

**Dusičnany v malých
vodních zdrojích**

**aktuální problémy
toxicity rtuti**

Chemické škodliviny v životním a pracovním prostředí

RNDr. Ondřej Zvěřina
zverina@med.muni.cz

globální cyklus dusíku

formy dusíku v prostředí

inertní dusík

v atmosféře 78 % (75 % hm.), pevná vazba $\text{N}\equiv\text{N}$

*štěpení výboji a UV zářením → vznik oxidů (NO_x) → kyseliny
→ půdní neutralizace (NO_2^- a NO_3^-) → příjem rostlinami*

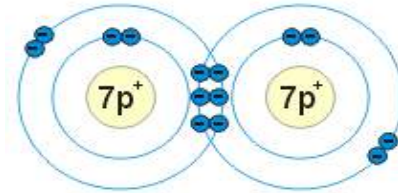
některé bakterie schopny oxidovat vzdušný kyslík

reaktivní dusík

dusík, který není v plynné formě

zlomek celkového množství

rychlá výměna



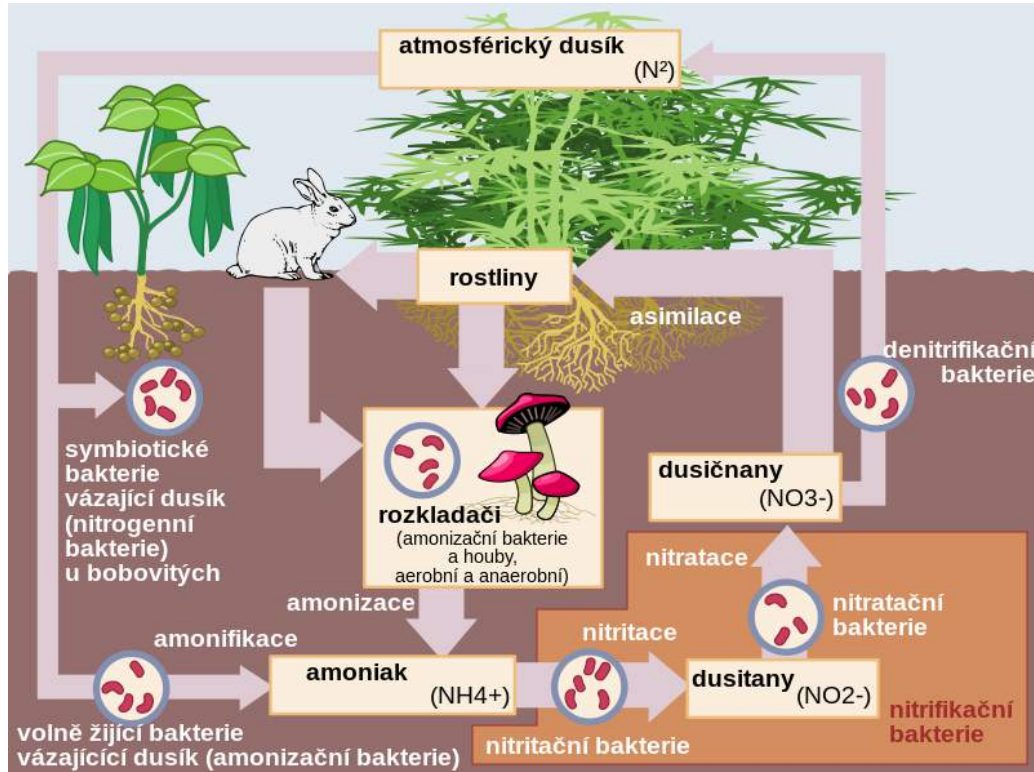
vazba v molekule N_2



eutrofizace Kaspického moře

globální cyklus dusíku

geochemický cyklus dusíku



globální cyklus dusíku
příčiny světového nadbytku reaktivního dusíku

pěstování luštěnin

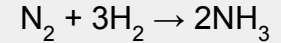
symbiotické nitrifikační bakterie

spalovací motory

důsledek oxidace inertního N_2 za vysokých teplot

acidifikace prostředí

Haber-Boshova reakce



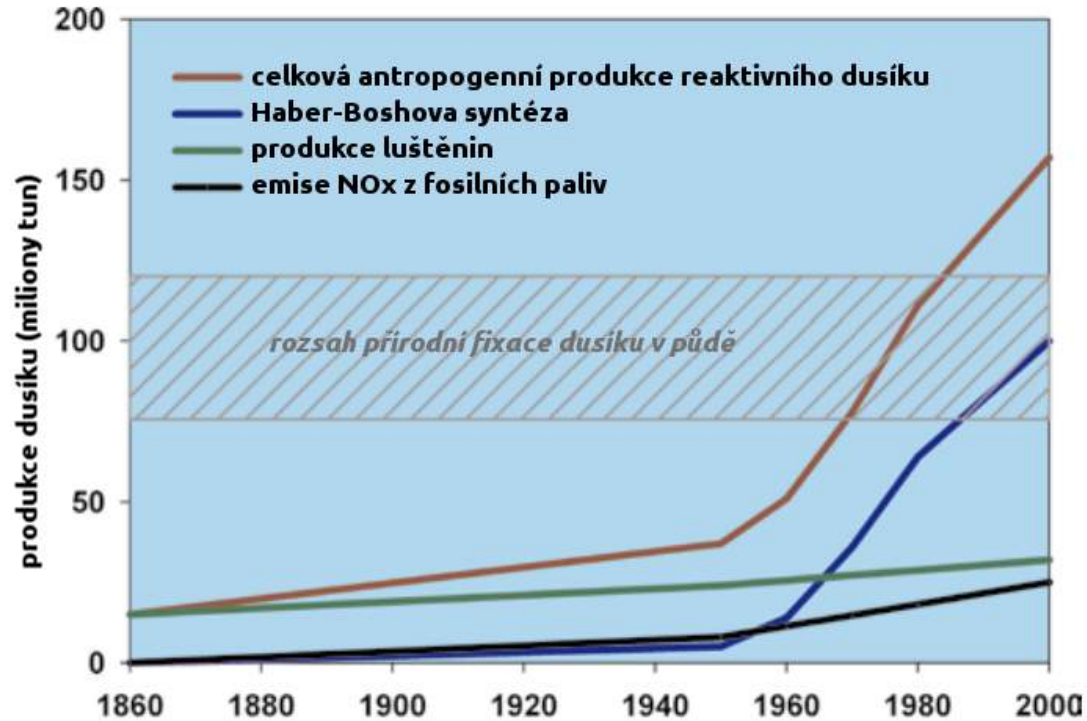
syntéza amoniaku z prvků

Nobelova cena 1918 a 1931

výroba hnojiv ($NaNO_3$)

globální cyklus dusíku

antropogenní produkce reaktivního dusíku



globální cyklus dusíku

důsledky zvýšeného toku reaktivního N v prostředí

Acidifikace

Troposférický ozón

Skleníkový jev

Eutrofizace a snížení biodiverzity

Smog

globální cyklus dusíku dusičnany v potravinách

určitá hladina NO_3^- nevyhnutelná
malé množství není přímo zdravotně nebezpečné
vyloučení ledvinami

V potravinách:

jako **aditiva** (NaNO_3 a KNO_3 v masných výrobcích, konzervách)

jako **kontaminanty** (i přirozeně) v zelenině: špenát, salát

možnosti omezení: malé

při vaření pouze výluhem

eko-výrobky nebývají přehnojované



E249	dusitan draselný
E250	dusitan sodný
E251	dusičnan sodný
E252	dusičnan draselný



PŘÍLOHA

Maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách ⁽¹⁾

Oddíl 1: Dusičnany

Potraviny ⁽¹⁾		Maximální limity (mg NO ₃ /kg)	
1.1	Čerstvý špenát (<i>Spinacia oleracea</i>) ⁽²⁾	Sklizeň od 1. října do 31. března	3 000
		Sklizeň od 1. dubna do 30. září	2 500
1.2	Konzervovaný, hluboce zmrazený nebo zmrazený špenát		2 000
1.3	Čerstvý hlávkový salát (<i>Lactuca sativa</i> L.) (sklenkový a polní salát) kromě salátu uvedeného v bodě 1.4	Sklizeň od 1. října do 31. března:	
		hlávkový salát pěstovaný pod ochranným krytem	4 500
		hlávkový salát pěstovaný na otevřených plochách	4 000
		Sklizeň od 1. dubna do 30. září:	
		hlávkový salát pěstovaný pod ochranným krytem	3 500
	hlávkový salát pěstovaný na otevřených plochách	2 500	
1.4	Salát typu „Iceberg“	hlávkový salát pěstovaný pod ochranným krytem	2 500
		hlávkový salát pěstovaný na otevřených plochách	2 000
1.5	Obilné příkrmy a ostatní příkrmy určené pro kojence a malé děti ⁽³⁾ ⁽⁴⁾		200

globální cyklus dusíku dusičnany v potravinách

VODA

Obsah dusičnanů je regulován vyhláškou 252/2004 o pitné vodě a vyhláškou 275/2004 o balené vodě; V pitné vodě smí být nejvýše **50 mg/l dusičnanů**, v **balené vodě jen 25 mg/l** dusičnanů (v kojenecké jen 10 mg/l).



globální cyklus dusíku

dusitany v organismu

dusičnany ve vyšších dávkách:

vstřebávání živin, trávení, metabolismus vit.A, fce štítné žlázy

hlavní zdravotní riziko:

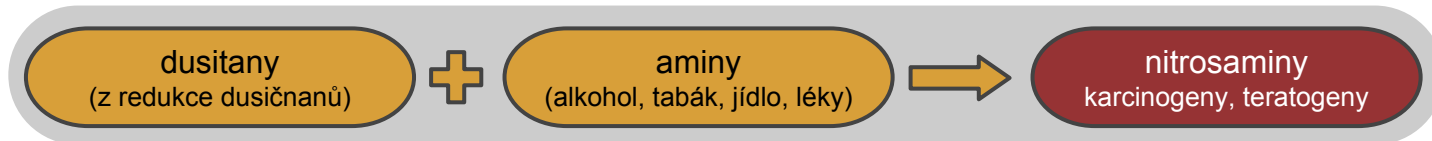
vychází z možné redukce na **dusitany**

redukce $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ v traktu

dusitany reagují s aminy na **nitrosaminy**

produkci nitrosaminů podporuje: pH, tuky

produkci nitrosaminů omezuje: vláknina, vitamin C a E



globální cyklus dusíku dusitany v organismu

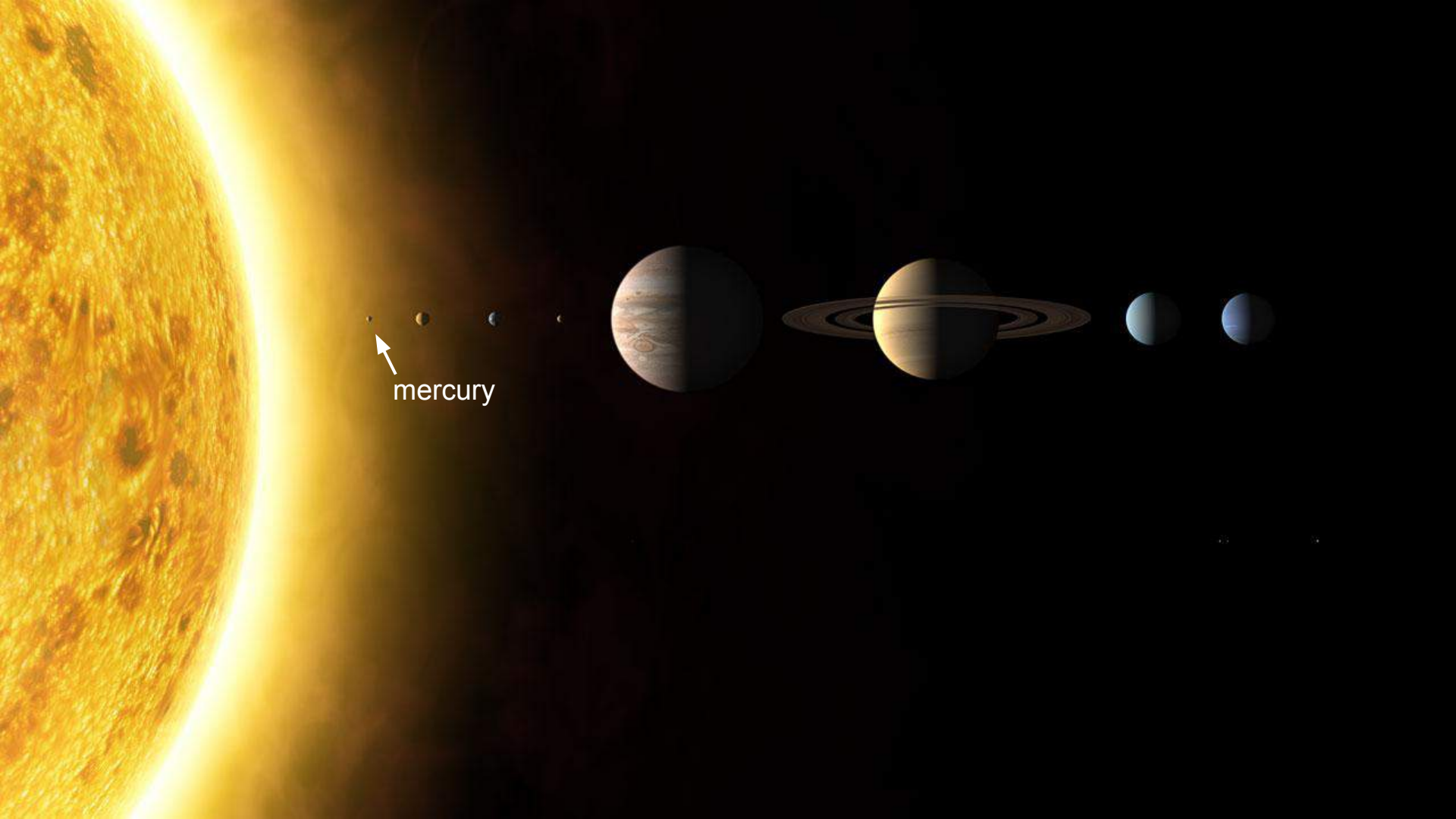
Riziko pro kojence

Do 3-4 měsíců fetální hemoglobin reaguje lépe s dusitany ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), což může vést až k udušení. Tento stav se označuje jako **dusičnanová alimentární methemoglobinémie**.

reakci podporuje:

nedostatečně vyvinutý enzymatický systém
nízká koncentrace HCl v žaludku (redukující MO)

aktuální problémy toxicity rtuti



mercury



Rtuť (Hg, hydrargyrum)

lidstvem využívaná přes 3 000 let

po celou dobu sbírání zkušeností s její toxicitou

rtuť poškozuje několik orgánových systémů

neurotoxicita = kritický toxický účinek Hg

projev nepříznivého účinku podmíněný dostupností

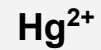
(fyzikálně-chemické vlastnosti konkrétní formy)



Rtuť a její fyzikálně-chemické formy



elementární rtuť:
kovová nebo ve
formě par



anorganické
sloučeniny

organická Hg

organické formy,
zejména methylrtuť
(MeHg, CH_3Hg)

tyto formy nejsnáze prochází
hematoencefalickou
membránou



Expozice rtuti

v současné době obecný trend:

dlouhodobá expozice relativně nízkým koncentracím

expozice Hg^0 i Hg -org. v životním i pracovním prostředí



Hg^0

pracovní prostředí: výroba chlóru, výbojek, přístrojů, těžba zlata

životní prostředí: zubní amalgámy



Hg organická

životní prostředí: ryby (tragédie v japonské Minamatě),

dezinfekční prostředky (moření obilí v Iráku)



Minamata (JAP)

In the Iraq poisoning, of an estimated 50,000 people exposed to the contaminated bread, 459 died, and 6,530 were hospitalized.



Photographs from *Neurotoxicology*, 1995, Vol. 16, No. 4

Sick from sushi

A fish lover feels the effects of mercury

Published: August 2014

Richard Gelfond liked to play tennis, but he noticed he was having trouble keeping his balance. That's when he decided it was time to seek medical advice about the mysterious symptoms he'd been experiencing, which included a feeling of numbness in his lips and tingling in his feet.

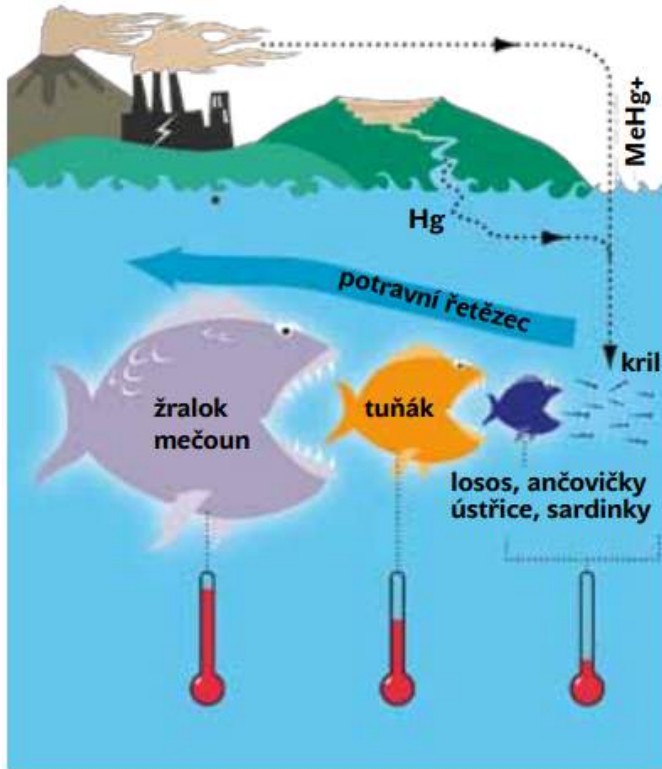
Gelfond, of New York City, who is chief executive officer of the innovative motion picture company Imax, consulted several doctors, who also were baffled until one of them finally asked him whether he ate a lot of seafood.

He certainly did. Gelfond often had fish for lunch and dinner as part of a low-calorie, low-cholesterol diet. And he primarily ate swordfish, tuna steaks or sushi, and Chilean sea bass, all of which tended to have moderate to high levels of mercury. The blood test his doctor ordered revealed that Gelfond's mercury level was 13 times as high as the 5.8 micrograms of mercury per liter of blood that EPA officials consider a safe level.



Imax's CEO, Richard Gelfond, still has some problems from mercury exposure.

Photo: Axel Dupeux



Rtuť ve vodním prostředí

Schéma cesty rtuti od emisních zdrojů (sopka, elektrárna spalující uhlí) do vodního prostředí.

Značná část rtuti i její metylované formy vzhledem ke svým fyzikálním vlastnostem skončí adsorbovaná přímo na drobné vodní organismy nebo částičky organické hmoty, které jsou pozřeny.

Tyto drobné organismy jsou pak např. v moři potravou pro kril. Kril je pak potravou pro větší ryby a na konci potravního řetězce jsou predátoři jako žralok nebo mečoun.

Symbolický teploměr znázorňuje, jak se koncentrace rtuti zvyšují při cestě potravním řetězcem v důsledku bioakumulace.



Amalgámová těžba zlata

v celosvětovém měřítku riziková profesionální expozice

- zemina se prosívá a mísí se rtuť
- zlato vytváří amalgám
- odpařením rtuti zbyde čisté zlato

→ expozice dělníků a jejich rodin v zemích třetího světa



Zubní amalgámy

aktuálně nejvýznamnější zdroj expozice parám elementární rtuti
více než 150 let - po celou dobu obavy z toxicity
3 % světové spotřeby Hg

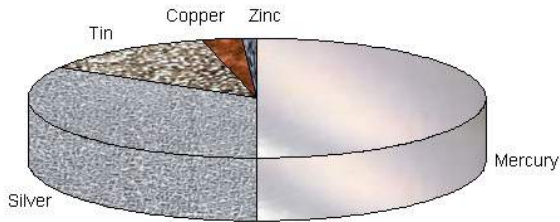
→ amalgamové války

1. USA 2. pol 20. století
šarlatání: zázračné ustoupení potíží po odstranění výplně
předběžné obavy, konkurenční boje
2. Německo: Alfred Stock
uvolňování Hg z výplní → některé nemoci
3. současnost
informace o průběžné korozi a uvolňování Hg⁰
obavy z účinků uvolňované Hg

Zubní amalgámy

směs stříbra, mědi a cínu se rtuťí ~ 1:1

jedna výplň ~ 15 μg Hg denně



WHO

příjem Hg z amalgámů 1.2 - 27 μg denně

odpovídá cca polovině celkových příjmů

tolerovatelný denní příjem 40 μg

+zvýšení příjmu žvýkáním ([video](#))

(až k úrovni profesionální expozice)

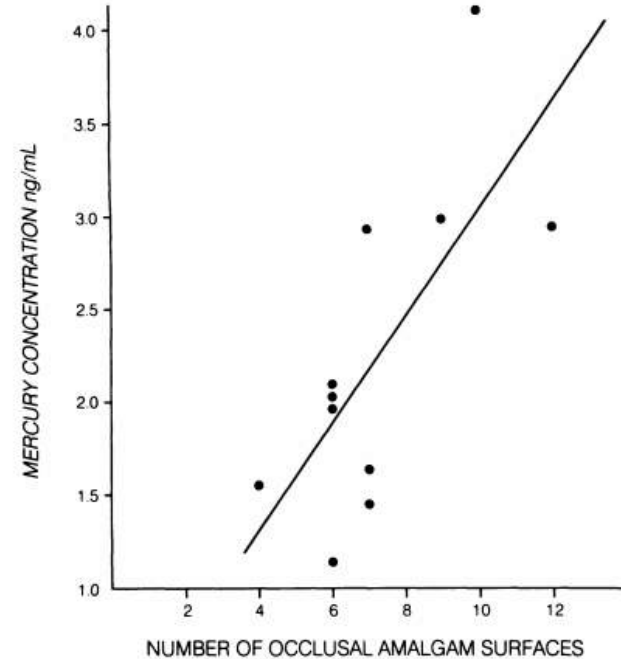


Fig. 2 — Mean baseline blood concentration of mercury for each subject plotted against number of occlusal amalgam surfaces. The linear regression line is shown, $r = 0.72$.

Zubní amalgámy - epidemiologické studie

amalgam illness syndrome

nespecifické potíže: únavnost, nespavost, bolesti hlavy, nálady
pacienti se však nelišili významně počtem amalgámů
(teorie: málo selenu, psychosomatická záležitost)

roztroušená skleróza

časová souvislost častějšího výskytu se zavedením amalgámů
většina epidemiologických studií nenašla významnou souvislost

Alzheimerova choroba

snadný vstup par rtuti z dutiny ústní do limbického systému
genotyp Apo-E4 (příslušný isomer neobsahuje -SH skupiny)

Zubní amalgámy - epidemiologické studie

amalgam illness syndrome

nespecifické potíže: únavnost, nespavost, bolesti hlavy, nálady
pacienti se však nelišili významně počtem amalgámů
(teorie: málo selenu, psychosomatická záležitost)

roztroušená skleróza

časová souvislost častějšího výskytu se zavedením amalgámů
většina epidemiologických studií nenašla významnou souvislost

Alzheimerova choroba

snadný vstup par rtuti z dutiny ústní do limbického systému
genotyp Apo-E4 (příslušný isomer neobsahuje -SH skupiny)

Evidence-based doklady
zatím nenalezeny.

Některé státy doporučují
omezovat amalgámy:
Německo, Švédsko,
Dánsko, Kanada.

Profesionální expozice stomatologického personálu rtuť

způsob expozice: inhalační, perkutánní

rizikové úkony: příprava, aplikace,

broušení a odstraňování výplní

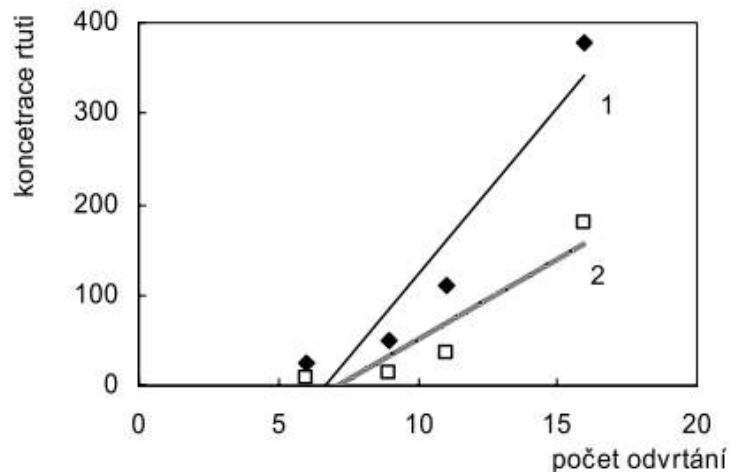
+možnost náhodné kontaminace prostředí

koncentrace par rtuť v dýchací zóně:

25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ stomatolog

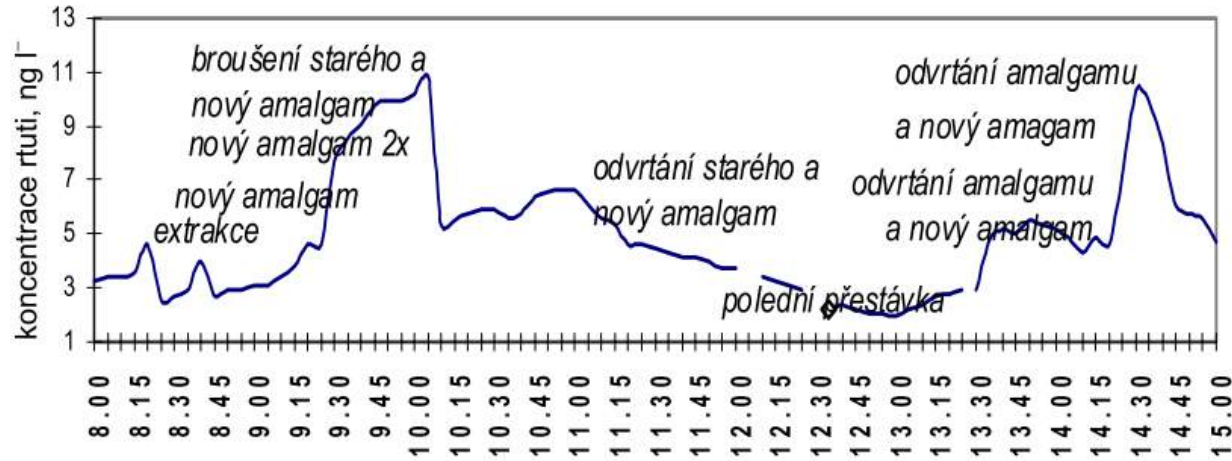
20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sestra

180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ extrémní případy (18 odvtání)



Obr. 1. Celosměnná expozice lékaře v závislosti na počtu odvtaných amalgámových výplní, (1) \blacklozenge plošná koncentrace ($\mu\text{g m}^{-2}$), $R^2 = 0,908$, (2) \square koncentrace v ovzduší ($\mu\text{g m}^{-3}$), $R^2 = 0,856$

Profesionální expozice stomatologického personálu rtutí



stomatolog

- více exponován
- inhalace Hg⁰ + aerosolu při broušení

sestra

- nenalezena souvislost mezi počtem připravovaných výplní a expozici (dobrá technika)
- zejména inhalace Hg⁰ (rovnoměrná koncentrace)

Profesionální expozice stomatologického personálu rtutí

dlouhodobý monitoring:

Hg v moči stomatologického personálu:

10-39 µg/l

Hodnota bio. limitu pro profesionální expozici:

100 µg/l (dosažena u 2 % sester)

vyplývá:

vyšší expozice stomatologického personálu

vyšší u stomatologů než sester

kritická činnost: odvrtávání starého amalgámu

Opatření ke snížení rizika expozice - personál

obličejový štít

mírně omezuje expozici Hg⁰ (2x)

zamezuje expozici aerosolu (20x)

rouška

celodenní nošení ⇒ sekundární expozice

(kontaminace aerosolem s jeho následným odpařováním)

vhodné v kombinaci se štítem (stále vhodné vyměňovat)

čistič vzduchu

filtr zachycující rtuť,

víření prachových částic s Hg-aerosolem



Opatření ke snížení rizika expozice - pacient

odvrtávání a broušení

broušení a odvrtávání - dvakrát zvážit nutnost zákroku

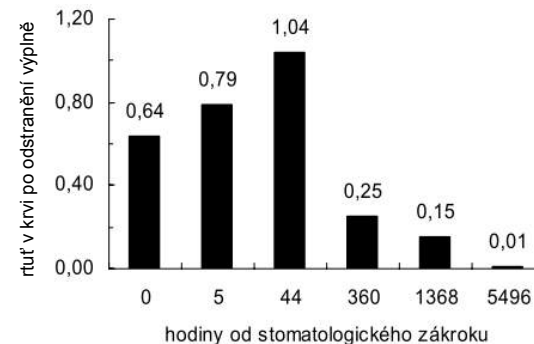
(zejména u těhotných žen)

převládající názor: odstraňovat amalgámové výplně nevhodné

ochranné pomůcky

při nutném odvrtání použití kaučukové zábrany

při alergii na rtuť (nebo marnivosti) viz obr.



expozice rtuti z amalgámu - závěry studií

- amalgám zvyšuje obsah rtuti v těle
- krátce po aplikaci i odstranění hladina Hg vzrůstá
- stomatologický personál je zatížen profesionální expozicí rtuti
- expozice lékařského personálu nepřekračuje přijatelnou míru rizika
- základní ochranné pomůcky ještě minimalizují expozici

