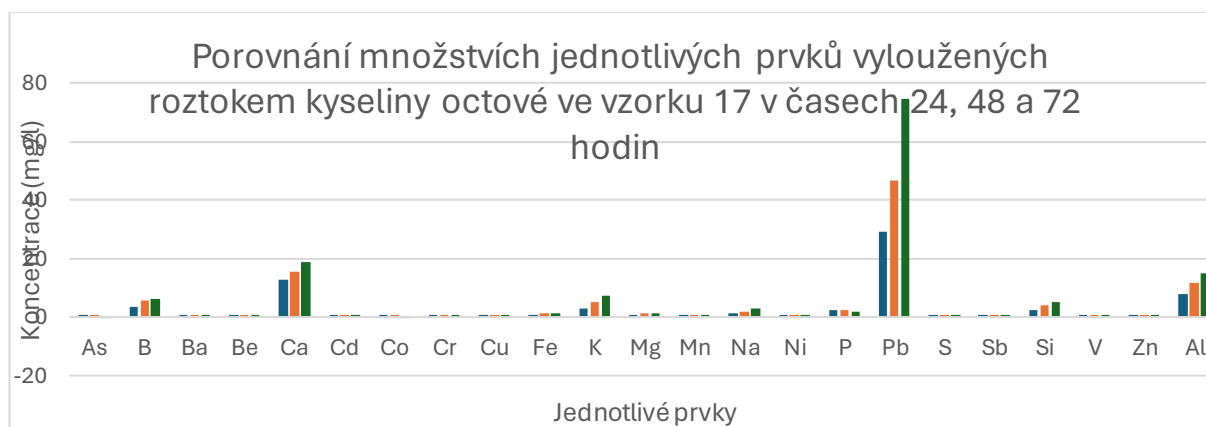
Graf 5 Porovnání množství olova v jednotlivých vzorcích keramiky v časech 24, 48 a 72 hodin kyselinou octovou. Na grafu vidíme, že koncentrace olova ve vzorcích 3, 15 a 17 roste s dobou loužení.



Graf 6 Porovnání množství jednotlivých prvků vyloužených roztokem kyseliny octové ve vzorku 3 v časech 24, 48 a 72 hodin



Graf 7 Porovnání množství jednotlivých prvků vyloužených roztokem kyseliny octové ve vzorku 15 v časech 24, 48 a 72 hodin. U vzorku 15 vidíme nárůst koncentrace s dobou loužení. Nejvíce uvolňovaným prvkem bylo právě olovo.



Graf 8 Porovnání množství jednotlivých prvků vyloužených roztokem kyseliny octové ve vzorku 17 v časech 24, 48 a 72 hodin

6.5 Loužící test s kyselinou šťavelovou

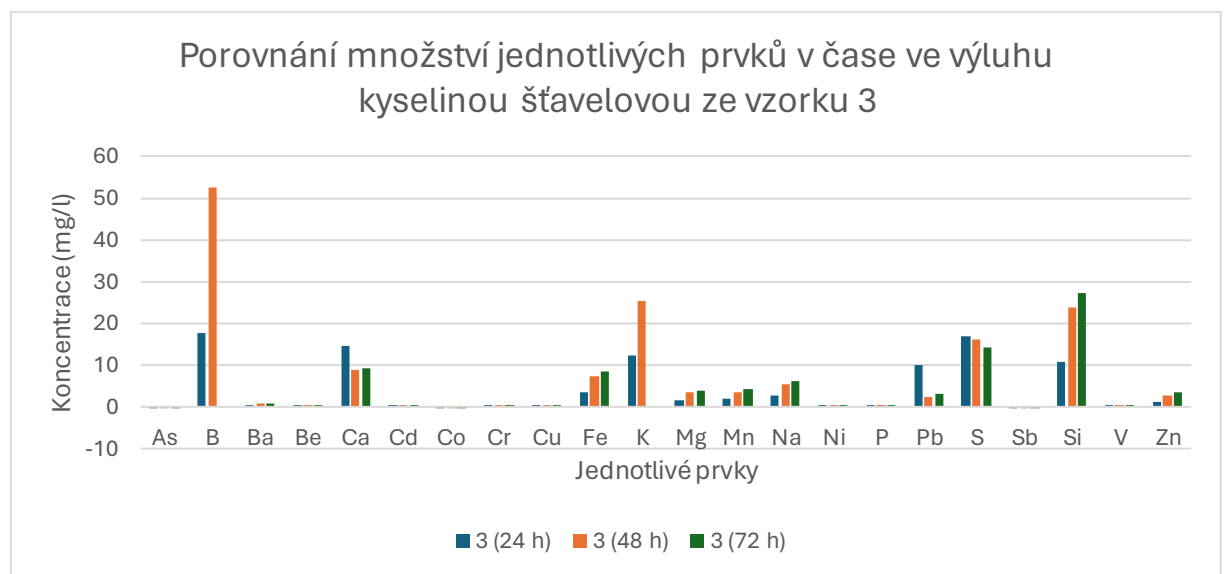
Test s kyselinou šťavelovou probíhal stejným způsobem. Byl připraven 4% roztok kyseliny octové a nechali jsme roztok louhovat v keramice až 72 hodin. Po 24, 48 a 72 hodinách byly odebrány vzorky po 10 ml. Následně byly vzorky porobeny analýze ICP-OES. Kyselina šťavelová byla použita proto, že je oproti kyselině octové dvojsytná a objevuje se v mnoha

potravinách (Noonan, 1999). Chtěli jsme tedy vyzkoušet, zda se bude lišit koncentrace kovových kationtů ve vzorcích dvojjazné a jednovazné organické kyseliny.

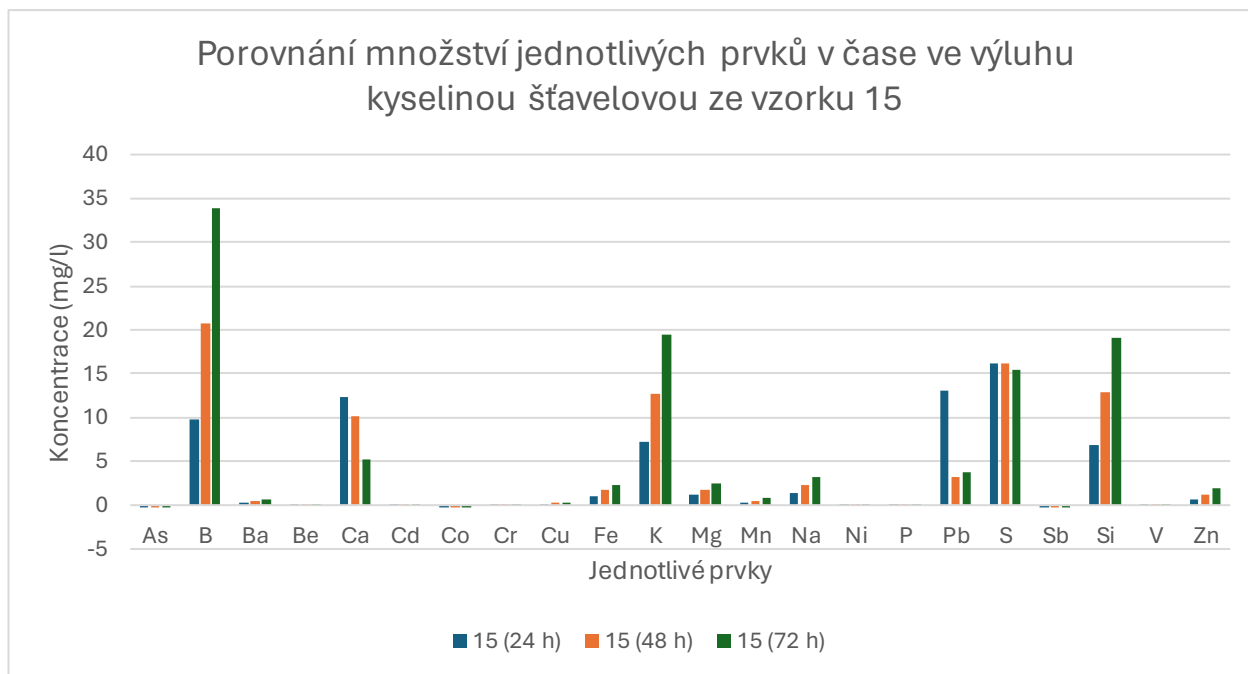
Podobně jako u experimentů s kyselinou octovou a vodou, nejvíce kationtů v roztoku jsme stanovili u vzorku 3, 15 a 17. Ve vzorku 17 se námi sledované olovo lépe uvoňovalo kyselinou octovou.

Pokud ale porovnáme data v čase, tak kyselina šťavelová uvolňuje olovo rychleji.

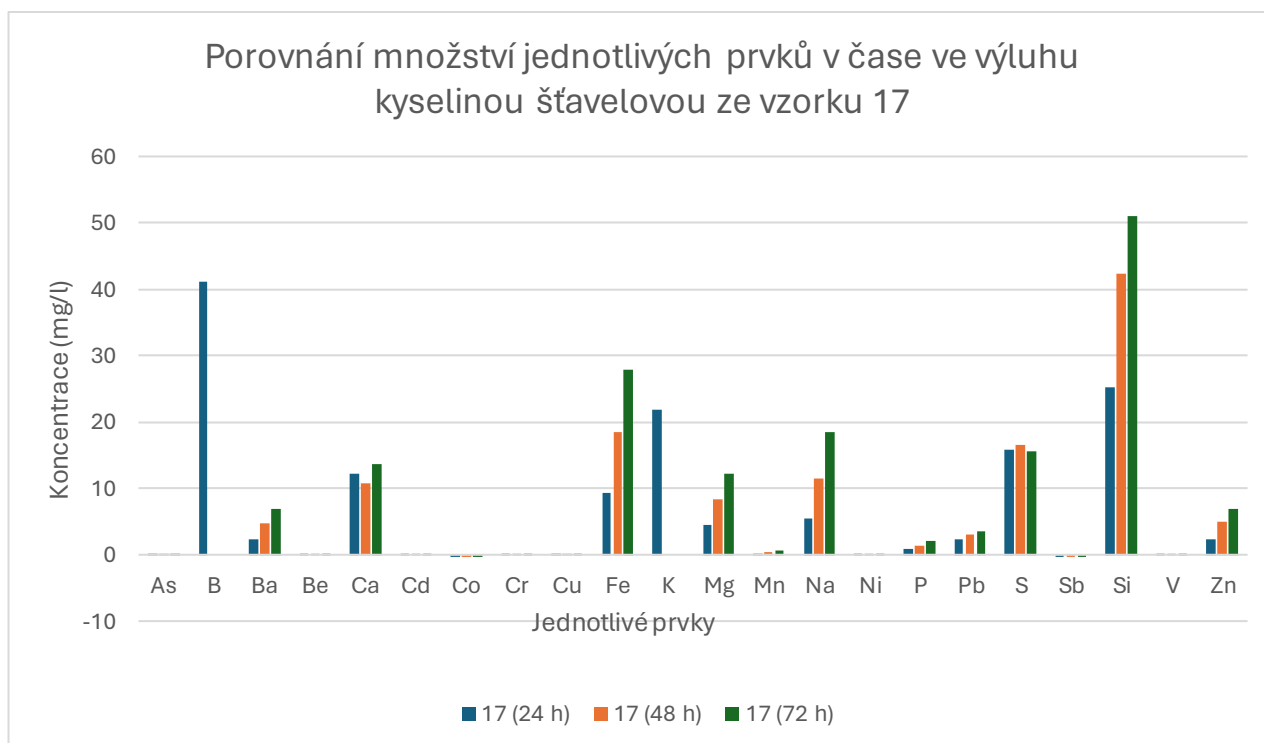
Když porovnáme ale výluhy u vzorků 3, 15 a 17 kyseliny octové a kyseliny šťavelové po 72 hodinách, tak prvky jako B, Fe, K, Mg, Na, Si a Zn, se uvolňovaly více do roztoku kyseliny šťavelové.



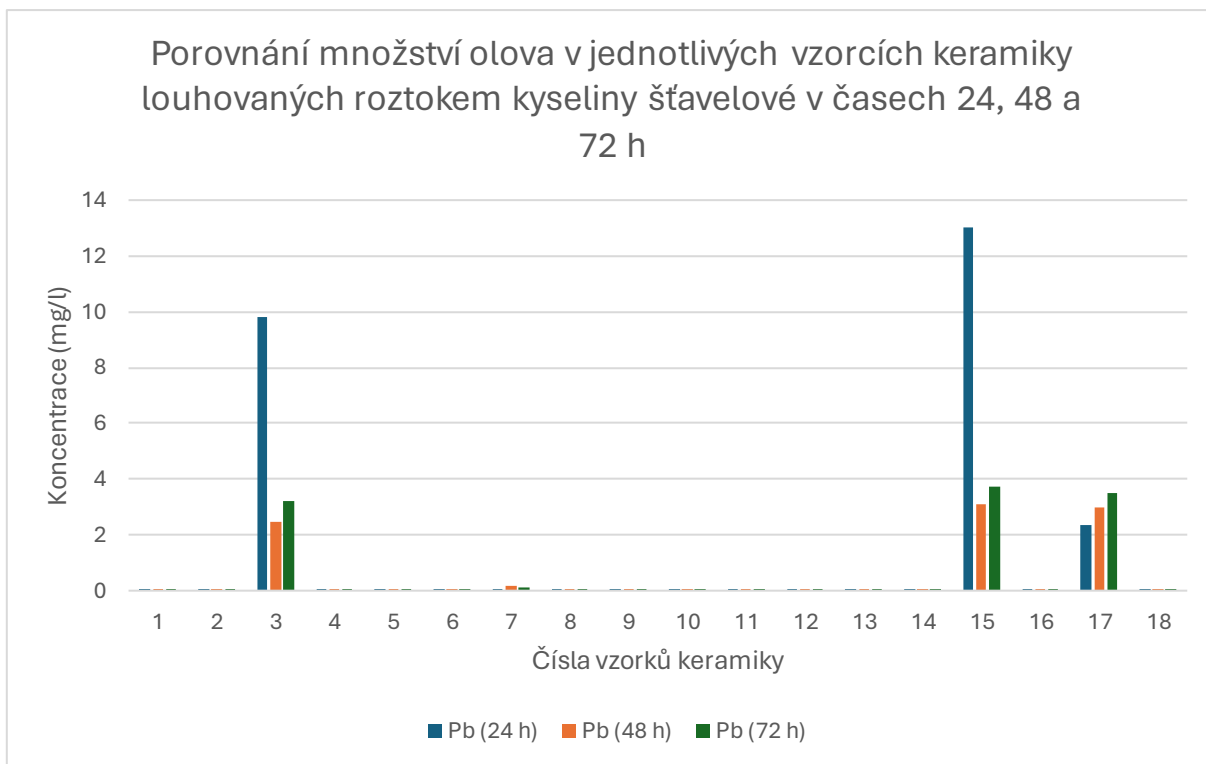
Graf 9 Porovnání množství jednotlivých prvků v čase ve výluhu kyselinou šťavelovou ze vzorku 3. Kyselina šťavelová oproti kyselině octové dobře louhovala bor. Dále například draslík a křemík. U olova nám v čase koncentrace klesala.



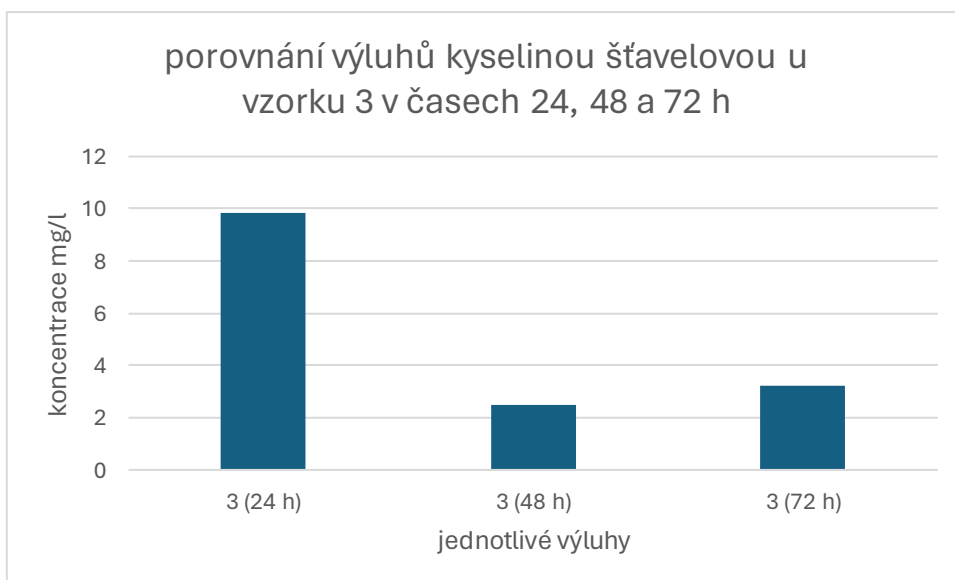
Graf 10 Porovnání množství jednotlivých prvků v čase ve výluhu kyselinou šťavelovou ze vzorku 15. Také u vzorku 15 nám nejvíce uvolňovala z glazury bor. Dále draslík, síru a křemík.



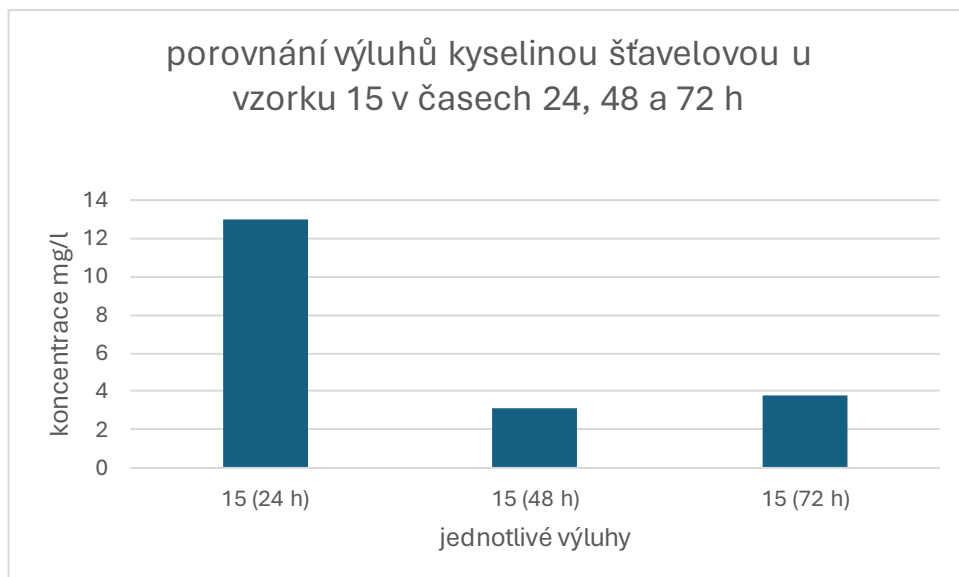
Graf 11 Porovnání množství jednotlivých prvků v čase ve výluhu kyselinou šťavelovou ze vzorku 17. Oproto glazurám 3 a 15 se nám ve vzorku 17 nejvíce uvolňoval křemík.



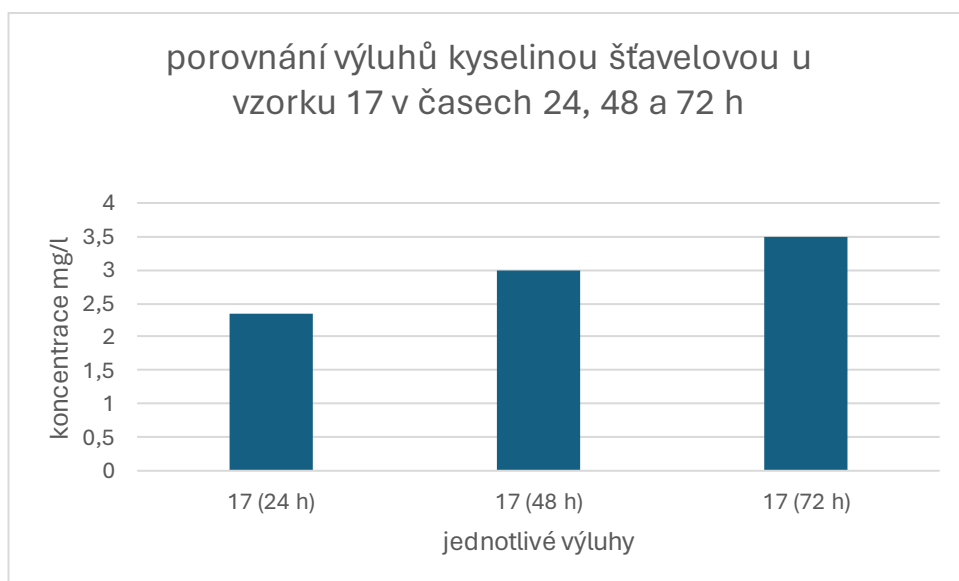
Graf 12 Porovnání množství olova v jednotlivých vzorcích keramiky louhovaných roztokem kyseliny šťavelové v časech 24, 48 a 72 h. Zajímavostí je, že se nám koncentrace olova ve výluzích u vzorku 3 a 15 mezi 24 a 48 hodinami snižovala.



Graf 13 Porovnání množství olova ve výluzích kyselinou šťavelovou u vzorku 3 v časech 24, 48 a 72 hodin.



Graf 14 Porovnání množství olova ve výluzích kyselinou šťavelovou u vzorku 15 v časech 24, 48 a 72 hodin

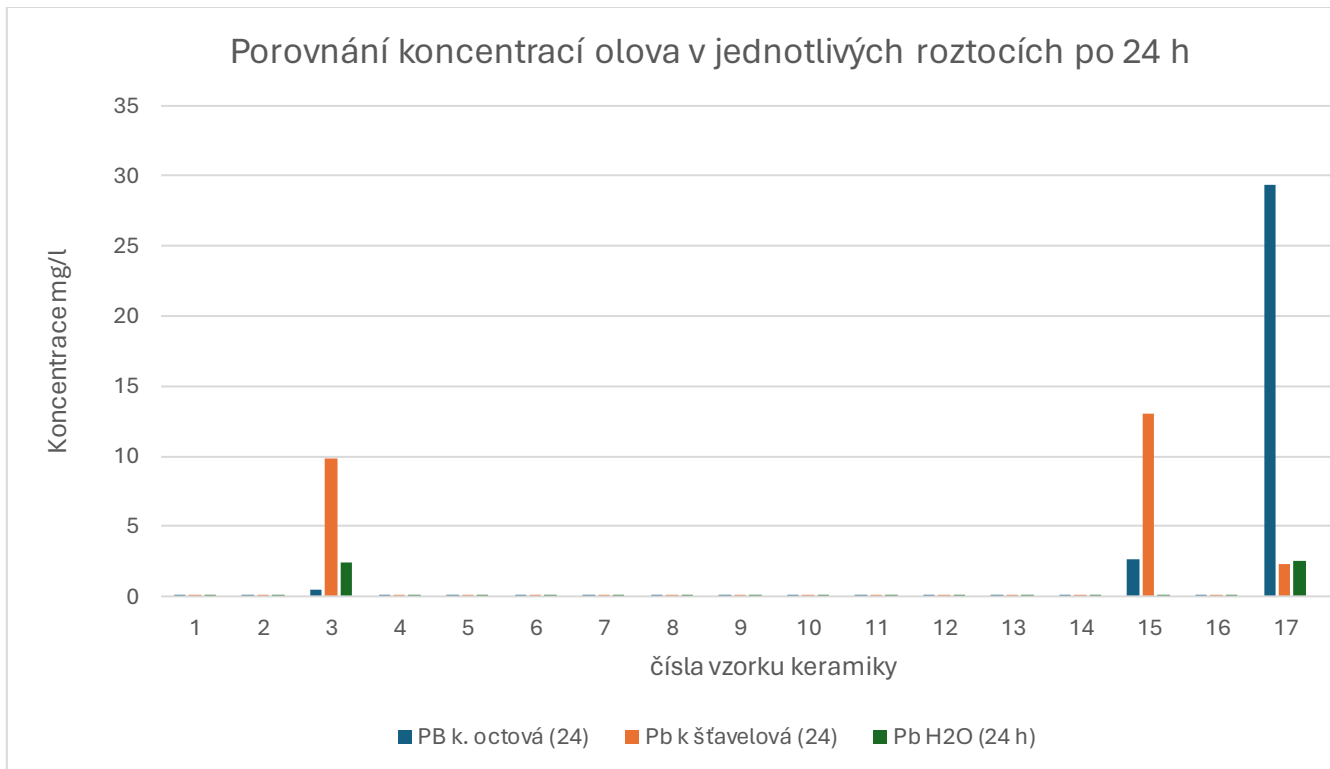


Graf 15 Porovnání množství olova ve výluzích kyselinou šťavelovou u vzorku 17 v časech 24, 48 a 72 hodin

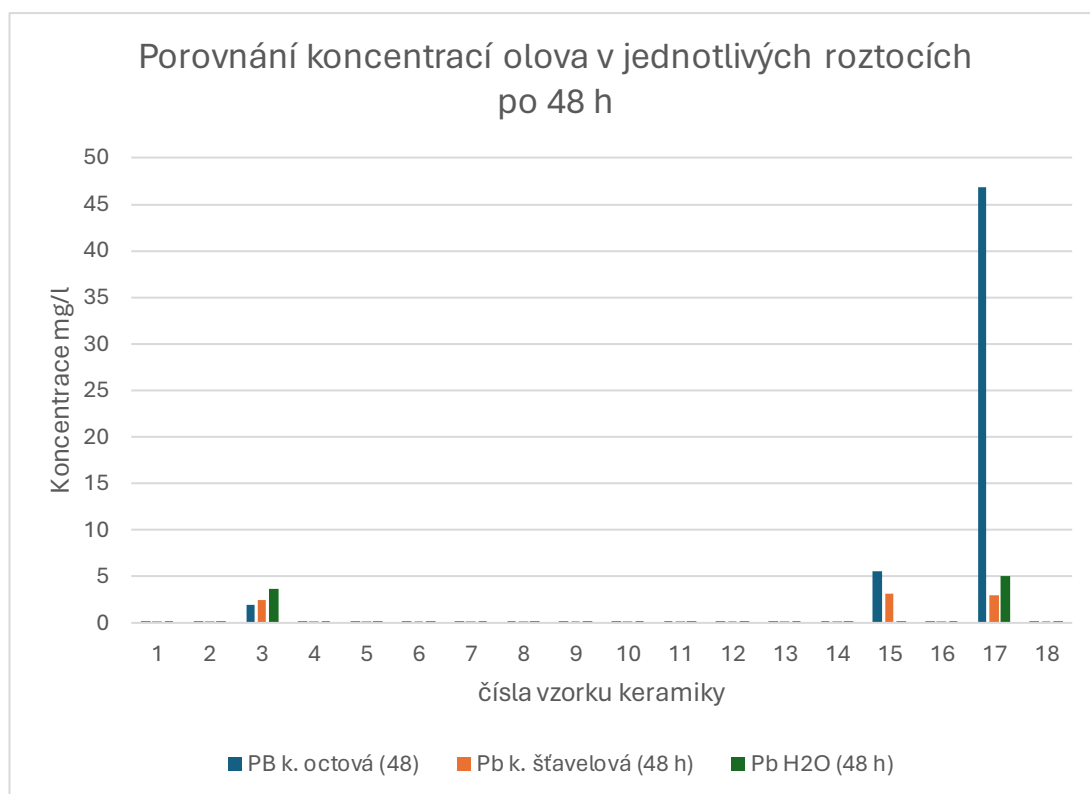
6.6 Porovnání jednotlivých výluhů

Při porovnání koncentrací olova v jednotlivých výluzích v čase 24 h vidíme, že se nejvíce uvolňoval u vzorku 3 a 15 u kyseliny šťavelové. U vzorku 17 byla největší koncentrace u kyseliny octové.

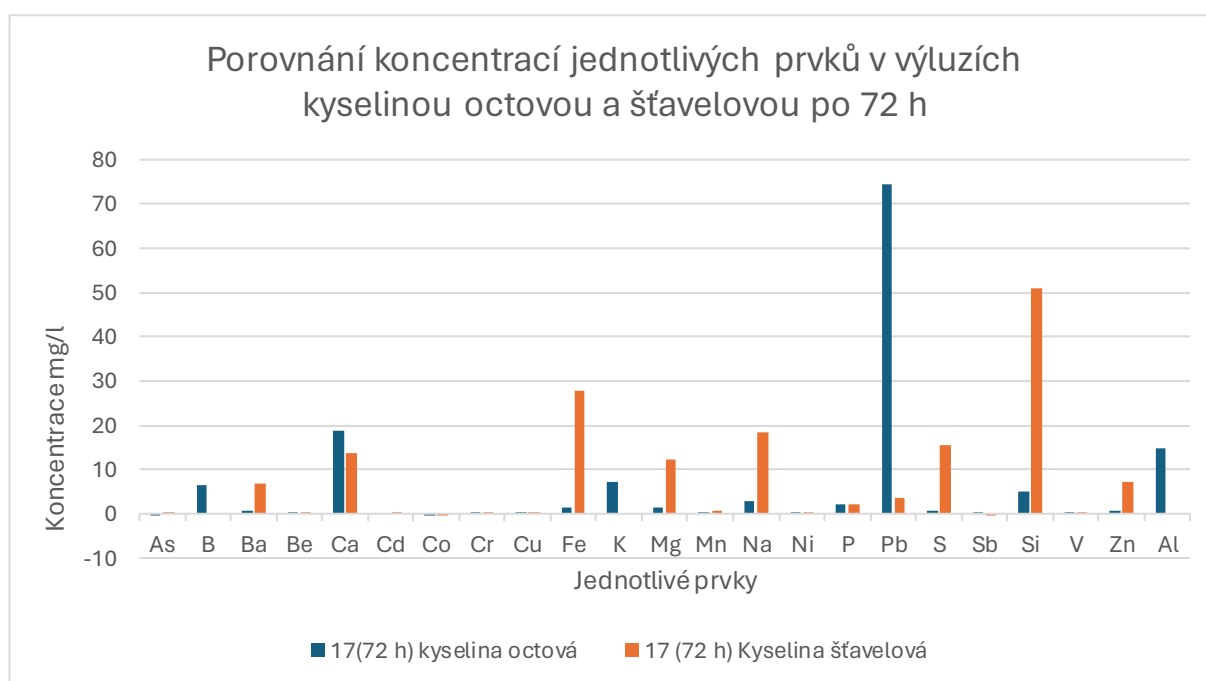
Zajímavé byly výsledky po 48 a 72 h, kdy u kyseliny octové a vody koncentrace olova v čase rostla, zatímco u kyseliny šťavelové vidíme u vzorků 3 a 15 snižování koncentrace olova v roztoku.



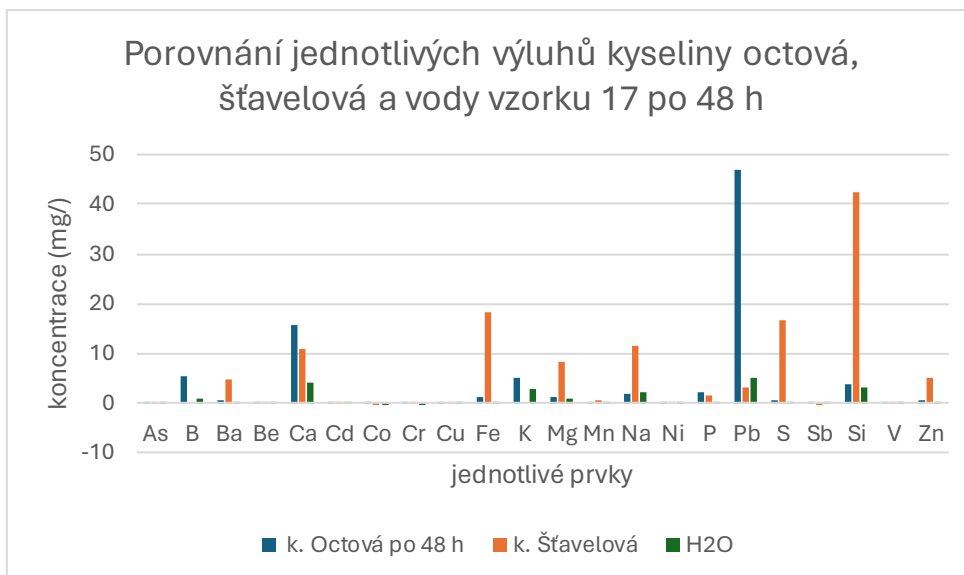
Graf 16 Porovnání koncentrací olova v jednotlivých roztocích po 24 h. U vzorku 3 a 15 nejvíce uvolňovala olovo kyselina šťavelová u vzorku 3 a 5 po 24 hodinách. Kyselina octová nejlépe loužila olovo ze vzorku 17.



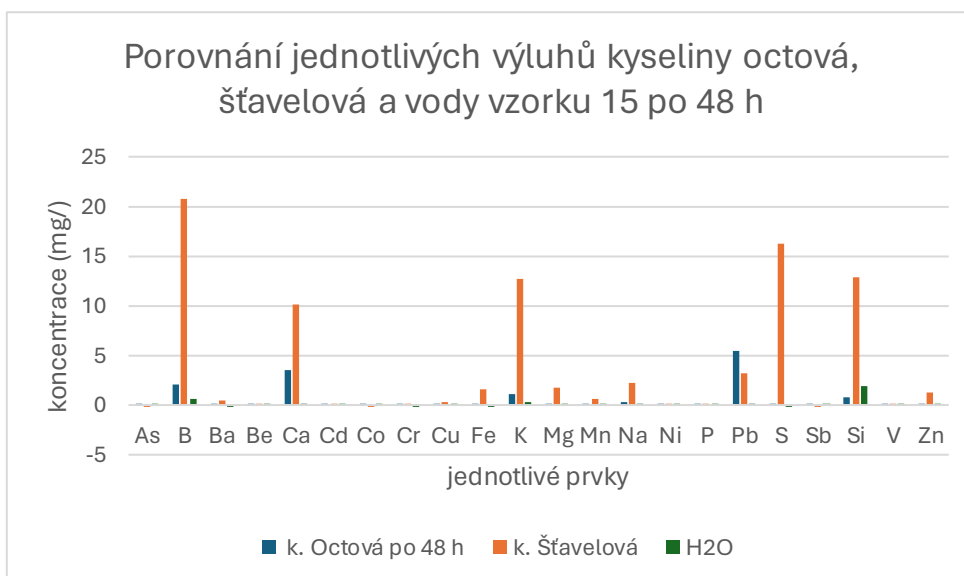
Graf 17 Porovnání koncentrací olova v jednotlivých roztocích po 48 h. Po 48 hodinách byl vývoj podobný jako po 24.



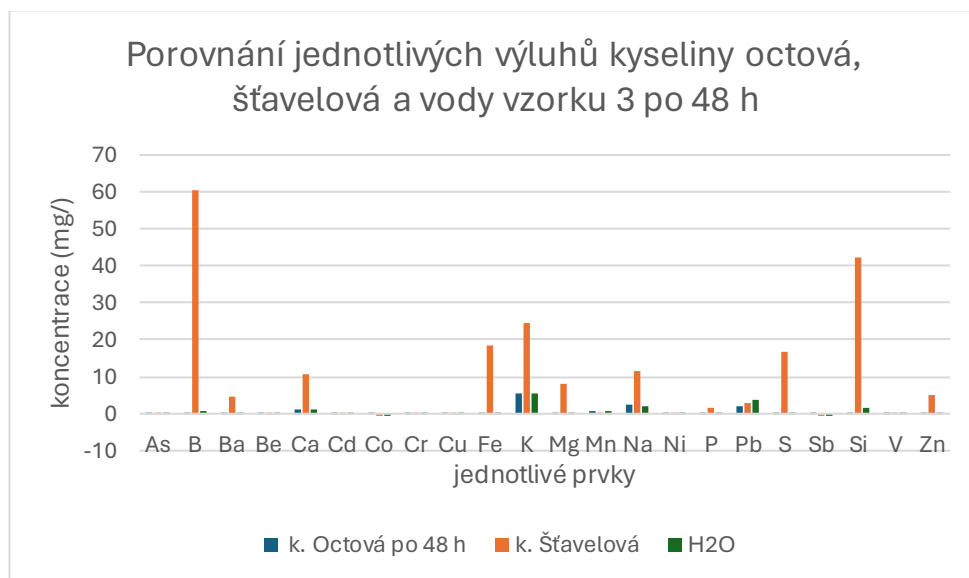
Graf 18 Porovnání koncentrací jednotlivých prvků ze vzorku 17 v kyselině šťavelové a kyselině octové. Vidíme, že po 72 hodinách se olovo nejvíce vylouhovalo v kyselině octové. Stejně tak i vápník, hliník, bor a draslík. V kyselině šťavelové se naopak nejlépe uvolňovalo baryum, železo, hořčík, sodík, síra a křemík.



Graf 19 Porovnání jednotlivých prvků ve výluhu kyselinou octovou, šřavelovou a vody ve vzorku 17 po 48 h



Graf 20 Porovnání jednotlivých prvků ve výluhu kyselinou octovou, šřavelovou a vody ve vzorku 15 po 48 h



Graf 21 Porovnání jednotlivých prvků ve výluhu kyselinou octovou, šťavelovou a vody ve vzorku 3 po 48 h

6.6.1 Statistické vyhodnocení

Tabulka 2 výsledky vícefaktorové analýzy rozptylu, podle které existuje statisticky významný rozdíl mezi rozpouštědly, ale není statisticky významný rozdíl mezi rozpouštědly v jednotlivých časech na hladině významnosti $\alpha = 0,05$.

Efekt	Jednorozměrné testy významnosti, velik. efektů a síly pro průměrná koncentrace (statistika)							
	SČ	Stupně volnosti	PČ	F	p	Parciál. éta-kvadr.	Výstřednost	Pozor. síla (alfa=0,05)
Abs. člen	47284,22	1	47284,22	54,44416	0,000000	0,343617	54,44416	1,000000
rozpouštědlo	34215,67	2	17107,83	19,69836	0,000000	0,274739	39,39672	0,999944
čas	1660,45	1	1660,45	1,91188	0,169717	0,018052	1,91188	0,730989
Chyba	90322,99	104	868,49					

Tabulka 3 LSD test pro porovnání rozdílů mezi jednotlivými rozpouštědly

LSD test; proměnná průměrná koncentrace (statistika) Pravděpodobnosti pro post-hoc testy Chyba: meziskup. PČ = 868,49, sv = 104,00				
Č. buňky	rozpouštědlo	{1}	{2}	{3}
		5,8165	45,915	11,041
1	Voda		0,000000	0,453656
2	k. Štavelová	0,000000		0,000002
3	k.octová	0,453656	0,000002	

7 Diskuze

Studií, které se zabývaly uvolňováním rizikových prvků z keramiky do potravin a nápojů, je více. Většina používá stanardní loužící roztok 4% kyseliny octové dle směrnice 84/500/EHS. V této práci jsem se rozhodl použít i jinou kyselinu a to kyselinu šťavelovou, která se liší tím, že je dvojmocná a tím pádem by mohla lépe vázat kovové kationty, které se často vyskytují v dvojmocném oxidačním stavu. Navíc dvojmocných organických kyselin máme v potravinách více a nejedná se o okrajovou záležitost (Noonan, 1999, Ash, 2016).

Vybrali jsme 4% roztok kyseliny octové a šťavelové. Kyselina octová je druhá nejjednodušší organická kyselina a kyselina šťavelová nejjednodušší dikarboxylová kyselina. Obě se vyskytují v celé řadě jídel a nápojů. Kyselina octová je přirozeným produktem metabolismu. Vyskytuje se v rostlinách a to buď jako volná kyselina, nebo ve formě solí a užívá se běžně v potravinářství jako látka upravující pH a tak je velmi pravděpodobné, že může dojít ke styku s keramikou (Gomes, 2018). Kyselina šťavelová a její soli je běžná méně, ale vyskytuje se také jako sekundární metabolit mnoha druhů rostlin a běžně se s ní setkáváme v čajích, špenátu nebo řepě (Noonan, 1999). V článku od Noonan (1999) vypočítali, že průměrný obsah kyseliny šťavelové ve stravě je až 150 mg denně. Dalším důvodem bylo prověřit, zda existuje rozdíl ve schopnosti vázat kationty v glazuře mezi jednovaznou a dvou vaznou kyselinou. Olovnaté ionty se váží s kyselinou octovou v poměru 1:2 a s kyselinou šťavelovou v poměru 1:1 (Ash, 2016).

7.1 Testovaná keramika

7.1.1 Loužící test s vodou

Při loužícím testu deionizovanou vodou výsledky ukázaly, že u většiny vzorků se kationty z glazury nevyloužily. Zvláště inertní vůči vodě byly hrnky koupené v obchodních řetězcích Pepco. Naopak u ručně vyráběných vzorků keramiky číslo 3 a 17 bylo ve výluhu naměřeno až 5 mg/l olova. Nejvíce louhovaným prvkem ve vzorku 3 byl draslík, u kterého jsme naměřili koncentraci 5,39 mg/l. Takové koncentrace jsou příliš nízké, aby pro dospělého jedince byly nebezpečné. Podle doporučení NHS (National Health Service) by měl být denní příjem draslíku 3500 mg za den. Každopádně jeho nadbytek ve stravě může způsobovat bolesti břicha a průjem (nationalacademies, 2019). Druhým nejvíce uvolňovaným prvkem ve vzorku 3 a nejvíce uvolňovaným ve vzorku 17 bylo olovo, které se uvolňovalo v koncentracích 5 mg/l, což přesahuje limity vyhlášky Ministerstva zdravotnictví a hygienických požadavků na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmů 38/2001 sb., která uvádí limity pro migraci olova a kadmia ve výluzích (4% kyselinou octovou, ve tmě za teploty za 22±2 °C). Zajímavé je, že takovou koncentraci se poradařilo překročit už při louhování vodou.

Podle nových limitů BMDL01 navržené organizací EFSA (The European Food Safety Authority) způsobuje olovo v množství 0,50 µg/kg na den neurotoxicitu u dětí. U dospělých se jedná o množství 0,63 µg/kg za den. Pro kadmium je maximální týdenní tolerovaná dávka 2,5 µg/kg (EFSA 2010, EFSA 2011). Například ve studii Fralick (2016), kde se probírají kazuistiky případů v Kanadě, toto množství překročí až 1 % populace. Ve vyspělých zemích bývají otravy náhodné a vzácně mohou způsobit diagnostické potíže, jak ukazuje kazuistika popsána v článku

Hoffmanová, 2016, ve které se 61 letý pacient otrávil užíváním keramického džbánu s olovnatou glazurou, kdy koncentrace olova překročila v čajovém výluhu až 227 mg/kg.

Výluhy vzorků 3, 15 a 17 dobře ilustrovaly rozdílné složení glazury oproti ostatním glazurám, které byly zakoupené v malobchodních řetězcích, zatímco právě vzorky 3, 15 a 17 byly ručně vyráběné výrobky.

7.1.2 Loužící test kyseliny octové

Použili jsme standardní loužící test 4% roztokem kyseliny octové, pro podrobnější porovnání výsledků jsem opět použil vzorky hrnků č. 3, 15 a 17. Ostatní sériově vyráběná keramika se ve výluzích příliš nelišila.

Vzorek 3 podobně jako při loužení vodou uvolňoval nejvíce draslíku, sodíku a olova.

Kadmium se nepovedlo vylouhovat v žádném ze vzorků. Došli jsme tedy k podobným závěrům, jako ve studii Sheets et al, 1996, kde zkoušeli loužící testy kyselinou octovou a kyselinou šťavelovou. V této studii došli k závěru, že ačkoliv se v glazuře vyskytovalo kadmium i olovo, kadmium se ve výluzích prakticky nevyskytuje. Nejpravděpodobněji se jeví, že cheláty kyseliny octové a olova jsou mnohem rozpustnější a že konstanta stability bude větší, než u chelátu kadmia a tím pádem budou mezi sebou kationty obou kovů kompetitovat.

Dalším rizikovým prvkem, který stojí za pozornost, byl mangan. Ten dosáhl největší koncentrace u vzorku 3 po 72 hodinách 0,934 mg/l. Ačkoli jsou známy otravy manganem, jsou vzácné. Mezi symptomy patří slabost svalů, nechutenství, bolest hlavy nebo zpomalená pohyblivost končetin. (Aschner JL et al, 2005). Zatím však v žádné studii nebylo s jistotou určeno, jak velká dávka je potřeba k projevení negativních účinků, nejvíce je však skloňována hodnota 11 mg denně (Aschner JL et al, 2005). Výluhy kyselinou octovou ukázaly, že kvalita glazury keramiky má velký vliv na bezpečnost používání keramického nádobí a jak je vidět v tabulce 6, v ostatních keramických vzorcích se kationty kovů prakticky nevyloížily. Tyto závěry se shodují s ostatními studiemi, které zkoumaly podobné téma jako např. Rasmussen, 2022. Jako další případovou studii poukazující na rizikovitost nekvalitních glazur můžeme zmínit studii Roberge, 1994, která popisuje hromadnou otravu v pečovatelském domě pacientů s demencí, u kterých byla naměřena koncentrace olova v krvi až 259 umol/l, přičemž jeden z pacientů zemřel na encefalopatii způsobenou právě olovem. V zajímavé studii od Tellez-Rojo (2020) vyhodnotili, že 17,4 % dětí v Mexiku (tedy 1,4 milionu dětí) ve věku 1-4 let má nadlimitní koncentrace olova v krvi. Studie označila za hlavního viníka právě nekvalitní glazury na bázi olova.

7.1.3 Loužící test kyselinou šťavelovou

Loužení 4% roztokem kyseliny šťavelové probíhalo za stejných podmínek jako loužení roztokem kyseliny octové. Podobně jako u kyseliny octové a vody, i u kyseliny šťavelové u většiny vzorků keramiky nedocházelo k vyvázání kationtů z glazury. Podobně jako u

předchozích loužidel, i zde se komerčně prodávaná keramika ukázala jako chemicky odolnější. Podobně jako u předchozích experimentů se nejvíce kationtů kovů v největším množství vyloučilo ze vzorků 3, 15 a 17, které byly všechny ručně vyráběné.

Kyselina šťavelová ukázala rozdílné schopnosti, co se týče vyvazování konkrétních iontů z glazury. U vzorků 3, 15 a 17 se nejvíce v nálevu vyskytoval bor. Bor se ve vzorku 3 kyselinou octovou uvolňoval nevíce 3 mg/l po 72 hodinách, zatímco u kyseliny šťavelové vidíme, že po 24 hodinách je hodnota 17,5 mg/l. Bor při vysokých dávkách vyvolává bolesti hlavy, hypothermii, neklid, poškození zraku a ledvin, alopecii nebo anorexii (Uluisik I, 2018).. Maximální tolerovaná dávka u dospělých je 20 mg, u dětí do tří let to může být 3 mg denně, jak ukazují následující tabulka (Uluisik I, 2018).

Tabulka 4 Horní tolerovaná hodnota denní příjmu boru (Uluisik I, et al, 2018).

Věk	Muži	Ženy
Do 6 měsíců	Není uvedeno	Není uvedeno
7-12 měsíců	Není uvedeno	Není uvedeno
1-3 roky	3 mg	3 mg
4-8 let	6 mg	6 mg
9-13 let	11 mg	11 mg
14-18 let	17 mg	17 mg
19+ let	20 mg	20 mg

Dále se uvolňoval vápník, železo, draslík, hořčík, mangan, sodík, olovo, síra, křemík, zinek a hliník.

Největší koncentraci vápníku jsme ve výluhu naměřili u vzorku 17 (12,2 mg/l po 24 hodinách, 10,7 mg/l po 48 hodinách a 13,6 mg/l po 72 hodinách), následně u vzorku 3 (14,5 mg/l po 24 hodinách, 9,01 mg/l po 48 hodinách a 9,07 mg/l po 72 hodinách) a u vzorku 15 (12,4 mg/l po 24 hodinách, 10,5 mg/l po 48 hodinách a 5,18 mg/l po 72 hodinách). Snižující se koncentrace má vysvětlení nejspíše v konstantě stability vznikajícího chelátu šťavelanu vápenatého. Šťavelan vápenatý je málo rozpustná sůl a důvodem, proč se doporučuje omezit potraviny s vyšším obsahem šťavelové kyseliny a jejích solí (špenát, zelí apod.), je fakt, že konzumace těchto látek je spojena se vznikem ledvinových kamenů (až 80 % všech případů ledvinových kamenů tvoří krystalky šťavelanu vápenatého) (Finkielstein, 2006).

Křemík se uvolňoval po 72 hodinách nejvíce ve vzorku 17, kde jsme naměřili 50,9 mg/l, u vzorku 3 27,2 mg/l a u vzorku 15 19,1 mg/l. Křemík je sám o sobě důležitý pro zdraví kosterní soustavy člověka a nebyly zjištěny negativní vlivy při užívání vyšší než doporučené denní dávky – 25 mg/den (Jugdaohsingh, 2002, Nielsen, 2014). Proti absenci negativních účinků mluví studie Roberts, 1998, ve které autoři zmiňují, že se zvýšené koncentrace křemíku v moči vyskytují u pacientů s pokročilou demencí. Zda je zvýšená přítomnost křemíku příčinou nebo následkem stále není známo (Roberts, 1998).

Zajímavým prvkem uvolňovaným ve větší míře kyselinou šťavelovou byl hliník, kterého jsme u vzorku 15 naměřili až 67 mg/l. Nadměrné množství hliníku v moči pacientů s demencí

(Roberts, 1998) a také v mozku u pacientů s Alzheimerovou chorobou. Stále však chybí studie, která by přímo spojovala hliník se vznikem plaků v mozku, navíc některé studie tuto teorii zpochybňují (Lidsky, 2014). Přesto je dobré se možné vyšší konzumaci hliníku vyvarovat, než bude zcela známo, jakou roli hraje hliník u těchto neurologických onemocnění a tak může vzorek 15 představovat riziko i z hlediska hliníku. Limity pro příjem nejsou stanoveny, WHO považuje 2 mg/kg hmotnosti minimálně jako rizikové a tak by mohl ohrozit mladší jedince. Jiné výsledky oproti kyselině octové vykazovala kyselina šťavelová u olova, kde koncentrace po 24 h také postupně klesala. Ve studii Ash, 2016 zmiňují, že oxalát olovnatý je jen částečně rozpustný ve vodě, což by také vysvětlovalo snižující se koncentraci ve vzorcích. To potvrzuje i další studie od Hedström (1977), ve které porovnávali konstanty stability aniontů jednotlivých organických kyselin a zjistili, že konstanta stability oxalátových iontů s olovem je vyšší, než koncentrace acetátových iontů a olova.

7.1.4 Porovnání profilu vylouhovaných prvků jednotlivých kyselin

Když porovnáme jednotlivé vyloužené prvky jako v tabulce 17, kde jsme porovnali prvky vyloužené po 72 hodinách ve vzorku 17 kyselinou octovou a kyselinou šťavelovou, vidíme, že organické kyseliny mají rozdílný efekt na uvolňování kationtů z glazury. Když se podíváme na strukturu kyseliny octové a šťavelové, tak šťavelová kyselina narozdíl od octové má dvě karboxylové skupiny. To znamená, že je jednodušší pro kyselinu šťavelovou tvořit cheláty s dvojmocnými kationty. Konstanty stability pak pro takové komplexy bývají o několik řádů vyšší. Čím vyšší je stabilita tvořeného komplexu, tím je větší pravděpodobnost, že komplex vznikne. Hodnota těchto konstant pak předurčuje, zda a s jakým prvkem komplex vznikne. (Bjerrum., 1957; Furia, 1972; Perrin, 1979). To částečně vysvětluje, proč jsme zaznamenali vyšší migraci některých elementů u kyseliny šťavelové, než u kyseliny octové. Dalším vlivem je pH obou kyselin. V práci Ash (2015) zkoumali, jak se arsen a olovo uvolňují ze vzorků kontaminované půdy a zjistili, že množství uvolněného olova ve výluzích kyselinou octovou a šťavelovou souvisel přímo s rostoucí koncentrací organických kyselin, zároveň nebyl lineární. Ve stejné studii navrhli, že schopnost vázat a louhovat olovo přímo závisí na struktuře organické kyseliny a že s rostoucím počtem karboxylových skupin roste schopnost vázat olovnaté kationty.

pKa octové kyseliny je 4,76 a šťavelová kyselina má pKa1=1,27 a pKa2=4,28. Kyselina šťavelová je tedy silnější kyselinou. Ve studii Demont et al, 2011 zkoušeli různé vlivy na migraci kationtů v loužících testech a zjistili, že se zvyšující se kyselostí kyseliny se zvyšuje

rychlost migrace prvků z glazury, což vysvětluje vyšší koncentrace prvků kromě vápníku a olova, kde zjevně hraje roli omezená rozpustnost vznikajících komplexů.

Šťavelová kyselina by podle jiných studií měla být efektivnější v louhování chromu, což se nám nepotvrdilo, ale příčinou budou nejspíše malé množství chromu v glazuře samotné (Humar, 2004). Pomocí XRF jsme naměřili vyšší množství cínu a to u vzorku 3 s 2,7 %, u vzorku 15 s 3,13 % a u vzorku 17 s 3,37 %. Bohužel nám včas nedorazil standard, abychom provedli další měření ve vyluzích pomocí ICP-OES. Ačkoli jsou anorganické soli cínu špatně absorbovány a jsou rychle vylučovány, jsou známé případy chronických a akutních otrav. Při akutní otravě dochází k bolestem hlavy, naucee, zvracení a průjmů. Chronické otravy anorganickým cínem jsou ještě vzácnější a známé případy se vyskytují pouze při jeho inhalaci. Organické formy jsou ale rizikovější a imunotoxické, neurotoxické a hematologické efekty jsou známy už při denní expozici 0,25 mg za den (Dopp, 2013). Pokud by se z glazury louhoval ve formě stabilní organické soli, může představovat riziko. Případné budoucí práce na toto téma by se tedy měly zaměřit i chování cínu v glazuře.

7.1.5 Snižování koncentrace některých prvků ve vyluzích kyselinou šťavelovou

Ačkoli koncentrace u většiny prvků (kromě vápníku a olova) byla větší ve vyluzích šťavelové kyseliny, například u olova se v čase snižuje, jak je vidět v tabulce číslo 14 a 15. Nejvíce pravděpodobně se jeví, že komplex šťavelanu a olova se vlivem času a koncentrací olovnatých kationtů snižuje. Šťavelany tvoří i v přírodě vzácně se vyskytující přírodní minerály, jako je například minerál humboldtin, který je průsvitný nebo průhledný s jantarově žlutou barvou. Často jsou právě jednoduché šťavelany krystalické pevné látky (Enrique, 2016). Stejný trend jsme pozorovali i u kationtů, vápníku. Jak již bylo řečeno, s vápníkem tvoří šťavelany například šťavelan vápenatý, který je příčinou ledvinových kamenů (Thomas, 2013, O'Kell AL, 2017).

7.1.6 Závěrem

V této práci jsme se pokusili zjistit, zda mohou keramické glazury představovat nebezpečí pro konzumenty a jestli je možné uvolnit kationty rizikových prvků z keramické glazury vlivem nízkomolekulárních organických kyselin. Optimistickým zjištěním bylo, že sériově produkovaná keramika prakticky neuvolňovala kationty do roztoku. U konkrétních vzorků

ručně vyrobených keramik jsme ale naměřili vysoké hodnoty olova. Například u vzorku 17 překročila koncentrace v nálevu 70 mg/l, což je 17,5 krát více, než povolených 4 mg/l, jak udává vyhláška 38/2001 Sb. Vzhledem k tomu, že není žádná „bezpečná“ hranice příjmu olova, bylo by pití z podobného kusu keramiky velmi rizikové.

Dále bude záviset i na tom, jaké organické kyseliny přijdou do kontaktu s glazurou. Zjistili jsme, že byl statisticky významný rozdíl mezi výluhy kyseliny octové, šťavelové a vody.

Pro člověka, který by denně používal špatně vypálenou, dekorativní keramiku nebo obecně keramiku z pochybných zdrojů, představuje taková keramika reálné riziko chronické otravy a poškození zdraví. Riziko akutní otravy je spíše malé. Je dobré se u keramiky, u které si nejsme jisti zdrojem a kvalitou, vyhnout kyselým nápojům, které by mohly vázat příslušné kationty z glazur a pokud není jiná možnost, alespoň takové používání snížit na minimum.

I u nás známe případy otravou z keramiky, jeden například popsán v článku Hoffmanová (2016), kde došlo k ohrožení na zdraví pravidelným užíváním keramiky k pití čaje a muselo se nakonec přikročit k chelatační léčbě.

Pro některé prvky limity nejsou stanoveny, zároveň existují pochybnosti ohledně jejich vlivu na zdraví při opakované expozici.

8 Závěr

- Byla potvrzena hypotéza, že glazury mohou obsahovat rizikové prvky a že se tyto prvky mohou za určitých podmínek uvolnit působením nízkomolekulárních organických kyselin a tím pádem mohou tyto glazury představovat zdravotní riziko.

- Bylo zjištěno, že u vzorků 3, 15 a 17 byla překročena koncentrace olova 4 mg/l, jak udává vyhláška 38/2001 Sb.
- Zároveň bylo zjištěno, že ačkoli i sériově vyráběné hrnky obsahovaly rizikové prvky, vyskytovala se ve většině případů koncentrace rizikových prvků pod mezí detekce.
- Kromě olova žádný prvek nepřekročil denní povolený limit. Hliník, který denní limit nemá stanoven, by pro mladší jedince, nebo jedince s ledvinovým onemocněním představoval riziko v podobě překročení množství 2 mg/kg, která je považována minimálně za rizikovou.
- Bylo zjištěno, že mezi loužícími časy byl statisticky významný rozdíl, a navíc byl statisticky významný rozdíl mezi jednotlivými loužidly.

9 Literatura

- DENIO, Allen A. Chemistry for potters. Online. *Journal of Chemical Education*. 1980, roč. 57, č. 4. ISSN 0021-9584. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ed057p272>. [cit. 2024-02-28].
- Frangne N, Eggmann T, Koblischke C, Weissenbock G, Martinoia E, Klein M. 2002. Flavone Glucoside Uptake into Barley Mesophyll and Arabidopsis Cell Culture Vacuoles. Energization Occurs by H⁺-Antiport and ATP-Binding Cassette-Type Mechanisms. *Plant Physiology* **128**:726–733. Available from <http://www.plantphysiol.org/cgi/doi/10.1104/pp.010590>.
- Jeandet P, Hébrard C, Deville M-A, Cordelier S, Dorey S, Aziz A, Crouzet J. 2014. Deciphering the Role of Phytoalexins in Plant-Microorganism Interactions and Human Health. *Molecules* **19**:18033–18056. Available from <http://www.mdpi.com/1420-3049/19/11/18033>.
- Pawlak-Sprada S, Stobiecki M, Deckert J. 2011. Activation of phenylpropanoid pathway in legume plants exposed to heavy metals. Part ii. Profiling of isoflavonoids and their glycoconjugates induced in roots of lupine (*Lupinus luteus*) seedlings treated with cadmium and lead. *Acta Biochimica Polonica* **58**:217–223.
- Villegas M, Sommarin M, Brodelius PE. 2000. Effects of sodium orthovanadate on benzophenanthridine alkaloid formation and distribution in cell suspension cultures of *Eschscholtzia californica*. *Plant Physiology and Biochemistry* **38**:233–241.
- Ye Y, Ding Y, Jiang Q, Wang F, Sun J, Zhu C. 2017. The role of receptor-like protein kinases (RLKs) in abiotic stress response in plants. *Plant Cell Reports* **36**:235–242. Available from <https://doi.org/10.1007/s00299-016-2084-x>.
- Vitamins and minerals". *National Health Service (NHS)*. 18 November 2021. Archived from the original on 3 April 2019. Retrieved 13 November 2022.
- Sheets, R. W. (1997). *Extraction of lead, cadmium and zinc from overglaze decorations on ceramic dinnerware by acidic and basic food substances. Science of The Total Environment, 197(1-3), 167–175.* doi:10.1016/s0048-9697(97)05431-4
- Aschner JL, Aschner M. Nutritional aspects of manganese homeostasis. *Mol Aspects Med* 2005;26:353-62. [[PubMed abstract](#)]
- Ulusik I, Karakaya HC, Koc A. The importance of boron in biological systems. *J Trace Elem Med Biol* 2018;45:156-62. [[PubMed abstract](#)]
- Bjerrum, J., Schwarzenbach, G., Sillén, L.G., 1957. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, with Solubility Products of Inorganic Substances*, first ed. Chemical Society, London.
- Furia, T.E., 1972. Sequestrants in foods. In: Furia, T.E. (Ed.), *CRC Handbook of Food Additives*. CRC-Press, Boca Raton (FL), pp. 271–294.

Perrin, D.D., 1979. Stability Constants of Metal–Ion Complexes. Pergamon Press, Oxford.

Enrique J. BARAN , Natural iron oxalates and their analogous synthetic counterparts: A review, *Geochemistry*, Volume 76, Issue 3, 2016, Pages 449-460, ISSN 0009-2819, <https://doi.Org/10.1016/j.chemer.2016.06.005>.

Thomas, L. D. K., Elinder, C.-G., Tiselius, H.-G., Wolk, A., & Akesson, A. (2013, March 11). Ascorbic acid supplementation and kidney stone incidence among men: A prospective study. *JAMA Internal Medicine*, 173(5), 386-388
<http://jamanetwork.com/journals/jamainternalmedicine/fullarticle/1568519>

O'Kell AL, Grant DC, Khan SR. Pathogenesis of calcium oxalate urinary stone disease: species comparison of humans, dogs, and cats. *Urolithiasis*. 2017 Aug;45(4):329-336. doi: 10.1007/s00240-017-0978-x. Epub 2017 Mar 30. PMID: 28361470; PMCID: PMC5511574.

Oyedotun TDT. 2018. X-ray fluorescence (XRF) in the investigation of the composition of earth materials: a review and an overview, *Geology, Ecology, and Landscapes*, 2(2):148-154. DOI: 10.1080/24749508.2018.1452459

Feng X, Zhang H, Yu P. 2020. X-ray fluorescence application in food, feed, and agricultural science: a critical review. *Crit Rev Food Sci Nutr*. 2021;61(14):2340-2350. DOI: 10.1080/10408398.2020.1776677

Ghosh S, Prasanna VL, Sowjanya B, Srivani P, Alagaraja M, Banji D. 2013. Inductively coupled plasma - Optical emission spectroscopy: A review. *Asian J. Pharm. Ana*. 3(1): 24-33. Available: https://www.researchgate.net/publication/288811956_Inductively_coupled_plasma_-_Optical_emission_spectroscopy_A_review

RAHIMZADEH, Mehrdad Rafati, 2017. Cadmium toxicity and treatment: An update. *Caspian J Intern Med*. **2017 Summer**(8), 135–145.

RIVA, Michele Augusto, Alessandra LAFRANCONI, Marco Italo D'ORSO a Giancarlo CESANA, 2012. Lead Poisoning: Historical Aspects of a Paradigmatic “Occupational and Environmental Disease.” *Safety and Health at Work* [online]. **3**(1), 11-16 [cit. 2024-04-15]. ISSN 20937911. Dostupné z: doi:10.5491/SHAW.2012.3.1.11

COLLIN, M Samuel, Senthil Kumar VENKATRAMAN, Naveensubramaniam VIJAYAKUMAR, et al., 2022. Bioaccumulation of lead (Pb) and its effects on human: A review. *Journal of Hazardous Materials Advances* [online]. **7** [cit. 2024-04-15]. ISSN 27724166. Dostupné z: doi:10.1016/j.hazadv.2022.100094

SILBERGELD, Ellen K., 1992. Mechanisms of lead neurotoxicity, or looking beyond the lamppost. *The FASEB Journal* [online]. **6**(13), 3201-3206 [cit. 2024-04-15]. ISSN 0892-6638. Dostupné z: doi:10.1096/fasebj.6.13.1397842

VIRGOLINI, Miriam Beatriz a Michael ASCHNER, 2021. Molecular mechanisms of lead neurotoxicity. In: *Neurotoxicity of Metals: Old Issues and New Developments* [online]. Elsevier, s. 159-213 [cit. 2024-04-15]. Advances in Neurotoxicology. ISBN 9780128237755. Dostupné z: doi:10.1016/bs.ant.2020.11.002

RAHIMZADEH, Mehrdad Rafati, Mehravar Rafati RAHIMZADEH, Sohrab KAZEMI, Roghayeh Jafarian AMIRI, Marzieh PIRZADEH, Ali Akbar MOGHADAMNIA a Piergiorgio FEDELI, 2022. Aluminum Poisoning with Emphasis on Its Mechanism and Treatment of Intoxication. *Emergency Medicine International* [online]. 2022-1-11, **2022**, 1-13 [cit. 2024-04-15]. ISSN 2090-2859. Dostupné z: doi:10.1155/2022/1480553

IGBOKWE, Ikechukwu Onyebuchi, Ephraim IGWENAGU a Nanacha Afifi IGBOKWE, 2019. Aluminium toxicosis: a review of toxic actions and effects. *Interdisciplinary Toxicology* [online]. 2019-10-01, **12**(2), 45-70 [cit. 2024-04-15]. ISSN 1337-9569. Dostupné z: doi:10.2478/intox-2019-0007

HUGHES, Michael F., Barbara D. BECK, Yu CHEN, Ari S. LEWIS a David J. THOMAS, 2011. Arsenic Exposure and Toxicology: A Historical Perspective. *Toxicological Sciences* [online]. 2011-10-01, **123**(2), 305-332 [cit. 2024-04-15]. ISSN 1096-6080. Dostupné z: doi:10.1093/toxsci/kfr184

COOPER, RossG a AdrianP HARRISON, 2009. The uses and adverse effects of beryllium on health. *Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine* [online]. **13**(2) [cit. 2024-04-15]. ISSN 0973-2284. Dostupné z: doi:10.4103/0019-5278.55122

MAHAFFEY, K R, 1990. Environmental lead toxicity: nutrition as a component of intervention. *Environmental Health Perspectives* [online]. **89**, 75-78 [cit. 2024-04-15]. ISSN 0091-6765. Dostupné z: doi:10.1289/ehp.908975

WANI, Ab Latif, Anjum ARA a Jawed Ahmad USMANI, 2015. Lead toxicity: a review. *Interdisciplinary Toxicology* [online]. 2015-6-1, **8**(2), 55-64 [cit. 2024-04-15]. ISSN 1337-9569. Dostupné z: doi:10.1515/intox-2015-0009

TCHOUNWOU, Paul B., Clement G. YEDJOU, Anita K. PATLOLLA a Dwayne J. SUTTON, 2012. Heavy Metal Toxicity and the Environment. In: LUCH, Andreas, ed. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* [online]. Basel: Springer Basel, s. 133-164 [cit. 2024-04-15]. Experientia Supplementum. ISBN 978-3-7643-8339-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-7643-8340-4_6

DE ROSA, Edoardo, Daniela TOFFOLO, M SIGON, Franco BRIGHENTI, Gian Paolo GORI a G B BARTOLUCCI, 1983. Evaluation of the current risk of lead poisoning in the ceramics industry. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health* [online]. **9**(6), 463-469 [cit. 2024-04-15]. ISSN 0355-3140. Dostupné z: doi:10.5271/sjweh.2386

SHEETS, Ralph W., 1999. Acid extraction of lead and cadmium from newly-purchased ceramic and melamine dinnerware. *Science of The Total Environment* [online]. **234**(1-3), 233-237 [cit. 2024-04-15]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/S0048-9697(99)00166-7

A.MCCAULEY, Ronald, 2004. *Corrosion of Ceramic and Composite Materials*. 2. Rutgers University. ISBN 0-8247-5366-6.

DONG, Zhan-hua Dong a Li-xin Lu LU, 2015. Migration Model of Toxic Metals from Ceramic Food Contact Materials into Acid Food. *Packaging Technology and Science*. **28**(6), 6.

EPPLER, Richard A. a Douglas R. EPPLER, c2000. *Glazes and glass coatings*. 3. Westerville, Ohio: Amer. Ceramic Soc. ISBN 15-749-8054-8.

DENIO, Allen A., 1980. Chemistry for potters. *J. Chem. Educ.* **1980**(57).

Noonan SC, Savage GP. Oxalate content of foods and its effect on humans. *Asia Pac J Clin Nutr.* 1999 Mar;8(1):64-74. PMID: 24393738.

HEDSTRÖM, Håkan, Åke OLIN, Pär SVANSTRÖM a Erling ÅSLIN, 1977. The complex formation between Pb²⁺ and the oxalate and hydrogen oxalate ions a solubility study. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* [online]. 39(7), 1191-1194 [cit. 2024-04-17]. ISSN 00221902. Dostupné z: doi:10.1016/0022-1902(77)80343-6

Tellez-Rojo MM, Bautista-Arredondo LF, Trejo-Valdivia B, Tamayo-Ortiz M, Estrada-Sánchez D, Kraiem R, Pantic I, Mercado-García A, Romero-Martínez M, Shamah-Levy T, Fuller R, Cantoral A. Análisis de la distribución nacionalde intoxicación por plomo en niños de 1 a 4 años. Implicaciones para la política pública en México [Analysis of the national distribution of lead poisoning in 1-4 year-old children. Implications for Mexican public policy]. *Salud Publica Mex.* 2020 Nov-Dec;62(6):627-636. Spanish. doi: 10.21149/11155. PMID: 33620961.

DOPP, Elke a Albert W. RETTENMEIER, 2013. Tin, Toxicity. In: KRETSINGER, Robert H., Vladimir N. UVERSKY a Eugene A. PERMYAKOV, ed. *Encyclopedia of Metalloproteins* [online]. New York, NY: Springer New York, s. 2235-2239 [cit. 2024-04-18]. ISBN 978-1-4614-1532-9. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4614-1533-6_118

HUMAR, M., F. POHLEVEN a M. ŠENTJURC, 2004. Effect of oxalic, acetic acid, and ammonia on leaching of Cr and Cu from preserved wood. *Wood Science and Technology* [online]. 37(6), 463-473 [cit. 2024-04-18]. ISSN 0043-7719. Dostupné z: doi:10.1007/s00226-003-0220-6

HOFFMANOVÁ, Iva, Petra KAČÍRKOVÁ a Irena KUČEROVÁ, 2016. Otrava olovem – překvapivá příčina bolestí břicha, obštipace a anémie. *Vnitřní lék*. 62(2), 157-163.

DE ROSA, Edoardo, Andrea ROSSI, Daniela TOFFOLO, Franco BRIGHENTI, Alberto ROSA a Stefano CAROLDI, 1980. The ceramics industry and lead poisoning. Long-term testing. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health* [online]. 6(4), 312-315 [cit. 2024-04-18]. ISSN 0355-3140. Dostupné z: doi:10.5271/sjweh.2602

ROBERGE, Raymond J., Thomas G. MARTIN, Bonnie S. DEAN a Robert W. LASEK, 1994. Ceramic lead glaze ingestions in nursing home residents with dementia. *The American Journal of Emergency Medicine* [online]. 12(1), 77-81 [cit. 2024-04-18]. ISSN 07356757. Dostupné z: doi:10.1016/0735-6757(94)90205-4

ROBERGE, Raymond J., Thomas G. MARTIN, Bonnie S. DEAN a Robert W. LASEK, 1994. Ceramic lead glaze ingestions in nursing home residents with dementia. *The American Journal of Emergency Medicine* [online]. 12(1), 77-81 [cit. 2024-04-18]. ISSN 07356757. Dostupné z: doi:10.1016/0735-6757(94)90205-4

JANUSZ, Władysław a Ewa SKWAREK, 2020. Comparison of Oxalate, Citrate and Tartrate Ions Adsorption in the Hydroxyapatite/Aqueous Electrolyte Solution System. *Colloids and Interfaces* [online]. 4(4) [cit. 2024-04-17]. ISSN 2504-5377. Dostupné z: doi:10.3390/colloids4040045

LIDSKY, Theodore I., 2014. Is the Aluminum Hypothesis Dead? *Journal of Occupational & Environmental Medicine* [online]. 56(Supplement 5S), S73-S79 [cit. 2024-04-17]. ISSN 1076-2752. Dostupné z: doi:10.1097/JOM.0000000000000063

ROBERTS, N.B, A CLOUGH, J.P BELLIA a J.Y KIM, 1998. Increased absorption of aluminium from a normal dietary intake in dementia. *Journal of Inorganic Biochemistry* [online]. 69(3), 171-176 [cit. 2024-04-17]. ISSN 01620134. Dostupné z: doi:10.1016/S0162-0134(97)10015-0

NIELSEN, Forrest H., 2014. Update on the possible nutritional importance of silicon. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* [online]. 28(4), 379-382 [cit. 2024-04-17]. ISSN 0946672X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jtemb.2014.06.024

JUGDAOHSINGH, Ravin, Simon HC ANDERSON, Katherine L TUCKER, Hazel ELLIOTT, Douglas P KIEL, Richard PH THOMPSON a Jonathan J POWELL, 2002. Dietary silicon intake and absorption. *The American Journal of Clinical Nutrition* [online]. 75(5), 887-893 [cit. 2024-04-17]. ISSN 00029165. Dostupné z: doi:10.1093/ajcn/75.5.887

FINKIELSTEIN, V. A., 2006. Strategies for preventing calcium oxalate stones. *Canadian Medical Association Journal* [online]. 2006-05-09, 174(10), 1407-1409 [cit. 2024-04-17]. ISSN 0820-3946. Dostupné z: doi:10.1503/cmaj.051517

HEDSTRÖM, Håkan, Åke OLIN, Pär SVANSTRÖM a Erling ÅSLIN, 1977. The complex formation between Pb^{2+} and the oxalate and hydrogen oxalate ions a solubility study. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* [online]. 39(7), 1191-1194 [cit. 2024-04-17]. ISSN 00221902. Dostupné z: doi:10.1016/0022-1902(77)80343-6

ASH, Christopher, Václav TEJNECKÝ, Luboš BORŮVKA a Ondřej DRÁBEK, 2016. Different low-molecular-mass organic acids specifically control leaching of arsenic and lead from contaminated soil. *Journal of Contaminant Hydrology* [online]. 187, 18-30 [cit. 2024-04-17]. ISSN 01697722. Dostupné z: doi:10.1016/j.jconhyd.2016.01.009

10 Seznam použitých zkratk a symbolů

EFSA – European Food Safety Authority (Evropský úřad pro bezpečnost potravin)

ICP-OES – Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem)

XRF – X-ray fluorescence (Rentgenová fluorescence, též rentgenová fluorescenční spektroskopie)

11 Samostatné přílohy

Tabulka 5 Výsledky měření XRF

vzorek	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Jednotka	
1	3,62	25,24333	0	0	0	0,6945	5,45	0,087267	0	0	0,0153	0,098633	0	0	0,013367	2,604167	0,0018	0	0,027467	0,008633	%	
2	3,96	25,99667	0,4181	0	0	1,360233	4,433333	0,943333	0,520167	0,230567	0,184133	2,840767	0,9696	0	0,0166	0,3074	0,004	0	0,038067	0,008933		
3	4,45	15,49333	0	6,766667	0	1,930567	3,466667	0,280267	0	0,0277	0,199667	0,398733	0	0	0	0,119767	1,435267	0,059933	0	0	0	
4	5,716667	25,62	0	0	0	0,686233	6,77	0	0	0	0,018	0,1231	0	0	0,012333	1,600033	0,002867	0	0,038767	0,005533		
5	6,446667	27,12333	0	0,1388	0	3,374467	5,34	0,6355	0,298933	0	0,036433	0,139267	0	0	0,0053	0,392533	0,0024	0	0,0161	0,205333		
6	4,6	25,78333	2,703333	0,3368	0	2,893733	4,096667	0,174933	0,054367	0,048167	0,02275	0,3751	0,070133	0	0,060033	1,105067	0,052	0,0021	0,014333	0,015233		
7	4,853333	22,21333	2,206667	1,275533	0	1,5122	5,746667	0,3457	0,0645	0	0	0,795067	0	0	0,0169	0,037467	0,005967	0,019333	0,0144	0,0138		
8	4,516667	27,56667	3,356667	0,473333	0	0,742767	5,29	0,173767	0,085733	0,068233	0,0249	0,144767	0,0496	0	0,057	0,966233	0,068567	0,0046	0,0056	0,017433		
9	4,806667	25,65	3,243333	0,073267	0	1,445467	4,083333	0,2437	0,099433	0,0439	0,01995	0,2751	0	0	0,049233	0,824133	0,009033	0	0,011767	0,014933		
10	5,32	23,61	1,037333	0,0744	0	1,099967	3,3231	0,0867	0	0	0,0156	0,249767	1,460633	0	0,017967	1,2056	0,0249	0	0,006667	0,010933		
11	4,93	22,97667	0	0	0	1,481967	4,315933	1,426667	0,7172	0,1649	1,7354	1,3959	0	0	0,0075	1,042167	0,002633	0	0,0196	0,029967		
12	6,313333	27,64667	3,323333	0,051567	0	2,287733	3,009233	0,278567	0,053	0	1,074133	0,9147	0	0	0,039433	0,098433	0,0059	0	0,0091	0,015167		
13	5,173333	26,66	2,956667	0,0671	0	2,728333	4,736667	0,204167	0,087067	0,0529	0,294433	0,4766	0,05155	0	0,068867	2,051867	0,0149	0	0,010133	0,018833		
14	3,89	25,75333	2,094533	0,1067	0	0,703167	5,063333	0,811033	0,4646	0,0326	0,0608	0,1485	0	0	0,028733	1,980233	0,0054	0	0,0128	0,0089		
15	4,98	19,42333	0	3,3	0	3,38	4,953333	0,293167	0,0518	0	0,1488	0,532333	0	0	0,011433	0,148133	0,781733	0,028733	0,0095	0,004833		
16	5,14	20,51	3,386667	0,143667	0	0,2143	5,556667	0,127633	0,0447	0,0442	0,01765	0,2717	0	0	0,044233	0,1686	0,010033	0	0,004	0,015567		
17	4,433333	14,83333	0	8,026667	0	2,112033	3,796667	0,343167	0,083367	0,0606	0,0403	0,460867	0	0	0	0	1,5192	0,062533	0	0	0	
18	6,29	32,20333	0	0	0	2,099233	1,766333	0,1321	0,0371	0	0,0224	0,607033	0	0	0	0	0,00345	0	0,0263	0,010133		
průměr	4,968889	24,12815	1,373702	1,157472	0	1,708161	4,510996	0,365981	0,147887	0,042987	0,218369	0,56933	0,144529	0	0,024941	0,822003	0,219256	0,009846	0,0147	0,022454		

Tabulka 6 výsledky měření XRF

vzorek	Y	Zr	Mo	Ag	Cd	In	Sn	Sb	W	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	U	jednotka
1	0	0,029367	0,002467	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,004167	0	0,00605	0 %
2	0	0,295933	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,010233	0	0,0048	0
3	0	0,074267	0,0188	0	0	0	2,673333	0	0,472733	0	0	0	0	13,89333	0	0,022567	0
4	0	0,0045	0,0022	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,003767	0	0,00425	0
5	0	0,023267	0,011933	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0081	0	0	0
6	0	2,2268	0	0	0	0	0	0	0	0	0,018	0	0	0,256167	0,00095	0	0,004367
7	0	0,297267	0	0	0,014733	0	0,025833	0	0	0	0	0	0	0,011167	0	0	0
8	0	3,9608	0	0	0	0	0	0	0	0	0,026467	0	0	0,305633	0,0014	0	0,008267
9	0	2,231567	0	0	0	0	0	0	0	0	0,014833	0	0	0,007633	0,000833	0	0,006
10	0	0,502233	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,093067	0	0	0,003
11	0	0,012367	0,002333	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0072	0	0,0061	0
12	0	0,757633	0	0	0	0	0	0	0	0	0,004	0	0	0,050133	0	0	0
13	0	2,9538	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0197	0	0	0,038467	0,0013	0	0,007033
14	0	1,482567	0	0	0	0	0	0	0	0	0,009533	0	0	0,003733	0	0	0,004
15	0	0,107867	0,009733	0	0	0	3,136433	0	0,263533	0	0	0	0	6,843333	0	0,013467	0
16	0	1,984967	0	0	0	0	0	0	0	0	0,011433	0	0	0,026333	0,000733	0	0,0051
17	0	0,0287	0,025233	0	0,0336	0	3,376667	0	0,5099	0	0	0	0	16,67	0	0,0258	0
18	0	0,008467	0,002	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,002333	0	0,0064	0
průměr	0	0,943465	0,00415	0	0,002685	0	0,511793	0	0,069231	0	0,005776	0	0	2,124156	0,00029	0,004969	0,002098

