

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra pedologie a ochrany půd



**Fakulta agrobiologie,
potravinových a přírodních zdrojů**

**Výluh rizikových prvků z glazury keramiky vlivem
nízkomolekulárních organických kyselin obsažených
v ovocném čaji**

Diplomová práce

**Iveta Vaculíková
Výživa a potraviny**

doc. Ing. Ondřej Drábek, Ph.D.

© 2023 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Výluh rizikových prvků z glazury keramiky vlivem nízkomolekulárních organických kyselin obsažených v ovocném čaji" jsem vypracovala 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 autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 31. března 2023

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala doc. Ing. Ondřeji Drábkovi, Ph.D., za jeho ochotu a čas, jež mi věnoval. Měl se mnou neskutečnou trpělivost. Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Filipu Polákovi, Ph.D. za konzultace a pomoc při sestavení vhodné metodiky a za užitečné postřehy. Zároveň bych ráda poděkovala doc. Ing. Adéle Fraňkové, Ph.D. a prof. Ing. Luboši Vostrému, Ph.D. za jejich ochotu a radu při statistickém vyhodnocení. Díky patří i RNDr. Václavu Tejneckému, Ph.D.

I malá rada či postřeh může znamenat velkou pomoc.

Výluh rizikových prvků z glazury keramiky vlivem nízkomolekulárních organických kyselin obsažených v ovocném čaji

Souhrn

Již odedávna je keramika používána k různým účelům včetně přípravy a uchovávání potravin a nápojů. Ne všechna keramika se však k tomuto účelu hodí. Uchovávání jídel či nápojů (zejména těch kyselých) může v nejzazším případě vést až k chronickým otravám některými rizikovými prvky, jako je např. olovo a kadmium. Různé prvky, včetně rizikových, jsou obsaženy v keramických glazurách a při styku glazury s určitými potravinami a nápoji může za určitých podmínek docházet k uvolňování těchto rizikových prvků. To vede ke kontaminaci daných potravin či nápojů, které by při pravidelném dlouhodobém užívání mohly být příčinou otravy.

Cílem této práce bylo zhodnotit výši rizika kontaminace rizikovými prvky obsaženými v glazuře. Pro testování bylo zvažováno 13 hrnků, z nichž bylo následně pomocí XRF vytipováno 8 hrnků, které byly použity pro vlastní výluhové testy. Jako loužící médium bylo zvoleno druhů více či méně běžných ovocných čajů k dostání na českém trhu. Pomocí Iontově výměnné chromatografie bylo určeno zastoupení nízkomolekulárních organických kyselin. Pro vlastní výluhové testy byly použity 4 z uvažovaných čajů. Jak čaje, tak keramika byly podrobeny analýze prvkového složení pomocí ICP-OES stejně tak, jako vlastní výluhy. Koncentrace většiny rizikových prvků se nacházely pod limitem detekce. Koncentrace prvků ve výluhu z jednoho z čajů po 12 hodinách byly mírně vyšší, než tomu bylo u výluhů po 15 minutách, avšak koncentrace po 24 hodinách se nelišila od koncentrace po 12 hodinách.

Bylo zjištěno, že ačkoli je riziko otravy velice nízké, přesto není zanedbatelné. Výsledky této práce jsou, vzhledem k velmi malému vzorku testované keramiky, pouze orientační. Avšak při používání keramiky přímo určené pro nápoje či potraviny by i za opakovaného užívání neměla hrozit otrava.

Klíčová slova: rizikové prvky, glazura, ovocný čaj, nízkomolekulární organické kyseliny

Leaching of risk elements from a ceramic glaze caused by low molecular mass organic acids contained in a fruit tea.

Summary

Since ancient times, ceramics have been used for a variety of purposes including the preparation and storage of food and drink. However, not all ceramics are suitable for this purpose. At the very least, the storage of food or drinks (especially acidic ones) can lead to chronic poisoning from certain hazardous elements such as lead and cadmium. Various elements, including hazardous elements, are contained in ceramic glazes and contact of the glaze with certain foods and beverages may release these hazardous elements under certain conditions. This leads to contamination of the food or drink in question, which could cause poisoning if used regularly over a long period of time.

The aim of this work was to assess the level of risk of contamination by hazardous elements contained in glaze. Thirteen mugs were considered for testing, from which 8 mugs were subsequently selected using XRF and used for the actual leach tests. The leaching medium chosen was a variety of more or less common fruit teas available on the Czech market. The representation of low molecular weight organic acids was determined using Ion Exchange Chromatography. Four of the teas considered were used for the actual leaching tests. Both teas and ceramics were subjected to elemental composition analysis by ICP-OES as well as the leachates themselves. The concentrations of most of the elements of concern were below the detection limit. The concentrations of elements in the leachate from one of the teas after 12 hours were slightly higher than those after 15 minutes, but the concentration after 24 hours was not different from that after 12 hours.

It was found that although the risk of poisoning is very low, it is nevertheless not negligible. Due to the very small sample of tested ceramics, the results of this work are only indicative. However, there should be no risk of poisoning even with repeated use of ceramics directly intended for beverages or food.

Keywords: risk elements, glaze, fruit tea, low molecular mass organic acids

Obsah

1 Úvod	8
2 Hypotéza a cíl práce.....	9
2.1 Hypotéza	9
2.2 Cíl práce.....	9
3 Literární rešerše.....	10
3.1 Složení glazur.....	10
3.1.1 Třídění glazur.....	12
3.1.2 Rizikové faktory	13
3.2 Vypalování.....	14
3.3 Vliv složení glazury, pH, povahy kyseliny a teploty.....	15
3.3.1 Vliv složení glazury	15
3.3.2 Vliv pH	16
3.3.3 Povaha kyseliny	16
3.3.4 Vliv teploty	16
3.4 Některé předchozí studie	18
3.5 Případy otravy.....	21
3.5.1 Příznaky a diagnostika a léčba otravy olovem	23
3.5.2 Kadmium	25
4 Materiály a metodika.....	27
4.1 Testované čaje	27
4.1.1 Homogenizace	27
4.1.2 Totální rozklad.....	28
4.1.3 Prvkové složení výluhu čajů pomocí ICP-OES.....	28
4.1.4 Určení organických kyselin z výluhu	28
4.2 Testovaná keramika.....	28
4.3 Vlastní výluhové testy	30
4.4 Analytické metody.....	31
4.4.1 Iontově výměnná chromatografie (IC)	31
4.4.2 XRF.....	31
4.4.3 ICP-OES	32
4.4.4 Statistické vyhodnocení	32
5 Výsledky.....	33
5.1 Výluhy čajů.....	33
5.1.1 Prvkové složení (ICP-OES).....	33

5.1.2	Nízkomolekulární organické kyseliny (IC)	33
5.2	Testovaná keramika	35
5.2.1	Výluhy horkou vodou	36
5.3	Vlastní výluhové testy	36
5.3.1	Slepé vzorky – obsah prvků ve výluhu čaje ve skle	36
5.3.2	Vybrané pH.....	37
5.3.3	Výluhy čajů v testované keramice	38
5.3.4	Výluhy čajů po 12 a 24 hodinách	39
5.3.5	Prvky vyluhované čistě z glazury	43
6	Diskuze	45
6.1	Testované čaje	45
6.1.1	Hodnoty pH.....	45
6.1.2	Nízkomolekulární organické kyseliny	46
6.1.3	Obsah prvků včetně rizikových	47
6.2	Testovaná keramika	48
6.2.1	Nálevy čajů v hrncích a obsah prvků.....	49
6.2.2	Podobné pokusy	52
6.3	Limity pro některé rizikové prvky	53
6.4	Závěrem	54
7	Závěr	55
8	Literatura	56
9	Seznam použitých zkratk a symbolů	67
10	Samostatné přílohy	I

1 Úvod

Keramika je již od pradávna hojně využívána k různým účelům. Ošetření keramických výrobků (zejména nádob) poskytuje kromě pěkného vzhledu také řadu praktických výhod, jako je nepropustnost pro vodu, odolnost vůči vysokým teplotám, hladký (snazší dodržení hygieny), barevný a lesklý povrch. Ovšem ne všechny barvy jsou zdravotně nezávadné. Ačkoli by se pro užitkovou keramiku měly používat barvy, které neobsahují rizikové sloučeniny, kvůli globalizaci, nebo neznalosti či nedodržení technologických postupů, se může stát, že se na trhu objeví i keramika, která rizikové prvky obsahuje. Za normálních podmínek by sice uvolnění těchto prvků mělo být nízké, ale pokud je keramika vypálena při nízké teplotě, glazura je narušená, nebo pokud se jako užitková keramika používá keramika dekorativní, je zde určité riziko. Při styku s kyselými potravinami nebo nápoji totiž může dojít k uvolňování toxických i méně toxických prvků do těchto potravin či nápojů vlivem nízkého pH, protože většina rizikových prvků je v kyselém prostředí pohyblivější. Při opakovaném používání by tedy mohlo dojít k chronické otravě. Již v minulosti bylo zdokumentováno otravy, a to zejména olovem, způsobené pravidelným užíváním glazované keramiky k uchovávání či přípravě potravin. Otrava olovem, jakož i jinými rizikovými prvky, je často velice špatně diagnostikovatelná, protože příznaky, zejména chronické otravy, jsou často nespecifické, dají se snadno zaměnit za příznaky jiných onemocnění. Proto k posouzení, zda se nejedná o otravu toxickým kovem dochází, až když jsou vyčerpány všechny ostatní možnosti. K akutní otravě dochází velice zřídka a při užívání keramiky prakticky nehrozí. Riziko chronické otravy tedy hrozí zvláště při dlouhodobém užívání některých keramických nádob, jako je například pití kyselých nápojů z nevhodných keramických hrnků. Právě tímto rizikem se tato práce zabývá. Jejím účelem bylo shrnout tuto problematiku a pomocí experimentu s ovocnými čaji zhodnotit výši rizika vyluhování toxických prvků z keramických hrnků.

2 Hypotéza a cíl práce

2.1 Hypotéza

Keramické glazury mohou obsahovat rizikové prvky. Tyto prvky se mohou z některých glazur uvolňovat působením organických kyselin obsažených v ovocných čajích. Konzumace takto připraveného čaje pak může představovat zdravotní riziko.

2.2 Cíl práce

- Stanovit prvkové složení běžně používaných keramických glazur pomocí rentgen fluorescenční spektroskopie (XRF).
- Stanovit obsah a zastoupení organických kyselin v typickém ovocném čaji pomocí iontové výměnné chromatografie (IC).
- Provést sérii loužicích experimentů – různé glazury, různé ovocné čaje a stanovit koncentrace vybraných rizikových prvků ve finálních čajových nálevech pomocí optické emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).

3 Literární rešerše

Již od pradávna používali hrnčíři soli kovů jako jedny ze složek glazur, aby dosáhli hladkého a lesklého povrchu a lepší barvitelnosti u svých výrobků (Ajmal et al. 1997). Keramika má řadu výhod a je široce využívána. Je odolná vůči korozi, je dobrým izolátorem, odolává vysokým teplotám, snadno se udržuje, je tvrdá, i když křehká. První glazury byly vyvinuty kolem roku 3500 před naším letopočtem ve východním Středomoří, když se hrnčíři snažili napodobit vzácný modrý kámen lapis lazuli. Pro tento účel byly ze steatitu ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) vytesány malé korálky, a poté potaženy azuritovým nebo malachitovým práškem, přírodními rudami mědi s modrou a zelenou barvou. Při vypalování se povlak spojil se steatitem za vzniku tenké vrstvy z barevného skla. Poté začali hrnčíři experimentovat s různými kombinacemi drcené a mleté horniny smíchané s vodou k potažení povrchů nádob. Následně objevili směsi, kterými pokryli celý povrch kameniny vodotěsnou sklovitou vrstvou. Postupem času se hrnčíři naučili vyrábět glazury v mnoha různých barvách a texturách, a dokonce i ve více vrstvách pomocí více cyklů vypalování při různých teplotách (Richerson 2000).

Ve druhém tisíciletí před naším letopočtem byly v Babylonu vyvinuty olovnaté glazury. Olovo fungovalo jako tavidlo, které umožňovalo, aby se glazura tvořila při nižších teplotách. Mohly tak být použity i pigmenty, které by za vyšších teplot normálně ztratily barvu. Olovené glazury lze aplikovat na předem vypálené keramické povrchy nebo přes další glazuru získanou za vyšší teploty. Díky tomu všemu se kreativita hrnčírů ještě zvýšila. V 8. století před naším letopočtem Asyřané v Persii objevili další přísadu do glazury: oxid cínu. Tato přísada poskytuje bílou neprůhlednou glazuru, která mohla zcela zakrýt hnědou nebo načervenalou barvu keramické hlíny (Richerson 2000). Zpočátku byla glazovaná kamenina (keramika) vyvinuta kvůli potřebě skladování a přepravy tekutin a potravin. Později se díky estetickým možnostem glazur začaly používat jako dekorativní vrstvy stěn, tedy jako obklady, ale také jako dlaždice (Casasola et al. 2012).

3.1 Složení glazur

Základem keramiky je jíl, na který se nanášejí glazury, které výrobek chrání, zajišťují hladký, pro vodu nepropustný a barevný, lesklý povrch (Belgaied 2003; Aderemi et al. 2017). Barviva použitá v glazurách obsahují stejný druh pigmentů, jaké se používají v běžných olejových a vodních barvách. Vyznačují se snadnou dostupností, nízkou cenou, trvalým zbarvením a neprůsvitností (Vlček 2016).

Sloučeniny kadmia se jako barevné pigmenty používají v řadě výrobků, keramiku nevyjímaje, protože jsou zároveň schopny odolávat teplotám až 600 °C (Ajmal et al. 1997). Dále se také k barvení hojně používají sloučeniny olova společně se sloučeninami barya, zinku, kobaltu a železa. Sloučeniny olova propůjčují glazuře nižší viskozitu, zároveň také odolnost vůči širokému rozmezí teplot, což zvyšuje vyšší lesk a hladkost keramiky. Tradičně se používaly na keramické a skleněné výrobky, protože se s nimi snadno pracuje, dodávají barvu a již zmíněný hladký a jasný povrch (Consumer product safety, mod. 2015). Olovo se používalo ke glazurování kuchyňského nádobí např. už v Římské říši (Gilfillan 1965).

Právě kvůli obsahu různých sloučenin např. kadmia, olova, zinku, chromu a mědi, však mohou některé druhy glazur představovat zdravotní riziko. Tímto rizikem se v minulosti zabývalo již nesčetné množství studií. Keramika je z hlediska možnosti vyluhování relativně bezpečná, avšak např. u olova je riziko vyšší zvláště, pokud jsou výrobky dlouhodobým používáním opotřebyeny či poškozeny, a pokud jsou takovéto výrobky v kontaktu s potravinami. (Mohamed et al. 1995; Ajmal et al. 1997; Omolaoye et al. 2010). Pokud jsou glazury nesprávně formulovány, vypalovány nebo jsou poškozeny, může dojít k již zmíněnému uvolňování rizikových prvků do potravin (Lehman 2002; Omolaoye et al. 2010). Zvláště při použití barevných glazur jsou přítomny např. zásadité sloučeniny olova, kadmia, chromu, zinku a dalších rizikových prvků, při jejichž styku s kyselými, ale i zásaditými potravinami, může dojít k vyluhování těchto prvků. Riziko vyluhování závisí na několika faktorech včetně složení glazury, podmínek při vypalování, pH, teplotě, fyzikálních vlastnostech jídla a době kontaktu (Belgaied 2003).

Předchozí studie prokázaly, že rozhodujícím faktorem pro možnou migraci různých toxických stopových prvků, jsou specifické oxidy kovů, ze kterých tyto pigmenty sestávají (Buldini 1977 cit. dle Demonta et al. 2012; Lehman 2002). Základním glazurovým materiálem je křemík, jehož sloučeniny usnadňují přilnutí glazury ke keramické hlíně (jílu). Dále jsou hojně zastoupeny oxidy hliníku, sodíku, fosforu a draslíku. Oxid hlinitý zvyšuje viskozitu glazury. Vzhledem k tomu, že oxid křemičitý má vcelku vysokou teplotu tání, používá se k jejímu snížení tavidlo, kterým je často olovo, jež také zapříčiňuje lesklý vzhled. Dále jsou jako tavidla obecně využívány oxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin (Rhodes 1973 cit. dle Aderemiho et al. 2017). Glazury, které nemají správnou rovnováhu tavidel, oxidu křemičitého a oxidu hlinitého, nemusí dobře vyžrát a správně se spojit s keramickým základem. Za těchto podmínek dochází poté k snadné extrakci přítomných kovů, bez ohledu na jejich celkovém obsahu. Extrakce se zvyšuje s teplotou, což způsobeno vyšším difúzním koeficientem. Dochází tak rychleji a snadněji k iontové výměně (Dong et al. 2013 cit. dle Aderemiho et al. 2017). Oxidy kadmia, draslíku, hliníku, zinku, niklu, mědi, železa, kobaltu, křemíku, chromu, manganu a arsenu, se běžně používají v glazurách společně s oxidem olovnatým (PbO) a tvoří až 50 % glazury (Nordyke, 1984 cit. dle Aderemiho et al. 2017). Oxid kademnatý (CdO) v kombinaci se selenem vytváří, v závislosti na přítomnosti dalších prvků, žluté, oranžové a červené zabarvení, a může tvořit až 7 % glazury (Nordyke 1984 cit. dle Aderemiho et al. 2017; Hight 2001). Oxid chromový se používá k získání černých, popřípadě zelených odstínů (Britt 2007 cit. dle Aderemiho et al. 2017). Zinek s chromem poskytují hnědé zabarvení. Oxid železitý je v glazurách hojně přítomen pro své hnědé a zemitě červené zabarvení. Železo má schopnost za různých podmínek poskytovat různá zabarvení. Při obsahu od 0,5-2 % a za přítomnosti draslíku, vytváří světle modré či tyrkysové zabarvení. V kombinaci s vápníkem poskytuje oxid železitý při oxidační reakci žluté až jantarové zbarvení a při redukci zelené. Pro červené zbarvení se používá v koncentraci od 1-10 %. Společně s manganem může mít až černé zbarvení (Rhodes & Hopper 2000 cit. dle Aderemiho et al. 2017). Zirkon a oxid zirkoničitý se již dlouho používají k výrobě bílé krycí glazury (Casasola et al. 2012). I když je organický arsen pro lidské zdraví méně škodlivý než anorganický, oxid arsenitý se používá jako tzv. zakalující oxid. Je považován za čtyřikrát toxičtější než oxid olovnatý a jeho chronická toxicita přispívá ke vzniku rakoviny (Mass 1992; Hayes 1997; Chappell et al. 2003 cit. dle Aderemiho et al. 2017; Perez-

Arantegui et al. 2004). Vyluhování arsenu bylo hlášeno ze špatně glazovaných keramických nádob, kdy byla jako loužící činidlo použita 4% kyselina octová (Henden et al. 2011).

3.1.1 Třídění glazur

Systematika glazur je nejednotná a obtížná. Často může být zastaralá nebo nekompletní (Casasola et al. 2012). Keramické glazury lze třídit z několika hledisek. Jak upozorňuje Petr Toms (2020), glazura není „poleva“ keramiky, ale může zasahovat dovnitř, do tzv. střepu, a naopak. Přechodová mezivrstva je tedy různě silná. Glazury lze třídit např. **podle způsobu výroby** (např. fritové, solné vznikající při výpalu, polosurové, surové a vznikající ze střepu, tj. egyptská pasta) (Toms 2020), **podle přítomnosti některé důležité složky**, kdy je klasifikace omezena na jedinou součást glazury. V některých případech je užitečná, ale v jiných případech je nedostatečná, protože toto rozdělení neposkytuje další informace o zbylých složkách (Casasola et al. 2012). **Podle převládajícího taviva** čili zastoupení jednotlivých oxidů (zásadité, amfoterní a kyselé). Oxid křemičitý tvoří kyselou složku, amfoterní složku tvoří často oxid hlinitý. Pro roztavení těchto dvou složek by však byla potřeba vysoká teplota, a proto se do glazury přidává třetí, často zásaditá složka – ztv. tavivo či tavidlo. To je v glazurách zastoupeno v různých množstvích a kombinacích. Obecně je rozdělujeme na olovnaté a bezolovnaté (dle konkrétního prvku). Tavidlo ovlivňuje barevnost (přestože samo barevné být nemusí), strukturu, stékání, mechanickou pevnost, zdravotní nezávadnost, chemickou odolnost aj. Glazury se liší také svou **kryvostí**. Jsou buď transparentní, polotransparentní nebo kryvé a zároveň mohou být **bezbarvé, bílé** nebo **barevné**. Dalším parametrem je **struktura**. Ta může být lesklá, matná nebo polomatná, dále se pak často nazývá podle výsledného efektu, např. stékavá, suchá, s vpichy, lávová, „sněhové vločky“, „kraklé“, „hadí kůže“, Shino aj. Nezávisí jen na glazuře samotné, ale také **na pecním prostředí** (redukční, oxidované, kombinované). Každá glazura nejlepe vynikne v jiném prostředí a v závislosti na něm se může měnit i výsledná barva (Toms 2020). Obecněji tedy **podle účinku na konečný vzhled**, což jsou optická kritéria, jako je lesk, barva nebo neprůhlednost. **Podle tavitelnosti**, což je široce používané kritérium, ale je nedostatečné pro stanovení přísné klasifikace glazury, protože dává informace pouze o teplotě tání. I glazury značně se lišící vzhledem by mohly být zařazené do stejné skupiny. Podle dalšího použití: což souvisí i s vypalovacím procesem. **Podle výrobní aplikace**, kdy je klasifikace založena na typu použité aplikační techniky při glazurování (Casasola et al. 2012).

Podle teploty výpalu je dělíme na měkké (cca do 1150 °C) a tvrdé (nad cca 1150 °C). Teploty a jejich rozmezí, při kterých se dané glazury vypalují, se mohou lišit. Tím však možnosti rozdělování zdaleka nekončí. Glazury se mohou rozdělovat **podle tzv. rodin**, i když toto rozdělení může být trochu ošemetné. Mohou se dělit dle země původu (Japonsko, Čína aj.) nebo dané barvy a odstínu, např. Kaki, Seladon, Temmoku aj. Tzv. Měďnatou červen můžeme dělit na „Býčí krev“, „Flambé“, „Broskvový květ“, a spoustu dalších. V neposlední řadě je lze dělit **podle převažujících krystalů**, které mohou vznikat při chlazení, na mikrokrytalické, makrokrytalické a reziduální. Mohou způsobit mat měnit barvu i další vlastnosti. A konečně je lze obecně rozdělit **dle typu výrobku** na užitkové (př. kamenina nebo porcelán) a dekorativní. Navíc může mít každý výrobní závod vlastní označení (kód) glazury.

Je zřejmé, že jedna glazura může náležet do několika různých skupin současně. Tento typ klasifikace, používaný poměrně často, může vést k nejasnostem, protože dvě glazury stejného

typu (zařazené do stejné skupiny) mohou být mimořádně odlišné jak složením, tak vlastnostmi. Další klasifikace glazury může být podle chemického složení glazury (Casasola et al. 2012).

Na tomto poněkud obsáhlém výčtu je vidět, jak je možné s glazurami „kouzlit“ a kolika nepřebných variant můžeme dosáhnout.

3.1.2 Rizikové faktory

Při kontaktu glazované keramiky s potravinami může dojít k přestupu prvků z glazury do potravin (Demont et al. 2012). Toxicita některých těchto prvků může vést k poškození centrální nervové soustavy, ledvin, jater a dalších důležitých orgánů, což následně vede k únavě, otravě aj. Dlouhodobá expozice může mít za následek postupnou degeneraci nervové a svalové činnosti, která se podobá Parkinsonově chorobě, svalové dystrofii a roztroušené skleróze (Khan et al. 2011). Olovo má velmi neblahý vliv na nervovou soustavu, a to hlavně plodu, kojenců a malých dětí. Kadmium zase způsobuje gastrointestinální poruchy, poškozuje ledviny a může způsobit rakovinu (Sheets 1998). První popis příznaků se již nachází v záznamech starořeckého lékaře Hippokrata, ale až v 18. století byla keramika uznána jako možný zdroj otravy olovem (Lessler 1988). Poté, co bylo v 70. letech pozorováno velké množství případů otravy, se Evropská unie rozhodla sledovat uvolňování olova, a také kadmia. **Směrnice 84/500 / EHS** stanovuje specifické migrační limity pro **keramické předměty používané pro potraviny na 4,0 mg Pb/l a 0,3 mg Cd/l** (Klein et al. 1970; WHO 1976; Council of the European Communities 1984; Demont et al. 1012). Riziko však mohou představovat i další prvky používané v barevných glazurách, jako je např. hliník, baryum, chrom, kobalt, nikl, měď, mangan, vanad, antimon a další (Demont et al. 2012). Globalizace vedla k masivnímu dovozu keramického zboží z celého světa, často bez jakýchkoli informací o výrobě nebo složení těchto výrobků. Mnoho neevropských zemí rovněž navrhlo vlastní předpisy týkající se možného ohrožení zdraví vyluhováním olova a kadmia (USFDA 1980), nicméně některé oblasti na světě stále představují velké riziko: velmi citovaným příkladem je Mexico City, kde je otrava olovem velmi rozšířená (Hernandez Avila et al. 1991; Matte et al. 1994; Belgaied 2003). Olovo obsahující keramika např. ze zmíněného Mexika, Číny a některých evropských zemí je častým zdrojem klinicky významné otravy olovem (Sheets 1999).

Poznámka: Voda z kohoutku dnes přispívá k otravě olovem jen málo. Intoxikace olovem je však spojována s pitím nápojů, které jsou skladovány v olovem natřených nebo glazovaných nádobách (Ziegler et al. 2002).

Nechtěná „konzumace“ rizikových prvků je způsobena nejen kontaminovaným jídlem a vodou, ale také mimo jiné kvůli tomu, že potraviny přicházejí do styku s keramickými předměty, jejichž glazura může tyto prvky za určitých podmínek uvolňovat (Anderemi et al. 2017). Kvůli špatné rozpustnosti těchto látek, probíhá reakce pouze na povrchu. To také znamená preferenční rozpuštění rozpustnějších iontů (Demont et al. 2012). Rebeniak et al. (2014) studovali uvolňování olova a kadmia na 1273 vzorcích z keramiky a skla (včetně dekorovaných výrobků) určených pro styk s potravinami, zakoupených na polském trhu v letech 2010-2012. Jako loužidlo byla použita 4% kyselina octová po dobu 24 hodin při teplotě $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve tmě. K měření těchto prvků byla použita plamenová atomová absorpční spektrometrie (FAAS – flame atomic absorption spectrometry) podle validované a akreditované metody (PN-EN ISO/IEC 17025). Uvolňování olova a kadmia bylo obvykle zjištěno pod

analytickými detekčními limity. Přípustné migrační limity (jak předepisuje legislativa) těchto kovů byly překračovány jen zřídka (jednalo se zejména o okraje skleněných nádob) a byly hlášeny především u předmětů dovezených ze zemí mimo EU. Migrace kadmia z okrajů keramických vzorků byla v přípustných mezích. Avšak je možné, že by k překročení limitů u kadmia a olova mohlo dojít.

V roce 2017 Aderemi et al. provedli v Nigérii studii zabývající se rizikem uvolňování rizikových prvků z glazury keramických nádob přicházejících do styku s potravinami. Použili 16 různých vzorků keramiky. Pro zjištění celkové koncentrace kovů byl použit kyselý rozklad (acid digestion, vzorek keramiky byl rozdrcen, pročištěn a přesát, dále rozkládán pomocí kyselin - 0,25 g keramického prášku byl rozkládán v teflonových kádinkách 9 ml kyseliny dusičné a 3 ml kyseliny fluorovodíkové (HNO₃/HF; 3: 1) na horké plotně v digestoři při teplotách 180 až 220 ° C). Také byla použita 4% kyselina octová jako loužidlo. (250 ml, 24 hod za pokojové teploty, zakryté folií.) Koncentrace kovů byly stanoveny pomocí plamenové atomové absorpční spektrometrie a částicově indukované rentgenové emisní spektrometrie (PIXES – particle-induced X-ray emission spectrometry). Bylo zjištěno, že všechny studované keramické potravinářské výrobky obsahují ve svých glazurách různá množství rizikových prvků (Pb, Cd, Zn, As, Cu, Cr, Mn a Fe). Při porovnání poměru vyluhovaných kovů z keramického zboží s poměry oxidů kovů v keramice bylo patrné, že ne všechny kovy detekované v keramických vzorcích měly původ v glazuře, ale také v jílových materiálech použitých pro výrobu keramiky.

Například v Nigérii se keramika užívá pro různé účely velmi často, a to jak ta místní, tak i z dovozu (hlavně z Číny) (Nigeria Punch Newspaper 2015 cit. dle Aderemiho et al. 2017). Je ovšem často těžké vystopovat původ a složení těchto výrobků, a tím i zajištění zdravotní nezávadnosti při jejich používání, protože jejich kvalita se může často velmi lišit a nezřídka bývá pochybná. Vyšší riziko může představovat barevně glazurovaná keramika, která je žádanější.

3.2 Vypalování

Vypalování keramických výrobků je jedním z nejvíce důležitých kroků ve výrobním procesu, protože významně ovlivňuje výsledné vlastnosti keramiky. Kameninové materiály lze vypálit jednou, dvakrát nebo vícekrát. Glazury, jak již bylo zmíněno, jsou složeny z anorganických látek. Oxid křemičitý je hlavní složkou a jiné prvky působí jako tavidla (např. alkalické zeminy, bor nebo zinek), kalidla (např. titan) nebo barviva (např. železo, chrom, kobalt nebo mangan). Suroviny běžně používané pro glazování (frity) jsou sklovité a nerozpustné ve vodě. Vznikají roztavením teplotou kolem 1500 °C a náhlým zchlazením ve vodě nebo na vzduchu. Při vodním chlazení se roztavený materiál nalévá přímo do vody a vlivem tepelného šoku dochází k prasknutí glazury v malých úlomcích nepravidelných tvarů. Naproti tomu při chlazení vzduchem prochází roztavená hmota dvěma válci (uvnitř chlazenými vzduchem) a získá se tenká, pevná a křehká sklovitá vrstva, která se snadno rozbije na malé vložky (Casasola et al. 2012).

Vlastnosti povrchu glazury závisí nejen na glazuře samotné, ale také na charakteru „střepu“ a na jejich interakci při vypalování. Jsou zde přísné požadavky v koeficientu lineární roztažnosti glazury. Aby glazura se střepem dobře splynula, musí být jejich koeficient

roztážnosti podobný. Fázové složení a struktura vyvinutá při tepelné úpravě jsou také důležité. Jinak dochází k popraskání glazury (Casasola et al. 2012).

3.3 Vliv složení glazury, pH, povahy kyseliny a teploty

Demont et al. (2012) studoval vliv pH, povahy kyseliny a teploty na migraci stopových prvků z keramického nádobí ošetřeného 18 komerčně dostupnými glazurami. Za účelem vyhodnocení potenciálního zdravotního rizika byla kromě dobře prostudovaného olova a kadmia studována také migrace dalších toxických a netoxických prvků, jako je hliník, bór, baryum, kobalt, chrom, měď, železo, lithium, hořčík, mangan, nikl, antimon, cín, stroncium, titan, vanad, zinek a zirkonium. Koncentrace stopových prvků byly stanoveny pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Tato studie naznačila, že skutečně existuje zdravotní riziko týkající se možné migrace jiných prvků než olova a kadmia. Při nízkém pH ($2 < \text{pH} < 3$) hraje důležitou roli povaha kyseliny. Kyselina citronová a jablečná se zdají být pro glazuru agresivnější než kyselina octová, s výjimkou hliníku, barya, chrómu, železa a hořčíku. V keramice, jež byla vypálena při teplotě $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ a použita v jejich studii, byl pozorován lineární vztah mezi migrací a teplotou.

Uvolňování stopových prvků pocházejících z keramického předmětu závisí nejen na jeho výrobě, ale je také do značné míry určeno jeho použitím a typem potravin, se kterými je v kontaktu. Pravidelné používání některých keramických výrobků (v závislosti na glazuře) může potenciálně způsobit otravu rizikovými prvky (Demont et al. 2012).

3.3.1 Vliv složení glazury

Ve svém výzkumu Aderemi et al. (2017) zjistili určité korelace mezi prvky v glazuře. Pb/Cd, Zn/Fe, Cr/Fe a Cr/Mn vykazovaly kladné korelace, což znamená, že tyto prvky byly na sobě ve vzorcích závislé. Mírná korelace byla zjištěna u dvojic Zn/Cu, Pb/As, Zn/Mn, As/Cu a Mn/Fe. Negativní korelace se týkala Pb/Mn, Pb/Cu, Cd/Zn, As/Cr a Cu/Cr, což naznačuje, že jeden z těchto kovů může nahradit druhý. Tedy, zatímco koncentrace jednoho ve vzorku roste, u druhého prvku klesá, což platí např. i pro oxidy vápenaté a barnaté. Baryum je silným tavidlem a v kombinaci s olovem může výrazně snížit potřebnou teplotu vypalování a poskytnout keramice hladký a matný povrch (Hopper 2006 cit dle Aderemiho et al. 2017). Sloučeniny jako je uhličitan barnatý jsou toxické a mohou způsobit zvracení, gastrointestinální poruchy a paralýzu. Ačkoli toxický limit barya vedoucí k ohrožení lidského zdraví není dobře známý, při kontaktu s ním je potřeba vyšší obezřetnosti (Assimon et al. 1997). Proto se místo oxidu barya často používá oxid strontnatý. Oxidy zirkoničitý a titaničitý obecně způsobují neprůhlednost glazury, a to bez ohledu na teplotu vypalování (Aderemi et al. 2017). Kadmium propůjčuje glazuře červené zbarvení a v kombinaci se selenem jasně červené nebo žluté zbarvení (Belgaied 2003). Výsledky výzkumu Aderemiho et al. (2017) ukazují, že mezi zbarvením glazury (tj. prvkovým složením) a potenciálem k vyluhování existuje vztah. V keramice byly zaznamenány vyšší koncentrace kovů, než jaké byly zjištěny v loužicím experimentu, protože ne všechny kovy detekované v keramických vzorcích měly původ v glazuře. Nacházely se také v jílovém materiálu použitém pro výrobu keramiky, ale díky glazuře, která je překryla, nebyly k dispozici pro vyluhování kyselinami, potažmo potravinami. Náchylnější k vyluhování jsou hlavně kovy přítomné v glazuře. Rychlost vyluhování a výsledná

koncentrace prvku ve výluhu je ovlivněna zvláště teplotou a pH potravin. Jak již bylo řečeno, pro olovo a většinu prvků platí, že s rostoucím pH, v závislosti na teplotě, klesá riziko vyluhování.

3.3.2 Vliv pH

Migrace všech stopových prvků jasně stoupá s poklesem pH. Ze studie Demonta et al. (2012) vyplývá, že u většiny prvků díky kyselině citrónové a jablečné roste migrace mnohem více než u kyseliny octové (to však neplatilo pro hliník, baryum, chrom, železo a hořčík). V úseku pH 3–2 vykazuje tento růst ve většině případů obecně lineární průběh. Největší migrace nastala při $\text{pH} \pm 2,37$. Při hodnotě pH vyšší než 3 rozdíl mezi výsledky pocházejícími z různých kyselin mizí (Demont et al. 2012). Toto souvisí hlavně se strukturou kyselin. Kyseliny jablečná a citronová nejsou, na rozdíl od kyseliny octové, karboxylovými, ale dikarboxylovými a trikarboxylovými kyselinami. To jim umožňuje tvořit tzv. cheláty: dvojsytné nebo trojsytné komplexy, zatímco kyselina octová může poskytnout komplexy pouze 1:1 (Demont et al. 2012).

3.3.3 Povaha kyseliny

Povaha kyseliny přítomné v potravě významně ovlivňuje migraci. Ne všechny prvky budou na kyselinu reagovat stejným způsobem; lze rozlišit dvě skupiny. První skupina (bor, kobalt, měď, draslík, lithium, mangan, sodík, nikl, antimon, stroncium, titan, vanad, zinek a zirkonium) vykazovala vyšší hodnoty, když byla migrace vyvolána kyselinou citrónovou nebo jablečnou. Opačný účinek byl pozorován u druhé skupiny (hliník, baryum, chrom, železo a hořčík), ve které byla kyselina octová jednoznačně silnějším vyluhovacím činidlem (Demont et al. 2012). Jak již bylo zmíněno výše, souvisí to hlavně se strukturou těchto kyselin, hlavně se sytností dané kyseliny. Ash et al. (2016) studoval potenciál nízkomolekulárních organických kyselin (octové, citronové a šťavelové) mobilizovat olovo a arsen v půdě. Vyluhování arsenu ze vzorku půdy probíhalo nejnadhěji u kyseliny šťavelové, pro olovo byla nejučinnější kyselina citronová, ta navíc jako jediná tvořila s olovem stabilní komplexy. Kyselina octová je pouze jednosytná, zatímco kyselina šťavelová je dvojsytná a citrónová trojsytná. Dá se tedy usuzovat, že vícesytná kyselina je silnější než jednosytná.

3.3.4 Vliv teploty

Se zvýšenou teplotou roste migrace. Nejprve dochází k velkému nárůstu (exponenciální), a poté klesá na téměř lineární průběh, někdy až stagnuje. Teplota tedy obecně vykazovala poměrně lineární vliv na uvolňování všech stopových prvků pocházejících z keramiky vypalované při teplotě 900 °C (Demont et al. 2012). Demont et al. (2012) prováděli loužení kyselinou octovou za pokojové teploty, avšak horké loužení by mohlo vést k vyšším hodnotám migrace a uvolnit až 8x více olova. Záleží však také na konkrétním druhu keramiky.

V zajímavé studii z roku 2013 Verbinnen et al. zjistili, že trojmocný chrom (III) se při zahřátí v přítomnosti solí alkalických kovů a kovů alkalických zemin oxidují na toxický šestimocný Cr (VI), který se pak může vyluhovávat z matrice. Tvorba a vyluhování Cr (VI) byla hodnocena pro případovou studii výroby keramického materiálu z kontaminovaného průmyslového kalu, aby byla navržena a úspěšně otestována protipatření k zabránění oxidace

Cr (přídavek $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ohřev v inertní atmosféře) pro syntetické směsi. Byly připraveny směsi kalů, které byly následně půl hodiny zahřívány v peci při teplotách 200 a 1100 °C. Poté, co vzorky při pokojové teplotě vychladly, byly rozemlety a 24 hodin luhovány dvakrát deionizovanou vodou. Koncentrace chromu pak byla měřena pomocí ICP-MS. Soli šestimocného chromu jsou často rozpustné v širokém rozmezí pH, zatímco soli trojmocného chromu jsou rozpustné hlavně v kyselém pH. Poměr vyluhování Cr (VI) k celkovému Cr lze považovat za údaj o celkovém množství Cr (III), které bylo po zahřátí oxidováno na vyluhovatelný Cr (VI). Verbinner et al. (2013) zjistili, že Cr_2O_3 jako takový není oxidován. Také přítomnost MgO vede k malé oxidaci. Zato přítomnost CaO, KOH a NaOH situaci mění. Díky přídavku CaO se při teplotě mezi 500 a 600 °C 12 % původního množství Cr (III) vyluhovalo jako Cr (VI). Přítomnost KOH vede k vyluhování 49 % při teplotě 800 °C, a s přídavkem NaOH se při teplotě 600 °C vyluhuje až 79 % Cr (III) v podobě Cr (VI). Například v přítomnosti NaOH se vyluhování chromanu vápenatého začíná snižovat po dosažení 600 °C a v přítomnosti KOH začíná pokles po 800 °C. To souvisí s teplotou tání, protože přítomnost NaOH nebo KOH teplotu tání snižuje, a proto vyluhování začíná už při nižší teplotě, než jak by tomu bylo u čistých sloučenin. Při teplotě 600–800 °C bylo až 80 % Cr (III) převedeno na Cr (VI) a vyplavování chromových iontů bylo tak nejsilnější. Při dalším zvyšování teploty začala vyluhovatelnost klesat, což souviselo s tvorbou sklovité fáze, která bránila dalšímu vyluhování chromových iontů. K prevenci vyluhování tedy vede nepřítomnost kyslíku, kdy nemůže dojít k oxidaci chromitých sloučenin na chromové nebo přítomnost další sloučeniny, na kterou se naváží kovy alkalických zemin a nemohou se tak reakce s chromem účastnit. Takovou sloučeninou je např. dihydrogenfosforečnan amonný, který Verbinnen et al. (2013) přidali v množství 7 %, množstvím srovnatelným s obsahem Ca, Mg, Na a K v kalu. Přídavek $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ snížil vyluhování Cr z 92 %. U nezahřátých vzorků a vzorků zahřátých na 500 °C nebylo zjištěno téměř žádné vyluhování Cr (VI). Při loužících testech v rozmezí pH 7–12,5 nebyl rovněž detekován žádný Cr (VI). Od 500 °C se vyluhování Cr (VI) zvyšuje a dosahuje asi 25 mg/kg při 600–700 °C, čímž výrazně překračuje limitní hodnotu pro využití odpadního materiálu jako druhotné suroviny (0,5 mg/kg DM) ve Flandrech¹, téměř 50krát. To vše ukazuje, že Cr (VI) vzniká během tepelného zpracování. Přibližně 13 % z celkového množství Cr přítomného v kalu (184 mg/kg) je po zahřátí na 600–700 °C vyluhováno jako Cr (VI). Po zahřátí mezi 700 a 800 °C se vyluhování Cr (VI) začne snižovat, ale až po zahřátí na 1100 °C je koncentrace opět pod regulačním limitem.

K podobným závěrům došli i Pan et al. (2017), když vyráběly sklokeramiku za použití olověné dýmavé strusky (Lead fuming slag) a odpadního skla (homogenizace materiálu probíhala při 1400 °C) a následně sledovali, jak díky vzniku sklovité fáze a hedenbergitu ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) a procesu krystalizace (900 °C) došlo ke stabilizaci toxických kovů jako je olovo, zinek a kadmium, a tím i zamezení jejich vyluhování. Touto problematikou (sklokeramika vyrobená z recyklovaného odpadu a strusky) se zabývá více nedávných studií, protože recyklace materiálu bez zdravotních rizik je velice žádaná.

¹ Order of the Flemish Government for the establishment of the Flemish regulations relating to sustainable management of material cycles and waste. <http://navigator.emis.vito.be/milnav-consult/drukwerkWettekstServlet?wettekstId=44119&actueleWetgeving=true&date=27-03-2013&appLang=en&wettekstLang=nl>. (in Verbinnen a kol. (2013))

Pokud bychom toto zjištění rozšířili na keramiku, potvrzuje to to, že riziko vyluhování některých toxických prvků je výrazně zvýšeno při užití nízké vypalovací teploty a využití tavidel.

3.4 Některé předchozí studie

Jak již bylo řečeno, při skladování kyselých nápojů nebo potravin v některých glazovaných keramických nádobách může docházet k vyluhování prvků, jež mohou být potenciálním zdrojem otravy, zvláště při dlouhodobé expozici. S glazurovaným keramickým nádobím byly spojovány otravy olovem, zinkem, rtutí a kadmii (Ajmal et al. 1997). To, jaké množství rizikového prvku se může vyluhovat z glazurovaného keramického nádobí závisí na spoustě faktorů, jako je např. typ glazury, teplota a koncentrace extrakčního činidla, doba expozice, a dokonce i množství přítomného světla. Seth et al. (1973 cit. dle Ajmala et al. 1997) sledovali množství vyluhovaného olova z 231 kusů glazurované keramiky pomocí 4% kyseliny octové. Průměrná koncentrace vyluhovaného olova byla 4,2 mg/l a zvyšovala se úměrně s teplotou. Bylo také zjištěno, že opakovaná extrakce snižuje vyluhovatelnost olova (pátá extrakce obsahovala pouze desetinu první extrakce). Krinitz & Franco (1973 cit. dle Ajmala et al. 1997), Krinitz (1974 cit. dle Ajmala et al. 1997) zjistili, že na množství kadmia vyluhovaného z glazovaných keramických povrchů má vliv doba expozice a také intenzita světla. V roce 1997 prováděl Ajmal et al. výzkum, při němž zjišťovali, jaké množství rizikových stopových prvků („heavy metals“) se vyluhuje z glazurovaných hrnků z 15 hrnčičíren v Indii. 13 z těchto keramických dílen se nacházelo v severoindickém městě Khurja, které je svou keramikou proslulé. Jako loužidlo byl použit čaj o teplotě 80 °C, pomerančový džus za pokojové teploty a 4% kyselina octová při pokojové teplotě, dále při 40 °C a při 60 °C. Objem hrnků činil 200–250 ml a louhování probíhalo bez míchání 24 hodin. Pomocí Atomové absorpční spektroskopie došlo ke stanovení zinku, olova, kadmia, železa, chromu, mědi, manganu, niklu a kobaltu. Kadmium bylo detekováno pouze ve výluhu z pomerančového džusu, a to v rozmezí 26–349 µg / l. Chrom byl nalezen ve výluhu z pomerančového džusu a jeho obsah činil 945 µg/l, což téměř 20krát přesahovalo bezpečnou mez pro pitnou vodu (50 µg/l). Čajem bylo extrahováno 62–119 µg/l a 4% kyselinou octovou nebylo vyextrahováno žádné množství. Koncentrace mědi, železa, manganu, niklu a zinku v čajovém výluhu byly příliš nízké na to, aby způsobily nežádoucí účinky. Nicméně celkové koncentrace těchto kovů v pomerančovém džusu a v 4% kyselině octové při pokojové teplotě 40 °C a 60 °C, by určitě mohly představovat zdravotní riziko, protože byly extrahovány ze stejné sady hrnků.

Studie Ajmal et al. (1997) tedy prokázala, že keramický průmysl používající různé sloučeniny rizikových prvků jako zasklívací materiály na předměty běžného použití, je potenciálním zdrojem rizikových prvků pro člověka. Proto také doporučili, aby příslušné orgány přijaly nezbytná opatření pro kontrolu používání těchto sloučenin v keramickém průmyslu a vydávaly pokyny ovlivňující správné postupy zasklívání a vypalování v pecích, aby se minimalizovala možnost vyluhování toxických prvků z keramiky a jejich úniku do potravního řetězce.

Sheets (1997) zkoumal vyluhovatelnost olova, kadmia a zinku z keramických polévkových misek vyrobených před rokem 1970 4% kyselinou citronovou za 24 hodin.

Naměřená koncentrace olova činila 610 µg/ml, koncentrace kadmia 15 µg/ml. Výluhy olova octovou kyselinou překračovaly v 78 případech ze 149 povolenou koncentrací FDA (Food and Drug Administration) 3,0 µg/ml. Jedna čtvrtina nádobí testovaná na kadmium (26 z 98) překročila limit FDA 0,5 µg/ml. Vysoké koncentrace olova, kadmia a zinku byly také uvolněny do 1% roztoků kyselin citrónové a mléčné. Významná množství těchto kovů byla extrahována také některými zásaditými roztoky, jakož i běžnými potravinářskými látkami včetně šťávy z kysaného zelí, pomerančového džusu či mléka s nízkým obsahem laktózy. Jak již bylo několikrát zmíněno, relativní koncentrace uvolněného olova, zinku a kadmia závisí na použitém louhovacím činidle. Výluh z kyseliny citronové obsahoval vyšší poměry olova ku kadmiu a zinku ku kadmiu (ale nižší olovo ku zinku) než výluhy kyseliny octové z nominálně stejných pokrmů. Bylo zjištěno, že dokonce i po 20 po sobě jdoucích 24hodinových louhováních mnoho pokrmů stále uvolňovalo olovo v koncentracích přesahujících limity FDA (Sheets 1997).

Henden et al. (2011) testoval glazurovanou a neglazurovanou keramiku běžně dostupnou na tureckém trhu. Pomocí hydridové AAS měřil koncentrace uvolněného arsenu 4% kyselinou octovou a 1% kyselinou citrónovou. Koncentrace arsenu u neglazované keramiky kolísaly od 30,9 do 800 µg/l, zatímco glazovaná keramika se pohybovala obecně od pod mezí detekce (0,5 µg/l) do 30,6 µg/l, ale v jednom případě špatně glazované série dosahovaly koncentrace až 110 µg/l. Existuje tedy poměrně vysoké riziko otravy arsenem u špatně glazované a neglazované keramiky.

Etim (2019) zkoumal přítomnost a vyluhovatelnost některých toxických kovů (Pb, Ni, Cd a Cr) z keramického nádobí, které se běžně vyskytuje v nigerijských domácnostech. Celkem 104 keramických šálků-32, misek-36 a talířů-36 různých barev, které byly podrobeny louhování kovů pomocí 4% octová, 1 % citrónová, 1 % mléčná kyselina a horká voda po dobu 1 až 5 dnů. Průměrné vyluhované Pb z kelímků, misek a talířů se pohybovalo mezi 0,026±0,01 až 0,047±0,04 mg/l, zatímco vyluhovaný Ni se pohybovalo mezi 0,033±0,03 až 0,056±0,02 mg/l. Hladiny kadmia a chrómu byly relativně nevýznamné a nezjištěné. Koncentrace Pb a Ni z keramického zboží souvisely s barvou a dobou louhování. Bylo zjištěno, že modrá, hnědá a zelená keramika potenciálně uvolňuje více kovů a koncentrace se zvyšuje s prodlužující se dobou vyluhování. Průměrné hladiny Pb ve zboží pro čtyři louhovací roztoky byly v rámci akční úrovně FDA 0,5-3,0 mg/l, ale mírně překračovaly přípustný limit 0,01 mg/l Standard Organization of Nigeria. Závěrem lze říci, že zkoumané keramické zboží představuje malé nebo žádné potenciální zdravotní riziko. K odvrácení souvisejících zdravotních rizik vyplývajících z dlouhodobého kontaktu spotřebního materiálu (potravin a nápojů) s glazovaným keramickým zbožím bylo doporučeno jeho neustálé sledování.

Li (2020) se zaměřil na uvolňování kovů z keramických předmětů za různých teplot a době kontaktu se 4% kyselinou octovou a 5 g/l kyseliny citrónové. Porovnával uvolňování kovů za podmínek směrnice 84/500/EHS a za podmínek vaření (Jak bylo již dříve zmíněno, luhování 4% kyselinou octovou probíhá ve tmě při teplotě 22 ± 2 °C a trvá po dobu 24 ± 0,5 hodiny, vzorek je zakrytý. Vzorky jsou měřeny pomocí AAS. Detekční limity jsou 0,1 mg/litr pro olovo a 0,01 mg/litr pro kadmium.). Na začátku celkově vzrůstalo množství vyluhovaných kovů, poté byl růst méně výrazný, a nakonec úplně stagnoval. Byla prokázána závislost druhé odmocniny mezi uvolněným množstvím prvků a dobou migrace, což lze využít pro odhad migrace při nízkých teplotách a krátkých časech. Množství kovů uvolněných za podmínek vaření výrazně převyšovalo množství uvolněné za zkušebních podmínek daných směrnicí, což

zvysuje riziko podhodnoceni. Daná smérnice by tak v ochrané zdraví nemusela být tak účinná, jak se zdálo.

V roce 2014 Velayudhan & Mucalo z Nového Zélandu testovali keramické nádoby od starožitného (od r. 1890) až po současné. Mimo jiné techniky používali také XRF a hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), pro elementární analýzu výluhů. Pro vyluhování použili standardní 4% roztok kyseliny octové (standardní podmínky pokusu), dále běžné nápoje jako Coca-Cola a Lipton Tea (černý čaj) (zásobní roztok: 2 l vroucí vody, cca 16 g čaje, 10 min, přičemž v jednom případě bylo k zásobnímu roztoku přidáno 0,5l mléka a ve druhém citrón a bylo změřeno pH), studená voda (2 °C, 10 min). Jako slepý pokus použili studenou vodu (pro pokus s vodou), černý čaj, horkou vodu a Coca-Colu. Sledovali koncentraci B, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Ag, Cd, Sn, Ba, Ti, Pb, U. Jak sami podotýkají, studie nebyla provedena v akreditované analytické laboratoři, a proto by měly být výsledky brány pouze jako orientační. Vzorky byly analyzovány v duplikátech. Naměřené pH bylo následující: čaj s citrónem 3,2; Coca-Cola 2,5; černý čaj přibližně 4,9; čaj s mlékem 6,73 a studená voda vystavená působení CO₂ přibližně 5,5. Co se týče výsledků měření XRF, křemík byl zastoupen průměrně 30 % a hliník 12 %. Keramika obsahovala okolo 1 % vápníku, až na jeden kus (A7), který obsahoval 15 %, okolo 0,1 % fosforu, jeden (A7) 6 %, okolo 0,03 % manganu. Zirkonium se pohybovalo v rozmezí 99–738 ppm (0,01 – 0,07 %) a olovo 29–3907 ppm (0,003 – 0,39 %). Výsledky měření, které provedli Velayudhan & Mucalo (2014) poukazují na to, že koncentrace olova vyluhovaného z moderní keramiky byly velice nízké (okolo 40 ppm), ale že daleko více bylo vyluhováno právě baryem, které bylo také více v glazuře zastoupeno v porovnání se „starožitnou“ keramikou. Většinou (až na jeden vzorek s podezřele vysokou hodnotou) byly hodnoty okolo 50 ppm, ale ačkoli jsou známy rizika spojená s vyšším příjmem barya, nejsou nastaveny žádné limity pro jeho vyluhování. Tyto výsledky naznačují, že v moderní keramice se používá méně olova a je nahrazováno hlavně baryem, které slouží zejména pro zvýraznění barev v glazuře. Dle očekávání, vyluhovány vyšší koncentrace prvků u nápojů horkých a kyselých. Černý čaj obsahuje např. kyselinu šťavelovou a citrónovou a při středním pH mají chelatační schopnosti, a tedy vytvořit komplexy s některými kovovými ionty, včetně olova (Velayudhan & Mucalo 2014). Vyšší koncentrace vyluhovaného olova byly spojeny s horším stavem keramiky, což se týkalo hlavně „starožitné“ keramiky. Keramika vyrobená nedávno v Číně a v Indii měla koncentrace olova pod DL nebo jen mírně nad ním. U staré keramiky, která normálně vykazovala vyšší koncentrace olova, byly koncentrace olova vyluhovaného čajem s mlékem pouze nízké (pod 20 ppm).

Souhrnem Velayudhan & Mucalo (2014) zjistili, že starožitná keramika z Británie (Viktoriánské období) byla převážně glazována složkami obsahujícími olovo, a to dokonce i keramika vyrobená na Novém Zélandu v 60. a 70. letech. Soudobá keramika vyrobená převážně v Číně, Indii a Thajsku ukazuje, že olovo bylo nahrazeno baryem, a také obsahují cín a zinek, sloužící hlavně jako kalidla. Olovo se vyluhovalo především z keramiky britské viktoriánské keramiky, zatímco i ze současnější keramiky obsahující olovo, se vyluhovaly jen nízké koncentrace. Podotýkají však, že právě baryem, které je dnes v keramice zastoupené více než kdysi, a které není zcela bez rizika, by mělo být předmětem dalších studií.

V roce 2017 proběhla pilotní studie Anderson et al. (2017), která také zkoumala míru expozice olovu při konzumaci kávy a čaje z keramických hrnků. Měřili obsah vyluhovaného olovo ve dvou časových bodech a v pěti různých běžných hrncích, o kterých bylo známo, že obsahují olovo (měření pomocí XRF). Dle odhadované míry konzumace daných nápojů byla vypočítána přibližná míra expozice olovu. Výsledky potom porovnávaly s americkými limity pro pitnou (EPA 15 ppm) a balenou (FDA 5 ppm) vodu a s limity pro „bezpečnou“ úroveň příjmu olova (MADL: 0,5 µg/den, NSRL: 15 µg/den). Jako loužící média byla použita horká voda, káva a černý čaj, přičemž vzorky byly odebrány po 10 a 60 minutách. Míchání probíhalo po 30 a 60 minutách. Kontrolou byla obyčejná převařená voda ponechaná v rychlovarné konvici. Co se týče čaje, v každém hrnku byl jeden sáček (2 g) zalit 300 ml vroucí vody. Čajový sáček byl několikrát ponořen do vody během 5 minut od zalití a 5 minutách louhování byl čajový sáček vyjmut a čaj byl promíchán.

Olovo bylo zjištěno ve více než 90 % vzorků nápojů; většina vzorků měla za následek koncentrace podobné analytickému limitu detekce (0,2 µg/l). Naměřené koncentrace olova se pohybovaly od 0,2 do 8,6 µg/l v kávě a od <0,2 do 1,6 µg/l v čaji. Při použití průměrné koncentrace olova 0,2 µg/l a průměrného denního příjmu čaje mezi pijáky čaje 0,36 l by denní dávka olova ze spotřeby čaje byla 0,071 µg. Při použití maximální koncentrace olova 8,6 µg/l a stejného průměrného denního příjmu čaje 0,36 l by denní dávka olova ze spotřeby čaje byla 3,05 µg/den neboli přibližně šestinásobek současného MADL. Nebyly zjištěny statisticky významné rozdíly mezi hodnotami naměřenými v kávě, čaji nebo vodě, nebo v naměřených koncentracích mezi retenčními časy v každém šálku. Avšak byly zjištěny statisticky významné rozdíly v koncentracích olova naměřených v jednotlivých šálcích, což ukazuje, že koncentrace olova byly závislé na použitém šálku, spíše než na nápoji nebo retenční době. U jednoho z šálků byla překročena kalifornská maximální povolená dávka stanovena FDA na 0,5 µg za den. Hladiny olova v krvi se nezvýšily nad regulační nebo orientační hodnoty. Z malého vzorku této studie nelze vyvodit žádný závěr. Prokázalo se však, že existuje riziko potenciální expozice olova z každodenní konzumace nápojů mezi typickými spotřebiteli, relevantní pro podstatnou část populace a se zvláštními důsledky pro těhotné ženy.

3.5 Případy otravy

Fralick et al. (2016) zaznamenal otravu 55leté ženy olovem. Žena byla hospitalizována kvůli akutnímu zhoršení chronické bolesti břicha. Její anamnéza zahrnovala fibromyalgii, syndrom dráždivého tračníku, posttraumatickou stresovou poruchu a vzdálenou cholecystektomii. Nebrala žádné léky na předpis, ale brala bylinné doplňky. Pacientka se narodila v Salvadoru a před 16 lety emigrovala do Kanady. Byla ženou v domácnosti. Vypila osm standardních alkoholických nápojů týdně. Nekouřila cigarety ani nebrala žádné rekreační drogy. Bolest břicha pacientky byla difúzní a měla nevolnost, nekrvavé zvracení a řídkou stolicí. Udávala letargii, ale žádný nedávný úbytek na váze, horečky, zimnici nebo noční pocení. Výsledky základních laboratorních vyšetření byly v normě s výjimkou normocytární anémie (83 g/l; norma 135–180 g/l). Ultrasonografie břicha byla v normě. Pacientka byla propuštěna domů s instrukcí ke kontrole u svého rodinného (obvodního) lékaře. O tři dny později se pacientka dostavila do nemocnice podruhé s přetrvávající bolestí břicha,

kteřá si vyžádala další vyšetřeni. Životní funkce pacientky byly stabilní a pacientka byla afebrilní (bez zvýšené teploty, s normální tělesnou teplotou). Neměla žádná stigmata chronického onemocnění jater, ale její břicho bylo citlivé na hluboké prohmatání ve všech čtyřech kvadrantech. Vyšetřeni srdce, dýchacího a nervového systému, stejně jako vyšetřeni hlavy a krku byla normální. Krevní testy byly v normě. Ultrasonografie břicha neukázala žádné odchylky, stejně jako endoskopické vyšetřeni jícnu, žaludku a duodena. CT, enterografie i kolonoskopie byly normální. Na krevním filmu však bylo zaznamenáno basofilní tečkování erytrocytů. Vyšetřeni kostní dřeně ukázalo méně časté prstencové sideroblasty a bazofilní tečkování. Vzhledem k dřívě popsáným potížím bylo u pacientky nařizen test na hladinu olova v krvi, která se ukázala být 36krát vyšší než je horní hranice normálu (3,6 $\mu\text{mol/l}$; referenční hodnota < 0,10 $\mu\text{mol/l}$).

Okolnosti nenaznačovaly, že by byla olovu vystavena v rámci své profese nebo zálib. Pacientka žila se svým synem. Koncentrace olova v jeho krvi byla také zvýšena na 0,95 $\mu\text{mol/l}$. Oba dva vařili vodu a potraviny a konzumovali jídlo a čaj v keramických hrncích a hrncích, které si koupili v Mexiku. Syn pacientky uvedl, že keramický hrnek používal méně často než jeho matka. Hrnc a hrnek byly odeslány na testování přítomnosti olova. Přestože keramický materiál sám o sobě neobsahoval olovo, glazura pokrývající vnitřní a vnější povrch nádobí a hrnku obsahovala 17 % olova. Pacientce a jejímu synovi bylo doporučeno, aby přestali používat kontaminované nádobí.

Jako další případ otravy olovem lze uvést případ z Rakouska zaznamenaný Zieglerem et al. (2002), kdy byla 16letá pacientka přijata na Kliniku pracovního lékařství Vídeňské univerzity se čtyřměsíční anamnézou kolikovitě bolesti břicha, hypertonusu a anémie, ztrátou hmotnosti o více než 10 kg za posledních 6 měsíců a zhoršení jejího celkového fyzického stavu. Ač zde byla podezření na různá onemocnění, klinická vyšetřeni neukázala nic abnormálního, avšak vyšetřeni krve odhalilo bazofilní tečkování erytrocytů a zvýšenou koncentraci olova v krvi - 91,9 $\mu\text{g/dl}$. Další vyšetřování odhalilo, že bratr pacientky je jediným dalším členem rodiny se zvýšenou koncentrací olova v krvi (59 $\mu\text{g/dl}$). Rozbory pitné vody z domácnosti pacientky neodhalily kontaminaci. Žádný jiný environmentální zdroj olova nebyl identifikován. Pacientka však později přiznala, že dřívě pila až 2 litry citronového čaje podávaného z konvice s keramickou vnitřní glazurou, kterou její rodina zakoupila na Slovensku. (Nejedná se o jediný případ. Podobný případ se dle osobního sdělení MUDr. Jiřího Drábka z FN Motol stal v 90. letech.) Analýza vnitřního povrchu odhalila vrstvu olovnaté glazury. Extrakce 10 ml zředěné kyseliny dusičné během 2 hodin uvolnila 1,27 g/l olova. Zjištění nižší hladiny olova u bratra pacientky byla v souladu se skutečností, že pil méně čaje než jeho sestra. Rodiče, kteří nepili žádný čaj, měli koncentrace olova v krvi v normálním rozmezí. Po chelatační terapii kyselinou ethylendiamintetraoctovou (20 mg/kg tělesné hmotnosti a den) po dobu 3 dnů se koncentrace olova snížila na 62,7 $\mu\text{g/dl}$. Pacientka se uzdravila a byl propuštěna. Protože je použití olova jako glazury na vnitřní povrch keramické keramiky v západních zemích zakázáno, je pravděpodobné, že keramická nádoba, která byla před lety zakoupena na Slovensku, nebyla určena k uchovávání nápojů.

Narozdíl od rozvojových zemí, je otrava olovem ve vyspělých zemích spíše vzácná. Avšak kromě profesní intoxikace olovem (v ČR maximálně jednotky případů ročně), je zde otrava způsobená používáním dekorativní keramiky s obsahem olovnatých barev k přípravě a uchovávání kyselých nápojů nejpravděpodobnějším zdrojem otravy olovem v České

republice. Odhaduje se, že konzumace potravy a nápojů se na denním příjmu olova podílí až z 60 %. (Vlček 2016). Vlček (2016) dále zmiňuje, cituji: „*Léčili jsme 3člennou rodinu, která uchovávala sifon přinesený z práce v keramickém džbánu, přidávali si do něj sirup. Onemocněla celá rodina. Keramický výrobek je pro uchovávání takovýchto nápojů bezpečný pouze tehdy, pokud je certifikovaný pro styk s potravinami. To však dekorativní keramika nespĺňuje.*“

3.5.1 Příznaky a diagnostika a léčba otravy olovem

Olovo je vysoce jedovatý kov, který má účinek na téměř každý orgán v těle. Ze všech orgánů je nervový systém postižen nejvíce, jak u dospělých, tak u dětí (Wani et al. 2015). Než se podaří diagnostikovat otravu olovem, nebo jiným toxickým prvkem, trvá to poměrně dlouho. Příznaky jsou často nespecifické a pacient často navštíví několik lékařů, než se přijde na skutečnou příčinu problémů (Vlček 2016). Olovo je v těle distribuováno do mozku, jater, ledvin a kostí. V zubech a kostech se časem hromadí. Jakákoli koncentrace olova je škodlivá (WHO 2021). Závisí na věku, pohlaví, stravování, stavu ledvin, jater a střev, jakožto detoxikačních orgánů, dále na pohybové aktivitě a komorbiditě (Vlček 2016). Toxicita u dětí má větší dopad než u dospělých. Dlouhodobá expozice může vést ke snížení výkonnosti kognitivních funkcí. Malé děti jsou citlivé i na nízké hladiny olova, což může přispět k problémům s chováním, poruchám učení a snížení inteligence (Rubin & Strayer, 2008). Otrava olovem může být akutní nebo chronická, i když druhá je častější. V případech, kdy zdroj není okamžitě zřejmý, může být toxicita olovem diagnostickou výzvou kvůli nespecifické povaze přítomných symptomů. Projevy akutní a chronické toxicity olova závisí na závažnosti otravy. Příznaky jsou obecně nespecifické a mohou zahrnovat únavu, bolest břicha, zácpu, artralgie, myalgie, bolest hlavy, hypertenzi, poškození ledvin (už <100 µg/l zejména u hypertoniků, Vlček 2016) a anémii (Fralick et al. 2016). Váhový úbytek, nechutenství, oslabení fyzického výkonu, pachů v ústech, výjimečně šedý lem kolem dásní u masivních expozic, zvýšené slinění, nevolnost, občasné zvracení, střídání zácpy a průjmu. Dále také neuropsychické poruchy, poruchy reprodukce, opakované hospitalizace kvůli již dříve zmíněným problémům. To jsou příznaky u dospělých jedinců, u dětí mohou být jiné. Intenzita a časový průběh se mohou lišit a mohou být proměnlivé (Vlček 2016). Neexistuje žádná jasně stanovená koncentrace olova v krvi, při které by nedošlo k poškození organismu (Sanborn et al. 2002). Subklinické účinky a riziko chronických neurologických, kardiovaskulárních a renálních následků se mohou objevit při koncentracích olova v krvi tak nízkých, jako je 99,5 µg/l (0,48 µmol/l). Pro ženy v reprodukčním věku se doporučují ještě nižší koncentrace olova v krvi, protože vyvíjející se plod je zvláště citlivý k toxicitě olova (Health Canada 2013). Reprodukční toxicita se projevuje od 100–300 µg/l v krvi matky, kdy hrozí poruchy vývoje plodu, spontánní potraty nebo předčasné porody. U mužů pak nad 400 µg/l hrozí pokles kvality i kvantity spermií (Vlček 2016). Vlček (2016) dále uvádí, že otrava vzácněji nemusí působit žádné nápadnější obtíže při pomalu rostoucí plumbemii u dospělých až do 600–800 µg/l, u dětí do 500 µg/l. Část otrav proto není ani diagnostikována. Zjevné známky a příznaky toxicity se obecně nevyskytují, dokud koncentrace olova v krvi nejsou vyšší než 414,4 µg/l (2 µmol/l). Anémie se obvykle vyskytuje při koncentracích olova v krvi vyšší než 518 µg/l a neurologické příznaky (např. záchvat, encefalopatie, třes) mohou projevit se,

když koncentrace olova v krvi překročí 932,4 µg/l. Často je pozorováno basofilní tečkování erytrocytů, avšak to nemusí být specifické jen pro otravu olovem, ale také pro otravu např. arsenem, dále se může vyskytnout při nedostatku vitamínu B12 nebo při jiných onemocněních krve (Cheson et al. 1984). Fyzikální vyšetření (čili základní vyšetření pohledem, poslechem, pohmatem a poklepem) pacientů s otravou olovem je často normální. Hypertenze může být pozorována při koncentracích olova v krvi vyšší než 99,5 µg/l, i když toto zjištění je nespecifické. Posturální rovnováha může být narušena, pokud jsou koncentrace olova v krvi v rozmezí 310,8 µg/l až 621,6 µg/l, zatímco může být zjevná difúzní bolest břicha v koncentracích 414,4 – 621,6 µg/l. Modravá pigmentace na rozhraní dásně-zub, známá jako olověné linie, je vzácná a není spolehlivým indikátorem otravy (Abadin et al. 2007). Při akutních otravách olovem nad 1 000 µg/l (u dětí již nad 700 µg/l) hrozí život ohrožující encefalopatie s otokem mozku. Následuje zvracení, třes, poruchy koordinace, extrémní dráždivost, delirium, poruchy sluchu, zraku, v konečné fázi kóma, křeče a může dojít až ke smrti, případně k trvalému poškození mozku (Vlček 2016). V těžkých případech může dojít k akutnímu poškození ledvin (Fralick et al. 2016).

Pro diagnostiku jsou vyžadovány zvýšené koncentrace olova v krvi. Plumbemie je dostatečně spolehlivým markerem pro všechny otravy olovem (oproti koncentraci olova v moči, která mnohem více kolísá, po akutní expozici rychleji klesá, normální hodnoty intoxikaci nevylučují), což znamená, že koncentrace olova v moči a vlasech nejsou ani přesné, ani spolehlivé indikátory toxicity olova (Saper et al. 2008; Vlček 2016). Dle Vlčka (2016) se kvantita výskytu bazofilně tečkovaných erytrocytů k posuzování intoxikace již nepoužívá, protože jde o nespolehlivý parametr. Má však význam z kvalitativního hlediska při záchytu diagnózy. Hladina Zn-protoporfyrinu nejlépe odráží depo olova v organizmu. Depozita olova jsou nejlépe určena pomocí RTG fluorescence kostí, avšak toto vyšetření není běžně dostupné, ale má spíše výzkumný význam (Vlček 2016). Identifikace zdroje olova a jeho odstranění je nejdůležitějším krokem při zvládnání toxicity olova (Saper et al. 2008). Např. v Kanadě dochází k největší expozici olova u dospělých na pracovišti (instalátérství, výroba a recyklace baterií, stavební práce, vystavení municí a pájení), ale k mimopracovní expozici může dojít např. kvůli olověným barvám, trubkám, keramickému zboží, Ájurvédským lékům a bylinným přípravkům, kosmetice (Saper et al. 2008; Fralick et al. 2016).

Jakmile je zdroj olova identifikován a pacient mu již není vystaven, je prováděno sériové testování, aby se zjistilo, zda koncentrace olova v krvi klesá. Poločas setrvání olova v krvi je přibližně 30–40 dní (Sanborn et al. 2002; Barbosa Jr et al. 2005).

V případech závažné akutní toxicity je účinná při snižování koncentrací olova v krvi chelatační terapie a neoficiální důkazy naznačují, že to zlepšuje symptomy; chybí však kontrolované klinické studie (Kosnett et al. 2007)

K léčbě akutní otravy olovem (ale i jinými rizikovými kovy) se používají přípravky dimerkaprol a sukčimer (Park et al. 2008). Dále se otrava olovem obvykle léčí podáním chelátové soli (konkrétně E 385: vápenato-disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA)). Tato sůl má k olovu vyšší afinitu než k vápníku, a proto se místo něj olovo naváže. Následně je tato sůl vyloučena močí ven z těla (Rogan et al. 2001). K posouzení, zda jen nutně pokračovat v léčbě antidotem, se stanovuje koncentrace olova ve 24hodinovém sběru moči. Případně lze sledovat aktivitu ALA-dehydratázy v erytrocytech (toto vyšetření provádějí jen vybraná pracoviště hematologie v ČR). K posouzení intoxikace olovem slouží i jiné metody,

mezi nimi již zmíněný krevní obraz, jaterní testy, další markery v moči aj. Další vyšetření se často odvíjí od „zasažených oblastí“, např. neuropsychologické testy, EEG, při podezření na významnou encefalopatii vyšetření očního pozadí, CT nebo MRI mozku atd. (Vlček 2016).

Z odborného posudku vyplývá, že u symptomatických pacientů s koncentrací olova v krvi mezi 725,2 a 1036 $\mu\text{g/l}$, a u všech pacientů s koncentrací olova v krvi vyšší než 1036 $\mu\text{g/l}$ je třeba zvážit chelatační terapii a kyselinu dimerkaptojantarovou (succimer) (Kosnett et al. 2007). Vlček (2016) doporučuje, při podezření na intoxikaci olovem a diagnostických pochybnostech, vždy konzultovat Toxikologické informační středisko (TIS) k upřesnění vyšetřovacího postupu a léčby.

3.5.2 Kadmium

Kadmium je kumulativní toxický kov, který je z hlediska legislativy velmi regulován. Má negativní účinky hlavně na ledviny, dýchací a kosterní soustavu (Larsson & Wolk 2016). Patří mezi lidské karcinogeny a způsobuje mimo jiné rakovinu plic (Waalkes 2003). V životním prostředí bývají přirozeně koncentrace kadmia nízké, avšak vlivem lidské činnosti, zejména tavením, rafinací barevných kovů, spalováním fosilních paliv, výrobou fosfátových hnojiv, recyklací odpadu a jeho spalováním, se jeho koncentrace zvýšily (WHO 2010). Široká veřejnost je kadmiumu exponována hlavně konzumací určitých potravin (hlavně listová zelenina, mořské plody, ryby) a vdechováním cigaretového kouře (Satarug 2012). Ovšem může se nacházet i v některých, hlavně starších, spotřebních výrobcích.

Kadmium lze nalézt v celé řadě plastových výrobků, zejména kvůli ne příliš regulované recyklaci elektronického odpadu a polyvinylchloridu. Na základě dostupných epidemiologických údajů stanovila EFSA tolerovatelný týdenní příjem Cd ve stravě ve výši 2,5 $\mu\text{g/kg}$ tělesné hmotnosti (EFSA 2011). Určující pro míru rizika otravy je hlavně jeho přístupnost či riziko migrace z matrice. Koncentrace jsou však obecně nízké (<100 $\mu\text{g/g}$). Větší obavy vyvolávají zejména pigmenty kadmia ve starých výrobcích, a to dokonce i dětských hračkách! Další riziko představují kadmiové pigmenty používané v keramických a porcelánových výrobcích. Vyluhování kadmia z keramického nádobí bylo v mnoha zemích od začátku 70. let minulého století pečlivě sledováno (Mourareou 1978 cit. dle Turnera 2019). Současný limit je stanoven na 300 $\mu\text{g/l}$, avšak při jeho snížení na 5 $\mu\text{g/l}$ by řada výrobků už nemusela limit splnit. Další riziko představují smalty zdobených sklenic. Přesto, že je smalt omezen na vnější stranu, v oblasti rtů však může dojít k uvolnění kadmia při styku s kyselými nápoji a to proto, že není „zapouzdřen“ a překryt tak, jako u keramiky v glazuře. Ovšem i přesto, že při správném glazování keramiky, by měly být případné rizikové prvky v glazuře utěsněny, existuje riziko, jak již bylo zmíněno, že se za určitých podmínek se mohou uvolnit (Turner 2019).

Sulfoselenidy kademnaté, jsou jedním z mála pigmentů poskytujících intenzivní červenou barvu, ale při teplotách potřebných k vypálení keramiky (750–1450 °C) nejsou stabilní. Tento problém se řešil zapouzdřením pigmentů do zirkonu a díky tomu bylo možné produkovat celou škálu barevných odstínů (Lehman 2002). Evropské předpisy (směrnice 84/500/EHS) nezakazují používání pigmentů na bázi kadmia pro dekorativní účely (extrakce zředěnou kyselinou octovou), ale zároveň už neřeší případný styk s potravinami (Council of the European Communities 1984).

Proto se Turner (2019) rozhodl pro rozsáhlé mapování obsahu kadmia jako sulfidových a sulfoselenidových pigmentu v různých výrobcích pomocí přenosné XRF, což je rychlá a nedestruktivní metoda. Provedl celkem 174 měření XRF na 75 glazurovaných keramických výrobcích zakoupených ve Velké Británii, které zahrnovaly širokou škálu spotřební keramiky. Výrobky byly zakoupeny jako nové, nebo z druhé ruky, a pokud to bylo uvedeno, byly vyrobeny v Evropě nebo ve východní Asii. Kadmium bylo detekováno v 87 případech (tedy ve více jak polovině provedených analýz), často v olovnaté glazuře. Kadmium bylo nalezeno v různě barevných výrobcích (červená, oranžová, žlutá, hnědá, růžová, fialová a zelená). V bílých, černých a modrých výrobcích se nenacházela. (Výsledná barva glazury závisí na obsahu kadmia a dalších prvků).

Sulfidové a sulfoselenidové pigmenty jsou fotosenzitivní. Případné uvolňování kadmia probíhá dvěma po sobě následujícími reakcemi: za prvé se kadmium a další prvky uvolňují s určitým potenciálem z glazury působením kyseliny ze základní krystalické (pigmentované) fáze, a za druhé je krystalická fáze napadena kyselinou při fotosenzitivní reakci (Halpin et al. 1978 cit. dle Turnera 2019). V praxi tedy extrakce kadmia závisí na faktorech, jako je doba skladování, kyselost a neprůhlednost potravin, popř. nápoje (čili to, zda na výrobky obsahující kadmium dopadá světlo), a přítomnost jakýkoli oxidantů nebo antioxidantů. Nízká vypalovací teplota keramiky zřejmě k migraci kadmia také napomáhá (Turner 2019).

Turnerem (2019) zjištěné koncentrace kadmia v testované keramice byly sice hluboko pod současným limitem 300 $\mu\text{g/l}$, ale poškozené, opotřebené nebo při nízké teplotě vypalované keramické výrobky by nebyly v souladu s nově navrhovaným limitem 5 $\mu\text{g/l}$ (Beldí et al. 2016), a takovéto výrobky by neměly být používány pro uchovávání nebo podávání potravin či nápojů. Na to by měla být brána zřetel i proto, že se mimo kadmium nacházejí v keramice i jiné toxické prvky, často např. již zmíněné olovo. Podhodnocení rizika migrace kadmia souvisí i s dříve zmíněnou fotosenzitivitou. Dá se ale říci, že co se týče uvolnění kadmia, je daleko rizikovější smaltované sklo, a to zvláště v oblasti rtů (Turner 2018).

4 Materiály a metodika

Nejprve bylo nutné vybrat keramické nádoby (hrnky) s různými typy glazur. Poté bylo nutné zjistit jejich prvkové složení, na základě, kterého byly vybrány hrnky pro následující loužicí testy. Dále byly vybrány některé druhy čajů, jak těch běžných, tak i méně běžných a u jejich nálevu byla provedena speciálně obsažených nízkomolekulárních organických kyselin. Pomocí loužicích experimentů, pak byly stanoveny koncentrace rizikových prvků v nálevu daného čaje v testovaných keramických hrncích.

4.1 Testované čaje

Jako loužidlo bylo pro účely experimentu bylo vybráno 5 druhů ovocných čajů z různých cenových kategorií (levné, středně drahé, dražší), z kterých byly do užšího výběru po stanovení obsahu organických kyselin pomocí iontově výměnné chromatografie zařazeny 4 druhy. Z levné cenové kategorie byl použit běžně dostupný ovocný čaj Jemča Jahoda (cca 13 Kč). Ze střední cenové kategorie pak čaj Pickwick sweet Strawberry (cca 40 Kč). Z dražších čajů pak byl použit Julius Meinl Fruit Symphony (cca 100 Kč, zakoupen přes internet). Dále byl do pokusu zahrnut také sypaný ibiškový čaj Sonnentor (cca 90 Kč) a Ahmad tea Blackcurrant Infusion (cca 60 Kč), který byl však z dalších pokusů vyřazen kvůli rozdílné struktuře po homogenizaci.

Čaj Jemča Jahoda obsahoval jablečnou dužninu, květ ibišku súdánského, jahodu (5 %), jahodové aroma, list ostružiny a šípky. Čaj Pickwick Sweet Strawberry obsahoval jablečnou drť, ibišek, aroma a kousky jahod (1 %). Čaj Julius Meinl Fruit Symphony obsahoval květy ibišku (37 %), šípek (32 %), jablka (10 %), aroma, pomerančové oplodí (5 %), skořice (5 %), citronové oplodí (1 %), bezinka (1 %). Jednodruhový sypaný čaj Sonnentor Ibišek obsahoval květy ibišku v BIO kvalitě. Jak jde vidět, všechny čaje obsahovaly ibišek.



4.1.1 Homogenizace

Vybrané čaje bylo nutné zhomogenizovat. Čajové směsi Jemča, Pickwick, Julius Meinl (a Ahmad) (viz nahoře) byly zhomogenizovány pomocí achátového kulového mlýnu FRITSCH Analysette 3 SPARTAN (pulverisette 0). Každý sáček byl rozmělněn min. 5 minut, aby se docílilo co nejhomogennější směsi. Sonnentor Ibišek byl rozmělněn pomocí laboratorního mlýnku na suché mletí (Mlýnek IKA WERKE MF 10 basic).

4.1.2 Totální rozklad

Pro určení celkových obsahů prvků (původně u všech pěti čajů) pomocí ICP-OES bylo nejdříve nutné prvky převést do roztoku (Rondevaldova et al. 2023). Půl gramu vzorku zhomogenizovaného čaje bylo vystaveno působení 10 ml 65% HNO₃ a ponecháno v digestoři do druhého dne. Následně byly vzorky na 2 hodiny zahřáty na 160 ° C. Poté byly vzorky kvantitativně převedeny do 50ml odměrných baněk, doplněny (zředěny) destilovanou (deionizovanou) vodou na objem 50 ml a zfiltrovány. Pro analýzu byly vzorky 10× zředěny, tj. 1 ml vzorku plus 9 ml destilované vody. Takto naředěné vzorky byly pomocí 10ml stříkačky a membránového filtru přefiltrovány a následně měřeny ICP-OES. Celkem se jednalo o 15 vzorků (z čajů, 3 opakovan) a 2 slepé vzorky.

4.1.3 Prvkové složení výluhu čajů pomocí ICP-OES

Do 50ml kádinky byl odvážen 1 gram čaje (Laboratorní váhy Sartorius Entris 1 mg), zalit 50 ml vroucí destilované vody (0,055 μS/cm), kádinka přikryta hodinovým sklíčkem a čaj byl luhován 15 minut. Poté byly výluhy zfiltrovány přes filtrační papír (Filtrak 390 (Niederschlag, Germany)). Bylo odebráno 10 ml výluhu a přes membránový filtr převeden do zkumavky a podrobeny analýze ICP-OES (Thermo Scientific™ iCAP 7400 Duo).

4.1.4 Určení organických kyselin z výluhu

Z výluhů čajů připravených pro prvkové složení, byly pro analýzu obsahu organických kyselin odebrány z každého vzorku (a to i z později vyřazeného čaje Ahmad) vždy tři různá množství, a to tak, aby bylo dosaženo třech rozdílných ředění (viz tabulka 1). Následně byly vzorky měřeny pomocí iontově výměnné chromatografie (ICS 1600 s IonPac AS11-HC (Dionex, USA)).

Tabulka 1: ředění 1

přibližné ředění	výluh čaje (ml)	dest. voda (ml)	konečné ředění
10×	1	9	10×
50×	0,2	10	52,5×
100×	0,1	10	101×

Pro kontrolu byly výluhy připraveny ještě jednou. 1 g čaje/ 50 ml vody, luhován 15 minut. Výluhy byly přefiltrovány přes filtrační papír a naředěny 10× (1 ml výluhu: 9 ml destilované vody) a 150 ×. Obě ředění měla tři opakování. Každý čaj byl tedy připraven třikrát (celkem 12 vzorků + 1 slepý vzorek). Celkem se tedy jednalo o 25 (24+1B) konečných vzorků, které byly opět měřeny pomocí IC.

4.2 Testovaná keramika

Jednalo se převážně o ručně (nekomerčně) vyráběnou keramiku neznámého původu. Pro předběžnou analýzu pomocí XRF (Delta Premium XPD 6000, OLYMPUS INNOV-X, USA) bylo vybráno celkem 14 hrnků, přičemž hrnky 13,14 byly později vyrobeny k tomuto účelu na

zakázku a měly stejnou glazuru (jeden z nich byl rozbit, aby mohlo být složení glazury pomocí XRF přesněji určeno). Pomocí XRF byla měřena hrana hrnků na třech místech, každé po dobu 80 sekund. U hrnku č. 14 byla provedena čtyři měření. První dvě z povrchu hrnků a další dvě z rozbitého střepu, z vnitřku hrnečku (viz obrázek 4).

Na hrncích byly provedeny předběžné slepé výluhové testy (prvních dvanáct viz obrázek 1, třináctý viz obrázek 3), kdy bylo do každého hrnku nalito 100 ml vroucí vody a ponecháno 15 minut luhovat.

Pro výluhové testy bylo použito celkem 8 hrnků, a to na základě výsledků XRF analýzy složení glazury. Konkrétně se jednalo o hrnky č. 1, 4, 5, 6, 7, 10, 12, 13. (Hrnek č. 14 byl za účelem důkladnějšího měření XRF rozbit.)



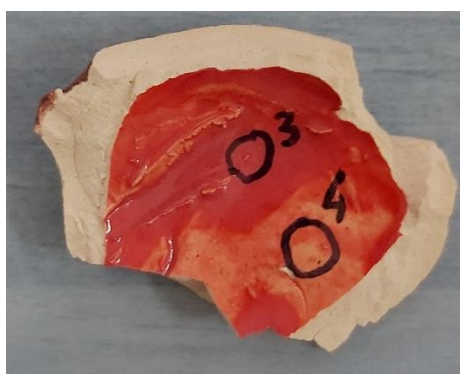
Obrázek 1: Hrnky zvažované pro experiment (první sloupec shora, hrnek: 1,2,3,4, druhý sl. 5,6,7,8, třetí 9,10,11,12)



Obrázek 2: testované hrnky zleva: 1, 4, 5, 6



Obrázek 3: testované hrnky zleva: 7, 10, 12, 13



Obrázek 4: Střep hrnku č.14, měření 3,4

4.3 Vlastní výluhové testy

Pro vlastní výluhové testy byly použity vždy 2 gramy čaje na 100 ml vody. Tedy pro celkem osm hrnků bylo potřeba 800 ml vody a 16 g příslušného vzorku čaje, plus rezerva čítající 100 ml vody a 2 gramy čaje. (Pro čaj Sonnentor Ibišek byla rezerva 4 g/200 ml, a to z důvodu, aby poslední odebíraná část neobsahovala mnoho čajové sedliny a nestěžovala tak následnou filtraci.). Pro každý čaj byla provedena tři opakování. Celkem se jednalo o 96 vzorků (4 druhy čajů, 8 hrnků, 3 opakování, bez slepých vzorků).

Hrnky byly před provedením výluhových testů umístěny do sušárny (105 ° C) (Premeo KCW 100 (ZSK 2), Polsko). Do 1000ml kádinky bylo odváženo příslušné množství čaje (2 g/100 ml) a zalito vroucí vodou. Nálev byl promíchán a následně 15 minut luhován v sušárně (105 ° C). Poté bylo pomocí 100ml odměrných válců přelito 100 ml nálevu do každého z testovaných hrnků, které byly opět na 15 minut vloženy do sušárny. Jako slepý vzorek byla použita část zbývajícího nálevu (tj. rezerva).

Po uplynutí stanovené doby, byly hrnky vyjmuty ze sušárny a část jejich obsahu byla nalita do označených 50ml kádinek. Zatímco byly hrnky umyty a opět vloženy do sušárny pro další opakování, nálev zchladnul. Z každé z kádinek bylo pomocí 10 ml jednorázové stříkačky odebráno cca 3 ml nálevu a přes membránový filtr byl přefiltrován do plastové zkumavky. Následně byl 1 ml příslušného vzorku odpipetován do plastové 15 ml falkonky a destilovanou vodou doplněn na objem 10 ml. Tímto způsobem byla pro každý vzorek čaje získána

3 opakování. (Pro vzorek čaje č.1, opakování „a, b, c“, atd až po „l“.) Poté byly vzorky skladovány v mrazničce až do souhrnné analýzy pomocí ICP-OES.

Zároveň bylo u některých vzorků (nálevu v 50ml kádinkách) daného čaje změřeno pH pomocí pH metru (WTW Multi 3620 IDS SET C; 2FD56C, elektroda SenTix® 940, Německo).

Vzhledem k tomu, že koncentrace vyluhovaných prvků byly zanedbatelné z hlediska rizika otravy (viz výsledky) (což je pozitivní zjištění), byl proveden pro jistotu ještě jeden výluhový experiment, a to z jedním z testovaných čajů. Pro pokus byl vybrán čaj Sonnentor Ibišek, protože z použitých čajů vykazoval největší kyselost, a tedy i loužící potenciál. 20 g čaje bylo zalito 1 l vroucí destilované vody a ponechán 15 minut luhování. Poté bylo do každého z testovaných hrnků nalito 100 ml výluhu (+ 100 ml blank, 100 ml rezerva). Po 12 hodinách (za pokojové teploty) bylo cca 30 ml výluhu z hrnků odlito, a stejně tak i za dalších 12 hodin (celkem 24 h). Odebrané vzorky výluhů byly další den přefiltrovány přes membránový filtr, 10× naředěny a opět změřeny pomocí ICP-OES.

4.4 Analytické metody

4.4.1 Iontově výměnná chromatografie (IC)

K určení obsahu nízkomolekulárních organických kyselin v jednotlivých vzorcích čajů byla použita iontově výměnná chromatografie (ICS 1600 s analytickou kolonou IonPac AS11-HC (Dionex, USA)) (Hubová et al. 2018).

Iontově výměnná (ionexová) chromatografie je typem kapalinové chromatografie. Umožňuje analýzu a separaci široké škály molekul ve farmaceutickém, biotechnologickém, environmentálním, zemědělském a jiném průmyslu. Anionty jsou separovatelné na základě jejich celkového náboje a velikosti molekuly. Ve stacionární fázi kolony je tzv. iontoměnič. Anex obsahuje vázané pozitivní skupiny (váže na sebe anionty). Jedná se o reverzibilní proces, při kterém dochází k výměně iontů a k jejich rozdělování mezi dvě nemísitelné fáze. Tato technika se vyvíjela již od 19. století, kdy byla poprvé použita k čištění pitné vody (Mohammed, 2017). Detekce je provedena na základě měření vodivosti po supresi mobilní fáze.

4.4.2 XRF

Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF) je v poslední době široce využívána v zemědělských a potravinářských odvětvích. Mezi její výhody patří minimální příprava vzorku, vysoké prostorové rozlišení, měření více prvků v rámci jednoho vzorku a také to, že se jedná o metodu nedestructivní (Feng a kol., 2020). Přístroj emituje primární rentgenové záření, které způsobí excitaci vnitřních elektronů a jejich „vyražení“ z orbitalu atomu. To má za následek produkci vysokoenergetického záření (fluorescenci) z cílového materiálu (Gholizadeh et al. 2021). Toto záření je charakteristické pro každá prvek. Dle intenzity záření je pak stanovena koncentrace daného prvku (Oyedotun, 2018).

Rentgenovou fluorescenční spektroskopii (spektrometr Delta Premium, OLYMPUS Innov-X, USA) jsme použili pro určení prvkového složení glazury, potažmo k užšímu výběru keramických hrnků použitých pro vlastní analýzu. Celkem bylo měřeno 14 hrnků. Měřena byla hrana hrnku, a to na třech místech, přičemž jedno měření trvalo 80 sekund. Hrnky číslo 13 a 14

byly vyrobeny na zakázku a jejich glazura měla totožné složení. Jeden z hrnků byl poté rozbit, aby bylo možné provést analýzu složení glazury vnitřního povrchu hrnku.

4.4.3 ICP-OES

ICP-OES (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*), česky optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, je citlivou a přesnou a dnes často používanou analytickou metodou v různých odvětvích. Je dobrým nástrojem pro stanovení prvkového složení, např. kovů v různých matricích (Ghosh a kol., 2013). Najednou lze stanovit až 70 různých prvků (Hou a Jones, 2000). Zjednodušeně řečeno, je vzorek v kapalném stavu zmlžen a následně pomocí plazmy ionizován. Dochází k excitaci elektronů, čímž dochází k destabilizaci atomu vlivem vysoké energie. Aby se atom opět stabilizoval, část energie je vyzářena ve formě fotonů, a elektrony se vrací na původní energetickou hladinu. Emitované záření je pak zachyceno detektorem a převedeno na elektrický signál. Přičemž každý prvek vyzařuje záření o určité vlnové délce, dle níž je možné prvek identifikovat. Jeho obsah se dá určit dle intenzity záření (Ghosh a kol., 2013). Na rozdíl od atomové absorpční spektrometrie je zde emitorem záření sám vzorek.

Vzorky čajů byly podrobeny totálnímu rozkladu a následně byly měřeny pomocí ICP-OES (Thermo Scientific™ iCAP 7400 Duo).

4.4.4 Statistické vyhodnocení

Statistické vyhodnocení bylo provedeno pomocí statistického softwaru STATISTICA 12 (StatSoft.cz). Pro podrobnější vyhodnocení pH čajových nálevů byla použita jednofaktorová analýza rozptylu neboli ANOVA. Dvoufaktorová ANOVA byla použita pro zjištění případných statisticky významných rozdílů v koncentraci jednotlivých prvků vyluhovaných horkou vodou, a dále mezi jednotlivými nálevy testovaných čajů a hrnků. Všechna vyhodnocení byla provedena pro hladinu významnosti (α) 0,05. Zahrnuty byly pouze prvky nad DL (koncentrace prvků pod DL jsou nahrazeny $\frac{1}{2}$ DL a pro statistické vyhodnocení neměly tyto hodnoty význam). Pro zjištění rozdílů mezi koncentracemi vyluhovaných prvků v čajových nálevech v testovaných hrncích po 12 a 24 hodinách byla použita vícefaktorová ANOVA.

5 Výsledky

5.1 Výluhy čajů

5.1.1 Prvkové složení (ICP-OES)

Celkem bylo ve výluzích čaje v keramice pomocí ICP-OES stanoveno 23 prvků (Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Si, V a Zn). Z dat naměřených pomocí ICP-OES bylo zjištěno, že většina rizikových prvků se nacházela pod limitem detekce. Zcela pod limitem byl antimon, beryllium a arsen. Téměř u všech vzorků byl pod limitem detekce kobalt a vanad. Částečně potom hliník, kadmium, chrom a olovo. V některých případech byla pod limitem detekce (dále už jen DL, viz Tabulka 2) i měď. Nad kalibrační rozsah se u některých nálevů nacházel draslík, a to zejména u čaje Julius Meinl a Sonnentor Ibišek.

Tabulka 2 Detekční limity (mg/l)

Prvek	Al	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K
DL (mg/l)	0,039	0,007	0,007	0,007	0,007	0,008	0,000	0,002	0,001	0,006	0,018	0,093
1/2 DL	0,019	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,000	0,001	0,000	0,003	0,009	0,047
Prvek	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Si	V	Zn	
DL (mg/l)	0,003	0,000	0,026	0,000	0,007	0,002	0,012	0,008	0,052	0,001	0,006	
1/2 DL	0,001	0,000	0,013	0,000	0,003	0,001	0,006	0,004	0,026	0,000	0,003	

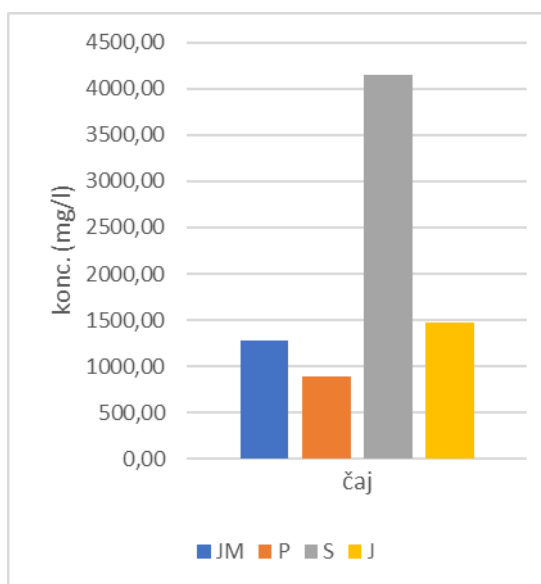
5.1.2 Nízkomolekulární organické kyseliny (IC)

Jak již bylo zmíněno, měření obsahu nízkomolekulárních organických kyselin bylo provedeno 2krát. Navážka čaje byla 1 g na 0,05 litru. Majoritně byla zastoupena citrónová kyselina, dále potom šikimová.

V tabulce 3 na následující straně můžeme vidět koncentrace citrónové kyseliny. Její průměrné hodnoty můžeme vidět na grafu 1. Kromě citrónové kyseliny byly měřeny i další nízkomolekulární organické kyseliny. Jejich průměrný obsah a směrodatné odchylky jsou uvedeny v tabulce 4. Zastoupení jednotlivých kyselin je vidět v Grafu I a II v kapitole Samostatné přílohy.

Tabulka 3 Obsah citrónové kyseliny v čajích

čaj	opak.	citrónová kyselina (mg/l)	
1 (JM)	a	1062	1066
	b	1316	1316
	c	1478	1474
2 (P)	a	1196	1201
	b	847	846
	c	645	643
3 (S)	a	4044	4131
	b	3613	3614
	c	4797	4798
4 (J)	a	1505	1497
	b	1430	1433
	c	1489	1490



Graf 1 Citrónová kyselina

Tabulka 4: Kyseliny obsažené v čajích

kyselina	čaj	Čaj (v sypkém stavu)				Nálev			
		mg/g				mg/l			
		JM	P	S	J	JM	P	S	J
citrónová	průměr	64,28	44,78	207,56	73,72	1285,60	895,62	4151,29	1474,37
	směr.odch. (SD)	10,50	13,94	29,95	1,96	209,95	278,72	598,95	39,28
quinová	průměr	2,69	0,60	1,34	0,94	53,71	12,04	26,72	18,84
	SD	0,23	0,18	0,32	0,08	4,52	3,51	6,43	1,57
glukónová	průměr	5,15		3,41	1,41	102,92		68,20	28,25
	SD	0,50		1,94	0,04	9,91		38,79	0,87
šikimová	průměr	5,25	1,82	6,35	2,76	105,03	36,43	126,91	55,16
	SD	0,45	0,37	1,58	0,22	9,03	7,48	31,53	4,41
galakturónová	průměr	0,85	0,86		1,19	16,99	17,26		23,79
	SD	0,06	0,09		0,05	1,25	1,70		0,97
glukurónová	průměr	4,29	2,73	5,16	4,57	85,89	54,67	103,20	91,32
	SD	0,49	0,69	3,51	0,31	9,84	13,89	70,18	6,28
glutárová	průměr	0,38	0,17	1,16	0,31	7,66	3,41	23,25	6,11
	SD	0,05	0,05	1,00	0,01	1,02	1,01	19,95	0,24
jablečná	průměr	4,80	1,85	1,51	2,33	95,96	36,92	30,18	46,69
	SD	0,61	0,56	0,77	0,08	12,22	11,12	15,47	1,65
vinná	průměr	0,40			0,22	7,92			4,36
	SD	0,07			0,01	1,50			0,28
α-ketoglutárová	průměr	0,61	0,32	1,51	0,83	12,20	6,47	30,27	16,54
	SD	0,04	0,13	0,17	0,04	0,83	2,54	3,34	0,87
šťavelová	průměr	0,43	0,13	0,43	0,29	8,52	2,58	8,54	5,85
	SD	0,04	0,04	0,03	0,03	0,76	0,84	0,68	0,67
fumarová	průměr	0,24	0,18	0,55	0,31	4,83	3,63	10,99	6,27
	SD	0,03	0,02	0,05	0,02	0,59	0,48	0,95	0,32
mléčná	průměr		0,35		1,02		7,08		20,43
	SD		0,07		0,04		1,44		0,73
pyrohroznová	průměr		0,23				4,63		
	SD		0,06				1,27		
maleinová	průměr				0,34				6,78
	SD				0,06				1,28

5.2 Testovaná keramika

Dle výsledků měření pomocí XRF bylo z původních 13 (14) hrnků vybráno 8. Výběr byl proveden na základě nejvyšších průměrných obsahů rizikových prvků (viz Tabulka I a, b v kap. Samostatné přílohy).

Byly stanovovány následující 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 byl u všech hrnků nejvíce zastoupen křemík (57,77 %), hliník (12,04 %) a vápník (9,60 %). Draslík tvořil průměrně 4,23 %, fosfor 2,59 % a zirkonium 2,56 %. Je třeba zmínit, že jde o průměr a u některých hrnků byly minoritní prvky zastoupeny zanedbatelně nebo vůbec. Olovo bylo zastoupeno stopově (pod 1 %) u všech hrnků, avšak u hrnku číslo 4 tvořilo 25,65 %! Dále bylo 1,08 % zastoupeno u hrnku 12, kde byl právě obsah olova jediným „zajímavým“ rysem. Například cín se u hrnků téměř nevyskytoval. Za zmínku stojí pouze opět hrnek číslo 4, kde tvořil cín 5,58 %. Hrnek číslo 4 obsahoval jako jediný větší množství arsenu (2,15 %), (ale na rozdíl od zbylých hrnků žádnou měď, i když i u ostatních hrnků byly hodnoty mědi naprosto zanedbatelné). Dále byl zajímavý i nejvyšším obsahem síry (12,05 %). Hrnek číslo 3 byl zajímavý svým obsahem zirkonia (7,86 %), ale do užšího testování nebyl zařazen stejně, jako hrnek číslo dva, který měl nejvyšší obsah vápníku (68,18 %) a hrnek číslo 9, který obsahoval v porovnání s ostatními nejvíce fosforu (7,47 %). Je však jasné, že tyto hrnky nebyly z hlediska této práce zajímavé. Hrnek číslo 5 vynikal obsahem zinku (6,31 %) a obsahoval druhé nejvyšší množství manganu (3,22 %) (hrnek číslo 8 měl 4 % manganu). Hrnek číslo 6 měl nejvyšší obsah hliníku (17,78 %), draslíku (6,68 %) a chromu (2,22 %). Hrnek číslo 7 byl zařazen kvůli nejvyššímu obsahu kadmia, které se vyskytovalo pouze u třech hrnků (hrnek 4 (0,02 %) a hrnek 13 (0,19 %), ale i tak byl jeho celkový obsah naprosto zanedbatelný (0,21 %). U hrnku číslo 10 byl zajímavý obsah kobaltu (3,21 %). Hrnek číslo 1 obsahoval z testovaných hrnků nejvíce titanu (4,91 %), železa (8,62 %) a vanadu (2,60 %). Svým obsahem titanu byl zajímavý i hrnek číslo 10 (3,37 %). Hrnek číslo 13 vyrobený za účelem testování byl zajímavý „jedině“ nejvyšším obsahem vápníku (16,19 %) a jak již bylo zmíněno, (nepatrným) množstvím kadmia.

Jako nejzajímavější se jevil tedy hrnek číslo 4, který, jak již bylo zmíněno výše, vynikal zastoupením olova, cínu a arsenu. Zároveň obsahoval „nejvíce“ wolframu (0,65 %), (který byl zastoupen už jen u hrnku 8 pěti setinami) a thalia (0,04 %).

5.2.1 Výluhy horkou vodou

Do všech hrnků zvažovaných pro vlastní výluhové testy bylo nalito 100 ml vroucí destilované vody a luhováno po dobu 15 minut. Následně byly vodné výluhy podrobeny analýze ICP-OES, aby se zjistilo, do jaké míry se prvky obsažené v glazuře pouze horkou vodou vyluhují. Tato data posloužila dále jako slepé vzorky. Bylo zjištěno, že zcela pod DL se nacházel hliník, arsen, beryllium, železo a antimon (a také křemík, který byl detekován pouze v hrnku č. 3, jež však nebyl dále analyzován). Téměř úplně bor (pouze u hrnku č. 13), baryum (hrnek č. 11), kadmium (hrnek č. 13), kobalt (hrnky č. 2,8, které nebyly dále analyzovány) a olovo (hrnek č. 13). Částečně chrom (nejvíce vyluhováno z hrnku č. 2, dále pak z hrnku č. 1, 3, 9, 11) a vanad (nejvíce z hrnku č. 12 (1,06 µg/l), dále 2, 5, 6). Nad limitem detekce se u všech (nebo u většiny) hrnků nacházela např. měď (nejvíce u hrnku č. 9, pod limitem naopak u hrnku 13), mangan, zinek (nejvíce u hrnku č. 1, pod DL pouze u hrnku 13), síra, fosfor a dále pak prvky nepředstavující riziko – vápník, hořčík, draslík (u všech hrnků kromě č. 2, 3). Nikl byl nad DL u všech hrnků (nejvíce u č. 6) kromě hrnku č. 4, 7 a 12. Pro srovnání, u hrnku č. 13 vyrobeným za účelem tohoto testování, byly, na rozdíl od zbylých hrnků, nad DL olovo (1,85 µg/l), bor a kadmium (0,24 µg/l) (pod DL pak zinek, křemík, antimon, (vanad)). Nad DL u všech hrnků se nacházel pouze vápník, hořčík, mangan, sodík, fosfor, síra a zinek (kromě hrnku č. 13).

Analýza rozptylu pomocí programu STATISTICA 12 (StatSoft.cz) odhalila, že rozdíly v koncentracích prvků jsou mezi jednotlivými hrnkami statisticky zanedbatelné. Hodnoty, které se nacházely pod DL byly pro potřeby výpočtů a hodnocení nahrazeny ½ DL. Pro ukázkou: průměrné hodnoty prvků ve výluhu horkou vodou (HV) a průměrné hodnoty prvků v čajovém nálevu Julius Meinl (JM) v hrncích ukazuje tabulka 5. Červená pole označují prvky zcela pod LD. Červeně jsou potom označeny prvky, které byly pod DL ve většině případů (tj. u většiny testovaných hrnků).

Tabulka 5: Srovnání obsahu prvků v horké vodě a v nálevu čaje JM

prvek	prům.HV	prům.JM
	mg/l	
Al	0,0188	0,5291
As	0,0027	0,0337
B	0,0048	0,3310
Ba	0,0028	0,8908
Be	0,0014	0,0337
Ca	0,2445	72,7654
Cd	0,0001	0,0012
Co	0,0012	0,0091
Cr	0,0008	0,0084
Cu	0,0198	0,0877
Fe	0,0091	0,7170
K	0,1653	305,7926
Mg	0,0354	28,7782
Mn	0,0059	3,1648
Na	0,2807	0,6643
Ni	0,0007	0,0198
P	0,0461	14,8172
Pb	0,0008	0,0214
S	0,0932	8,6333
Sb	0,0034	0,0410
Si	0,0308	1,8391
V	0,0007	0,0032
Zn	0,0207	0,2984

5.3 Vlastní výluhové testy

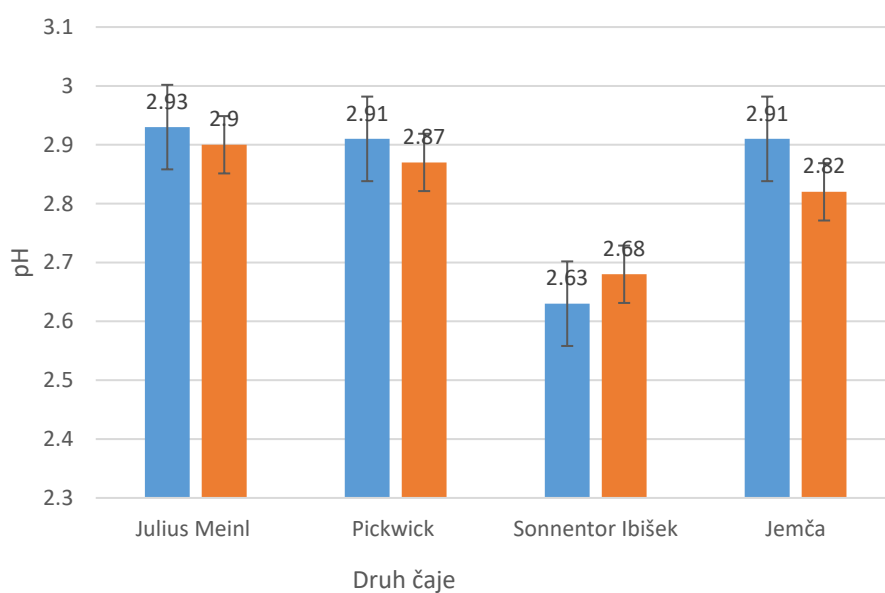
5.3.1 Slepé vzorky – obsah prvků ve výluhu čaje ve skle

Pod DL se zcela nacházely rizikové prvky arsen, beryllium, kobalt a antimon. Dále pak hliník, kadmium, chrom, měď, olovo a vanad. Nad DL se pak, z prvků zajímavých pro tuto práci, nacházely baryum (max. 0,24 mg/l u JM), zinek (63,5 µg/l u JM) a bór (0,11 mg/l u J). Nad DL byl ve většině případů i nikl (5,2 µg/l u JM), kromě čaje Sonnentor, stejně tak jako železo, které však není rizikové. V čaji byly nad DL samozřejmě přítomny prvky vápník,

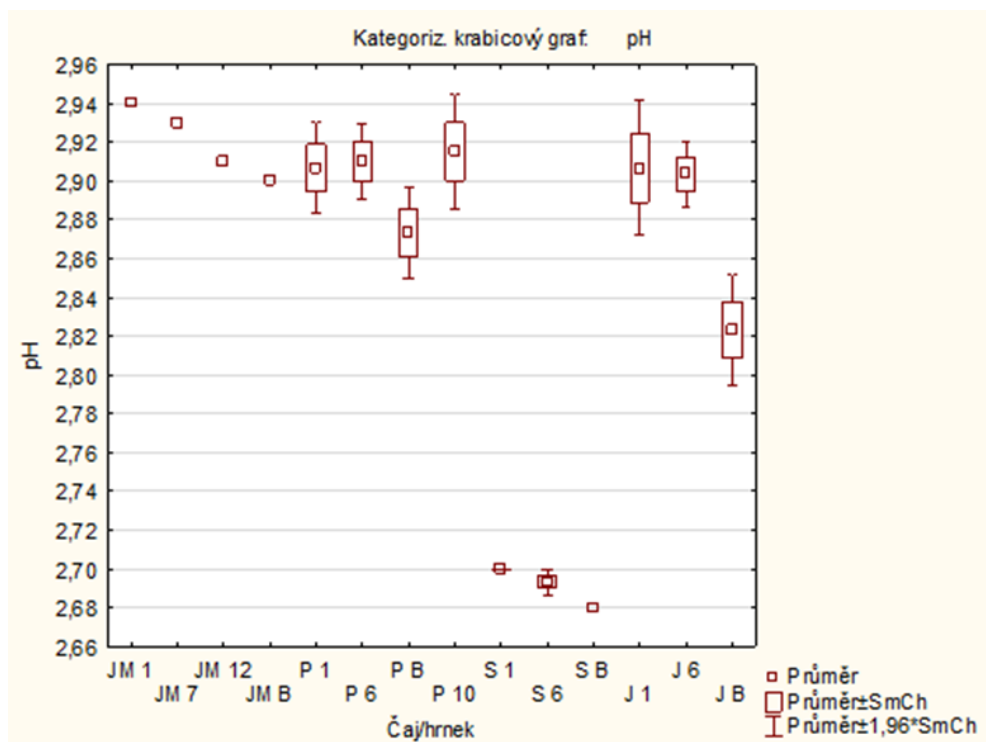
draslík (nadlimitně u JM a S), hořčík, fosfor, síra, a mangan, které však nepředstavují žádné, nebo jen nepatrné riziko.

5.3.2 Vybrané pH

Při výběrově náhodném měření bylo zjištěno, že druh glazury ovlivňuje pH, i když ne statisticky průkazně. V grafu 2 můžeme vidět průměrné hodnoty pH, přičemž slepé vzorky jsou vyznačeny oranžovou barvou. Nejkyselejší čaj byl Sonnentor Ibišek. Podrobněji bylo pH vyhodnoceno v programu STATISTICA 12 pomocí jednofaktorové analýzy rozptylu (ANOVA) (viz. Graf 3 na následující straně). Směrodatná odchylka pH byla 0,09. Bylo zjištěno, že vzorek čaje Sonnentor Ibišek vykazuje statisticky významný rozdíl ($p < 0,05$ resp. $p = 0,00$) v porovnání s ostatními třemi čajovými nálevy, což je vidět i na grafu 2.



Graf 2: Kyselost jednotlivých čajů

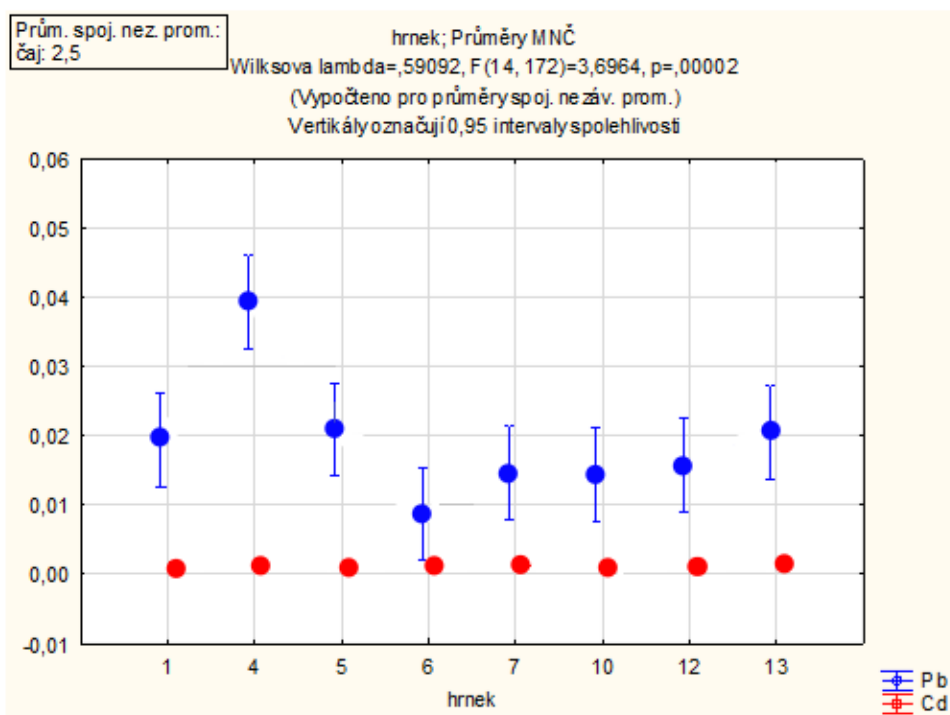


Graf 3: pH jednotlivých čajů

5.3.3 Výluhy čajů v testované keramice

Ve většině případů (resp. naměřenými hodnotami koncentrací prvků) neexistuje statisticky významný rozdíl mezi nálevy jednotlivých čajů. Bylo zjištěno, že mezi nálevy čajů v jednotlivých hrncích neexistuje statisticky významný rozdíl ($p = 0,059$) v zastoupení jednotlivých prvků (resp. těch, které byly do analýzy rozptylu zařazeny).

Pro zajímavost byly ještě zanalyzovány koncentrace kadmia i olova, i když byly ve vzorcích zastoupeny naprosto minimálně, hlavně v případě kadmia. V případě kadmia nebyl zjištěn statisticky významný rozdíl v koncentracích, jak mezi nálevy v použitých hrncích ($p = 0,48$), tak mezi nálevy použitých druhů čajů obecně ($p = 0,50$). Co se týče olova, mezi nálevy jednotlivých druhů čajů nebyl statisticky významný rozdíl ($p = 0,75$), avšak mezi hrnky (tedy čajovými nálevy v nich) ano ($p < 0,05$). Zde byl významný rozdíl v koncentraci u hrnku č. 4 (viz souhrnný graf 4 na následující straně).



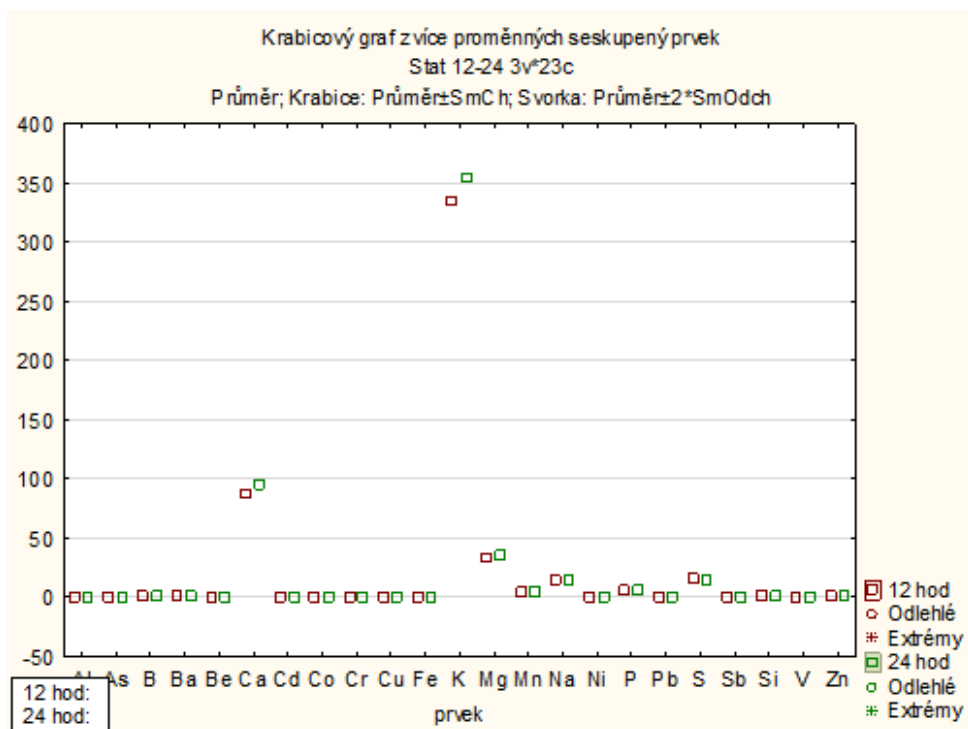
Graf 4: Průměrný obsah olova a kadmia v nálevech čajů u jednotlivých hrnků v mg/l (95% interval spolehlivosti)

5.3.4 Výluhy čajů po 12 a 24 hodinách

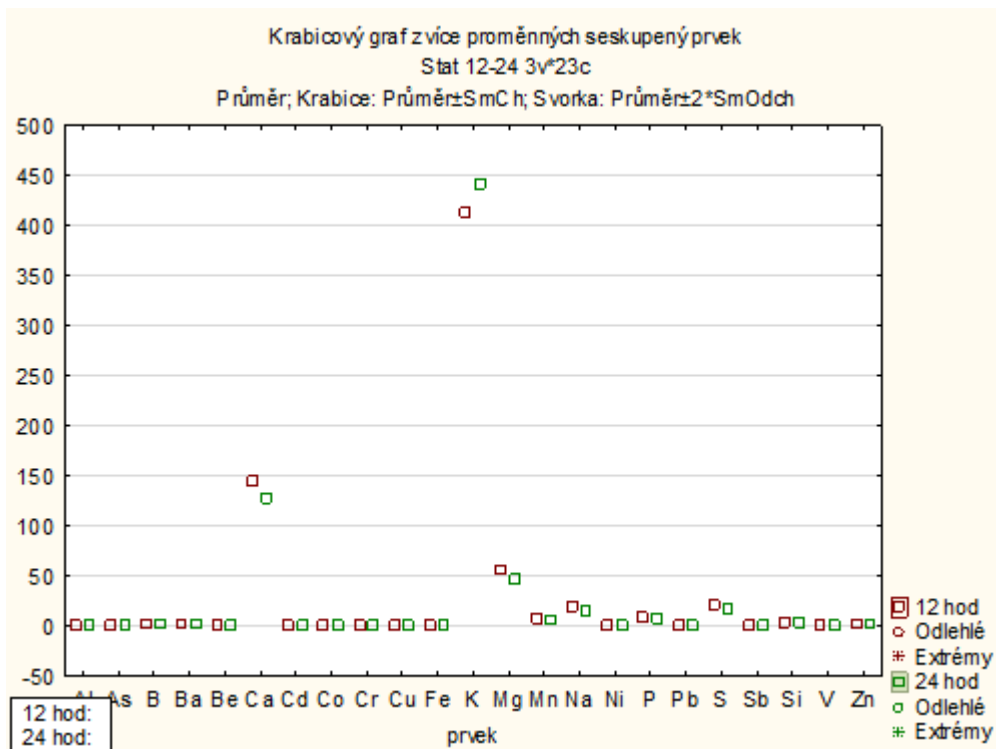
Pomocí programu STATISTIKA 12 byly srovnány koncentrace vyluhovaných prvků u jednotlivých kusů testované keramiky po 12 a 24 hodinách luhování čajem Sonnentor Ibišek. Na obrázcích 5 a 6 (na následující straně) lze jasně vidět, že kromě vápníku a hořčíku bylo množství vyluhovaných prvků obecně nízké. Jak lze vidět, rozdíly mezi hrnkami byly zanedbatelné, zvláště pak u rizikových prvků. Pro srovnání, u hrnku č. 13 jsou nepatrně vyšší koncentrace u majoritně zastoupených prvků (zejména draslík, vápník a hořčík). Nejedná se však o prvky toxické a z hlediska této práce jsou nezajímavé. Prvky hliník, arsen, beryllium, chrom a antimon byly u všech vzorků pod DL. Téměř u všech vzorků bylo pod DL olovo, částečně potom kadmium, kobalt, měď a vanad. Průměrně se po 24 hodinách výrazněji zvýšila koncentrace bóru, kadmia, mědi a železa. Výraznější nárůst byl u olova, jehož koncentrace se oproti luhování po dobu 12 hodin zvýšila o 58 %. Naopak u kobaltu a vanadu se koncentrace po 24 hodinách snížila. Avšak při srovnání s nárůstem majoritně zastoupených prvků jsou tyto změny v koncentraci statisticky nevýznamné.

Při vyhodnocení vícefaktorovou analýzou rozptylu bylo zjištěno, že mezi většinou hrnků neexistuje statisticky významný rozdíl (jen mírně se liší již zmíněný hrnek č. 13). Vzhledem k tomu, že v žádném z hrnků nedocházelo k výraznějšímu uvolňování rizikových prvků, byly rozdíly mezi hrnkami pro tuto část analýzy zanedbány a koncentrace prvků pocházející z jednotlivých hrnků zprůměrovány. Bylo zjištěno, že neexistuje statisticky významný rozdíl ($p = 0,258163$ tedy $p > 0,05$) mezi koncentracemi získanými po 12 hodinách luhování a po 24 hodinách (viz Graf 5). Detailnější výsledky byly získány pomocí analýzy rozptylu, která opět potvrdila, že mezi hodnotami naměřenými po 12 hodinách a po 24 hodinách nejsou u jednotlivých hrnků významné rozdíly ($p = 0,39674$), jak ukazuje graf 6. Mírně vyšší jsou

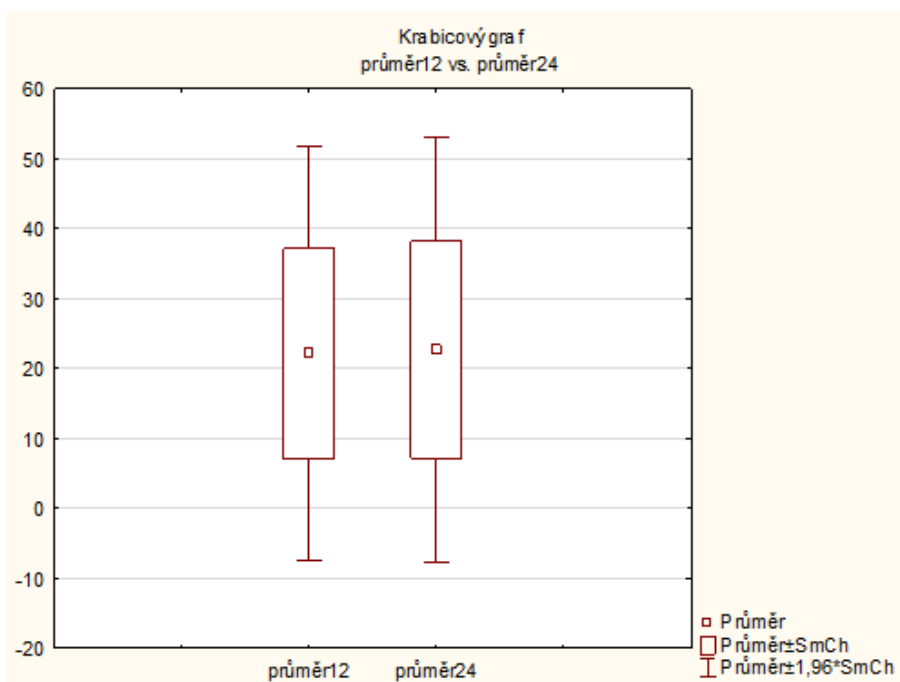
koncentrace u hrnku 13 po 24 hodinách, ale stále nijak statisticky významné. Koncentrace pro blank je dle očekávání nižší. Na grafu 7 je patrný statisticky významný rozdíl ($p < 0,05$) v koncentraci draslíku a vápníku. Mírně je navýšen obsah hořčíku, ne však statisticky významně vzhledem ke koncentracím zbylých prvků, mezi kterými jsou rozdíly zanedbatelné. Závěrem lze tedy říci, že mezi měřeními po 12 a 24 hodinách rozdíly v koncentracích prakticky nejsou.



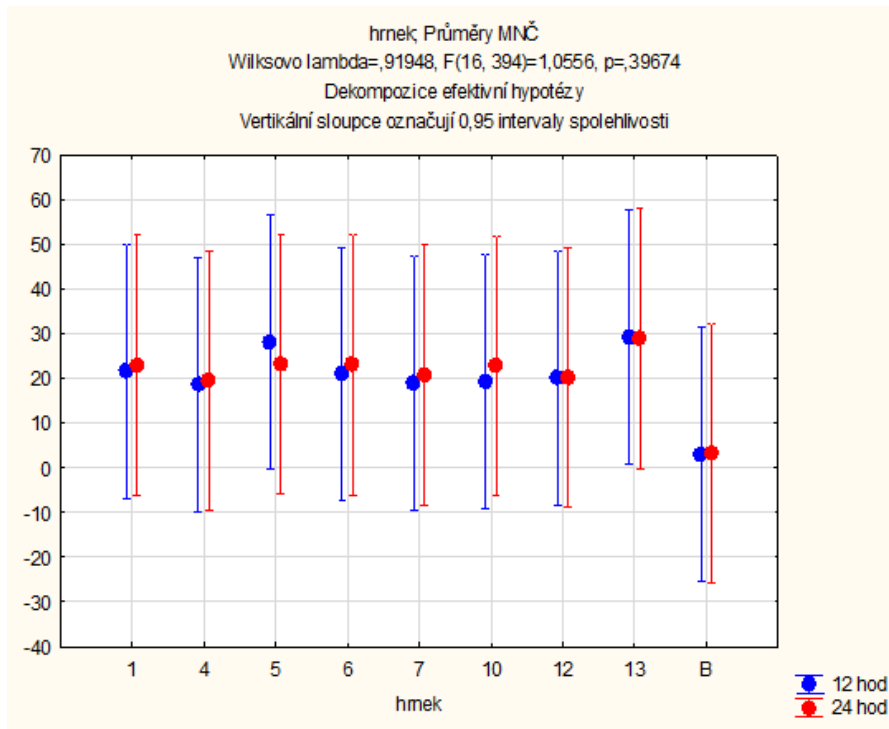
Obrázek 5 Hrnec č. 1 (koncentrace jednotlivých prvků v nálevu čaje Sonnentor po 12 a 24 hod. v mg/l)



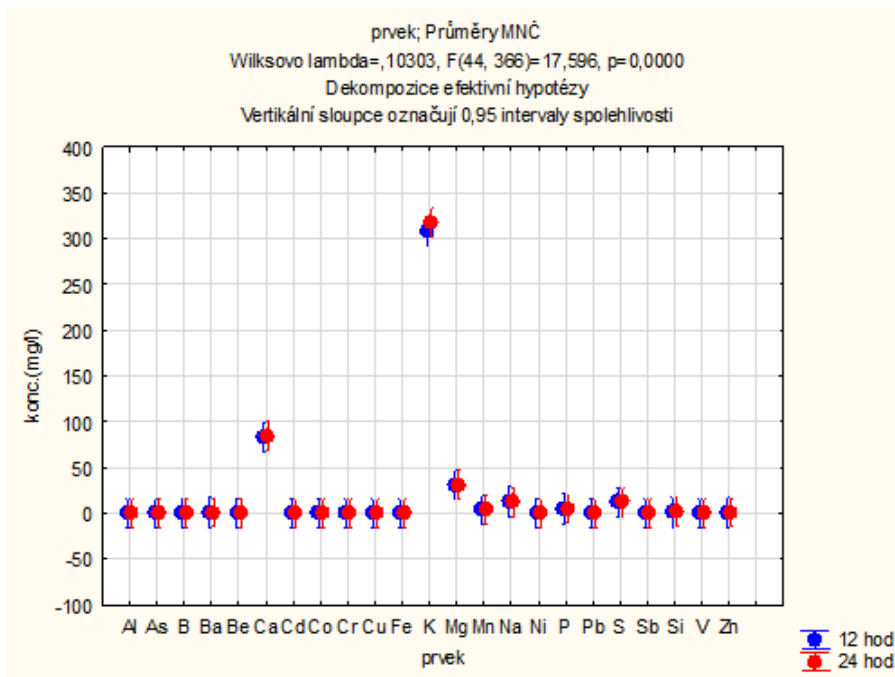
Obrázek 6: Hrnek č. 13 (koncentrace jednotlivých prvků v nálevu čaje Sonnentor po 12 a 24 hod. v mg/l)



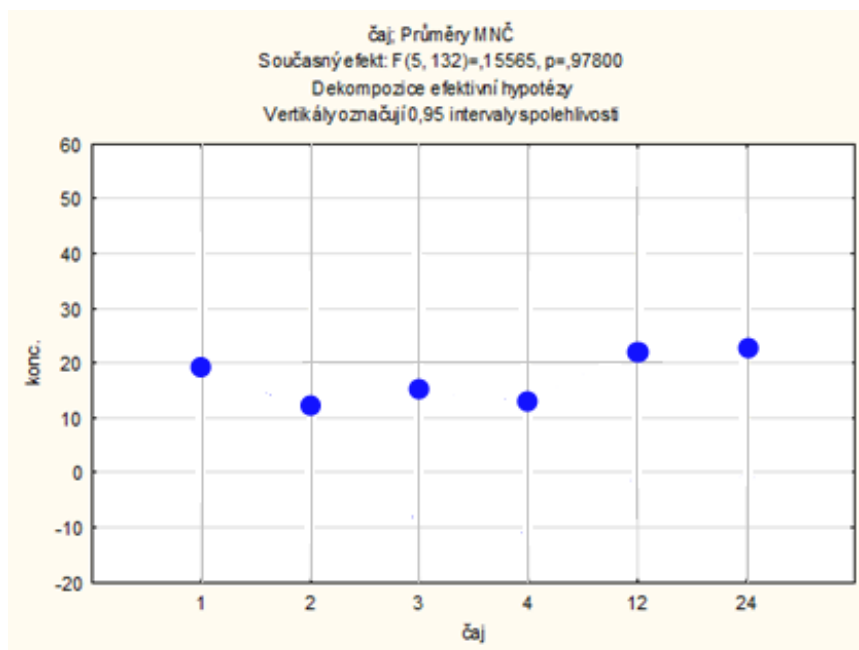
Graf 5: Průměr ze všech prvků vyluhovaných čajem Sonnentor po 12 a 24 hodinách



Graf 6: Anova, koncentrace (mg/l) po 12 a 24 hodinách v závislosti na hrnku ($p > 0,05$)



Graf 7: Anova, po 12 a 24 hodinách v závislosti na prvku (mezi koncentracemi prvků jsou samozřejmě rozdíly, proto $p < 0,05$)



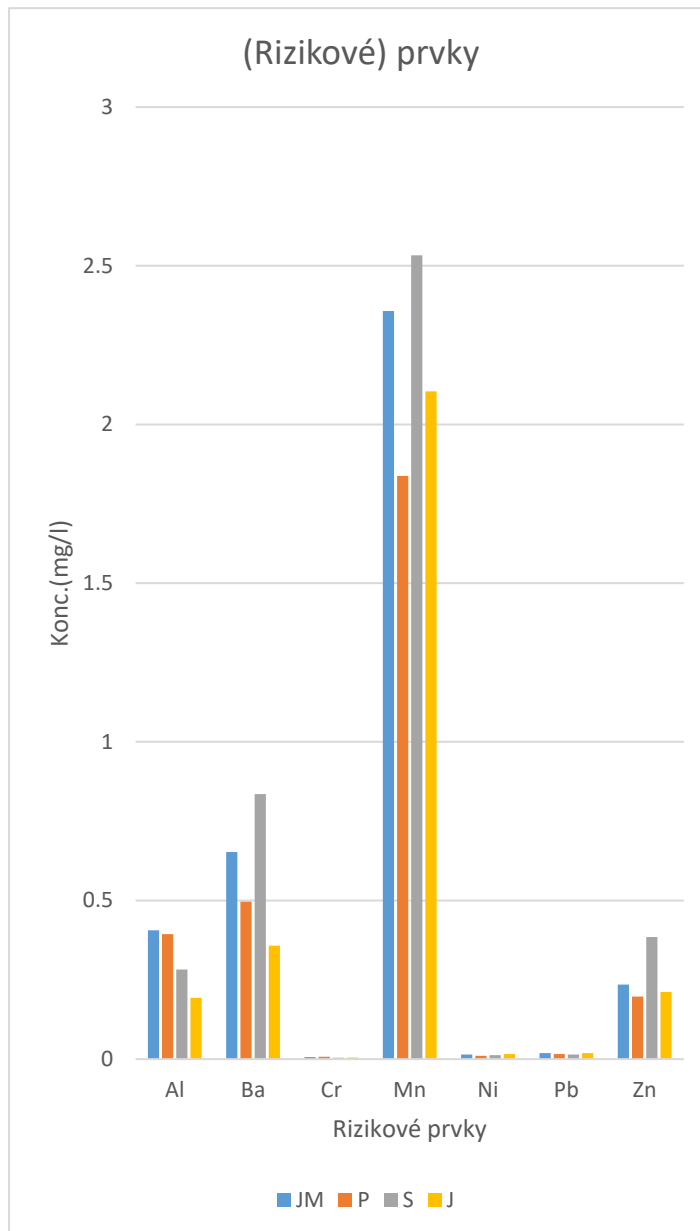
Graf 8: Průměrné hodnoty obsahu prvků u jednotlivých nálevů čajů a nálevu čaje Sonnentor po 12 a 24 hodinách

Dále byly porovnány průměrné hodnoty mezi jednotlivými čaji a čajem Sonnentor měřeným po 12 a 24 hodinách (rozdíly mezi hrnký byly pro zjednodušení zanedbány), jak lze vidět na Grafu číslo 8. Bylo zjištěno, že neexistuje statisticky významný rozdíl ($p = 0,98$) mezi jednotlivými čaji ani měřeními po 12 a 24 hodinách. Dále se ve většině případů zvýšily koncentrace prvků při luhování po dobu 12 hodin, avšak luhování déle neznamenal již další statisticky významné navýšení koncentrací. Rozdíly byly vidět jen u majoritních prvků, a to zejména u draslíku jehož koncentrace byla znatelně vyšší u luhování po 24 hodinách. Minoritně zastoupené prvky, zejména pak rizikové, neměly mezi luhováním po 12 a 24 hodinách prakticky žádné rozdíly.

5.3.5 Prvky vyluhované čistě z glazury

Koncentrace prvků uvolněných čistě z glazury byly zjištěny jednoduchým výpočtem, kdy od průměrné (jednotlivá opakování se téměř nelišila) koncentrace prvku z nálevu v hrnku byla odečtena průměrná koncentrace prvku v blanku (resp. nálev čaje ve skle). Koncentrace prvků se v rámci hrnků se významně nelišily, a proto jsou v následujícím grafu číslo 9 pro zjednodušení zanedbány. Souhrnnou tabulku koncentrací uvolněných prvků z glazury pro jednotlivé hrnky viz Samostatné přílohy. Nejvyšší koncentrace se nejčastěji nacházely u čaje Sonnentor Ibišek (S) a dále čaje Julius Meinl (JM). Majoritně zastoupeny byly prvky draslík (obrovská převaha u čaje JM, nejméně u Pickwick (P), vápník, hořčík (s velkou převahou u čaje S), fosfor a síra (s převahou u čaje S). Draslík byl ve slepých vzorcích čajů JM a S zastoupen v hodnotách nad mezí stanovení (70 mg/l) (nejedná se o nebezpečný prvek, proto se vzorky neředily), a proto nebylo možné přesně určit, kolik ho bylo přítomno v čaji samotném, a kolik se uvolnilo čistě z glazury. Sodík byl nejvíce vyluhován u čaje Jemča (J), ale jeho koncentrace

byla celkově velmi nízká. Tyto prvky však nepředstavují zdravotní riziko (proto nejsou zahrnuty v grafu 9) a je jasné, že byly přítomny už v samotném čaji. Dále byly zastoupeny, i když minoritně, prvky mangan (nejvíce u S; 2,53 mg/l) a křemík (nejvíce u JM; 1,52 mg/l). Křemík však nepředstavuje žádné riziko. Čajem P se vyluhovalo nejvíce železa (0,51 mg/l) a chromu (0,007 mg/l). Hliníku se vyluhovalo nejvíce čajem JM (0,41 mg/l). Tímto čajem se vyluhovalo i nejvíce mědi (0,078 mg/l) a olova (0,019 mg/l). Čajem Sonnentor se vyluhovalo nejvíce zinku (0,38 mg/l), bóru (0,32 mg/l). Za zmínku však stojí hlavně baryum, jehož se čajem Sonnentor vyluhovalo 0,84 mg/l. Niklu se vyluhovalo nejvíce čajem J (0,02 mg/l). Kadmium, kobalt, arsen, beryllium, antimon a vanad byly u všech čajů pod DL, (pouze v jediném případě, a to u hrnku č.13 se čajem Jemča vyluhoval vanad nad DL).



Graf 9: Rizikové a potenciálně rizikové prvky vyluhované čajem čistě z keramické glazury

6 Diskuze

Již mnoho studií se zabývalo rizikem uvolňování rizikových prvků z keramiky při styku s potravinami a nápoji. Většina studií však postupovala dle směrnice 84/500/EHS, kde je jako loužící médium použita 4% kyselina octová. Tato práce se proto pokusila zhodnotit uvolňování rizikových prvků a potenciální riziko otravy za podmínek bližším skutečným podmínkám. Tedy takovým podmínkám, které v některých případech mohly vést ke chronické otravě.

Vzhledem k tomu, že byly v minulosti zaznamenány případy otravy způsobené zejména pravidelným užíváním nevhodné keramiky, byly nastaveny limity pro obsah olova a kadmia v užitkové keramice. Vyhláška Ministerstva zdravotnictví o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmů 38/2001 Sb. uvádí limity pro migraci olova

a kadmia ve výluzích (4% kyselinou octovou, ve tmě za teploty za 22 ± 2 °C) z výrobků ze skla, sklokeramiky, keramiky, porcelánu a výrobků se smaltovaným povrchem. Pro hrnky, které spadají do kategorie 2 této vyhlášky je limit pro olovo 4,0 mg/l a pro kadmium 0,3 mg/l což, je v souladu se Směrnicí Evropské unie 84/500/EHS. Limit příjmu z potravin stanovený Evropským úřadem pro bezpečnost potravin činil u olova 25 µg/kg na týden (JECFA 2000), avšak WHO jej zrušila – nové limity (BMDL01) navržené úřadem EFSA jsou u dětí 0,50 µg/kg tělesné hmotnosti na den pro vývojovou neurotoxicitu a u dospělých 0,63 µg/kg tělesné hmotnosti na den pro nefrotoxicitu a 1,50 µg/kg tělesné hmotnosti na den pro kardiovaskulární účinky). U kadmia zůstává týdenní tolerovatelná dávka na 2,5 µg/kg tělesné hmotnosti (EFSA 2010, EFSA 2011). V nedávné studii Li & Zhang (2021) odhadli riziko překročení tolerovatelné týdenní dávky stanovené Evropským úřadem pro bezpečnost potravin u belgické populace na základě odhadované vyluhované koncentrace, používání keramiky a uvolňování kovů. Došli k závěru, že by došlo k překročení limitu až 20krát. Riziko expozice belgických spotřebitelů olova a kadmium naznačuje, že by mělo dojít k nahrazení současného keramického nádobí jiným, bezpečnějším tak, aby se toto riziko snížilo.

6.1 Testované čaje

6.1.1 Hodnoty pH

Hodnota pH byla měřena u každého čaje, avšak pouze u některých hrnků, protože bylo zjištěno, že v rámci testovaných hrnků se pH prakticky nemění, a proto nemělo smysl pH měřit pro všechny. Je však vidět, že slepé vzorky (čajový nálev ve skle) u jednotlivých čajů (viz Graf 2, kap. 5.3.2. Vybrané pH) vykazovaly nižší pH než výluhy v hrncích. Slepé vzorky (B, oranžově) příslušných čajů měly obvykle o něco málo nižší pH (s výjimkou čaje Sonnentor), a to zřejmě kvůli tomu, že sklo se dá považovat za inertní materiál, zatímco z keramiky byly vlivem kyselin obsažených v čaji uvolňovány bazické kationty, což zapříčinilo nižší pH oproti kontrole (slepým vzorkům). Zároveň je třeba přiznat, že pro stanovení byl použit zbylý nálev (rezerva), který byl nejdéle v kontaktu s čajovou sedlinou a byl tedy „zakoncentrovanější“. U námi testovaných čajů se pH nálevu ve skle pohybovalo v rozmezí 2,68 – 2,90. Nálevy v hrncích měly, až na Sonnentor Ibišek, hodnoty pH jen o málo vyšší. Ve studii Phelan & Rees (2003) testovali erozivní potenciál bylinných čajů na zubní sklovinu. Jako kontrolu použili pomerančový džus. Jimi naměřené pH u čajů se pohybovalo od 3,1 do 7,1. Je však nutné zdůraznit, že pojem „bylinné čaje“, v naší zemi znamená něco jiného než ve většině světa. Zde

tento pojem zahrnuje jak bylinné čaje (v této studii heřmánkový), tak čaje ovocné (zde směsi sušeného ovoce a bobulí s vysokým obsahem kyseliny citronové). U heřmánkového čaje bylo pH zásadité a eroze neměřitelná, zatímco pH ovocného čaje byl erozivní potenciál vyšší než u pomerančového džusu. K podobnému zjištění dospěli už dříve Brunton & Hussain (2001), když porovnávali erozivní potenciál černého čaje (Typhoo) a „bylinného“ čaje (Twinings Blackcurrant, Ginseng and Vanilla), který obsahoval ibišek, šípky, lékořici, ženšen, listy ostružiníku a pomerančovníku, kousky jablka, černého rybízu, slupku pomeranče a citrónu a příchut' černého rybízu a vanilky. U černého čaje naměřili pH 4,8 (tedy mírně kyselejší než tradiční černý čaj s pH 5,7, které naměřili Phelan & Rees (2003)) a u bylinného (tedy ovocného) čaje naměřili pH 3,2, což je stále vyšší pH, než bylo naměřeno v této práci. Erozivní účinek byl u bylinného (ovocného) čaje 5x vyšší než u tradičního černého čaje. (Pro demineralizaci skloviny je kritická hodnota pH 5,5. (Brunton & Hussain 2001)) Rozmezí pH naměřených Phelanem & Reesem (2003) (3,15 – 3,78) bylo podobné jako i u jiných nápojů, které se vyznačují erozivními účinky na sklovinu. Nejvyšší erozivní účinky dle nich vykazovaly čaje obsahující maliny, brusinky, jahody, černý rybíz aj. tyto čaje měly také vyšší obsah kyseliny citronové než kontrolní pomerančový džus. Některé obsahovaly navíc i kyselinu askorbovou. Je pravděpodobné, že pokud takto působí ovocný čaj na zubní sklovinu, může podobně narušovat i méně kvalitní keramickou glazuru.

Hartz et al. (2011) poukázali při podobném pokusu, že nejen samotné pH, ale hlavně stupeň nasycení rozpuštěnými ionty je zásadní pro erozi. Testovali erozivní potenciál pro sklovinu u dresinků italského typu (obsahující balzamický ocet) a francouzského typu (obsahující mléko či smetanu) v porovnání s pomerančovým džusem. Oba typy dresinků měly nižší pH než pomerančový džus, přičemž italský dresink vykazoval nejvyšší erozi skloviny. Naopak dresink francouzský způsobil erozi menší než pomerančový džus, a to proto, protože měl vysoký obsah vápníku. Kyselina octová zvyšuje erozní potenciál více než pomerančový džus, zatímco dresinky bohaté na vápník poškození skloviny statisticky významně ($p < 0,05$) snižují. Také bylo zjištěno, že vysoká koncentrace vápníku v konzumované tekutině s nízkým pH působí proti erozi, zatímco tekutina s vyšším pH, ale malým nebo žádným obsahem vápníku způsobuje erozi větší (Shellis et al. 2014). V našem pokusu však neplatí, že by vyšší obsah vápníku způsoboval nižší koncentrace vyluhovaných prvků, a to zřejmě i proto, protože glazura sestává z mnoha různých komponent na rozdíl od zubní skloviny, která je tvořena z 98 % hydroxyapatitem (fosforečnanem vápenatým).

6.1.2 Nízkomolekulární organické kyseliny

U každého čaje byla provedena analýza zastoupení nízkomolekulárních organických kyselin. Každý čaj měl jiné složení, a proto i obsahy kyselin byly různé. U všech čajů byla nejhojněji zastoupena kyselina citronová (průměrně 82 %), dále pak šikimová (4 %) a jablečná (3 %). Z výsledků je patrné, že nejvyšší zastoupení citrónové kyseliny má čaj Sonnentor Ibišek, který byl zároveň nekyselějším z použitých čajů. Jak již bylo zmíněno dříve, citrónová kyselina je trojsytná. Je tedy silnější než např. octová kyselina, která je pouze jednosytná. Souvisí to s disociační konstantou ($pK_{a1} = 3,15$; $pK_{a2} = 4,77$; $pK_{a3} = 6,40$). U octové kyseliny je pK_A 4,76. Čím nižší je pK_A , tím silnější kyselina je, a tím větší má obecně schopnost uvolňovat prvky z matrice (Vondráčková et al. 2015). Jak potvrdili Phelan & Rees (2003), kyselina citronová je

schopna způsobovat vysokou míru eroze zubní skloviny, a to pravděpodobně díky její schopnosti chelatovat vápník a rozpouštět ho (Ten Cate 2000). Avšak v příliš kyselém prostředí může svou sílu, tedy v tomto případě uvolňovat prvky z glazury, paradoxně ztrácet. Toto jde vidět např. u čaje Julius Meinl, který uvolnil z keramiky v průměru 20,68 µg/l olova, zatímco nejkyselější čaj Sonnentor Ibišek vyluhoval 15,32 µg/l olova, což bylo nejméně ze všech testovaných čajů.

Jak již bylo řečeno, kyselina citrónová (2-hydroxypropan-1,2,3-trikarboxylová) E330 byla majoritně zastoupená u všech druhů námi testovaných čajů. Nejvíce byla zastoupena u sypaného ibiškového čaje Sonnentor (bezmála 208 mg/g, což tvoří 91 % celkového obsahu organických kyselin). Izquierdo-Vega et al. (2020) uvádějí, že nejzastoupenějšími organickými kyselinami v květu ibišku jsou citrónová, ibišková a jablečná kyselina. Obsah citrónové kyseliny se v květech ibišku súdánském (*Hibiscus sabdariffa* L.) pohybuje od 12–20 %. Dále uvádějí, že obsah kyseliny jablečné v ibišku, pozor – v listu, byl 1,25 mg/100 g (0,0215 mg/g), zatímco v květu její obsah nevedly. V námi testovaném ibiškovém čaji Sonnentor, byla jablečná kyselina detekována v množství 1,51 mg/g, což bylo rozdíl od ostatních čajů nejméně. Po citrónové kyselině byly nejvíce obsaženy šikimová, glukurónová a glukónová. Kyselina ibišková námi nebyla na rozdíl od studie Izquierdo-Vega et al. (2020) detekována.

6.1.3 Obsah prvků včetně rizikových

Nálevy všech čajů obsahovaly velké množství draslíku, na které byly čaje obecně bohaté (zvláště čaje Julius Meinl a Sonnentor, kde byly hodnoty dokonce nad mezí stanovení). Dále byl hojně zastoupen vápník, hořčík, fosfor a síra. Za zmínku by stál i mangan a křemík.

Dle Izquierdo-Vegy et al. (2020) také ibiškový květ obsahuje 2,73 mg/g fosforu. Ač čaj Sonnentor Ibišek neměl nejvyšší koncentraci, co se týče fosforu, z námi testovaných čajů, lze předpokládat, že přirozený obsah fosforu v ibišku přispěl k jeho celkovému obsahu ve výluhu.

Nálevy čajů ve skle (tedy slepé vzorky) neobsahovaly žádné rizikové prvky nebo jen zanedbatelně (snad jediné s výjimkou barya a manganu), jak bylo možno vidět v grafech. Co se týče možného obsahu rizikových prvků v samotných čajích, tato práce se jím bohužel nezabývala. Námi testované čaje rizikové prvky, jak již bylo řečeno (téměř) neobsahovaly, je však možné, že rozsáhlejší testování běžně používaných čajů by zaznamenalo ne zcela zanedbatelný obsah rizikových prvků. Kowalczyk et al. (2022) testovali obsah stopových prvků jako je antimon, baryum, bór, lithium, tellur, thallium a vanad v čajích a to, jaké riziko by to mohlo představovat. Pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a trojitým kvadrupólem (TQ ICP-MS), testovali tradiční černý a zelený čaj (*Camellia sinensis*) a rooibos. Baryum detekované v čaji by podle nich měl 0,3% podíl na TDI, které bylo stanoveno na 0,2 mg/ kg tělesné hmotnosti (SCHER, 2012), (což by představovalo 0,6 µg/kg). Pro porovnání, nejvyšší zastoupení barya bylo v čaji Julius Meinl, a to 0,24 mg/l. TDI by pro 70 kg člověka bylo tedy 14 mg. Tedy ani při vypití jednoho litru čaje JM by to nepředstavovalo žádné riziko. Je vidět, že v námi měřeném čaji bylo barya více, avšak ani tak by to neznamenovalo příliš vysoké riziko, i kdyby se jednalo o vyšší konzumaci než jen jeden hrnek denně. U bóru byla stanovena tolerovatelná horní hladina příjmu (UL) pro dospělého člověka na 10 mg na osobu za den (EFSA 2004). V našem případě byl bór zastoupen nejvíce u čaje Jemča (0,107 mg/l). Při vypití jednoho čaje denně (250 ml) by to bylo tedy 0,027 mg. Jde tedy vidět, že zdravotní riziko,

co se týče těchto prvků přítomných přímo v samotném čaji, nehrozí. Nookabkaew et al. (2006) studovali obsah 19 prvků včetně rizikových (Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Sr, Sb, Ba, As, Cd, Hg a Pb) ve třech druzích v Thajsku oblíbených bylinných čajů, *Gynostemma pentaphyllum*, *Camellia sinensis* a *Morus alba*. Byly buď dovážené nebo lokálně produkovány. Zjistili, že koncentrace všech prvků se u těchto bylinných čajů lišily. Nejvíce zastoupenými prvky ve všech bylinných vzorcích byly Ca a Mg (1,4-3,4 a 0,8-7,7 mg/g). Většina prvků v těchto bylinných čajových prášcích se také uvolňovala do nálevů v různých procentech v závislosti na druzích bylin. Nálev z *G. pentaphyllum* obsahoval makroprvky (Mg, Ca) a esenciální prvky (V a Fe) ve vyšším množství než nálevy z *C. sinensis* a *M. alba*. Al a Ni byly přítomny ve vysokém množství v nálevu *C. sinensis* a hladina Cd byla vysoká v nálevu *M. alba*. Zároveň zdůraznili, že denní příjem všech prvků z nálevů těchto bylinných čajů (tři šálky/den) je stále v rámci průměrného denního příjmu. Nemusí tedy přinášet žádná zdravotní rizika, pokud se současně nepřijímají jiné zdroje potravin obsahující rizikové prvky.

6.2 Testovaná keramika

Pomocí XRF bylo testováno celkem 13 náhodně vybraných keramických hrnků. Bylo u nich provedeno měření zastoupení následujících prvků: 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. Jak již bylo zmíněno v kapitole 5.2, průměrně byl u všech hrnků nejvíce zastoupen křemík (57,77 %), hliník (12,04 %) a vápník (9,60 %). Dále draslík (4,23 %), fosfor (2,59 %) a zirkonium (2,56 %). Je třeba zmínit, že jde o průměr a u některých hrnků byly minoritní prvky zastoupeny zanedbatelně nebo vůbec. Z hlediska zastoupení rizikových prvků se jako nejzajímavější ukázal být hrnek číslo 4, který kromě jiných rizikových prvků obsahoval v glazuře nejvíce olova, a to bezmála 26 %.

6.2.1 Nálevy čajů v hrncích a obsah prvků

Tabulka 6: přítomnost olova a kadmia ve výluzích nad DL

prvek	hrnek	JM	P	S	J	S 12 hod	S 24 hod
Cd	1				X		
	4		X		X		
	5						
	6			XX			
	7	X	X	X			X
	10						
	12		X	X			
	13	X			X		X
Pb	1	XX	XXX	XX			
	4	XXX	XXX	XXX	XXX	X	X
	5	XXX	XX	XXX	X		
	6	X					
	7	XXX	X	X			
	10	X	X	X	XX		
	12	X	X	X	XX		
	13	XX	XXX		XX	X	

Pokud jde o výluhy čajů v hrncích, i tam byla většina toxických prvků pod limitem detekce. Zcela pod limitem byl arsen, beryllium a antimon, a téměř u všech vzorků kobalt a nikl. U většiny vzorků byl pod limitem i hliník, kadmium, chrom a olovo. Pro zajímavost je zde uvedena tabulka 6 znázorňující koncentrace kadmia a olova ve výluzích čajů nad limitem detekce („X“ označuje, kolik opakování bylo nad DL, vybarvené pole označuje hodnotu nad DL po zprůměrování všech opakování).

Je důležité zmínit, že do analýzy rozptylu prvků obsažených v čajových výluzích byly zahrnuty pouze prvky nad detekčním limitem, a to z toho důvodu, že koncentrace prvků pod detekčním limitem bývají nahrazovány $\frac{1}{2}$ DL, avšak při takovém nahrazení bývají hodnoty stejné a analýza rozptylu pozbývá pro takové prvky významu (resp. program STATISTICA 12 není schopen za takových podmínek analýzu rozptylu provést, a proto byly prvky pod DL vynechány). Z tohoto důvodu bylo vyhodnoceno, že rozdíly v koncentracích prvků pro jednotlivé hrnky byly zanedbatelné.

Dále bylo zjištěno, že ač při delším luhování (12 hodin) se koncentrace některých prvků zvýšily (zejména u draslíku a sodíku). Nicméně, koncentrace naměřené po 24 hodinách se už statisticky významně nelišily. Dá se tedy očekávat, že nejvíce se budou prvky uvolňovat právě do 12 hodin od zalití čaje. Pro popis kinetiky loužení by bylo potřeba provést podrobnější šetření.

Aby bylo zjištěno, do jaké míry se na koncentraci prvků podílí samotný čaj, a do jaké míry keramika, byly zanedbány rozdíly v koncentracích prvků mezi hrnky. Koncentrace jednotlivých prvků byly zprůměrovány pro každý z čajů stejně, jakož i hodnoty slepých vzorků (blanků). Průměrné hodnoty lze vidět v Tabulce 7 (viz následující strana) a dále v grafu III a IV v Samostatné příloze, kde je i souhrnná tabulka koncentrací prvků uvolněných čistě z glazury. Následně byly průměrné hodnoty blanků (tj. průměrné koncentrace prvků v blanku)

Tabulka 7: Průměrné hodnoty koncentrací prvků blanku a prvků uvolněných z glazury

prvek	průměr blank	průměr z glazury
mg/l		
Al	0,067	0,319
As	0,003	0,034
B	0,083	0,281
Ba	0,168	0,585
Be	0,003	0,034
Ca	14,177	55,622
Cd	0,000	0,001
Co	0,001	0,009
Cr	0,001	0,006
Cu	0,011	0,061
Fe	0,183	0,414
K	14,902	191,614
Mg	6,719	26,450
Mn	0,588	2,208
Na	0,120	0,478
Ni	0,004	0,013
P	2,316	10,902
Pb	0,001	0,017
S	1,662	8,000
Sb	0,004	0,041
Si	0,273	1,366
V	0,000	0,003
Zn	0,060	0,257

odečteny od příslušných průměrných koncentrací prvků ve výluzích čajů v hrncích. Tak byla získána koncentrace prvku uvolněného přímo z keramiky. Přesto, že byly testovány keramické hrnky obsahující ve svých glazurách ne zcela zanedbatelné množství rizikových prvků, nedošlo vlivem kyselin obsažených v testovaných druzích čajů k jejich výraznějšímu uvolnění do nálevu. Toxické prvky jako arsen, beryllium, kobalt, antimon a vanad se vyluhovaly v naprosto zanedbatelných koncentracích tedy pod DL se v naprosté většině nacházelo i kadmium. Chrom se, kromě čaje Pickwick, nacházel ve většině případů pod DL. Olovo a nikl se vyluhovaly v nízkých koncentracích. Hliníku bylo nejvíce naměřeno v nálevu čaje JM, a to 0,52 mg/l, přičemž čistě z glazury se vyluhovalo průměrně 0,41 mg/l. Je jistě zajímavé dodat, že při měření po 12 a 24 hodinách, se hliník ve všech případech nacházel pod DL. Zřejmě došlo k jeho navázání na organickou složku v čaji, která byla následně zachycena filtrem, což by odpovídalo tomu, co zjistil Flaten (2002). Za zmínku by stálo pouze baryum, mangan a zinek. Koncentrace byly obecně vyšší u výluhu čaje Sonnentor a dále u čaje Julius Meinl.

Barya se čistě z glazury uvolnilo průměrně nejvíce čajem Sonnentor Ibišek (0,84 mg/l). Manganu se vyluhovalo průměrně nejvíce čajem Sonnentor Ibišek (2,53 mg/l), ale nejvyšší koncentrace byla naměřena u čaje JM a hrnku č. 12, a to 2,67 mg/l. V samotném čaji (JM) ho bylo 0,81 mg/l, tedy 3,3x méně. Pro porovnání, TDI pro pitnou vodu 0,06 mg/kg (WHO 2003) a doporučený denní příjem (ADI) pro dospělého člověka je pouze 2 mg (Nařízení EP č. 1169/2011) Tento limit by byl překročen (při konzumaci 1 litru nálevu) 1,4x, a to jen manganem pocházejícím z glazury. Zároveň ale není brána v potaz biologická dostupnost ani další zdroje příjmu manganu (potažmo jiných prvků, které by mohly představovat riziko), například z čaje samotného. Křemík je stopový prvek, který má důležitou fyziologickou a metabolickou funkci (Sadowska & Swiderski, 2020). V lidském těle je ho přibližně 1 g a je tak po železe a zinku třetím nejrozšířenějším stopovým prvkem v těle (Arora & Arora 2017). Limit, který nastavila EFSA (2004) pro denní příjem křemíku činí 20–50 mg, přičemž UL je stanoveno na 700 mg/den. Křemík byl nejvíce vyluhován opět čajem JM z hrnku č. 12, a to 1,69 mg/l (průměrně 1,52 mg/l), přičemž v samotném čaji ho bylo 0,32 mg/l. Příjem křemíku z námi testovaného čaje by byl tedy naprosto zanedbatelný. Navíc, jak již bylo zmíněno, jeho příjem by nepředstavoval riziko. Naopak může napomoci vyloučení hliníku z těla (Exley et al. 2006). Co se týče zinku, tam je ADI cca 10 mg za den (EFSA 2014). Nejvíce zinku vyluhoval

čaj Sonnentor, a to průměrně 0,39 mg/l, přičemž nejvíce se vyluhovalo z hrnku č. 1 (0,40 mg/l). I zde by byl jeho příjem více méně zanedbatelný.

Ačkoli byly koncentrace vyluhovaného olova velice nízké, a v případě kadmia v naprosté většině případů pod DL, olova se vyluhovalo průměrně 0,02 mg/l a kadmia 0,001 mg/l. Je zajímavé, že průměrná koncentrace olova v blanku čaje Sonnentor (tedy nálevu čaje ve skle) byla nad DL (0,0019 mg/l). Průměrné hodnoty olova u blanků čajů Julius Meinl, Jemča a Pickwick se nacházely pod DL. Jak bylo patrné na grafu 4 (kap. 5.3.3), nejvíce olova bylo ve výluhu z hrnku č. 4 (jenž dle měření XRF tvořilo téměř 26 % glazury), přičemž nejvíce se vyluhovalo čajem Jemča (60,61 µg/l), na druhém místě byl Julius Meinl (40,89 µg/l), dále Sonnentor Ibišek (28,68 µg/l) a nejméně olova bylo v nálevu čaje Pickwick (21,50 µg/l). Tento hrnek také obsahoval nejvíce olova v glazuře – 146 mg/g, jak je vidět v tabulce I a, b v samostatné příloze. Ačkoli však obsahoval takové množství, je vidět, že do čajového nálevu se uvolnila jen jeho malá část. Avšak jak dokazuje následující případ, ne vždy tomu tak je. V roce 2013 byl jednašedesátiletý muž, zaměstnáním elektrikář, hospitalizován ve Vinohradské nemocnici s pěti denní zácpou, bolestmi břicha a občasným zvracením. Po různých vyšetřeních bylo nakonec zjištěno, že muž byl otráven olovem (prokázáno bazofilní tečkování erytrocytů) a jehož hodnota v krvi byla (0,68 mg/l), tedy 8,4x vyšší, než je přípustný limit pro běžnou populaci. Zdrojem intoxikace byla olovnatá glazura džbánu, ze kterého muž byl zhruba 3 měsíce čaj s citrónem (pH výluhu bylo 3,5) (Hoffmanová et al. 2016).

Nicméně výše diskutovaný džbánek však neměl certifikát pro styk s potravinami dle vyhlášky č. 38/2001 Sb., a tudíž by vůbec neměl být tímto způsobem používán. Je však otázkou, do jaké míry si je toho široká veřejnost vědoma. Pro běžnou populaci může být často problém zjistit, zda je jimi zakoupená keramika užitková či nikoli. Keramické nádobí je vcelku častým dárkem. Ačkoli je otrava olovem v souvislosti s neprofesionální expozicí tomuto kovu ve vyspělých zemích výjimečnou situací provázenou nespecifickými symptomy, a tak může zůstat nerozpoznána (Hoffmanová et al. 2016).

Další případ otravy byl zaznamenán v New Yorku v listopadu 2020, kde se olovem otrávil pětičlenná rodina, včetně malého dítěte, v důsledku dlouhodobého užívání keramického nádobí původem z Mexika. Všichni členové rodiny měli hladiny olova v krvi v rozmezí od 0,5 µg/l do 5,3 µg/l. Problémy, zejména u tehdy 3letého dítěte, se objevovaly už od roku 2017. Hladina olova v krvi dítěte byla 0,7 µg/l, tedy nad tehdejší referenční hodnotou (0,5 µg/l (5 µg/dl))² (CDC, 2012), ale pod prahem ministerstva zdravotnictví 0,1 µg/l, potřebné pro domovní prohlídku. Dnes je v USA referenční hodnota olova v krvi u dětí 0,35 µg/l³. Prohlídka nádobí byla doporučena až v roce 2018. Na tento případ upozornil Hore et al. (2022).

Avšak, jak podotýká Lehman (2002), přítomnost velkého množství oxidu olovnatého v glazuře nemusí být automaticky považována za alarmující, protože oxid olovnatý se úspěšně a bezpečně používá po mnoho let, ale je nesmírně důležité, aby glazury, které jej obsahují, byly správně formulovány, a tak se zabránilo vyluhování olova. Toho se běžně dosahuje fritováním, kdy je oxid olovnatý kombinován s vysokým množstvím oxidu křemičitého. Olovo je pak pevně

² CDC (Centers for Disease Control and Prevention, 2021. Available from: <https://www.cdc.gov/nceh/lead/default.htm>

³ CDC, Childhood Lead Poisoning Prevention, Blood Lead Reference Value, Available from: <https://www.cdc.gov/nceh/lead/data/blood-lead-reference-value.htm>

vázáno v silikátové matici, díky čemuž je méně vyluhovatelné. Olovo se stále využívá, i když méně než u starých keramických výrobků, a může představovat riziko, pokud není správně použito (Velayudhan & Mucalo 2014).

6.2.2 Podobné pokusy

Jak bylo zmíněno dříve (viz kapitola 3.4) Velayudhan & Mucalo (2014) z Nového Zélandu testovali keramické nádobí od starožitného (od r. 1890) až po současné. Mimo jiné techniky používali také XRF a hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), pro elementární analýzu glazur a výluhů. Jako loužidlo byl, kromě jiných, použit černý čaj (v některých případech s mlékem či citrónem). Čaj s citrónem měl pH 3,2. Námi testované čaje měly pH v průměru 2,8. Sledovali koncentraci B, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Ag, Cd, Sn, Ba, Ti, Pb, U. Co se týče výsledků měření XRF, křemík byl zastoupen průměrně 30 % (u nás 58 %) a hliník 12 %, což bylo v našem pokusu stejné. Keramika obsahovala okolo 1 % vápníku, až na jeden kus, který obsahoval 15 % (u nás to bylo 9 %), okolo 0,1 % fosforu, jeden (A7) 6 % (u nás to bylo průměrně 2,6 %), okolo 0,03 % manganu (u nás průměrně 0,7 %). Zirkonium se pohybovalo v rozmezí 99–738 ppm (0,01 – 0,07 %) (u nás 2,6 %) a olovo 29–3907 ppm (0,003 – 0,39 %) (u nás průměrně 2,2 %, avšak je nutné zmínit, že u většiny hrnků byl obsah pod 1 %, zatímco hrnek č. 4 obsahoval bezmála 26 %). Jak již bylo dříve zmíněno, výsledky měření, které provedli Velayudhan & Mucalo (2014) naznačují, že v moderní keramice se používá méně olova a je nahrazováno hlavně baryem (zvýraznění barev v glazuře). My jsme bohužel baryum pomocí XRF neměřili, avšak vzhledem k vyšším vyluhovaným koncentracím barya lze usuzovat, že i námi testovaná keramika obsahovala podstatné množství barya v glazuře.

Lehman (2002) dále tvrdí, že keramika podrobena tomuto testu by měla uvolňovat maximálně od 500–2000 ppm (0,05 – 0,2 %) olova, aby mohla být považována za bezpečnou pro styk s potravinami. K výše popsanému vyluhování byla tedy použita 4% kyselina octová (za standardních podmínek pokusu již dříve popsaných), a to proto, protože kovy, jako je olovo, mohou mít (dle Lehmana 2002) vyšší tendenci k vyluhování z glazur, když jsou vystaveny kyselým podmínkám.

Anderson et al. (2017), zkoumali míru expozice olovu při konzumaci kávy a čaje z keramických hrnků. Měřili obsah vyluhovaného olova (ve dvou časových intervalech) a dle odhadované míry konzumace daných nápojů byla vypočítána přibližná míra expozice olovu. Výsledky potom porovnávali s americkými limity pro pitnou (EPA 15 ppm) a balenou (FDA 5 ppm) vodu a s limity pro „bezpečnou“ úroveň příjmu olova (MADL: 0,5 µg/den, NSRL: 15 µg/den). Jako loužicí média byla použita horká voda, káva a černý čaj. Olovo bylo zjištěno ve více než 90 % vzorků nápojů; ve většině případů byla koncentrace podobná analytickému limitu detekce (0,2 µg/l). Naměřené koncentrace olova v čaji se pohybovaly od <0,2 do 1,6 µg/l. Při použití průměrné koncentrace olova 0,2 µg/l a průměrného denního příjmu čaje 0,36 l by denní dávka olova ze spotřeby čaje byla 0,071 µg. Při použití maximální koncentrace olova 8,6 µg/l a stejného průměrného denního příjmu čaje 0,36 l by denní dávka olova ze spotřeby čaje byla 3,05 µg/den neboli přibližně šestinásobek současného MADL. Pro srovnání, v našem pokusu se vyluhovalo průměrně 10x více, tedy 20 µg/l a limit MADL by byl překročen. Stejně tak jako v našem případě, nebyly zjištěny statisticky významné rozdíly v naměřených

koncentracích mezi retenčními časy. Avšak byly zjištěny statisticky významné rozdíly v koncentracích olova naměřených v jednotlivých šálcích, což ukazuje, že koncentrace olova byly závislé na použitém šálku, spíše než na nápoji nebo loužící době.

6.3 Limity pro některé rizikové prvky

Pro osoby, které jsou při výkonu své profese vystaveni olovu, je přípustný limit koncentrace olova v krvi 0,4 mg/l, pro běžnou populaci je referenční hodnota 0,1 mg/l, respektive HBM pro ženy v reprodukčním věku a pro děti do 150 µg/l, pro muže a ženy starší 45 let do 250 µg/l (Ewers 1999, Černá et al. 2012). Dle nejnovější verze vyhlášky č. 252/2004 Sb. je nejvyšší mezní hodnota olova v pitné vodě 10 µg/l (a pro kadmium 5,0 µg/l). Pro nápoje, jako takové, nejsou limity pro kadmium a olovo navrženy. Nařízení komise (EU) č. 2021/1317, kterým se mění nařízení (ES) č. 1881/2006 o obsahu olova v některých potravinách, se zmiňuje (mimo jiné) o limitu 0,5 mg/kg čerstvé hmotnosti (ovoce), pro nápoje pro kojence a malé děti, včetně ovocných šťáv, připravených louhováním nebo vařením. Jak již bylo zmíněno, EFSA zpřísnila limit pro olovo. Tzv. dočasný tolerovatelný týdenní příjem (PTWI) činil 0,025 mg/kg tělesné hmotnosti. Ale jak již bylo zmíněno výše, takový limit byl uznán za nedostatečný (EFSA 2010). Pro profesionální expozici olovu stanovuje Nařízení 98/24/EC limit 70 µg/dl (tedy 700 µg/l). Jde však vidět, že například limity olova v krvi pro děti jsou v USA daleko přísnější než v Evropě.

Jde vidět, že problematika limitů je složitá. Zabývali se jí například Wong et al. (2022). Podotýkají, že např. limit PTWI pro arsen stanovený JECFA na 0,015 mg/kg tělesné váhy za týden (tedy 2,14 µg/kg/den) v roce 1988 (JECFA 1988), byl po pozdější analýze v roce 2011 shledán nedostačujícím (JECFA 2010, Wong et al. 2022), a byl proto stažen, ale dosud nenahrazen limitem novým. Například EPA nastavila v roce 1991 limit pro příjem anorganického arsenu na 0,3 µg/kg/den (EPA 1995). Pro kadmium byl původně limit nastavený JECFA (1988) na 0,007 mg/kg/den (Wong et al. 2022). Tento limit byl nahrazen prozatímním tolerovatelným měsíčním příjmem (PTMI) na 25 µg/kg/měsíc v roce 2010 (WHO 2019). Převědeme-li to na denní hodnotu, za předpokladu 30 dnů v měsíci, je PTMI 0,83 µg/kg/den. V roce 2009 EFSA stanovila v roce PTWI na 2,5 µg/kg/týden (0,36 µg/kg/den), při které se neočekávají nepříznivé účinky. Průměrná dietární expozice kadmia u dospělých v celé Evropě se pohybuje kolem této úrovně. Některé skupiny populace – vegetariáni, děti, kuřáci a lidé žijící ve vysoce kontaminovaných oblastech – mohou mít vyšší úroveň expozice, a to až dvojnásobku TWI. EFSA však dospěla k závěru, že i u těchto skupin by bylo riziko nežádoucích účinků velmi nízké, což bylo v roce 2011 znovu potvrzeno (EFSA, 2012, EFSA 2011). I pro olovo se limity změnily. V roce 1999 JECFA stanovila PTWI pro olovo na 25 µg/kg/týden (PTDI 3,57 µg/kg/den). Podobně JECFA stanovila základní hladinu olova pro 2leté děti na 0,11 µg/kg/den. Úroveň základní expozice pro dospělé byla stanovena na 0,03 µg/kg/den (JECFA 2011, Wong et al. 2022). V roce 2011 však došlo ke změně, protože bylo zjištěno, že pro olovo neexistují žádné bezpečné koncentrace. Limity olova v pitné vodě se mezi agenturami liší. FDA má limit pro balenou vodu pro olovo na 5 ppm, zatímco WHO má směrnici pro limit olova ve vodě 10 ppm (FDA, 2019; WHO, 2011).

6.4 Závěrem

Tato práce se pokusila zjistit míru uvolňování rizikových prvků z keramické glazury vlivem nízkomolekulárních organických kyselin obsažených ve vybraných čajích zakoupených na českém trhu. Snažila se tak simulovat situaci při běžném užívání keramiky a tím zjistit, zda je riziko případné otravy prvky uvolněnými z keramiky signifikantní. Z výsledků této práce vyplývá, že ač je riziko otravy obecně velmi nízké, přece není zcela zanedbatelné. Pro představu, čaj Julius Meinl, kde byla průměrná koncentrace vyluhovaného olova 19,10 $\mu\text{g/l}$ by musela být přibližně 209x vyšší, aby byla koncentrace na povolených 4,0 mg/l, jak udává Vyhláška 38/2001 Sb. Nicméně, nejvyšší mezní hodnota pro pitnou vodu (10 $\mu\text{g/l}$ dle vyhlášky č. 252/2004 Sb.) by byla překročena více jak 2x. Což může představovat problém pro lidi, jejichž denní příjem tekutin se omezuje hlavně na čaj, a také pro lidi s onemocněním ledvin (Harari et al. 2018). Lze tedy říci že, neexistuje žádná „bezpečná“ hranice příjmu olova, a proto by dlouhodobé pití z takového hrnku bylo velmi rizikové.

Obecně však lze říci, že pokud pro každodenní použití nebudou používány hrnky staré, s poškozenou glazurou nebo hrnky vyrobené za dekorativním účelem či zakoupené v rozvojových zemích, kde nelze ověřit jejich nezávadnost, mělo by být riziko, zejména akutní otravy, malé. Ovšem při opakovaném používání nevhodných keramických nádob (např. již zmíněné dekorativní keramiky, která bývá někdy používána jako užitková, ačkoli k tomu není určena a její prvkové složení nemusí být kontrolováno) by mohlo dojít k chronické otravě. Proto je lepší zejména kyselé nápoje nepít z jednoho hrnku příliš často a dlouhodobě. Přestože bylo zjištěno, že koncentrace rizikových prvků byla obecně nízká, riziko nebezpečí nelze vyvrátit. A proto by bylo dobré provést ještě další šetření za podobných podmínek, tedy za použití některých často konzumovaných ovocných čajů či jiných kyselých nápojů jako loužicího činidla, a použít větší vzorek keramiky.

7 Závěr

- Byla potvrzena hypotéza, že a) keramické glazury mohou obsahovat rizikové prvky, b) že se tyto rizikové prvky mohou za určitých podmínek působením organických kyselin obsažených v ovocných čajích uvolňovat a za c) že konzumace takto připraveného čaje může představovat zdravotní riziko.
- Bylo potvrzeno, že každý z testovaných čajů měl schopnost luhovat jiné množství prvků včetně těch rizikových.
- Bylo zjištěno, že příliš nízké pH může naopak blokovat uvolňování např. olova z keramické glazury.
- Většina testovaných keramických hrnků sice obsahovala rizikové prvky, avšak v čajových výluzích byla většina z nich ve většině případů pod mezí detekce.
- Bylo zjištěno, že při delším luhování se koncentrace vyluhovaných prvků ve většině případů zvyšovaly, avšak mezi luhováním 12 a 24 hodin již neexistuje statisticky významný rozdíl.
- Vzhledem k obecně velmi nízkým koncentracím rizikových prvků vyluhovaných z (námi testované) keramické glazury se dá říci, že riziko chronické otravy je nízké, avšak za určitých okolností možné a riziko, zejména chronické otravy, nelze zcela vyloučit. Toto je patrné zejména v případě manganu, kde by samotné vypití více jak tří hrnků denně (bez dalších zdrojů příjmu) znamenalo překročení limitu pro denní příjem manganu.

8 Literatura

- Abadin H, Ashizawa A, Lladós F, Stevens YW. 2007. Toxicological profile for lead. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Available: <https://stacks.cdc.gov/view/cdc/37676>
- Aderemi TA, Adenuga AA, Oyekunle JAO, Ogunfowokan AO. 2017. High level leaching of heavy metals from colorful ceramic foodwares: a potential risk to human. *Environ Sci Pollut Res Int.*;24(20):17116-17126. DOI: 10.1007/s11356-017-9385-7
- Ajmal M, Khan A, Nomani AA, Ahmed S. 1997. Heavy metals: leaching from glazed surfaces of tea mugs. *Sci Total Environ.* 207(1):49-54. doi: 10.1016/s0048-9697(97)00244-1. PMID: 9397599.
- Anderson GL, Garnick L, Fung MS, Gaffney SH. 2017. A pilot study to assess lead exposure from routine consumption of coffee and tea from ceramic mugs: comparison to California Safe Harbor Levels. *Food Contamination* 4:4. DOI: [10.1186/s40550-017-0049-7](https://doi.org/10.1186/s40550-017-0049-7)
- Arora M, Arora, E. 2017. The promise of silicon: Bone regeneration and increased bone density. *J. Arthrosc. Jt. Surg.* 4(3):103–105. DOI: [10.1016/j.jajs.2017.10.003](https://doi.org/10.1016/j.jajs.2017.10.003)
- Ash C, Tejnecký V, Borůvka L, Drábek O. 2016. Different low-molecular-mass organic acids specifically control leaching of arsenic and lead from contaminated soil. *J Contam Hydrol.* 187:18-30. DOI: [10.1016/j.jconhyd.2016.01.009](https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.01.009)
- Assimon SA, Adams MA, Jacobs RM, Bolger PM. 1997. Preliminary assessment of potential health hazards associated with barium leached from glazed ceramic ware. *Food Addit Contam* 14:483–490. DOI: [10.1080/02652039709374555](https://doi.org/10.1080/02652039709374555)
- Barbosa F, Jr, Tanus-Santos JE, Gerlach RF, Parsons PJ. 2005. A critical review of biomarkers used for monitoring human exposure to lead: advantages, limitations, and future needs. *Environ Health Perspect.* 113:1669–74. DOI: [10.1289/ehp.7917](https://doi.org/10.1289/ehp.7917)
- Beldi G, Jakubowska N, Peltzer MA, Simoneau C. 2016. Testing Approaches for the Release of Metals From Ceramic Articles: In Support of the Revision of the Ceramic Directive 84/500/EEC. Publications Office of the European Union, Luxembourg (86 pp.).
- Belgaied JE. 2003. Release of heavy metals from Tunisian traditional earthenware. *Food Chem Toxicol.* 41(1):95-8. DOI: [10.1016/s0278-6915\(02\)00202-8](https://doi.org/10.1016/s0278-6915(02)00202-8)
- Belgaied JE. 2003. Release of heavy metals from Tunisian traditional earthenware. *Food Chem Toxicol.* 41(1):95-98. DOI: [10.1016/s0278-6915\(02\)00202-8](https://doi.org/10.1016/s0278-6915(02)00202-8)
- Britt J. 2007. The complete guide to high-fire glazes: glazing and firing at cone 10. Lark Books, USA, p 27 cit. In: Aderemi et al. 2017
- Brunton PA, Hussain A. 2001. The erosive effect of herbal tea on dental enamel. *J Dent.* 29(8):517-20. DOI: [10.1016/s0300-5712\(01\)00044-6](https://doi.org/10.1016/s0300-5712(01)00044-6)
- Buldini, P.L., 1977. Influence of coloring oxides on heavy metals release from ceramic glazes. *Bull. Am. Ceram. Soc.* 56 (11):1012–1014 cit. In: Demont 2012

- Casasola R, Rincón JM, Romero M. 2012. Glass–ceramic glazes for ceramic tiles: a review. *Journal of Materials Science*. **47**: 553-582. DOI:[10.1007/s10853-011-5981-y](https://doi.org/10.1007/s10853-011-5981-y)
- CDC (Centers for Disease Control and Prevention). 2012. Response to Advisory Committee on Childhood Lead Poisoning Prevention Recommendations in Low Level Lead Exposure Harms Children: A Renewed Call of Primary Prevention. Background. Available from: https://www.cdc.gov/nceh/lead/acclpp/cdc_response_lead_exposure_recs.pdf
- Consumer product safety: glazed ceramics and glassware regulations — dealer information. Ottawa: Health Canada; [modified 2015]. Available: www.hc-sc.gc.ca/cps-spcc/pubs/indust/ceramics-ceramiques/index-eng.php (accessed 2016 Mar. 14).
- Council of the European Communities. 1984. Council Directive of 15 October 1984 on the approximation of the laws of the Member States relating to ceramic articles intended to come into contact with foodstuffs (84/500/EEC). Off. J. Eur. Communities No L 277 (12)
- Černá M, Krsková A, Cejchanová M, Spěváčková V. 2012. Human biomonitoring in the Czech Republic: a overview. *Int J Hyg Environ Health*; **215**(2): 109–119. DOI: [10.1016/j.ijheh.2011.09.007](https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.09.007)
- Demont M, Boutakhrit K, Fekete V, Bolle F, Van Loco J. 2012. Migration of 18 trace elements from ceramic food contact material: influence of pigment, pH, nature of acid and temperature. *Food Chem Toxicol*. **50**(3-4):734-43. DOI: [10.1016/j.fct.2011.12.043](https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.12.043)
- Dong Z, Lu L, Tang Y, Wang J. 2013. Migration of toxic metals from ceramic food packaging materials into acid food stimulants. *Mathematical problems in engineering*, Vol 13. Hindawi Publishing Corporation, USA, pp 12–17. Article ID 759018 cit. In: Aderemi et al. 2017
- EFSA (European Food Safety Authority). 2004. Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to the Tolerable Upper Intake Level of silicon. Request N° EFSA-Q-2003-018 EFSA J. **60**, 1–11. DOI: 10.2903/j.efsa.2004.60 Available from: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2004.60>
- EFSA. 2004. Opinion of the Scientific Panel on Dietetic products, nutrition and allergies [NDA] related to the Tolerable Upper Intake Level of Boron (Sodium Borate and Boric Acid). *EFSA Journal*; **2**(8):80, 22 pp. DOI: 10.2903/j.efsa.2004.80
- EFSA. 2009. Cadmium in food - Scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on cadmium in food. (Question No EFSA-Q-2007-138). *The EFSA Journal* **9**(8), 1-139. DOI: 10.2903/j.efsa.2009.980 cit. In: EFSA sets lower tolerable intake level for cadmium in food. Available from: <https://www.efsa.europa.eu/en/news/efsa-sets-lower-tolerable-intake-level-cadmium-food>
- EFSA. 2010. Panel on contaminants in the food chain (CONTAM); scientific opinion on lead in food. *EFSA J.*, **8** (4), p. 1570. 151 pp. DOI: [10.2903/j.efsa.2010.1570](https://doi.org/10.2903/j.efsa.2010.1570)

- EFSA. 2011. Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on tolerable weekly intake for cadmium. *EFSA J.* **9**(2):1975, 19 pp. DOI: [10.2903/j.efsa.2011.1975](https://doi.org/10.2903/j.efsa.2011.1975)
- EFSA. 2012. Cadmium Dietary Exposure in the European Population. *EFSA Journal*; **10**(1):2551. DOI: 10.2903/j.efsa.2012.2551. Available from: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2012.2551>
- EFSA. 2014. Scientific Opinion on Dietary Reference Values for zinc. *EFSA Journal* 2014; **12**(10):3844. DOI: 10.2903/j.efsa.2014.3844
- EPA. 1995. Arsenic, Inorganic (CASRN 7440-38-2) IRIS | US EPA (1995). Available from: https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0278_summary.pdf cit. In: Wong 2022
- Etim EU. 2019. Assessment of Leachable Toxic Metals in Glazed Ceramic Dinnerware's in Ibadan, Southwestern Nigeria. *African Journal of Applied Research*, **5**:2, Available from: <http://www.ajaronline.com/index.php/AJAR/article/download/321/239> (accessed March 2022)
- Evropská komise. 2021. Nařízení komise (EU) č. 2021/1317 ze dne 9. srpna 2021, kterým se mění nařízení (ES) č. 1881/2006, pokud jde o maximální limity olova v některých potravinách. Available from: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/HTML/?uri=CELEX:32021R1317>
- Evropský parlament a Rada EU. 2011. Nařízení EP č. 1169/2011 ze dne 25. října 2011 o poskytování informací o potravinách spotřebitelům, o změně nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1924/2006 a (ES) č. 1925/2006 a o zrušení směrnice Komise 87/250/EHS, směrnice Rady 90/496/EHS, směrnice Komise 1999/10/ES, směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/13/ES, směrnic Komise 2002/67/ES a 2008/5/ES a nařízení Komise (ES) č. 608/2004. Available from: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:304:0018:0063:CS:PDF>
- Ewers U, Krause C, Schulz C, Wilhelm M. 1999. Reference values and human biological monitoring values for environmental toxins. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **72**:255-260. DOI: [10.1007/s004200050369](https://doi.org/10.1007/s004200050369)
- Exley C, Korchazhkina O, Job D, Strekopytov S, Polwart A, Crome P. 2006. Non-invasive therapy to reduce the body burden of aluminium in Alzheimer's disease. *J Alzheimers Dis.* **10**(1):17-24; discussion 29-31. DOI: [10.3233/jad-2006-10103](https://doi.org/10.3233/jad-2006-10103)
- FDA. 2019. eCFR — Code of Federal Regulations. 21 CFR 165.110 Bottled Water. Available from: <https://www.ecfr.gov/current/title-21/chapter-I/subchapter-B/part-165/subpart-B/section-165.110> cit. In: Wong 2022
- 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](https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1776677)

- Flaten TP. 2002. Aluminium in tea – Concentrations, speciation and bioavailability. *Coordination Chemistry Reviews*. **228**(2):385-395. DOI: [10.1016/S0010-8545\(02\)00036-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00036-X)
- Fralick M, Thompspon A, Mourad O. 2016. Lead toxicity from glazed ceramic cookware. *CMAJ*. **188**(17-18):E521-E524. DOI: [10.1503/cmaj.160182](https://doi.org/10.1503/cmaj.160182)
- Gholizadeh A, Coblinski JA, Saberioon M, Ben-Dor E, Drábek O, Demattê JAM, Borůvka L, Němeček K, Chabrilat S, Dajčl J. 2021. vis-NIR and XRF Data Fusion and Feature Selection to Estimate Potentially Toxic Elements in Soil. *Sensors (Basel)*. **21**(7):2386. DOI: [10.3390/s21072386](https://doi.org/10.3390/s21072386)
- 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
- Gilfillan SC. 1965. Lead poisoning and the fall of Rome. *J Occup Med.* **7**:53-60. PMID: 14261844. (In Ajmal et al., 1997)
- Halpin MK, Carroll DM, Burns D, Toal J. 1978. The release of cadmium from ceramic tableware towards a method of test. *Third International Symposium on Ceramics: Proceedings of the Session on Lead and Cadmium Release From Ceramic Glazes.* Commission of the European Communities EUR 5956, Brussels, pp. 48–68 cit. In: Turner 2019
- Harari F, Sallsten G, Christensson A, Petkovic M, Hedblad B, Forsgard N, Melander O, Nilsson PM, Borné Y, Engström G, Barregard L. 2018. Blood Lead Levels and Decreased Kidney Function in a Population-Based Cohort. *Am J Kidney Dis.* **72**(3):381-389. DOI: [10.1053/j.ajkd.2018.02.358](https://doi.org/10.1053/j.ajkd.2018.02.358)
- Hartz JJ, Procopio A, Attin T, Wegehaupt FJ. 2011. Erosive Potential of Bottled Salad Dressings. *Oral Health Prev Dent.* **19**(1):51-57. DOI: [10.3290/j.ohpd.b898955](https://doi.org/10.3290/j.ohpd.b898955)
- Hayes RB. 1997. The carcinogenicity of metals in humans. *Cancer Causes Control* **8**:371–385. DOI: [10.1023/a:1018457305212](https://doi.org/10.1023/a:1018457305212)
- Health Canada. 2013. Final Human Health State of the Science report on lead. Ottawa: Health Canada; 2013. Available: www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/dhhsr1-rpecscepsh/index-eng.php (accessed 2015 Dec. 9) Cat.: H144-4/2012E-PDF, ISBN: 978-1-100-21304-0
- Henden E, Cataloglu R, Aksuner N. 2011. Determination of arsenic leaching from glazed and non-glazed Turkish traditional earthenware. *Sci Total Environ* **409**(15):2993-6. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2011.04.027](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.027)
- Henden E, Cataloglu R, Aksuner N. 2011. Determination of arsenic leaching from glazed and non-glazed Turkish traditional earthenware. *Sci Total Environ.* **409**(15):2993-6. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2011.04.027](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.027)

- Hernandez Avila M, Romieu I, Rios C, Rivero A, Palazuelos E. 1991. Lead-glazed ceramics as major determinants of blood lead levels in Mexican women. *Environ Health Perspect.* **94**:117-120. DOI: [10.1289/ehp.94-1567967](https://doi.org/10.1289/ehp.94-1567967)
- Hight SC. 2001. Determination of lead and cadmium in ceramicware leach solutions by graphite furnace atomic absorption spectroscopy: method development and interlaboratory trial. *J AOAC Int.* **84**(3): 861–872. DOI: 10.1093/jaoac/84.3.861
- Hoffmanová I, Kačírková P, Kučerová I, Ševčík R, Sánchez D. 2016. Otrava olovem – překvapivá příčina bolestí břicha, obstrukce a anémie. *Vnitr Lek.* **62**(2):157-163. Available from: <https://www.casopisvnitrnilekarstvi.cz/pdfs/vnl/2016/02/13.pdf>
- Hopper R (2006) *Ceramics: a lifetime of works, ideas and teachings*. F+ W Media, USA, p 34 cit. In: Aderemi et al. 2017
- Hore P, Alex-Oni K, Bardhi N, Sedlar S. 2022. *Notes from the Field: Lead Poisoning in a Family of Five Resulting from Use of Traditional Glazed Ceramic Ware — New York City, 2017–2022*. *MMWR Morb Mortal Wkly Rep*; **71**:743–744. DOI: [10.15585/mmwr.mm7122a3](https://doi.org/10.15585/mmwr.mm7122a3)
- Hou X, Jones BT. 2000. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. DOI: 10.1002/9780470027318.a5110
- Hubová P, Tejnecký V, Češková M, Borůvka L, Němeček K, Drábek O. 2018. Behaviour of aluminium in forest soils with different lithology and herb vegetation cover. *J Inorg Biochem* **181**:139-144. DOI: [10.1016/j.jinorgbio.2017.09.017](https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.09.017)
- Chappell WR, Abernathy CO, Calderon RL, Thomas DJ. 2003. Arsenic exposure and health effects. *Proceedings of the fifth international conference on arsenic exposure and health effects*. San Diego, California cit. In: Aderemi 2017
- Cheson BD, Rom WN, Webber RC. 1984. Basophilic stippling of red blood cells: a nonspecific finding of multiple etiology. *Am J Ind Med.* **5**(4):327-34. PMID: 6202140. DOI: [10.1002/ajim.4700050409](https://doi.org/10.1002/ajim.4700050409)
- Izquierdo-Vega JA, Arteaga-Badillo DA, Sánchez-Gutiérrez M, Morales-González JA, Vargas-Mendoza N, Gómez-Aldapa CA, Castro-Rosas J, Delgado-Olivares L, Madrigal-Bujaidar E, Madrigal-Santillán E. 2020. Organic Acids from Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.)-A Brief Review of Its Pharmacological Effects. *Biomedicines.* **8**(5):100. DOI: [10.3390/biomedicines8050100](https://doi.org/10.3390/biomedicines8050100)
- JECFA. 1988. Arsenic (WHO Food Additives Series 24). Arsenic (1988), p. 658. Available from: <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v024je08.htm> cit. In: Wong 2022
- JECFA. 2000. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), Fifty-third meeting, WHO Food additives series 44, Safety evaluation of lead, World Health Organization, Geneva, 2000, Available from: <https://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v44jec12.htm>

- JECFA. 2010. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Summary and Conclusions Issued 16 March 2010 in Rome. JECFA/72/SC. Available from: <https://www.who.int/publications/i/item/JECFA-72-SC>
- JECFA. 2011. Safety Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants Prepared by the Seventy-Third Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) WHO FOOD ADDITIVES SERIES: 64. World Health Organization, Geneva, 2011 Available from: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44521/9789241660648_eng.pdf;jsessionid=B533DA04C8061C49DE0B08B8FC9F2C45?sequence=1
- Khan SA, Din ZU, Ihsanullah ZA, Zubair A. 2011. Levels of selected heavy metals in drinking water of Peshawar City. *Int Journal of Science Nature* **2**(3):648–652. Available from: https://www.researchgate.net/publication/268502978_Levels_of_selected_heavy_metals_in_drinking_water_of_Peshawar_city
- Klein M, Namer R, Harpur E, Corbin R. 1970. Earthenware containers as a source of fatal lead poisoning. *N Engl J Med.* **283**(13):669-72. DOI: [10.1056/NEJM197009242831302](https://doi.org/10.1056/NEJM197009242831302)
- Kosnett MJ, Wedeen RP, Rothenberg SJ, Hipkins KL, Materna BL, Schwartz BS, Hu H, Woolf A. 2007. Recommendations for medical management of adult lead exposure. *Environ Health Perspect.* **115**(3):463-71. PMID: 17431500; PMCID: PMC1849937. DOI: [10.1289/ehp.9784](https://doi.org/10.1289/ehp.9784)
- Kowalczyk E, Givélet L, Amlund H, Sloth JJ, Hansen M. 2022. Risk assessment of rare earth elements, antimony, barium, boron, lithium, tellurium, thallium and vanadium in teas. Wiley-VCH. *EFSA Journal* Vol. 20 No. S1. DOI: [10.2903/j.efsa.2022.e200410](https://doi.org/10.2903/j.efsa.2022.e200410)
- Krinitz B, Franco V. 1973. *J Assoc Off Anal Chem* **56**:869-875 cit. In: Ajmal et al. 1997
- Krinitz B. 1974. *J Assoc Off Anal Chem* **57**:966-969. cit. In: Ajmal et al. 1997
- Larsson SC, Wolk A. 2016. Urinary cadmium and mortality from all causes, cancer and cardiovascular disease in the general population: systematic review and meta-analysis of cohort studies. *Int J Epidemiol.* **45**(3):782-91. DOI: [10.1093/ije/dyv086](https://doi.org/10.1093/ije/dyv086)
- Lehman RL. 2002. Lead Glazes for Ceramic Food Ware. Research: International Lead Management Centre, Triangle Park, NC, USA. Available from: <https://studylib.net/doc/18053508/lead-glazes-for-ceramic-foodware>
- Lessler MA. 1988. Lead and lead poisoning from antiquity to modern times. *Ohio J. Sci.* **88** (3), 78–84. Available from: [V088N3_078.pdf \(674.0Kb\)](https://doi.org/10.1088/N3_078.pdf)
- Li Y, Zhang J. 2021. Exposure to lead and cadmium of the Belgian consumers from ceramic food contact articles. *Toxicol Rep.* **8**:548-556. DOI: [10.1016/j.toxrep.2021.02.015](https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2021.02.015)
- Li Y. 2020. Migration of metals from ceramic food contact materials. 2: Migration kinetics under various conditions and the influence of conventional thermal heating and microwave heating on migration. *Food packaging and shelf life*, **24**:100494. DOI: [10.1016/j.fpsl.2020.100494](https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100494)

- Mass MJ. 1992. Human carcinogenesis by arsenic. *Environ Geochem Health* **149**(2):49–54. DOI: [10.1007/BF01783628](https://doi.org/10.1007/BF01783628)
- Matte TD, Proops D, Palazuelos E, Graef J, Avila Hernandez M. 1994. Acute high-dose lead exposure from beverage contaminated by traditional mexican pottery. *Lancet* **344** (8929), 1064–1065. DOI: [10.1016/S0140-6736\(94\)91715-9](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(94)91715-9)
- Ministerstvo zdravotnictví. 2001. Vyhláška č. 38 ze dne 19. ledna 2001 o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmu. Česká republika. Příloha 9, oddíl 1. Available from: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-38#prilohy>
- Mohamed N, Chin YM, Pok FW. 1995. Leaching of lead from local ceramic tableware. *Food Chem* **4**:245–249. DOI: [10.1016/0308-8146\(95\)00035-H](https://doi.org/10.1016/0308-8146(95)00035-H)
- Mohammed JS. 2017. A brief review on Ion Exchange Chromatography. *PharmaTutor*. **5**(2); 30-38. Available from: <https://www.pharmatutor.org/articles/breif-review-on-ion-exchange-chromatography>
- Mourareau R. 1978. Harmonization in the European Community of the regulations on the extraction of toxic metal elements from ceramic articles. Third International Symposium on Ceramics: Proceedings of the Session on Lead and Cadmium Release From Ceramic Glazes. Commission of the European Communities EUR 5956, Brussels, pp. 7–16 cit. In: Turner 2019
- Nigeria Punch Newspaper. 2015. Harnessing Nigeria’s ceramic resources. Published February 22nd 2015. pp 15
- Nookabkaew S, Rangkadilok N, Satayavivad J. 2006. Determination of trace elements in herbal tea products and their infusions consumed in Thailand. *J Agric Food Chem*. **54**(18):6939–44. DOI: [10.1021/jf060571w](https://doi.org/10.1021/jf060571w)
- Nordyke S. 1984. Lead in the world of ceramics. American Ceramic Society, Columbus cit. In: Aderemi et al. 2017
- Omolaoye JA, Uzairu A, Gimba CE. 2010. Heavy metal assessment of some ceramic products imported into Nigeria from China. *Archives of Applied Science Research* **2**:120–125. Available from: <https://www.scholarsresearchlibrary.com/articles/heavy-metal-assessment-of-some-ceramic-products-imported-intonigeria-from-china.pdf>
- 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](https://doi.org/10.1080/24749508.2018.1452459)
- Pan D, Li L, Wu Y, Liu T, Yu H. 2017. Characteristics and Properties of Glass-ceramics Using Lead Fuming Slag. *Journal of Cleaner Production*. DOI: [10.1016/j.jclepro.2017.12.030](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.030)
- Park SK, O’Neill MS, Vokonas PS, Sparrow D, Wright RO, Coull B, Nie H, Hu H, Schwartz J. 2008. Air Pollution and Heart Rate Variability: Effect Modification by Chronic Lead Exposure. *Epidemiology*. **19**:111–120. DOI: [10.1097/EDE.0b013e31815c408a](https://doi.org/10.1097/EDE.0b013e31815c408a)

- Perez-Arantegui J, Larrea A, Molera J, Pradell T, Vendrell-Saz M. 2004. Some aspects of the characterization of decorations on ceramic glazes. *Appl Phys* **79**:235–239. DOI: [10.1007/s00339-004-2508-2](https://doi.org/10.1007/s00339-004-2508-2)
- Phelan J, Rees J. 2003. The erosive potential of some herbal teas. *Journal of dentistry*. **31**(4):241-6. DOI: [10.1016/S0300-5712\(03\)00048-4](https://doi.org/10.1016/S0300-5712(03)00048-4)
- Rada Evropské unie. 1984. Směrnice Rady 84/500/EHS ze dne 15. října 1984 o sblížení právních předpisů členských států týkajících se keramických předmětů určených pro styk s potravinami. Evropské hospodářské společenství. Rada Evropské unie, Brusel.
- Rebeniak M, Wojciechowska-Mazurek M, Mania M, Szynal T, Strzelecka A, Starska K. 2014. Exposure to lead and cadmium released from ceramics and glassware intended to come into contact with food. *Rocz Panstw Zakl Hig.* **65**(4):301-9. PMID: 25526575.
- Rhodes D, Hopper R. 2000. *Clay and glazes for the potter*, Third edn. Krause, USA, p 15 cit. In: Aderemi et al. 2017
- Rhodes D. 1973. *Clay and glazes for the potter*, 2nd edn. A & C Black, London cit. In: Aderemi et al. 2017
- Richerson DW. 2000. *The magic of ceramics*. The American Ceramic Society, Westerville
- Rogan WJ, Dietrich KN, Ware JH, Dockery DW, Salganik M, Radcliffe J, Jones RL, Ragan NB, Chisolm JJ, Jr, Rhoads GG. 2001. The effect of chelation therapy with succimer on neuropsychological development in children exposed to lead. *N Engl J Med.* **344**(19):1421–1426. DOI: [10.1056/NEJM200105103441902](https://doi.org/10.1056/NEJM200105103441902)
- Rondevaldova J, Novy P, Tauchen J, Drabek O, Kotikova Z, Dajcl J, Mascellani A, Chrun R, Nguon S, Kokoska L. 2023. Determination of antioxidants, minerals and vitamins in Cambodian underutilized fruits and vegetables. *Food Measure* **17**:716–731. DOI: [10.1007/s11694-022-01630-9](https://doi.org/10.1007/s11694-022-01630-9)
- Rubin R, Strayer DS. 2008. Rubins pathology; *Clinicopathologic Foundations of Medicine*. 5th ed. Lippincot Williams & Wilkins; Environmental and Nutritional pathology. Available from: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=kD9VZ267wDEC&oi=fnd&pg=PA1&ots=IO2wjDQMMn&sig=ksiWoYZMu9Cx-JhDn2cCLyh-sIQ&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- Sadowska A, Świdorski F. 2020. Sources, Bioavailability, and Safety of Silicon Derived from Foods and Other Sources Added for Nutritional Purposes in Food Supplements and Functional Foods. *Applied Sciences*; **10**(18):6255. DOI: [10.3390/app10186255](https://doi.org/10.3390/app10186255)
- Sanborn MD, Abelsohn A, Campbell M, Weir E. 2002. Identifying and managing adverse environmental health effects: 3. Lead exposure. *CMAJ; Canadian Medical Association journal = journal de l'Association medicale canadienne.* **166**(10):1287-92. PMID: 12041847; PMCID: PMC111081.
- Saper RB, Phillips RS, Sehgal A, Khouri N, Davis RB, Paquin J, Thuppil V, Kales SN. 2008. Lead, mercury, and arsenic in US – and Indian-manufactured Ayurvedic medicines sold

- via the Internet. JAMA; **300**(8):915-23. PMID: 18728265; PMCID: PMC2755247. DOI: [10.1001/jama.300.8.915](https://doi.org/10.1001/jama.300.8.915)
- Satarug, S. 2012. Long-term exposure to cadmium in food and cigarette smoke, liver effects and hepatocellular carcinoma. *Curr. Drug Metab.* **13**, 257–271. DOI: [10.2174/138920012799320446](https://doi.org/10.2174/138920012799320446)
- Seth TD, Sircar S, Hasan MZ. 1973. *Bull Environ Contam Toxicol.* **10**:51. cit. In: Ajmal et al. 1997
- Sheets RW. 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**:167-175. DOI: [10.1016/S0048-9697\(97\)05431-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)05431-4)
- Sheets RW. 1998. Release of heavy metals from European and Asian porcelain dinnerware. *Sci Total Environ.* **212**(2-3):107-13. DOI: [10.1016/s0048-9697\(97\)00315-x](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(97)00315-x)
- Sheets RW. 1999. Acid extraction of lead and cadmium from newly purchased ceramic and melamine dinnerware. *Sci Total Environ;* **234**:233–7. DOI: [10.1016/s0048-9697\(99\)00166-7](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(99)00166-7)
- Shellis RP, Featherstone JD, Lussi A. 2014. Understanding the chemistry of dental erosion. *Monogr Oral Sci;* **25**:163–179. DOI: [10.1159/000359943](https://doi.org/10.1159/000359943)
- SCHER (Scientific Committee on Health and Environmental Risks). 2012. Assessment of the tolerable daily intake of barium. [place unknown]: European Commission, 22 March 2012. Available from: https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/docs/scher_o_161.pdf
- Ten Cate JM. 2000. Chemistry of demineralization and remineralisation of enamel and dentine. *Tooth wear and sensitivity*, London: Martin Dunitz;. p. 153—60.
- The Council of The European Union. 1998. COUNCIL DIRECTIVE 98/24/EC on the protection of the health and safety of workers from the risks related to chemical agents at work (fourteenth individual Directive within the meaning of Article 16(1) of Directive 89/391/EEC). Available from: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:01998L0024-20140325&from=EN>
- Toms P. 2020. *Keramikum.cz, Třídění keramických glazur ... aneb Pořádek dělá přátele.* Published: 10.01.2020 Available from: <https://keramikum.cz/clanek/trideni-keramickych-glazur> . [cit. 16.03.2022]
- Turner A. 2018. High levels of migratable lead and cadmium on decorated drinking glassware. *Sci Total Environ.* **616-617**:1498-1504. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2017.10.164](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.164)
- Turner A. 2019. Cadmium pigments in consumer products and their health risks. *Sci Total Environ.* **657**:1409-1418. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2018.12.096](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.096)
- USFDA (U.S. Food and Drug Administration). 1980. Compliance Policy Guide Sec. 545.450 Pottery (Ceramics). Available from: <www.fda.gov/> cit. In: Demont 2012.

- Velayudhan P, Mucalo M. 2014. A cursory study of the bulk and glaze composition plus metal leaching properties of a selection of antique, vintage and present day food and drink ceramic wares using XRF, FTIR, 27Al, 29Si, 31P MAS and ICP- MS for providing a characterisation of the types of domestic ceramic ware used in New Zealand currently. *Chemistry in New Zealand*. 78. 11. Available from: https://www.researchgate.net/publication/264240423_A_cursory_study_of_the_bulk_and_glaze_composition_plus_metal_leaching_properties_of_a_selection_of_antique_vintage_and_present_day_food_and_drink_ceramic_ware_using_XRF_FTIR_27Al_29Si_31P_MAS_and_ICP
- Verbinnen B, Billen P, Van Coninckxloo M, Vandecasteele C. 2013. Heating temperature dependence of Cr(III) oxidation in the presence of alkali and alkaline earth salts and subsequent Cr(VI) leaching behavior. *Environ Sci Technol*. 47(11):5858-63. DOI: [10.1021/es4001455](https://doi.org/10.1021/es4001455)
- Vlček K. 2016. Otrava olovem – editorial. *Vnitř Lék*; 62(2): 95–99. Available: <https://casopisvnitrnilekarstvi.cz/pdfs/vnl/2016/02/04.pdf>
- Vondráčková S, Száková J, Drábek O, Tejnecký V, Hejcman M, Müllerová V, Tlustoš P. 2015. Aluminium uptake and translocation in Al hyperaccumulator *Rumex obtusifolius* is affected by low-molecular-weight organic acids content and soil pH. *PLoS One*. 10(4): e0123351. DOI: [10.1371/journal.pone.0123351](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0123351)
- Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. *Novelizace 4/2018*. Available from: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2004-252>
- Waalkes M. 2003. Cadmium carcinogenesis. *Mutat. Res. Fundam. Mol. Mech. Mutagen*. 533, 107–120. DOI: [10.1016/j.mrfmmm.2003.07.011](https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2003.07.011)
- Wani AL, Ara A, Usmani JA. 2015. Lead toxicity: a review. *Interdiscip Toxicol*. 8(2):55-64. DOI: [10.1515/intox-2015-0009](https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009)
- WHO. 1976. Ceramic Food ware Safety. Report of a WHO Meeting, Geneva cit. In: Demont 2012
- WHO. 2003. Manganese in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/104. Available from: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/75376>
- WHO. 2011. Lead in Drinking-Water Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. WHO/FWC/WSH/16.53. Available from: https://cdn.who.int/media/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/lead-background-feb17.pdf?sfvrsn=fc50727b_4
- WHO. 2019. PREVENTING DISEASE THROUGH HEALTHY ENVIRONMENTS. Exposure to Cadmium: A Major Public Health Concern. World Health Organization, Geneva, Switzerland, WHO/CED/PHE/EPE/19.4.3. Available from: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/329480/WHO-CED-PHE-EPE-19.4.3-eng.pdf>

- WHO. 2021. Available from: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>
- Wong C, Roberts SM, Saab IN. 2022. Review of regulatory reference values and background levels for heavy metals in the human diet. *Regul Toxicol Pharmacol.* **130**:105122. DOI: [10.1016/j.yrtph.2022.105122](https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2022.105122)
- Ziegler S, Wolf C, Salzer-Muhar U, Schaffer A, Konnaris C, Rüdiger H, Osterode W. 2002. Acute lead intoxication from a mug with a ceramic inner surface. *Am J Med.* **112**(8):677-8. DOI: [10.1016/s0002-9343\(02\)01096-3](https://doi.org/10.1016/s0002-9343(02)01096-3)

9 Seznam použitých zkratk a symbolů

AAS – atomic absorption spectrometer (Atomová absorpční spektrometrie)

ADI – Acceptable Daily Intake (akceptovatelný denní příjem)

ALA-dehydratázy – Dehydratáza Delta-aminolevulinové kyseliny

BMDL01 – benchmark dose lower confidence limit (srovnávací dávka dolní meze spolehlivosti) účinku na lidské zdraví

CT – Computed tomography (Výpočetní tomografie)

DL – Detection limit (Limit detekce)

EEG – Elektroencefalografie

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

EPA – Environmental Protection Agency – (Agentura pro ochranu životního prostředí Spojených států amerických)

FAAS – flame atomic absorption spectrometry (Plamenová atomová absorpční spektrometrie)

FDA – Food and Drug Administration (Úřad pro kontrolu potravin a léčiv), USA

HBM – Human Biological Monitoring (metoda pro hodnocení expozice člověka chemickým látkám nebo jejich účinkům prostřednictvím měření těchto látek, jejich metabolitů nebo reakčních produktů u lidí)

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

J – Jemča

JM – Julius Meinl

MRI – magnetic resonance imaging (Magnetická rezonance)

P – Pickwick

PIXES – particle-induced X-ray emission spectrometry (Částicově indukovaná rentgenová emisní spektrometrie)

PTWI – Provisional Tolerable Weekly Intake (dočasný tolerovatelný týdenní příjem)

S – Sonnentor Ibišek

TDI – Tolerable Daily Intake (tolerovatelný denní příjem)

UL – tolerable Upper intake Level (tolerovatelná horní hladina příjmu)

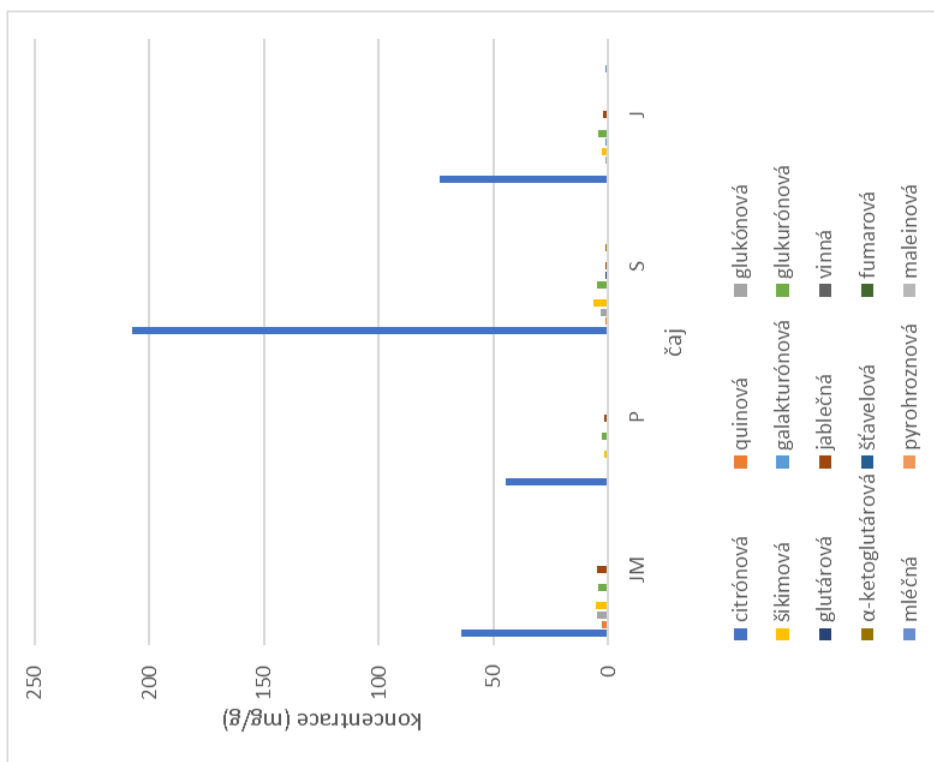
XRF – X-ray fluorescence (Rentgenová fluorescence, též rentgenová fluorescenční spektroskopie)

10 Samostatné přílohy

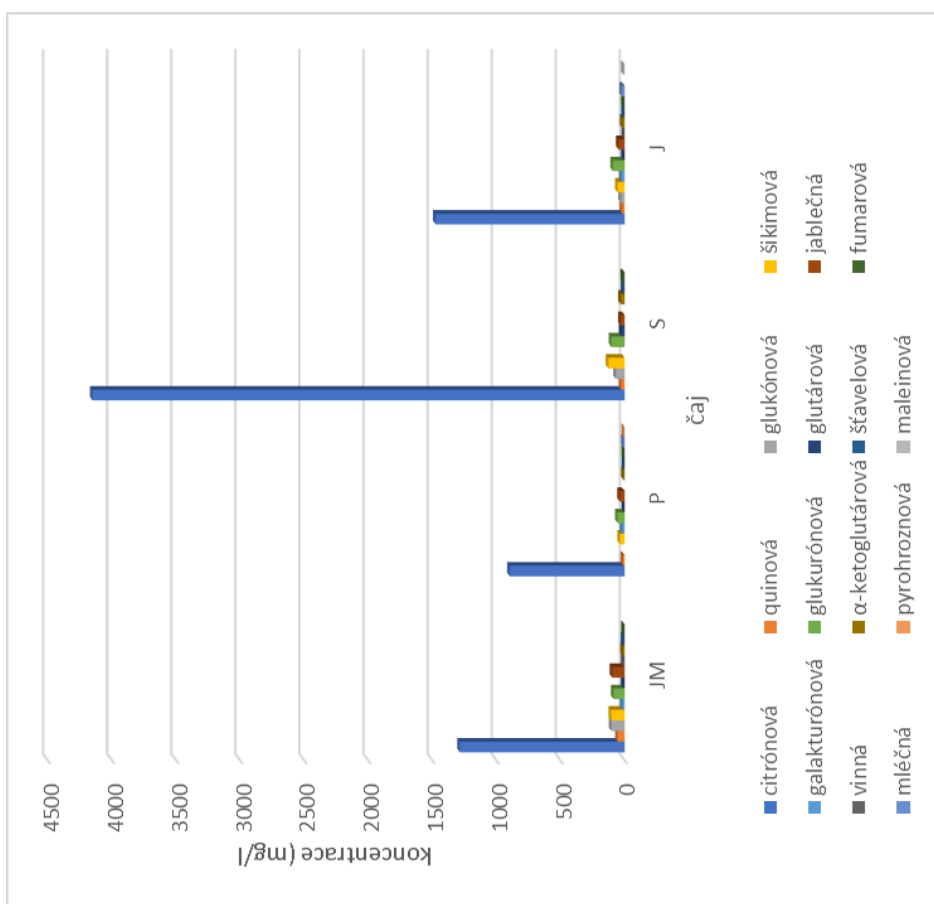
Tabulka I a, b (mg/g) XRF

vz./prvek	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As
1	44,13	228,73			16,14	59,46	21,08	11,14	0,25	9,91	37,02		0,22	0,29	0,02
2	59,30	325,80		0,41	23,27	59,25	0,64	0,22	0,12	0,12	1,79		0,07	5,14	0,21
3	46,57	275,97	24,14	0,70	30,42	35,92	2,57	0,66	0,63	0,18	2,73		0,80	7,24	0,18
4	54,10	187,97	0,53	68,77	19,99	33,15	2,59	0,46	0,20	1,78	4,09			1,18	12,25
5	54,90	258,97			18,28	45,90	8,36	3,64	0,93	14,38	12,36		0,09	28,21	0,05
6	77,27	254,80	0,62		29,04	26,44	1,68	0,39	9,63	0,60	20,08		0,04	12,57	0,05
7	57,40	318,77	11,71	0,49	20,54	43,15	1,80	0,63	0,37	0,36	2,58		0,29	8,53	0,16
8	53,20	306,20	34,39	7,33	9,66	53,50	1,95	0,55	0,44	0,22	1,72	0,46	0,58	8,69	0,89
9	53,37	283,83	34,71	1,62	15,02	39,38	2,77	0,71	0,37	0,19	2,87		0,47	7,42	0,11
10	55,73	277,03	10,82	1,92	13,44	33,58	0,98	0,30	0,18	0,13	2,33	13,90	0,23	12,01	0,34
11	59,97	256,90			14,21	43,31	14,81	7,15	1,79	17,55	14,13		0,06	8,39	0,02
12	53,13	281,73	26,88	5,88	30,56	35,49	2,07	0,72	0,56	0,24	4,39	0,68	0,56	10,33	0,95
13	54,25	223,38	15,26	4,23	14,84	65,60	3,69	0,71	0,39	0,20	7,11		0,27	0,78	0,12

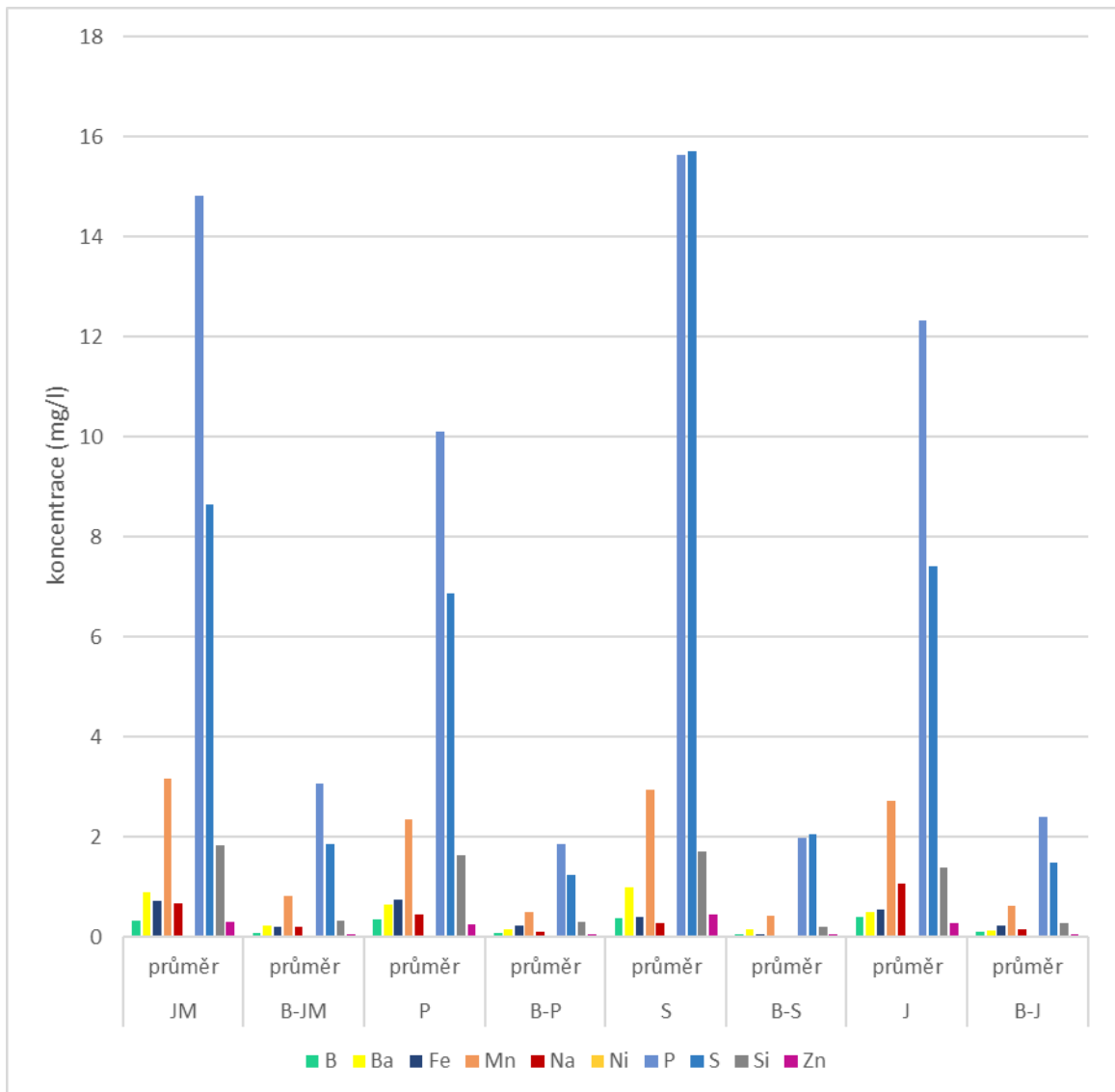
vz./prvek	Se	Rb	Sr	Zr	Mo	Cd	Sn	Sb	W	Hg	Pb	Bi	Th	U	LE
1		0,13	0,33	0,22	0,02						0,06		0,05		
2	0,01	0,11	0,12	0,35							0,92		0,03		
3		0,13	0,14	36,66						0,21	0,56			0,07	
4	0,41			0,78	0,20	0,14	31,82		3,72		146,37		0,23		
5		0,22	0,32	0,18	0,03						0,22		0,06		
6		0,17	0,12	0,57	0,01						0,39		0,04		
7	0,39	0,13	0,13	15,94		1,01		0,17		0,09	1,30		0,04	0,02	mg/g
8	0,03	0,07	0,17	33,74					0,26	0,19	4,11		0,07	0,06	
9	0,01	0,12	0,14	21,19						0,12	0,10		0,07	0,05	
10	0,01	0,06	0,12	8,11							1,77		0,05	0,02	
11		0,18	0,28	0,11	0,01						0,07		0,03		
12	0,04	0,13	0,17	29,62			0,17			0,19	5,29	0,01		0,05	
13	0,46	0,12	0,29	10,93		0,77	1,05	0,20		0,11	0,47		0,03		



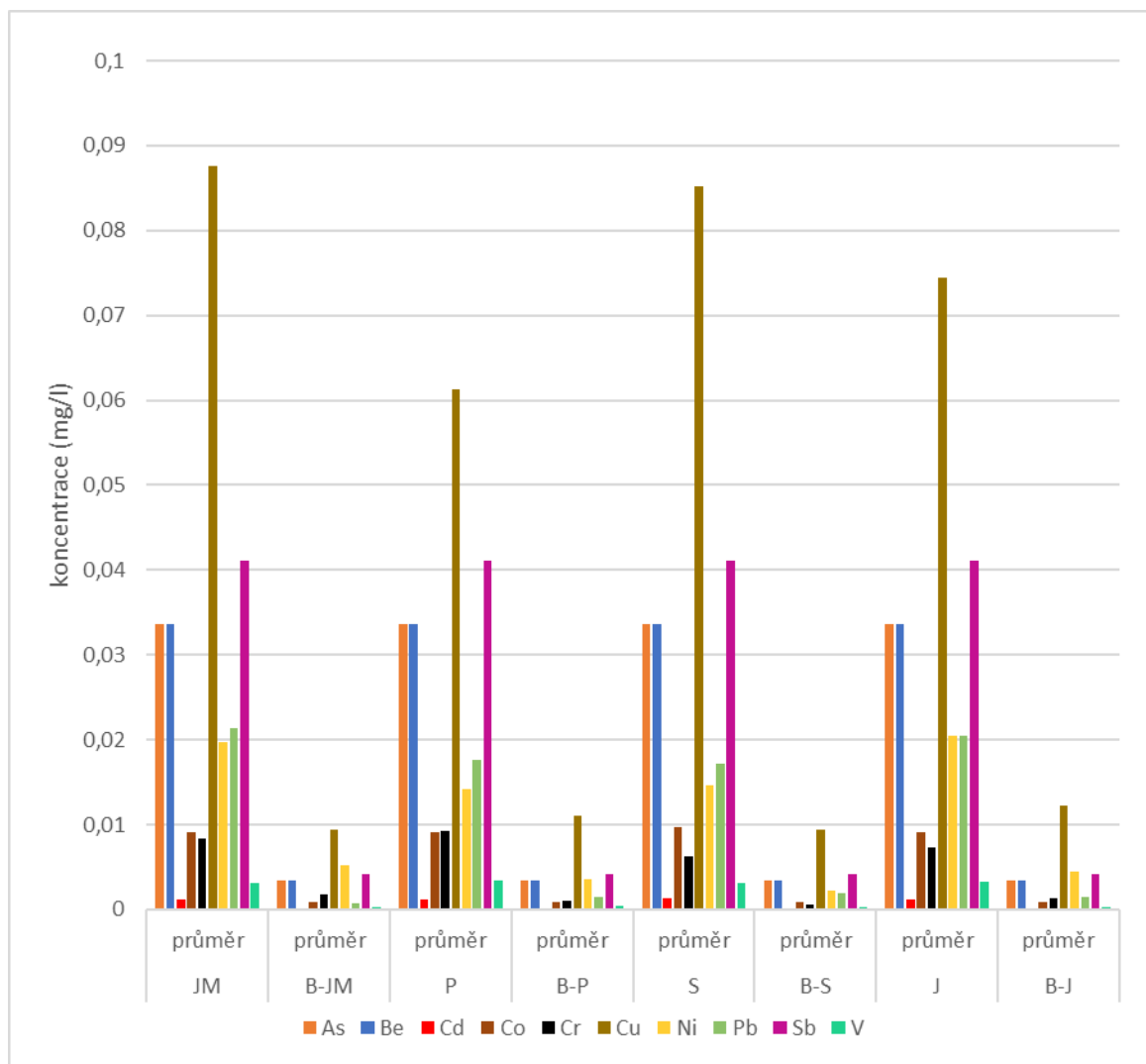
Graf I: Kyseliny obsažené v čaji



Graf II: Kyseliny obsažené ve výluhu čaje



Graf III: Průměrné koncentrace prvků v čajích (více zastoupené). Pro přehlednost byly odstraněny majoritní prvky Ca, K a Mg. (Předpona B – označuje slepý vzorek)



Graf IV: Prvky v čajích (méně zastoupené).

Na následujících dvou stranách lze vidět souhrnnou tabulku koncentrací prvků uvolněných z glazury. Pro potřeby srovnání byly hodnoty DL a ½ DL vynásobeny 10x. Červené hodnoty značí koncentrace pod DL.

čaj	JULIUS MEINL										
hrnek	DL	1/2 DL	1	4	5	6	7	10	12	13	průměr
prvek	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Al	0,386	0,193	0,474	0,193	0,193	0,490	0,461	0,419	0,433	0,584	0,406
As	0,067	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034
B	0,067	0,034	0,217	0,230	0,242	0,249	0,241	0,242	0,297	0,286	0,250
Ba	0,067	0,034	0,570	0,615	0,601	0,714	0,722	0,592	0,876	0,530	0,653
Be	0,067	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034
Ca	0,079	0,039	45,712	51,049	56,907	56,229	56,850	49,696	65,637	49,398	53,935
Cd	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001
Co	0,018	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
Cr	0,007	0,004	0,004	0,011	0,004	0,004	0,004	0,009	0,004	0,013	0,006
Cu	0,060	0,030	0,073	0,084	0,081	0,089	0,088	0,070	0,077	0,063	0,078
Fe	0,184	0,092	0,392	0,513	0,575	0,500	0,554	0,421	0,605	0,481	0,505
K	0,934	0,467	277,523	299,375	323,812	313,573	303,435	304,365	329,718	294,539	305,793
Mg	0,029	0,014	17,484	19,352	21,716	21,649	21,811	18,993	25,509	19,088	20,700
Mn	0,001	0,001	2,053	2,299	2,509	2,442	2,308	2,286	2,667	2,295	2,357
Na	0,258	0,129	0,341	0,533	0,969	0,363	0,410	0,284	0,459	0,282	0,455
Ni	0,004	0,002	0,010	0,015	0,018	0,016	0,016	0,014	0,015	0,012	0,015
P	0,067	0,034	10,593	11,439	12,419	11,857	11,410	11,968	12,953	11,433	11,759
Pb	0,015	0,008	0,021	0,041	0,017	0,008	0,026	0,008	0,008	0,026	0,019
S	0,121	0,060	6,012	6,584	7,264	6,803	6,541	6,880	7,556	6,613	6,782
Sb	0,082	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041
Si	0,521	0,260	1,136	1,525	1,642	1,617	1,607	1,528	1,690	1,443	1,524
V	0,006	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Zn	0,060	0,030	0,200	0,189	0,258	0,232	0,295	0,250	0,234	0,221	0,235
čaj	PICKWICK										
hrnek	DL	1/2 DL	1	4	5	6	7	10	12	13	průměr
prvek	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Al	0,386	0,193	0,480	0,590	0,529	0,193	0,193	0,193	0,193	0,484	0,394
As	0,067	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034
B	0,067	0,034	0,274	0,232	0,287	0,237	0,227	0,217	0,352	0,304	0,266
Ba	0,067	0,034	0,433	1,058	0,410	0,400	0,353	0,348	0,547	0,422	0,496
Be	0,067	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034
Ca	0,079	0,039	43,356	37,821	43,331	39,891	37,482	35,401	49,415	44,422	41,390
Cd	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Co	0,018	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
Cr	0,007	0,004	0,014	0,010	0,004	0,010	0,010	0,004	0,004	0,004	0,007
Cu	0,060	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,069	0,035
Fe	0,184	0,092	0,509	0,454	0,462	0,482	0,451	0,423	0,768	0,554	0,513
K	0,934	0,467	157,406	141,460	164,129	141,529	134,808	127,616	156,598	159,728	147,910
Mg	0,029	0,014	16,634	14,519	17,569	15,397	14,320	13,529	19,272	18,201	16,180
Mn	0,001	0,001	1,928	1,734	1,958	1,758	1,655	1,564	2,229	1,878	1,838
Na	0,258	0,129	0,262	0,282	0,580	0,129	0,129	0,395	0,296	0,374	0,306
Ni	0,004	0,002	0,009	0,008	0,014	0,011	0,009	0,007	0,012	0,015	0,011
P	0,067	0,034	8,547	7,533	9,413	7,671	7,395	6,777	9,421	9,276	8,254
Pb	0,015	0,008	0,026	0,022	0,019	0,008	0,008	0,008	0,008	0,025	0,016
S	0,121	0,060	5,974	5,232	6,169	5,355	5,150	4,689	6,461	6,050	5,635
Sb	0,082	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041
Si	0,521	0,260	1,443	1,327	1,331	1,137	1,138	1,108	1,678	1,447	1,326
V	0,006	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Zn	0,060	0,030	0,207	0,187	0,215	0,188	0,183	0,173	0,239	0,187	0,197

čaj	SONNENTOR										
hrnek	DL	1/2 DL	1	4	5	6	7	10	12	13	průměr
prvek	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Al	0,386	0,193	0,193	0,193	0,465	0,388	0,442	0,193	0,193	0,193	0,283
As	0,067	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034
B	0,067	0,034	0,324	0,296	0,329	0,310	0,293	0,317	0,319	0,338	0,316
Ba	0,067	0,034	0,851	0,834	0,844	0,863	0,760	0,860	0,788	0,880	0,835
Be	0,067	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034
Ca	0,079	0,039	89,402	87,673	89,045	89,496	81,690	88,847	84,479	92,765	87,925
Cd	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Co	0,018	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
Cr	0,007	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,012	0,004	0,005
Cu	0,060	0,030	0,062	0,067	0,073	0,075	0,075	0,084	0,077	0,093	0,076
Fe	0,184	0,092	0,390	0,329	0,341	0,371	0,343	0,366	0,273	0,321	0,342
K	0,934	0,467	116,109	246,710	0,000	384,214	118,188	254,291	125,844	0,000	155,669
Mg	0,029	0,014	52,479	51,716	52,962	52,866	48,329	52,398	50,394	55,757	52,113
Mn	0,001	0,001	2,596	2,471	2,616	2,514	2,421	2,535	2,493	2,616	2,533
Na	0,258	0,129	0,129	0,276	0,332	0,129	0,129	0,129	0,451	0,307	0,235
Ni	0,004	0,002	0,017	0,015	0,013	0,009	0,011	0,013	0,011	0,011	0,012
P	0,067	0,034	13,903	13,137	14,277	13,405	12,799	13,596	13,654	14,566	13,667
Pb	0,015	0,008	0,019	0,029	0,030	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,014
S	0,121	0,060	13,958	13,173	14,210	13,396	12,804	13,533	13,618	14,576	13,658
Sb	0,082	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041
Si	0,521	0,260	1,531	1,563	1,529	1,482	1,468	1,494	1,509	1,561	1,517
V	0,006	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Zn	0,060	0,030	0,401	0,379	0,383	0,390	0,385	0,392	0,384	0,362	0,385
čaj	JEMČA										
hrnek	DL	1/2 DL	1	4	5	6	7	10	12	13	průměr
prvek	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Al	0,386	0,193	0,193	0,193	0,193	0,193	0,193	0,193	0,193	0,193	0,193
As	0,067	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034
B	0,067	0,034	0,334	0,306	0,275	0,267	0,245	0,358	0,272	0,283	0,293
Ba	0,067	0,034	0,390	0,366	0,346	0,343	0,296	0,435	0,338	0,348	0,358
Be	0,067	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034
Ca	0,079	0,039	42,195	39,364	39,296	37,037	34,677	45,324	37,535	38,499	39,241
Cd	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Co	0,018	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
Cr	0,007	0,004	0,004	0,004	0,011	0,004	0,004	0,004	0,008	0,004	0,005
Cu	0,060	0,030	0,030	0,030	0,030	0,066	0,060	0,093	0,066	0,064	0,055
Fe	0,184	0,092	0,460	0,311	0,304	0,271	0,232	0,464	0,092	0,234	0,296
K	0,934	0,467	166,810	152,583	156,544	152,050	148,144	169,690	156,654	154,186	157,083
Mg	0,029	0,014	18,149	16,376	17,791	15,400	14,513	19,290	15,770	17,177	16,808
Mn	0,001	0,001	2,319	2,205	1,886	2,090	1,910	2,510	2,038	1,875	2,104
Na	0,258	0,129	0,666	0,960	1,205	0,936	0,789	1,059	0,749	0,968	0,916
Ni	0,004	0,002	0,014	0,012	0,007	0,011	0,020	0,047	0,009	0,009	0,016
P	0,067	0,034	10,232	9,824	10,252	9,392	8,776	11,134	9,494	10,314	9,927
Pb	0,015	0,008	0,008	0,061	0,008	0,008	0,008	0,022	0,019	0,020	0,019
S	0,121	0,060	6,186	5,924	5,817	5,723	5,289	6,761	5,772	5,914	5,923
Sb	0,082	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041
Si	0,521	0,260	1,333	1,121	1,220	1,023	0,972	1,153	0,846	1,122	1,099
V	0,006	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,006	0,003
Zn	0,060	0,030	0,225	0,203	0,201	0,199	0,191	0,273	0,189	0,213	0,212