

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁRSKA PRÁCA

2019

Jana Kubáleková

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Potenciálně nebezpečnost látek používaných v hračkářském průmysle

Jana Kubáleková

Bakalářská práce

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jana Kubáleková**
Osobní číslo: **C15224**
Studijní program: **B3912 Speciální chemicko-biologické obory**
Studijní obor: **Klinická biologie a chemie**
Název tématu: **Potenciálně nebezpečnost látok používaných v hračkárskom priemysle**
Zadávací katedra: **Katedra biologických a biochemických věd**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literárnu rešerš zaoberajúcu sa chemickými látkami používanými v hračkárskom priemysle. Ďalej sa zamerajte na ich účinky na ľudský organizmus, vlastnosti a možnosti detekcie, ktoré umožňujú stanoviť obsah týchto chemických látok v hračkách.
2. Získané poznatky kriticky zhodnoťte a poukážte na možnosti, ako zvýšiť povedomie ľudí o bezpečnosti hračiek.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Rozsah pracovní zprávy: **25 s.**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Petra Bajerová, Ph.D.**
Katedra analytické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **21. prosince 2018**
Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Mgr. Roman Kandár, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prehlasujem:

Túto prácu som vypracovala samostatne. Všetky literárne pramene a informácie, ktoré som v práci využila, sú uvedené v zozname použitej literatúry.

Bola som oboznámená s tým, že sa na moju prácu vzťahujú práva a povinnosti vyplývajúce zo zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, najmä so skutočnosťou, že Univerzita Pardubice má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o použití tejto práce ako školského diela podľa § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tým, že pokiaľ dôjde k použitiu tejto práce mnou alebo bude poskytnutá licencia o použití inému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávnená odo mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, ktoré na vytvorenie diela vynaložila, a to podľa okolností až do ich skutočnej výšky.

Beriem na vedomie, že v súlade s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o zmene a doplnení ďalších zákonov (zákon o vysokých školách), v znení neskorších predpisov, a smerníc Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zverejnená v Univerzitnej knižnici a prostredníctvom Digitálnej knižnice Univerzity Pardubice.

Súhlasím s prezenčným sprístupnením svojej práce v Univerzitnej knižnici.

V Pardubiciach dňa 28. 6. 2019

.....
Jana Kubáleková

Pod'akovanie

Chcela by som sa pod'akovať pani doc. Ing. Petre Bajerovej, Ph.D. za možnosť písania bakalárskej práce pod jej vedením a svojej rodine za morálnu podporu.

ANOTÁCIA

Cieľom mojej bakalárskej práce bolo poukázať na možné riziká spojené s neznámymi a nekvalitnými výrobkami. Práca pojednáva o samostatnom význame hračiek a prechádza až k podrobnejším informáciám, týkajúcich sa dopadu na ľudský organizmus, chemicko-fyzikálnych vlastností látok a kvantitatívnej analýzy. Súčasťou práce sú aj vyhlášky a ustanovenia s povoleným obsahom zlúčenín a prvkov v hračkách.

KEÚČOVÉ SLOVÁ

Hračky, toxicita, karcinogenita, extrakcia, ťažké kovy, konzervanty, nebezpečné látky

TITTLE

Possible danger of chemical substances used in toy industry

ANNOTATION

Objective of my bachelor thesis was to point out possible risks associated with unknown and low-quality products. This thesis dissertates about toys and their own meaning and it continues into more precise informations, that deals with impact on human organism, chemical-physicals properties of substances and quatitative analysis. This work includes fundamentals and bylaws about allowed quantities of substances and elements in toys.

KEDYWORDS

Toys, toxicity, carcinogenity, extraction, heavy metals, aditives, dangerous substances

OBSAH

ZOZNAM TABULIEK A OBRÁZKOV	10
ZOZNAM OBRÁZKOV	10
ZOZNAM TABULIEK	10
ZOZNAM SKRATIEK A ZNAČIEK	11
TERMINOLÓGIA	13
ÚVOD	14
1 HRAČKY	15
1.1 HRY A HRAČKY V OBLASTI SOCIÁLNEJ INTERAKCIE A KOMUNIKÁCIE	15
1.2 HRAČKÁRSKY PRIEMYSEL	15
1.3 PROBLÉMOVÉ KRAJINY	16
2 SMERNICE A USTANOVENIA	17
2.1 BEZPEČNOSŤ HRAČIEK	17
2.2 LEGISLATÍVA PRE OBSAH NEBEZPEČNÝCH LÁTOK A KONTROLU KVALITY	18
2.2.1 <i>Organofosforové zlúčeniny znižujúce horľavosť hračiek</i>	19
2.2.2 <i>Látky predlžujúce životnosť hračiek</i>	19
2.2.3 <i>Zmäkčovadlá používané pri výrobe</i>	20
2.2.4 <i>Ťažké kovy</i>	21
2.2.5 <i>Výskyt polycyklických aromatických uhľovodíkov vo forme nečistôt pri procesoch výroby v spotrebiteľských výrobkoch</i>	23
2.2.6 <i>Limitné hodnoty pre chemické látky vyskytujúce sa v hračkách</i>	23
2.3 STIAHNUTIE HRAČIEK Z TRHU	26
2.3.1 <i>Stiahnutie hračiek z trhu značky Mattel</i>	27
2.3.2 <i>Stiahnutie hračiek Bindeez</i>	28
3 OCHRANA VEREJNÉHO ZDRAVIA	29
3.1 ORGANOFOSFÁTY	29
3.1.1 <i>Jedovatosť organofosfátov</i>	29
3.1.2 <i>Vplyv na ľudské zdravie</i>	30
3.1.3 <i>Patologické stavy</i>	30
3.2 KONZERVAČNÉ LÁTKY	31
3.2.1 <i>Škodlivosť</i>	31
3.2.2 <i>Karcinogenita</i>	31
3.2.3 <i>Následky expozície</i>	31
3.3 NEBEZPEČENSTVO ŤAŽKÝCH KOVOV	32
3.3.1 <i>Dopad na ľudský organizmus</i>	33
3.3.2 <i>Rakovinotvorné účinky ťažkých kovov</i>	34
3.3.3 <i>Chorobné stavy vyvolané pôsobením ťažkých kovov</i>	35
3.4 FTALÁTY	37
3.4.1 <i>Toxicita zmäkčovadiel používaných v hračkách</i>	37
3.4.2 <i>Karcinogénne účinky ftalátov</i>	38
3.4.3 <i>Dôsledky pôsobenia ftalátov</i>	38
3.5 POLYCYKLICKÉ AROMATICKÉ UHLĽOVODÍKY	40
3.5.1 <i>Škodlivý vplyv PAU na organizmus</i>	40
3.5.2 <i>Eventuálne rakovinotvorné účinky vyvolané PAU</i>	41

3.5.3	<i>Intoxikácia organizmu PAU</i>	41
4	LABORATÓRNE STANOVENIA	42
4.1	ÚSTAVY A INŠTITÚCIE	42
4.2	BEŽNÉ KVANTITATÍVNE METÓDY PRI STANOVENÍ CHEMICKÝCH LÁTKO, KTORÉ SA MÔŽU VYSKYTOVAŤ V HRAČKÁCH	43
4.2.1	<i>Chromatografické metódy</i>	43
4.2.2	<i>Hmotnostná spektrometria</i>	44
4.2.3	<i>Atómová spektrometria</i>	44
4.2.4	<i>Extrakčné techniky</i>	45
4.3	KONKRÉTNÉ PRÍKLADY STANOVENIA CHEMICKÝCH LÁTKO V HRAČKÁCH	48
4.3.2	<i>Detekcia ftalátov</i>	48
4.3.3	<i>Detekcia ťažkých kovov</i>	48
4.3.4	<i>Stanovenie konzervačných látok</i>	48
4.3.5	<i>Stanovenie ftalátov</i>	49
4.4	VLASTNOSTI CHEMICKÝCH LÁTKO	49
4.4.2	<i>Estery kyseliny fosforečnej</i>	49
4.4.3	<i>Aditíva pridávané na predĺženie trvanlivosti hračiek</i>	50
4.4.4	<i>Toxické kovy</i>	50
4.4.5	<i>Estery kyseliny ftalovej</i>	51
4.4.6	<i>Polyaromáty</i>	51
4.5	PROCES VÝROBY HRAČIEK	52
4.5.2	<i>Výroba plastovej bábiky</i>	52
5	ZÁVER	54
6	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	56

ZOZNAM TABULIEK A OBRÁZKOV

ZOZNAM OBRÁZKOV

OBRÁZOK 1: FOTOILUSTRÁCIA STIAHNUTÉHO VÝROBKU - AUTÍČKO SARGE [31]	27
OBRÁZOK 2: FOTOILUSTRÁCIA STIAHNUTÉHO VÝROBKU - POLLY POCKET [32]	27
OBRÁZOK 3: FOTOILUSTRÁCIA KORÁLIKOV BINDEEZ, STIAHNUTÝCH Z TRHU [3].....	28
OBRÁZOK 4: SCHÉMA HMOTNOSTNÉHO SPEKTROMETRU [102]	44
OBRÁZOK 5: POSTUP PREVEDENIA EXTRAKCIE TUHOU FÁZOU [123, 102].....	47
OBRÁZOK 6: SCHÉMA SOXHLETOVHO EXTRAKTORU [104]	48
OBRÁZOK 7: PRIEBEH BIOTRANSFORMÁCIE BENZO(A)PYRÉNU [112].....	52
OBRÁZOK 8: POSTUP PRÁCE PRI VÝROBE HRAČIEK (MODELOVANIE TVÁRE, VLASOV) [114].....	53

ZOZNAM TABULIEK

TABUĽKA 1: ČÍSLO CAS, BOD VARU, BOD TOPENIA A POVOLENÁ HODNOTA JEDNOTLIVÝCH ORGANOFOSFÁTOV V HRAČKÁCH [16, 74]	24
TABUĽKA 2: ČÍSLO CAS, BOD VARU, BOD TOPENIA A POVOLENÁ HODNOTA JEDNOTLIVÝCH KONZERVAČNÝCH LÁTOK V HRAČKÁCH [19, 74, 124]	24
TABUĽKA 3: HODNOTY ŤAŽKÝCH KOVOV V HRAČKÁCH, KTORÉ NEMOŽNO PREKROČIŤ [13]	24
TABUĽKA 4: ČÍSLO CAS, BOD VARU, BOD TOPENIA A POVOLENÁ HODNOTA CELKOVÉHO DENNÉHO PRÍJMU JEDNOTLIVÝCH ŤAŽKÝCH KOVOV V HRAČKÁCH [28, 74].....	25
TABUĽKA 5: ČÍSLO CAS, BOD VARU, BOD TOPENIA A POVOLENÁ HODNOTA JEDNOTLIVÝCH FTALÁTOV V HRAČKÁCH [27, 74]	25
TABUĽKA 6: ČÍSLO CAS, BOD VARU, BOD TOPENIA A POVOLENÁ HODNOTA JEDNOTLIVÝCH POLYCYKlickÝCH AROMATICKÝCH UHĽOVODÍKOV V HRAČKÁCH [29, 74, 124] ..	26
TABUĽKA 7: HODNOTENIE ZÁVAŽNOSTI OTRAVY PODĽA ACETYLCHOLÍNESTERÁZY [79] (s. 107)	30

ZOZNAM SKRATIEK A ZNAČIEK

AAS - atómová absorpčná spektrometria

AES - atómová emisná spektrometria

BBP - butylbenzylftalát

BIT - benzizotiazolinón

CAS - registračné číslo

CE - hlavný ukazovateľ toho, že nejaký výrobok vyhovuje právnym predpisom EÚ

CMI - 5-chlór-2-metylizotiazol-3(2H)-ón

CMR - látky karcinogénne, mutagénne alebo toxické pre reprodukciu

DBP - dibutylftalát

DEHP - di(2-etylhexyl)ftalát

DIDP - di-izo-decylftalát

DINP - di-izo-nonylftalát

DNOP - di-n-oktylftalát

EH - epoxidhydroláza

EPA - agentúra pre ochranu životného prostredia

ES - Európske spoločenstvo

GC - MS - plynová chromatografia - hmotnostná spektrometria

GF - glomerulárna filtrácia

HPLC - kvapalinová chromatografia

LOQ - limit stanoviteľnosti, pri ktorom je umožnená kvantitatívna analýza

MI - 2-metylizotiazol-3(2H)-ón

MS - hmotnostná spektrometria

PAU - polycyklické aromatické uhľovodíky

PVC - polyvinylchlorid

SCHER - Vedecká komisia pre zdravie a riziká životného prostredia

SOI - Slovenská obchodná inšpekcia

SR - Slovenská republika

TCEP - tris(2-chlóretyl)fosfát

TCPP - tris(2chlór-1-metyletyl)fosfát

TDCP - tris(1,3-dichlór-2-propyl)fosfát

TDCPP - tris(1,3-dichloro-2-propyl)fosfát

TERMINOLÓGIA

anovulácia - menštruačný cyklus bez dozrievania vajíčka a aj jeho uvoľňovania

apoptóza - programovaná bunková smrť

antidotum - protijed, protilátka

clearance kreatinínu - množstvo plazmy, ktoré sa očistí od tejto látky za určitú jednotku času

dysfágia - porucha príjmu poprípade transportu potravy

dyspnoe - dýchavičnosť, príznak astmy

febrília - horúčka

hemoptýza - vykašliavanie krvi z dýchacích ciest

hyperandrogenizmus - zvýšené hladiny mužských pohlavných hormónov

mikrozóm - frakcia vzniknutá pri delení bunkového materiálu

paréza - čiastočná nespôsobilosť aktívneho voľného pohybu

polyúria - patologické zvýšenie vylučovania moču

proteinúria - patologický stav, pri ktorom je zvýšený výskyt bielkoviny v moči

senzibilizátor - látka, zvyšujúca citlivosť

tenesmus - neúplné vylučovanie

tracheitída - zápal priedušnice

ÚVOD

Viete si predstaviť detstvo bez svojej obľúbenej hračky a možnosti vyplnenia voľného času hraním sa obľúbenej hry? Hračky sa stali celosvetovým fenoménom, ktorý núti všetkých rodičov často siahnúť hlbšie do svojho vrečka. Musia upraviť svoj rozpočet tak, aby svojej ratolešti mohli poskytnúť figúrku, ktorá im vyčarí úsmev na tvári. Žijeme v konzumnej spoločnosti a mnohokrát platíme za veci, hoci ich vôbec nepotrebujeme. Zabúdame, že kvantita často presahuje kvalitu, do detských rúk sa dostávajú nekvalitné výrobky alebo falzifikáty, ktoré ničia meno svetovým výrobcom.

Tento, mnohokrát lacnejší, tovar nepredstavuje riziko pre originálnych producentov a celosvetový trh, ale vážne môže ohroziť zdravie aj tých najmenších. Tieto nekvalitné hračky sa stávajú nebezpečnými z dôvodu zanedbania kontroly kvality a nedodržiavania povinných smerníc. Pri ich porušení, hrozí riziko výskytu toxických a karcinogénnych látok v samotnom produkte alebo jeho obale.

Vo svete sa krajiny snažia prísne regulovať distribúciu potenciálne nebezpečných hračiek a to špecifickými kontrolami a analýzami jednotlivých chemických zlúčenín.

Cieľ svojej práce vidím v tom, že poukážem na možné riziká, spojené s neznámymi a nekvalitnými výrobkami a rovnako aj v informovanosti verejnosti o tejto problematike.

Nakoľko sa desiatky hračiek nachádzajú v každej jednej domácnosti, je potrebné zvýšiť povedomie verejnosti o tom, že aj napriek dôslednej prevencii, sa zdraviu škodlivé výrobky môžu dostať na trh. Z týchto dôvodov sú výrobcovia povinní zabezpečiť ochranu verejného zdravia, v prípade potreby vyvolať určité dôsledky a pred uvedením na trh vykonať proces kontroly hračiek.

1 HRAČKY

Hračky vždy predstavovali najvyšší rozvoj v oblasti vedy a techniky [1]. Rodičia čoraz častejšie venujú pozornosť a čas svojej práci a deti sú odkázané na hry samé so sebou. Často kupujú deťom hračky v snahe vynahradiť im tento čas, vyjadriť lásku. Vyberajú ich tak, aby udržali pozornosť dieťaťa a poskytli mu rozvoj vedomostí. Vzhľadom nato, že rodičia trávajú veľa času v práci, deti sú umiestnené v rôznych zariadeniach, ktoré sa o nich starajú. Pri hraní s ostatnými reprezentujú svoju osobnosť, skúšajú hranice, príležitosti a rozvíjajú sociálne návyky [2].

1.1 Hry a hračky v oblasti sociálnej interakcie a komunikácie

Spôsob, akým rodičia opíšu hračky deťom, môže vplývať na spôsob hry [1]. Faktom je, že ľudia z rôznych krajín majú na hry a hračky rôzne názory. Deti, ktoré nemajú veľa domácich povinností, často hrajú hry, ktoré kopírujú skutočný život. Materiál, farba a obsah predmetov určených na hranie, vplýva na zmeny duševných a materiálnych hodnôt. Vývoj hračiek na trhu súvisí so zmenami životného štýlu [2].

Hra je tiež spôsob, akým môžeme komunikovať a vyjadriť svoje pocity, sny, úzkosti, emócie. Deti vnášajú do hry všetky doposiaľ získané skúsenosti a získavajú nové [2]. Materiálová konštrukcia ako puzzle, stavebnice umožňuje deťom skúmať [3]. Hračky predstavujú prostriedky, ktoré deti využívajú na hranie. Rodičia, ktorí majú menej detí, investujú viac do hračiek, ktoré sú spoločníkmi pri aktivitách detí. Prostredníctvom hier môžu sledovať správanie svojich detí, ich potreby a tiež ich duševný stav [2]. Veľmi dôležitá je aj hra s rodičmi, ktorá prináša zlepšenie komunikácie medzi dieťaťom a rodičmi, pocit zodpovednosti, meniť svoje presvedčenie, ktoré nie je vždy správne [3].

1.2 Hračkársky priemysel

Výrobné spoločnosti sa začali budovať najprv v Japonsku, Južnej Kórei, Taiwane, Hong Kongu a dnes, je výroba sústredená v Číne. Svetová produkcia hračiek funguje tak, že čo americké spoločnosti navrhnu, výrobcovia z Číny produkujú hlavne v období pred Vianocami. V súčasnosti existuje stovka modelov, ktoré dokážu rozprávať, pohybovať sa, odpovedať na otázky. Obrovský trh a konkurencia vyžaduje neustálu reklamu [2]. „Kritici reklamy tvrdia, že reklama zvyšuje spotrebiteľské ceny zvýšením predajných cien výrobcov viacerými spôsobmi. Náklady na reklamu sú spojené so zvýšením nákladov na výrobok“ [4].

Veľká Británia, Francúzsko, Nemecko, Taliansko, Španielsko patria k najväčším exportérom hračiek na trhu. Za najpredávanejšie sa považujú bábiky, stavebnice a športové potreby do exteriéru. Zatiaľ čo v Taliansku prevláda predaj vonkajších potrieb, pre deti v Rumunsku sú to plyšové hračky. Vo svete dominujú tradičné značky ako LEGO, HASBRO a Mattel, ktoré sa stali lídrami svetového trhu [5].

Priemysel s hračkami sa neustále vyvíja a zažíva konkurenciu v oblasti novinek a cien. Prechod na moderné technológie podnecuje výrobcov produkovať výrobky, ktoré sú obohatené o rôzne elektronické vlastnosti [5]. Rozvoj vysokokvalitného a lacného produktu je dôležitou politikou výrobcu na dnešnom trhu. S touto teóriou je potrebné zvoliť vysokokvalitný a nízko nákladový produkt, ktorý vyhovuje viac požiadavkám spotrebiteľov [6].

1.3 Problémové krajiny

Každá hračka, ktorá má byť umiestnená na trh podstupuje posudzovanie zhody bezpečnosti [5]. Musia byť odolné voči rozpadnutiu, nemôže dôjsť k úniku látok z farieb do organizmu, nemôžu sa rozpadnúť pri páde [7]. Napriek tomu sa na svetovom trhu, vyskytujú hračky, ktoré nespĺňajú bezpečnostné požiadavky, napríklad v Číne, USA, Kolumbii. Tento fakt môže byť spôsobený nedostatočným povedomím ľudí, chybnými analýzami nebezpečných látok a „ich predaj môže byť obmedzený alebo zrušený“ [8].

Olovo je neurotoxín a karcinogén. Môže poškodiť nervový systém, pečeň, obličky, reprodukčné orgány. Dieťa môže prijať až 50 % olova na rozdiel od dospelých, ktorí prijímajú 5-10 %. Hlavným rizikom expozície olova do ľudského organizmu je jeho obsah v hračkách. Je zbytočné používať olovo ako zosilňovač farby v žltých hračkách a preto sa odporúča, aby výrobcovia prerušili tento pracovný postup. Hračky vyrobené z plastu najmä žlté hračky, alebo cenovo dostupnejšie, majú väčšiu pravdepodobnosť výskytu zvýšenej koncentrácie olova [9]. Najvyššie hodnoty olova boli zistené pre ružovú, modrú, fialovú farbu, a najnižšie hodnoty boli analyzované pre farbu oranžovú [10]. Komisia EÚ vydala smernicu, ktorá udáva povolenú hodnotu obsahu olova v hračkách v zoškriabanom materiáli, ktorá odpovedá 130 mg/kg [10].

2 SMERNICE A USTANOVENIA

Spoločnosť by mala vytvárať podmienky a priestor pre hru, ktorá je dôležitá pre rozvoj fyzických, sociálnych, duševných a tvorivých zručností dieťaťa [11].

2.1 Bezpečnosť hračiek

Sú dnes všetky hračky bezpečné? Hračky, ktoré deťom prinášajú radosť, na druhej strane môžu vážne poškodiť organizmus. Úloha rodičov je najdôležitejšia. Pre ochranu dieťaťa musia dodržiavať pokyny, ktoré sú uvedené na hračkách [11].

Zákon č. 78/2012 Z. z. o bezpečnosti hračiek a o zmene a doplnení zákona č. 128/2002 Z. z. o štátnej kontrole vnútorného trhu vo veciach ochrany spotrebiteľa a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov upravuje požiadavky na bezpečnosť hračiek a postupy posudzovania zhody. Uvedený zákon sa menil a dopĺňal zákonom č. 140/2013 Z. z. Ministerstvo hospodárstva SR vydalo vyhlášku, ktorá dopĺňa niektoré ustanovenia tohto zákona. Do právneho poriadku SR bola transportovaná smernica Európskeho parlamentu a Rady 2009/48/ES zameraná na bezpečnosť hračiek. Na dodržiavanie povinností všetkých hospodárskych jednotiek dohliada Slovenská obchodná inšpekcia [12].

Pri uvádzaní hračiek na trh sa od hospodárskych subjektov očakáva dodržiavanie zodpovedného postupu v súlade s právnymi normami. Zákon vyžaduje od dovozcov, aby uvádzali na hračke svoje obchodné meno, sídlo s kontaktnými údajmi. Veľkosť, povaha hračky alebo obal, ktoré neumožňujú splniť túto povinnosť, dovozcom sa udeľuje výnimka [13].

Mimoriadne toxické látky arzén, kadmium, chróm VI, olovo, ortuť a organický cín, ktoré majú stanovené úrovne považované za bezpečné s kritériami príslušného vedeckého výboru, majú stanovené len polovičné úrovne s týmito kritériami. V prípade hračiek môžu byť prítomné iba stopy týchto látok [13].

Vzhľadom nato, že správanie detí nie je predvídateľné, určité hračky na ktoré sa nevzťahuje žiadna osobitná bezpečnostná požiadavka stanovená smernicou, predstavujú potenciálne nebezpečenstvo. Ako právny základ je potrebné stanoviť všeobecnú bezpečnostnú požiadavku pre akékoľvek opatrenie prijaté proti takýmto hračkám [13].

Nariadenie ES č. 765/2008 stanovuje označenie CE, ktorým sa vyjadruje zhoda hračky a pravidiel, ktorými sa riadi umiestnenie označenia CE. Umiestnením označenia CE na hračke,

výrobca vyhlasuje, že produkt spĺňa všetky požiadavky a výrobca nesie plnú zodpovednosť [13].

Vo všeobecných ustanoveniach tejto smernice sú vymedzené nasledovné pojmy:

- sprístupnenie na trhu - každá dodávka hračky určenej na spotrebu alebo distribúciu za platbu alebo bezplatne [13],
- výrobca - fyzická alebo právnická osoba, ktorá hračku navrhuje, vyrába a uvádza na trh pod svojim obchodným menom alebo ochrannou známkou [13],
- posudzovanie zhody - predstavuje posudzovanie splnenia konkrétnych požiadaviek na hračku [13],
- orgán posudzovania zhody - subjekt vykonávajúci činnosti posudzovania zhody vrátane kalibrácie, skúšania, osvedčovania a inšpekcie [13],
- stiahnutie z trhu - je opatrenie kontrolného alebo dozorného orgánu, aby nebezpečná hračka nebola sprístupnená trhu [13],
- označenie CE - označenie, ktorým výrobca uvádza, že hračka je v súlade s uplatniteľnými požiadavkami stanovenými v harmonizačných právnych predpisoch [13].

Každá hračka pred uvedením na trh musí mať sprístupnené označenie CE. Produkty, ktorým chýba toto označenie, musia obsahovať znak, ktorý jasne vyjadruje, že hračka nezodpovedá požiadavkám smernice. Označenie CE je umiestnené viditeľne, čitateľne a nezmazateľne. V prípade drobných hračiek môže byť umiestnené na štítku, sprievodnom letáku alebo na výstavnom pulte. Za týmto označením môže nasledovať piktogram alebo značka označujúca osobitné riziko alebo použitie [13].

2.2 Legislatíva pre obsah nebezpečných látok a kontrolu kvality

K možnému výskytu nebezpečných látok v hračkách dochádza pri nedodržaní prísne stanoveného pracovného postupu a kontroly kvality. Prekročené limitné hodnoty spôsobujú toxicitu, a tak vážne môžu poškodiť ľudský organizmus. Výskyt toxických látok je kontrolovaný príslušnými orgánmi. Komisia EÚ vydala smernice a podmienky, ktoré výrobok musí spĺňať pred distribúciou na trh.

2.2.1 Organofosforové zlúčeniny znižujúce horľavosť hračiek

Insekticídy organofosfátov sú čoraz viac využívané poľnohospodárstvom, priemyslom ale aj domácnosťami [14]. Organofosfáty patria do triedy chemických látok, ktoré blokujú enzým cholinesterázu u ľudí, zvierat a hmyzu a tak zabraňujú rozpadu acetylcholínu, ktorý je dôležitým neurotransmitterom. Do organizmu sa dostávajú cez kožu alebo dýchacie cesty [15].

Látky, ktoré sú kvalifikované ako karcinogénne, mutagénne alebo toxické pre reprodukciu (CMR) sa nemôžu používať v hračkách, v častiach hračiek okrem prípadov keď tieto látky nie sú dostupné a boli schválené rozhodnutím komisie [16].

Tris(2-chlóretyl)fosfát (TCEP) môže byť obsiahnutý v hračkách v koncentráciách rovných alebo nižších, ako je príslušná koncentrácia stanovená pre klasifikáciu zmesí obsahujúcich túto látku ako CMR, konkrétne 0,5 %. TCEP sa v EÚ nevyrába, avšak jeho možná prítomnosť v hračkách sa nedá vylúčiť aj keď je nahradený množstvom iných látok, spomaľujúcich horenie. Jednotlivé štúdie preukázali možnú toxicitu prípadne karcinogenitu TCEP, pretože ľahko migruje v organizme a tak vedie k poškodeniu obličiek, pečene, mozgu [16].

Tris(1,3-dichlór-2-propyl)fosfát (TDCP) je klasifikovaný ako karcinogénna látka kategórie 2 podľa nariadenia ES č. 1272/2008. Vedecká komisia pre zdravie a riziká životného prostredia (SCHER) poukázal aj na potenciálne riziko v súvislosti s karcinogenitou v prípade tris(2-chlór-1-metyletyl)fosfátu (TCPP) [16].

V záujme ochrany zdravia detí sa v prípade potreby stanovujú osobitné limitné hodnoty chemických látok obsiahnutých v hračkách určených na vkladanie do úst pre deti vo veku do 36 mesiacov [16].

2.2.2 Látky predlžujúce životnosť hračiek

Biocídy sú určené na každodenné použitie, ale môžu vyvolať alergickú reakciu na koži alebo dýchacích cestách [17]. Patria do skupiny chemických látok, ktoré sa používajú ako konzervačné látky, pridávané do toaletných, kozmetických výrobkov na báze vody, ako sú lepidlá alebo farby [18].

5-chlór-2-metylizotiazol-3(2H)-ón (CMI) a 2-metylizotiazol-3(2H)-ón (MI) v pomere 3:1, ako aj jednotlivé elementy CMI a MI so širokým využitím sa vyskytujú ako konzervačné látky v hračkách na vodnej báze vrátane farieb na neprofesionálne maľovanie, prstové farby, farieb na sklo, lepidiel a mydlových bublín [19].

Nemecký spolkový inštitút pre hodnotenie rizík určil možné ohrozenie ľudského zdravia, súvisiace s expozíciou konzervačných látok a preto stanovil limitné hodnoty, ktoré možno kvantifikovať CMI na 0,75 mg/kg a MI na 0,25 mg/kg [19].

Podľa nariadenia č. 1272/2008 zmes CMI a MI v pomere 3:1 je charakterizovaná ako kožný senzibilizátor, avšak CMI a MI ako samotné zložky nie sú klasifikované, ale komisia odporučila, aby sa tieto látky nenachádzali v hračkách [19].

Benzizotiazolinón (BIT) patriaci do podskupiny chemických látok, by sa v hračkách nemal používať, prípadne jeho množstvo by malo byť obmedzené na limit stanoviteľnosti (LOQ), ktorý bol určený na najvyššiu možnú koncentráciu 5 mg/kg. BIT je definovaný ako kontaktný alergén [20].

2.2.3 Zmäkčovadlá používané pri výrobe

Ftaláty sú chemické látky so širokým spektrom použitia [21]. Ftalátové zmäkčovadlá nie sú viazané na polyvinylchlorid (PVC), a preto sa môžu dostať do potravín, ovzdušia a iných materiálov [22]. Neustály rozvoj trhu zlepšuje kvalitu života, zvyšuje ochranu a bezpečnosť spotrebiteľov. Použitie ftalátov vo výrobkoch pre deti a hračkách by malo byť zamedzené, pretože môže vážne ohroziť ich zdravie [27].

Komisia rozhodla v smernici 92/59/EHS o možnom výskyte di-izononylftalátu (DINP), di(2-etylhexyl)ftalátu (DEHP), dibutylftalátu (DBP), di-izodecylftalátu (DIDP), di-n-oktylftalátu (DNOP) a butylbenzylftalátu (BBP) v produktoch vyrobených z mäkkého PVC, ktoré sa môžu nachádzať v detských hračkách a produktoch, určených na starostlivosť o dieťa, umožňujúcich vkladanie do úst. Prítomnosť týchto látok v produktoch, zakazuje ich uvedenie na trh, pretože DEHP, DBP, BBP poškodzujú reprodukciu [23].

Deti sú veľmi citlivé na chemikálie, ktoré poškodzujú reprodukciu. Je veľmi dôležité, aby výskyt týchto látok v produktoch bol znížený na minimum, prípadne aby deti nemali možnosť byť vystavené produktom, obsahujúcich ftaláty [22].

Orgány, zodpovedné za dohľad nad hračkárskym trhom a rôzne organizácie výrobcov či dovozcov, by mali monitorovať hladiny chemických látok v hračkách a produktoch, určených na starostlivosť o dieťa [23].

2.2.4 Ťažké kovy

Ťažké kovy sú jednotlivé kovové zlúčeniny, ktoré ovplyvňujú zdravie [24]. Do organizmu sa dostávajú pitím, alebo jedením. Toxicita ťažkých kovov môže spôsobiť poškodenie obličiek, pľúc, centrálného nervového systému či otravu krvi [25].

Deti nemôžu byť vystavené vyšším koncentráciám chemických látok, ako je určené denným príjmom. Pre deti by sa mal stanoviť percentuálny denný príjem nebezpečných látok, pretože sú vystavené chemickým látkam aj z iných zdrojov. Vedecký výbor určil limitnú percentuálnu hodnotu 10 % denného príjmu, pokiaľ sa však jedná o závažne toxické látky, percentuálna hodnota by nemala prekročiť 5 %, aby bolo zabezpečené iba stopové množstvo, a tak nedošlo k pôsobeniu nepriaznivých účinkov [28].

Arzén predstavuje kov, nachádzajúci sa v zemskej kôre v anorganickej forme ale aj v rôznych organických formách, ktoré sa líšia svojimi biologickými, chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami, toxicitou či možnou karcinogenitou, ktorú vyvoláva dlhodobou expozíciou vo vysokých koncentráciách. Primárnym zdrojom v prírode je baníctvo, spaľovanie odpadu prípadne konzervovanie dreva. K expozícii arzénu u ľudí dochádza najmä pitnou vodou a potravinami (morské plody). Pokiaľ sa na výrobu hračiek používajú prírodné suroviny, ktoré môžu byť kontaminované arzénom, pri pracovnom postupe sa jeho stopy dostávajú do produktov určených pre deti. Arzén vykazuje vysokú toxicitu pre ľudí, jeho účinkami spôsobuje poruchy centrálného nervového systému, medzi ktoré patria poruchy vnímania, myslenia, pamäte či učenia. Komisia uvádza, že arzén obsiahnutý v hračkách je druhým hlavným zdrojom expozície u detí po potravinách. Denný príjem tejto závažne toxickéj látky by nemal prekročiť 5 %, aby bola zaručená bezpečnosť hračky [28].

Antimón je chemický prvok, ktorý sa môže vyskytovať v kovovej aj v nekovovej forme, preto ho zaradujeme medzi polokovy. Do životného prostredia sa dostáva prostredníctvom činností priemyselných tovární, ale zároveň je jeho výskyt v prírode bežný. Využitie antimónu je významné najmä pri výrobe infračervených detektorov, diód a polovodičových súčiastok. Jeho zlúčeniny sa používajú pri produkcii farieb a ohňovzdorných materiálov. Inhalácia antimónu zapríčiňuje podráždenie očí, kože či pľúc. Dlhodobá expozícia má závažné dôsledky vedúce ku kardiologickým problémom, ochoreniam pľúc, prudkému zvracaniu či hnačkám. V hračkách sa používa ako látka, ktorá spomaľuje horenie [28].

Bárium sa vyskytuje v litosfére vo forme nerozpustných solí ako síran bárnatý a uhličitan bárnatý ale aj vo vode ľahko rozpustných solí, kedy sa jedná o chlorid bárnatý a dusičnan bárnatý. Pitná voda je primárnym zdrojom bária, ktorého obsah závisí najmä od regionálnych podmienok. Expozícia bária prostredníctvom potravín zapríčiňuje zvýšenie krvného tlaku, podráždenie žalúdka, poškodenie pečene, obličiek a srdca. Nakoľko bárium je prirodzene sa vyskytujúcim kovom, môže byť obsiahnutý aj v hračkách [28].

Olovo nachádzajúce sa v organickej či anorganickej forme, je mimoriadne toxický kov pre spoločnosť spôsobujúci neurotoxické účinky, poškodzujúci centrálny nervový systém detí, kedy jeho nežiaducimi účinkami môžu negatívne vplyvať na rozvoj dieťaťa. Obsah olova v produktoch, určených pre deti a na ich starostlivosť by sa mal obmedziť či zamedziť, nakoľko vyvíjajúci sa organizmus je veľmi citlivý na prítomnosť chemických látok. Keďže k expozícii olova dochádza z rôznych zdrojov, jeho limitné hodnoty v hračkách sú určené tak, aby nepoškodili detský organizmus. Deti sú ohrozené olovom pokiaľ sa jedná o hračky, určené na vkladanie do úst, prípadne používaním, kedy môže zostať na rukách a deti ho tak môžu vdýchnuť či prehltnúť. Predpokladá sa, že kontakt tohto ťažkého kovu s pokožkou nie je zdravotne rizikový [28].

Ďalším závažne toxickým, jedovatým prirodzene sa vyskytujúcim kovom je ortuť, ktorej prvoradým zdrojom je zubná výplň, amalgám. Nasledujúcim zdrojom expozície je pitná voda, ryby a ďalšie morské organizmy. V nedávnej minulosti sa ortuť využívala v teplomeroch na meranie telesnej teploty. Telesná teplota človeka sa meria v ústnej dutine, v podpazuší alebo v konečníku. Veľké riziko môže vzniknúť pri rozbití ortuťového teplomera a uvoľnení ortuti do okolia. Tento kov môže do ľudského organizmu vniknúť vdýchnutím ortuťových pár alebo cez kožu. Expozícia ortuti vo vyšších koncentráciách zapríčiňuje nespavosť, emocionálne zmeny, poruchy vnímania, neuromuskulárne zmeny. Pri vysokej, dlhodobej expozícii vyvoláva poruchy funkcie obličiek, zlyhanie dýchania, ba dokonca aj smrť [28].

Európska Komisia prijala rôzne zmeny a opatrenia najmä v rozvojových krajinách, aby vystavenie ľudí ortuťou bolo čo najnižšie, a tak dbala na ochranu a bezpečnosť konzumnej spoločnosti. Hračky obsahujú ortuť najmä pokiaľ sa v nich nachádza batéria, avšak nie sú prístupné deťom [28].

2.2.5 Výskyt polycyklických aromatických uhl'ovodíkov vo forme nečistôt pri procesoch výroby v spotrebiteľských výrobkoch

Polycyklické aromatické uhl'ovodíky (PAU) sú výsledkom pyrolytických procesov. Jedná sa o skupinu lipofilných látok, zložených z dvoch alebo viacerých benzénových jadier. K pracovnej expozícii dochádza pri výrobe hliníka, koksu, splyňovaní uhlia, čistení komínov. Expozíciou dochádza k možnému zvýšeniu rizika rakoviny pľúc, kože a močového mechúra [26].

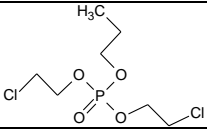
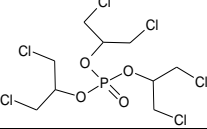
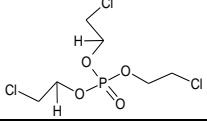
Polycyklické aromatické uhl'ovodíky ako benzo(a)pyrén, benzo(a)antracén, chryzén, benzo(b)fluorantén, benzo(j)fluorantén a dibenzo (a,h)antracén sú definované ako karcinogénne látky triedy 1B [29]. Vyskytujú sa v širokom rozpätí použitia, hlavne v gumených a plastových výrobkoch, určených pre spotrebiteľov. Do týchto výrobkov sa nepridávajú úmyselne, a teda nesplňajú špecifickú funkciu [29]. Výsledkom jednotlivých štúdií, organizácie dospeli k tomu, že expozíciou prostredníctvom kože dochádza k minimálnym účinkom s výnimkou benzo(a)pyrénu, ktorý ako jediný vykazuje toxicitu [29].

Pre ochranu a bezpečnosť okolitej spoločnosti, by plastové výrobky mali obsahovať menej než 1 mg/kg PAU. Vzhľadom na citlivosť detí by hračky mali mať stanovenú ešte nižšiu povolenú limitnú hodnotu a to 0,5 mg/kg [29].

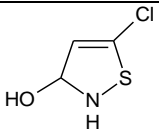
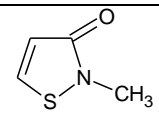
2.2.6 Limitné hodnoty pre chemické látky vyskytujúce sa v hračkách

Prítomnosť zdraviu ohrozujúcich substancií, ktoré sa dostávajú v priebehu procesu výroby do spotrebiteľských výrobkov, vyvoláva ustavične zvyšujúce sa obavy [68]. Európska Komisia vydala smernice, zameriavajúce sa na povolený obsah nebezpečných látok v hračkách, ktorých obsah je uvedený v tabuľkách 1 - 6. Najlepším možným riešením, ako sa vyhnúť negatívnym účinkom týchto prvkov či zlúčenín, je znemožniť aj keď len ich minimálny obsah. Vzhľadom na nižšiu telesnú hmotnosť u detí a ich rozvíjajúci sa organizmus, ľahko kumulujú v tele pričom môžu zapríčiniť poškodenie pľúc, tráviaceho traktu, kožné zmeny, tvorbu tumorov, zmeny správania a v konečnom dôsledku pri dlhodobej expozícii vo vysokých koncentráciách môžu spôsobiť aj smrť. Preto je dôležité, aby sa uprednostňovala na trhu kvalita pred kvantitou. Väčšina lacnejších výrobkov neprešla dostatočnou kontrolou kvality a napríklad v detskej bižutérii sa môžu nachádzať ťažké kovy. Naopak v kozmetike hovoríme o konzervačných látkach, vyvolávajúcich alergické reakcie.

Tabuľka 1: Číslo CAS, bod varu, bod topenia a povolená hodnota jednotlivých organofosfátov v hračkách [16, 74]

Názov	Sumárny vzorec	Štruktúry vzorec	CAS	Bod varu [°C]	Bod topenia [°C]	Limitné hodnoty [mg/kg]
Tris(2-chlórethyl)fosfát	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P		115-96-8	216	-51	5
tris[2-chloro-1-(chloromethyl)ethyl]fosfát	C ₉ H ₁₅ Cl ₆ O ₄ P		13674-87-8	236	27	5
tris(2-chloro-1-methylethyl)fosfát	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P		13674-84-5	248	-39,9	5

Tabuľka 2: Číslo CAS, bod varu, bod topenia a povolená hodnota jednotlivých konzervačných látok v hračkách [19, 74, 124]

Názov	Sumárny vzorec	Štruktúry vzorec	CAS	Bod varu [°C]	Bod topenia [°C]	Limitné hodnoty [mg/kg]
Chlórmetyl Izotiazolinón	C ₄ H ₄ ClNOS		26172-55-4	200	54	0,75
Metylizotiazolinón	C ₄ H ₅ NOS		2682-20-4	200	50	0,25
Zmes chlórmetylizotiazolinónu a metylizotiazolinónu			55965-84-9			1

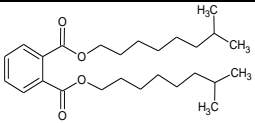
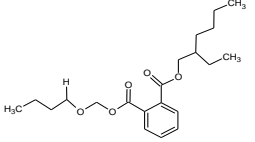
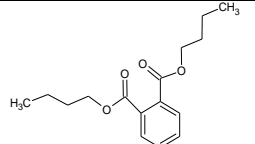
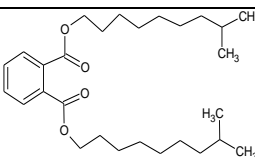
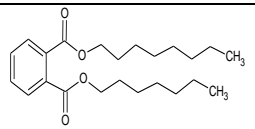
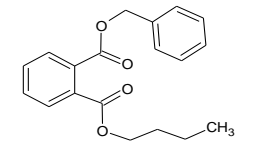
Tabuľka 3: Hodnoty ťažkých kovov v hračkách, ktoré nemožno prekročiť [13]

Prvok	[mg/kg] v suchom, krehkom, práškovom alebo ohybnom materiáli hračky	[mg/kg] v tekutom alebo lepkavom materiáli hračky	[mg/kg] v zoškriabanom materiáli hračky
Arzén	3,8	0,9	47
Antimón	45	11,3	560
Bárium	4 500	1125	56 000
Olovo	13,5	3,4	160
Ortuť	7,5	1,9	94

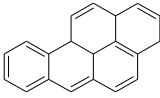
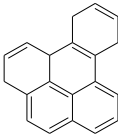
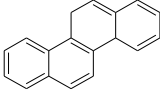
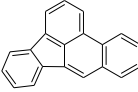
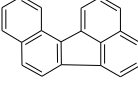
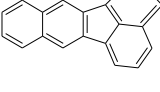
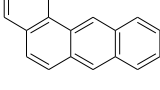
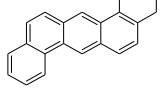
Tabuľka 4: Číslo CAS, bod varu, bod topenia a povolená hodnota celkového denného príjmu jednotlivých ťažkých kovov v hračkách [28, 74]

Prvok	Číslo CAS	Bod varu [°C]	Bod topenia [°C]	Limitná hodnota [µg]
Arzén	7440-38-2	613	613	0,1
Antimón	7440-36-0	1 587	630,6	0,2
Bárium	7440-39-3	1640	727	25,0
Olovo	7439-92-1	1749	327,5	0,7
Ortuť	7439-97-6	356,7	-38,83	0,5

Tabuľka 5: Číslo CAS, bod varu, bod topenia a povolená hodnota jednotlivých ftalátov v hračkách [27, 74]

Názov	Sumárny vzorec	Štruktúrny vzorec	CAS	Bod varu [°C]	Bod topenia [°C]	Limitné hodnoty [%]
Di-izononylftalát	C ₂₆ H ₄₂ O ₄		28553-12-0	78	-43	0,1
Di(2-etylhexyl)ftalát	C ₂₄ H ₃₈ O ₄		117-81-7	385	-50	0,1
Dibutylftalát	C ₁₆ H ₂₂ O ₄		84-74-2	340	-35	0,1
Di-izodecylftalát	C ₂₈ H ₄₆ O ₄		68515-49-1	250	-50	0,1
Di-n-oktylftalát	C ₂₄ H ₃₈ O ₄		117-84-0	220	-25	0,1
Butylbenzylftalát	C ₁₉ H ₂₀ O ₄		85-68-7	370	-35	0,1

Tabuľka 6: Číslo CAS, bod varu, bod topenia a povolená hodnota jednotlivých polycyklických aromatických uhlíkov v hračkách [29, 74, 124]

Názov	Sumárny vzorec	Štruktúrny vzorec	CAS	Bod varu [°C]	Bod topenia [°C]	Limitné hodnoty [mg/kg]
Benzo(a)pyrén	C ₂₀ H ₁₂		50-32-8	495	176	< 1
Benzo(e)pyrén	C ₂₀ H ₁₂		192-97-2	492	178	< 1
Chryzén	C ₁₈ H ₁₂		218-01-9	448	258	< 1
Benzo(b)fluorantén	C ₂₀ H ₁₂		205-99-2	481	168	< 1
Benzo(j)fluorantén	C ₂₀ H ₁₂		205-82-3	480	165	< 1
Benzo(k)fluorantén	C ₂₀ H ₁₂		207-08-9	480	217	< 1
Benzo(a)antracén	C ₁₈ H ₁₂		56-55-3	437	115	< 1
Dibenzo(a,h)antracén	C ₂₂ H ₁₄		53-70-3	524	270	< 1

2.3 Stiahnutie hračiek z trhu

Dovozca, výrobca, či predávajúci je povinný v prípade nebezpečnej hračky alebo produktu určeného na starostlivosť o dieťa prijať produkt a vrátiť spotrebiteľovi sumu, za ktorú bol výrobok kúpený, v súvislosti so zákonom č. 250/2007 o ochrane spotrebiteľa.

Dovozca alebo výrobca je povinný prijať od spotrebiteľa nebezpečný tovar a to aj v prípade, že už nemá doklad o kúpe a výrobok je už po záručnej dobe. Predávajúci má právo žiadať o vrátenie neúplného či úplného výrobku od spotrebiteľa [34].

2.3.1 Stiahnutie hračiek z trhu značky Mattel

V práci sú názorne uvedené konkrétne produkty, ktoré nespĺňali požiadavky kladené na bezpečnosť uvádzané smernicami a museli byť zo spotrebiteľského trhu stiahnuté.

- Autíčko Sarge - distribuované aj na slovenský trh

Spoločnosť Mattel dobrovoľne stiahla z trhu výrobky - „CARS“ - autíčko Sarge obrázok 1, model H6405 a H6418, ktoré mali na spodnej časti nápis „China“. Pri výrobe týchto hračiek bol použitý farebný náter, ktorý mal väčší obsah olova, ako je povolené [31].



Obrázok 1: Fotoilustrácia stiahnutého výrobku - autíčko Sarge [31]

- Magnetické hračky - 12 druhov týchto hračiek bolo uvedených na slovenskom trhu

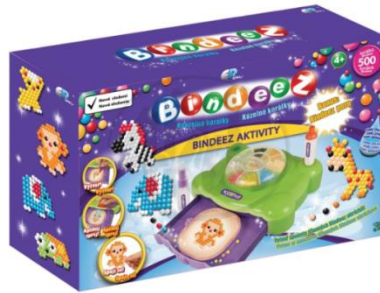
Nie všetky hračkárske výrobky môžu byť potenciálne nebezpečné chemickým zložením alebo látkami používaných v ochranných náteroch. Zdravotné ťažkosti rovnako môžu spôsobovať mechanické časti hračiek. Spoločnosť Matell sa preto rozhodla stiahnuť magnetické hračky, z ktorých sa mohli uvoľniť drobné silné magnetky. Deti ich môžu prehltnúť, vdýchnuť alebo vkladáť do uší či nosa. Opatrenie sa týkalo typov bábik zobrazených na obrázku 2, figúrok, hracích sád a doplnkov k nim [32].



Obrázok 2: Fotoilustrácia stiahnutého výrobku - Polly pocket [32]

2.3.2 Stiahnutie hračiek Bindeez

Po zistení výsledkov testovania na vzorkách hračiek bola zistená prítomnosť 1,4-butándiolu v týchto výrobkoch. Metabolizmom sa premieňa 1,4-butándiol na gama-hydroxybutyrát, ktorý má podobné účinky ako extáza. Prípadné požitie korálikov je pre deti vysoko rizikové. Guličky vylučovali tiež lepidlo, ktoré mohlo mať halucinogénne účinky. Firma ALLTOYS stiahla tieto výrobky, informovala verejnosť o nebezpečenstve a postupoch ako vrátiť tento produkt [30].



Obrázok 3: Fotoilustrácia korálikov Bindeez, stiahnutých z trhu [3]

3 Ochrana verejného zdravia

Potenciálnym nebezpečenstvom a toxicitou chemických látok, sa zaoberajú svetové inštitúcie, ktorých cieľom je zaistiť ochranu verejného zdravia pred ich nepriaznivými účinkami [35]. Prevencia je veľmi dôležitá, v dôsledku zníženia neúmyselného rizika na ľudský organizmus [36]. Citlivosť na chemické toxické látky u detí je oveľa vyššia než u dospelých [37]. Nižšie hodnoty toxicity nemusia mať špecifické, individuálne príznaky [38].

3.1 Organofosfáty

Okrem iného sa využívajú v poľnohospodárstve či domácnostiach, a tak dochádza k častému kontaktu s týmito látkami. Opakované vystavenie už aj v nízkych koncentráciách zapríčiňuje respiračné, rastové poruchy, či dermatologické príznaky expozície [45]. Organofosfáty majú štrukturálne podobnosti, obsahujúce atóm fosforu. Jedná sa o estery kyseliny fosforečnej s prídavkom kyslíka, dusíka, uhlíka, síry [39].

3.1.1 Jedovatosť organofosfátov

Neurotoxická je charakterizovaná pôsobením organofosfátov a ich ireverzibilnú inhibíciu acetylcholinesterázy, akumuláciu acetylcholínu s následnou stimuláciou muskarínových a nikotínových receptorov. Indikácia intoxikácie organofosfátmi sa hodnotí podľa aktivity acetylcholinesterázy, ktorá je uvedená v tabuľke 7. Prejavuje príznakmi vyskytujúcimi sa u chrípkových ochorení, únavou, stratou koncentrácie, bolesťou hlavy, závratmi [40].

- Stimulácia muskarínových receptorov - zapríčiňuje v primárnom dôsledku účinku organofosfátov slzenie, potenie, nadmerné slinenie, rinitídu, bronchospasmus, tvorbu hlienu, nauzeu, tenesmy, bradykardiu [79] (s. 106),
- Stimulácia nikotínových receptorov - spôsobuje stratu schopnosti pohybu, tachykardiu, hyperglykémiu, hypokalémiu [79] (s.106).

Akútna toxicita sa môže po expozícii prejavovať slinením, močením, slzením, gastrointestinálnymi ťažkosťami, zvracaním, ťažobou na hrudi, arytmiou, bolesťou hlavy, nepokojom, kŕčmi alebo záchvatmi. Oneskorená toxicita charakterizuje slabosť končatín, kŕče. Tieto príznaky sa však objavujú až po 10 až 14 dňoch od expozície. Akútne poškodenie obličiek, predstavuje veľké riziko pre pacientov a môže byť diagnostikované v prípadoch masívnych prejavov otravy iných orgánov [41].

Tabuľka 7: Hodnotenie závažnosti otravy podľa acetylcholinesterázy [79] (s. 107)

Aktivita acetylcholinesterázy [%]	Posúdenie miery toxicity
60-40	Mierna toxicita
40-20	Stredná toxicita
20-0	Život ohrozujúca toxicita

3.1.2 Vplyv na ľudské zdravie

Tris(2-chlór-1-metylethyl)fosfát neohrozuje ľudský organizmus vzhľadom na jeho fyzikálno-chemické vlastnosti. Pri skúmaní TDCP nedošlo k zisteniu, že by negatívne vplýval na okolité prostredie jeho používaním. U pracovníkov nebol preukázaný zvýšený nárast patologických zmien [42].

Na základe testov TCEP na zvieratách, bol preukázaný ako látka RF2, ktorá poškodzuje ľudskú fertilitu [43]. Aj napriek zákazu EÚ Komisie sa TCEP nachádza v hračkách, dovážaných z krajín mimo EÚ. Je veľmi dôležité vyhnúť sa expozícií TCEP, pretože intoxikuje ľadviny, mozog, pečeň, a tak potenciálne môže vyvolať rakovinu. K príjmu dochádza najmä inhaláciou [44].

3.1.3 Patologické stavy

K expozícii dochádza najmä požitím alebo kožou. Organofosfáty sú metabolizované na menej toxické látky alebo nereaktívne produkty [79]. (s. 101)

Prechodný syndróm

Bol objavený na Srí Lanke, kedy bolo postihnutých 10 ľudí. Zlučuje sa s paralýzou proximálnych svalov, krčných ohýbačov, kraniálnych nervov ale aj dýchacích svalov. Prvé príznaky otravy sa prejavujú približne v intervale od jedného až po štyri dni od otrávenia. Trvá približne 18 dní. Presný priebeh doposiaľ nie je známy a je sporom mnohých diskusií [79] (s. 107).

Polyneuropatia

Oneskorená neurotoxicita po akútnej alebo chronickej intoxikácii. Príznaky začínajú na spodných končatinách, spôsobujú kŕče, stratu šľachových reflexov, parestéziu. Neskôr sú však poškodené aj horné končatiny [79] (s. 107).

3.2 Konzervačné látky

V dnešnej dobe, aj napriek mnohým zákazom EÚ Komisie pre zdravie a životné prostredie, MI a MCI sú stále súčasťou hračiek, ktoré môžu vyvolať alergickú reakciu aj pri veľmi nízkej koncentrácii u určitých osôb [94].

3.2.1 Škodlivosť

Konzervačné látky sa používajú najmä na predĺženie spotreby daných výrobkov, teda odstraňujú patologické i nepatologické mikroorganizmy. Avšak zmes CMI/MI patrí medzi konzervanty, ktoré vyvolávajú apoptózu keratínocytov a kontaktnú dermatitídu. Na druhej strane sa do organizmu zmes dostáva aj prostredníctvom inhalácie, ktorej následkom je rozvoj respiračných ochorení, ako je napríklad astma, a periférna dysfunkcia dýchacích ciest u detí. Prostredníctvom štúdií, za pomoci prietokovej cytometrie bolo dokázané, že zmes CMI/MI tiež zapríčiňuje poškodenie homeostázy vápnika [74].

3.2.2 Karcinogenita

Výsledky štúdií nepreukázali karcinogenitu konzervačných látok [72].

3.2.3 Následky expozície

Aj napriek tomu, že konzervačné látky nie vždy vykazujú toxicitu, tak v zriedkavých prípadoch sa môžu objaviť isté klinické príznaky spôsobené účinkami konzervantov. Výskyt týchto látok v hračkách by mal byť obmedzený, prípadne až zamedzený.

Astma bronchiale - dusnosť sprevádzaná záchvatmi

Vzniká imunitnou odpoveďou priedušiek a priedušnice na alergény, plesne alebo chemické látky. Dochádza k stiahnutiu hladkej svaloviny a na sliznici bronchov sa vytvára vrstva hlienu. Pacientom s týmto ochorením najväčšie problémy spôsobuje výdych [75] (s. 185).

Apoptóza

Jedná sa o programovanú smrť, ku ktorej môže dochádzať ako pri fyziologických, tak aj patologických stavoch, kedy sú poškodené jednotlivé bunky, ale orgány zostávajú nepoškodené. Zánik apoptózy je riadený napríklad p53 - antionkogenom, jeho inaktiváciou dochádza k tvorbe nádorov [75]. (s. 53)

Kožná dermatitída

Dermatitídy sú častými kožnými ochoreniami, ktoré sa objavujú pri kontakte s látkou, vyvolávajúcou alergickú reakciu. Svrbenie, pálenie či bolesť sú najbežnejšími príznakmi tohto zápalového ochorenia, prejavujúce sa rôznou dĺžkou trvania [78].

Iritačná kontaktná dermatitída - nie je daná imunologickou reakciou, ale látkou pôsobiacou z vonkajšieho prostredia. Prejavuje sa v mieste pôsobenia chemickej zlúčeniny, a k jej tvorbe môže dôjsť už po jednom kontakte s ňou. Na druhej strane celkový mechanizmus dráždivej kontaktnej dermatitídy nie je úplne pochopený, pretože látky majú odlišné účinky na kožu [73].

Alergická kontaktná dermatitída - koža je najväčšou oblasťou, kde dochádza k reakcii organizmu s látkou, vyvolávajúcou alergickú reakciu. Jej vznik má rôzne príčiny ako napríklad chemicko-fyzikálne vlastnosti, vek, pohlavie či genetika. Jedná sa o dermatitídu, vyvolanú bunkami. Iniciačným krokom je absorpcia kožou s následným naviazaním na nosič a vytvorenie komplexu, ktorý je spojený s T lymfocytmi, pomocou Langerhansových buniek kože. V závere vznikajú dve skupiny pričom, jedna skupina buniek rastie na koži a druhá - pamäťové bunky, sú dôležité pri opakovanom kontakte s alergénom [73].

3.3 Nebezpečenstvo ťažkých kovov

Predstavujú širokospektrálnu skupinu látok s nežiaducimi vplyvmi na ľudský organizmus [50]. Znemožnený rast alebo odumretie rastlín je spôsobené ľahkým príjmom ťažkých kovov. Výsledok ich primárneho pôsobenia inhibuje fotosyntézu [46]. Fotosyntéza prebieha v zelených rastlinách, definuje procesy zahrňujúce premenu energie prijatej zo slnečného žiarenia na chemickú [47].

V rozvojových krajinách pretrvávajú ich prítomnosť vo vyšších koncentráciách. Po kontakte s nimi je dôležité monitorovať hladiny týchto kovov a znemožniť nepriaznivé účinky na zdravie [49]. Podstatné sú nižšie koncentrácie ako sú povolené Radou EÚ z dôvodu ľahkej expozície u detí gastrointestinálnym traktom [48].

3.3.1 Dopad na ľudský organizmus

Účinky sú charakterizované podľa viacerých faktorov ako napríklad spôsob expozície, pohlavie, vek, genetika. Ľudský organizmus prijíma ťažké kovy požitím alebo inhaláciou [50]. Najčastejšie prípady otráv spôsobených ťažkými kovmi vznikli vystavením sa prvkom ako napríklad kadmium, olovo, arzén, ortuť, bárium, antimón.

Nakoľko kadmium je toxická látka, vdýchnutie jeho par môže spôsobiť pľúcny edém, podráždenie dýchacích ciest, zatiaľ čo poškodenie ľadvín, zlomeniny kostí zapríčiňuje chronická expozícia [52].

Obličky predstavujú hlavný orgán postihnutelný kadmiumom. Vstrebáva sa endocytózou prostredníctvom väzby na metalothioneín za vzniku Cd^{2+} . Opakovaný vstup spôsobuje vznik Fanconiho syndrómu s možným následným zlyhaním obličiek [51]. Syndróm je spojený s poklesom aktivity Na-K-ATPázy, nadmernou exkréciou aminokyselín v moči. Okrem dysfunkcie obličiek sa jedná o prepojenie so zdedenými poruchami metabolizmu či glukosúriou. Kadmium stimuluje aktivitu fibroblastového rastového faktoru, čím znižuje príjem fosfátov, čo vedie k osteomalácií, pri ktorej sa lámu kosti, v dôsledku straty minerálov. Ako antidotum sa používajú chelatovacie látky, ktoré ľahko vytvárajú komplexy s ťažkým kovom a tak zbavujú ťažký kov toxicity [53, 54].

Olovo ovplyvňuje funkciu kostných buniek vďaka zmenám hladín predovšetkým 1,25-dihydroxyvitamínu D_3 , môže narušiť schopnosť kostných buniek reagovať na hormonálnu reguláciu alebo syntézu buniek, či nahradiť vápnik, a tak dochádza k strate fyziologickej funkcie. 1,25-dihydroxyvitamín D_3 je nevyhnutný pre rast, mineralizáciu kostí a reguláciu sérového vápniku i fosforu [55].

Toxicita arzénu inaktivuje množstvo enzýmov, ktoré sa podieľajú na syntéze DNA a dráhach bunkovej energie. Prejavom akútnej toxicity je nevoľnosť, zvracanie, hnačky, na druhej strane chronickou intoxikáciou dochádza ku kožným zmenám [56].

Aj napriek faktu, že otravy ortuťou bývajú ojedinelé až vzácne, sú druhou najčastejšou príčinou otráv. Poškodzuje najmä mozog a gastrointestinálny trakt. Ortuťné soli sú menej toxické než ortuťnaté. Charakteristická je ich väzba na sulfhydrylové skupiny na erythrocytoch, metalothioneíne alebo sa rozpúšťajú v placentе. Anorganická ortuť spôsobuje poškodenie obličiek, ktoré sa prejavuje polyúriou alebo proteinúriou. Kalomel je málo rozpustný vo vode.

Vyvoláva stratu hmotnosti, gastrointestinálne poruchy, únavu. Poruchy osobnosti, strata pamäte, depresia sú príčinou príjmu vyšších koncentrácií solí [57, 58, 59].

Bárium sa využíva pri výrobe rôznych farieb, skla, keramiky a toxicita závisí od rozpustnosti jednotlivých látok, obsahujúcich tento kov. Jeho pôsobením dochádza k blokovaní draslíku, aktivovaného vápenatými kanálmi, ktoré sú zodpovedné za jeho tok. Opakovaným vdychovaním aerosólov vzniká bronchitída [60].

Antimón sa nachádza v prírodnom prostredí ako výsledok procesov ľudskej činnosti. Príznakmi chronickej expozície antimónu je rinitída, faryngitída, tracheitída či kožné vyrážky, ktoré sa môžu vyskytnúť napríklad u zamestnancov pracujúcich v elektronickom či chemickom priemysle. Toxicita závisí na množstve, dobe trvania a metabolizme [60].

3.3.2 Rakovintvorné účinky ťažkých kovov

Súčasná doba je spojená s rapídnyim rozvojom karcinogénnych ochorení. Zvýšený výskyt môže súvisieť so zlou životosprávou ale aj vplyvom okolitého prostredia. Nebezpečné látky, s ktorými dochádzame do styku každý deň, môžu spôsobiť nádorové bujnenie, tým pádom progresia diagnózy môže rýchlo postupovať a postihnúť celý organizmus. Výskumné spoločnosti pracujú na štúdiách, ktorými sa snažia o nájdenie lieku pre zvrátenie tejto choroby a rovnako aj hľadať príčiny týchto ochorení.

Kadmium je anorganický, toxický prvok pre človeka. Jeho pôsobenie je spájané najmä s rozvojom rakoviny pľúc a zriedkavo s karcinómom prostaty, ktorý patrí medzi časté ochorenia mužov so zvyšujúcim sa vekom. Soli kadmia Cd^{2+} prerušujú reťazce DNA, ale jeho mutagénny účinok je pomerne slabý. Zinok má priaznivý vplyv na liečbu karcinogenity kadmia [60]. Najčastejšie k expozícii kadmia dochádza pri produkcii zliatin, batérií, plastov či pigmentov [98].

Cieľovými orgánmi pôsobenia olova sú pľúca a gastrointestinálny trakt. Medzinárodná agentúra pre výskum rakoviny v Lyone, zaradila olovo do skupiny 2B - možné karcinogény, nakoľko samotná karcinogenita olova nebola spoľahlivo preukázaná [95]. Zlúčeniny olova sa používajú pri výrobe skla, keramiky, farieb, batérií ale aj pigmentov či plastov [98].

Arzén je charakterizovaný ako karcinogén pre človeka, vyvolávajúci rakovinu pľúc, močového mechúra, pečene a kože [60, 61]. Nachádza široké spektrum využitia pri výrobe keramiky, skla, ohňostrojev, farieb pigmentov ale aj zliatin a elektronických zariadení [98].

Vypúšťanie par ortuti a ťažba predstavujú hlavné príčiny znečistenia životného prostredia. Používa sa pri procese výroby teplomerov, batérií i zubných výplní [98]. Spektrum zlúčenín ortuti vedie k zvýšeniu znečistenia životného prostredia a nepriaznivého účinku na ľudský organizmus s genotoxickým účinkom, kedy môže dôjsť k narušeniu zdravého plodu alebo k tvorbe karcinómov. Jej väzba s mikrozómami alebo mitochondriami vedie k poškodeniu buniek, prípadne až k smrti - apoptóze [61, 62].

Bárium ma široké využitie pri výrobe farieb, keramiky, tehál, avšak v praxi nie je považované za karcinogénnu látku pre človeka [63].

Doposiaľ neexistujú potvrdené výsledky štúdií o možnej karcinogenite antimónu, využívaného v elektronickom priemysle, preto je klasifikovaný do triedy 2B - možné karcinogény [64].

3.3.3 Chorobné stavy vyvolané pôsobením ťažkých kovov

Otravy spôsobené hračkami netreba podceňovať. Podobne ako pri fajčení, aj pri takýchto nebezpečných hračkách, môže dôjsť k riziku až s odstupom určitého času, počas ktorého choroba zaznamená určitý progres. Patologických stavov, spôsobených týmito výrobkami je obrovské množstvo.

Rakovina pľúc

Pľúca sú životne dôležitým orgánom, zabezpečujúcim výmenu kyslíka a oxidu uhličitého medzi krvou a vonkajším prostredím. K rozvoju karcinómu dochádza opakovanou expozíciou. Rakovina vzniká z prieduškovej sliznice, steny a pľúcnych mechúrikov. Existujú dve formy, malobunkový karcinóm (SCLC), ktorý je agresívnejší s rýchlym priebehom. Pokiaľ pacient nie je okamžite liečený, smrť nastáva do 2 - 4 mesiacov. Systémová kombinovaná chemoterapia je základnou terapeutickou metódou. Na druhej strane ide o nemalobunkový karcinóm (NSCLC), ktorého najviac vyskytujúcim sa podtypom je adenokarcinóm, veľkobunkový a epidermoidný karcinóm. Ako alternatívna liečba v 1. štádiu sa môže aplikovať chirurgická resekcia a v ďalších štádiách sa jeho liečba zlučuje so systémovou chemoterapiou. Kašeľ, hemoptýza, bolesť na hrudníku, febrília, dyspnoe, paréza rekurentu, dysfágia, zväčšené uzliny na krku či axile spadajú pod príznaky karcinómu pľúc [65, 66].

- Adenokarcinóm je diagnostikovaný v dôsledku prítomnosti glandulárnych formácií a mierou mukoprodukcie. Tvorí sa v distálnom bronchiolo-alveolárnom priestore [67].

- Epidermoidný karcinóm charakterizuje tvorba tonofibrilov s keratínom v hilovom priestore. Vznikom tohto karcinómu sú ohrození v 90 % najmä fajčiari [67].
- Výskyt veľkobunkového karcinómu je zriedkavý čo je pozitívum, nakoľko je jeho diagnostika časovo aj finančne náročná [67].
- Asymetrický okraj a ovoidné elementy v perihilóznom priestore tvoria malobunkový karcinóm pľúc - malígný nádor bazaloidného typu. Delenie buniek je veľmi rýchle, preto nie je vhodná liečba chirurgickým zákrokom, ale na druhej strane je citlivý na chemoterapiu [67].
- Pri srdcovej dysfunkcii dochádza k hromadeniu tekutiny v intersticiu pľúc a alveolách, kedy sa zvyšuje hydrostatický tlak kapilár a tlak v pľúcnych žilách, čo má za následok vznik pľúcneho edému [69].

Karcinóm prostaty

Príčiny vzniku rakoviny prostaty nie sú doposiaľ charakterizované. Okrem veku, životného štýlu a genetiky, k rozvoju karcinómu prispieva aj pôsobenie kadmia po expozícii. Jedná sa o pomaly rastúci malígný nádor, ktorý sa tvorí 20 rokov, aby mohol byť diagnostikovaný. Pokiaľ rakovina postihne prostatu, ide o lokalizovaný karcinóm prostaty, ak sa však začne rozširovať do tkanív, jedná sa o lokálne pokročilý karcinóm. Pri následnom rozšírení do orgánov, hovoríme o metastatickom karcinóme prostaty [68].

Rakovina kože

Schopnosťou arzénu je jeho hromadenie v koži. Príznakom chronickej expozície arzénu je hyperpigmentácia a hyperkeratóza, avšak jeho účinky sa môžu prejaviť až o niekoľko rokov od expozície. Najviac vyskytujúcimi karcinómami kože spôsobené arzénom patrí Bowenova choroba, karcinóm bazálnych buniek (BBC), karcinóm dlaždicových buniek (SCC) [77].

- Bowenova choroba sa rozširuje v epidermis, kedy sa vrstvy epitelu zvyšujú, avšak môže vzniknúť na akomkoľvek mieste na koži. Charakteristickými znakmi sú mitózy, dyskeratózy či nezvyčajné bunky epitelu [79] (s. 148).
- Dlaždicový karcinóm sa vyskytuje v oblasti dlhého pôsobenia chemickej látky, rastie do dermis, kedy sa vytvára netypický epitel, nevzťahujúci sa s tumorom. Bunky nádoru majú veľké jadrá a viditeľné jadierka [79] (s. 322). Vytvára sa na prirodzenom povrchu kože, hrtanu, hltanu ale môže sa vyskytovať aj v oblastiach, ktoré sú náchylnejšie na diferenciálne zmeny [88].

- Karcinóm bazálnych buniek sa nachádza najmä na hlave alebo tvári, vytvára malé bunky s guľatými jadrami a rastie na jednom, určitom mieste. Na druhej strane je histológia ohľadom tohto tumoru premenlivá [79] (s. 322). Bunky sú však menšie a viac bazofilné v porovnaní s dlaždicovým karcinómom. Niekedy môže byť aj pigmentovaný prostredníctvom melanínu, až sa javí ako melanóm. Je dôležité, aby chirurgický zákrok bol dôsledný, pretože sa môže opäť objaviť a tak spôsobiť vážne komplikácie [61].

Rakovina močového mechúra

Nielen fajčením, ale aj kontaktom s karcinogénnymi látkami, či už v priemysle alebo používaním produktov obsahujúcich arzén, dochádza k tvorbe a rozširovaniu karcinómu močového mechúra. Prvou hlavnou známkou tumoru je krv v moči. Nádorové bunky sa môžu vyskytovať v sliznici, alebo podslizničnom priestore, kedy sa do svaloviny nešíria nádorové bunky, ale v posledných štádiách prerastajú aj do svaloviny mechúra susedných i vzdialených orgánov ako sú pľúca, pečeň [76].

Rakovina pečene

Existuje množstvo príčin, vyvolávajúcich karcinóm pečene, avšak väčšina z nich vzniká v cirhóze, ku ktorej dochádza najmä častým požívaním alkoholu, ale vplyv na rozvoj majú aj chemické látky - karcinogény. Tumor môže mať rôzne formy či už vytvára nádorové uzly okolo ložiska nádoru, prípadne tkanivom prechádzajú nádorové ložiská, alebo na lalokoch sa nachádzajú nádorové ložiská, ktoré netvoria uzle [79] (s.253-255).

3.4 Ftaláty

Patrí medzi chemické zlúčeniny, ktoré nie sú akútne toxické, avšak po dlhodobej expozícii môžu zapríčiniť určitý spôsob karcinogenity. Využívajú sa najmä ako zmäkčovadlá v produktoch priemyselnej výroby [70]. Poskytujú rôzne úrovne toxicity, vzhľadom na štruktúrnu odlišnosť. Ftaláty sa uvoľňujú počas používania daných výrobkov, pretože nie sú viazané na polymér PVC [71].

3.4.1 Toxicita zmäkčovadiel používaných v hračkách

DEHP vykazuje pre zvieratá toxicitu reprodukčného a vývojového systému už behom rozvoju plodu v maternici, a teda je veľký predpoklad vykazovania nebezpečenstva pre ľudí, preto bol pridaný na čiernu listinu. Na podkladoch mnohých výskumov a štúdií zameriavajúcich sa na nebezpečné účinky DEHP bolo preukázané, že zvieratám spôsobil zníženie krvného tlaku

a srdečnej frekvencie, narušenie funkcie pečene, atrofiu ľadvín, anovuláciu, polycystické ovária [71].

Organizácie na testovanie toxicity neposkytli adekvátne výsledky, ktoré by poukazovali na toxicitu DEHP, DIDP, DNOP, BBP. Pokiaľ DIDP pôsobí na kožu či oči dochádza k sčervenaniu. BBP u detí môže vyvolať ekzém alebo zápal dýchacích ciest. DEHP laboratórnym zvieratám spôsobil nárast hmotnosti pľúc a mozgu. Podávaním vysokých koncentrácií DINP, spôsobuje tvorbu nádorov pečene, obličiek u myší, ale u ľudí účinky tejto látky nie sú preskúmané [74].

3.4.2 Karcinogénne účinky ftalátov

DIDP je charakterizovaný ako látka kategórie 3B, teda nie je klasifikovaný ako karcinogén pre ľudí, avšak dlhodobou expozíciou vo vysokých koncentráciách môže mať negatívne účinky na pečeň a u detí vyvoláva astmu. Výsledky štúdií o DBP neposkytujú relevantné údaje o možných reprodukčných, karcinogénnych, vývojových negatívnych, vplyvoch na organizmus. Na druhej strane môže spôsobiť poruchy pri reprodukcii alebo vývoji u zvierat. Využitie DEHP má široký rozmer, predovšetkým v záhradných hadiciach, tapetách, bábikách a mnohých iných hračkách, avšak EPA (Agentúra pre ochranu životného prostredia) priradila DEHP do kategórie 2B - pravdepodobný karcinogén pre ľudí. Nevoľnosť či podráždenie očí či kŕče v bruchu sú následkom expozície DEHP. Pri vysokých teplotách prostredníctvom par môže dôjsť k inhalácii DNOP, ktorý tak môže vyvolať negatívne, mutagénne účinky. BBP u zvierat poškodzuje vývoj a reprodukčný systém. Nádory u zvierat po dlhobodej expozícií spôsobuje aj DINP, čo sa však u ľudí nepreukázalo [74].

3.4.3 Dôsledky pôsobenia ftalátov

Jednotlivé výskumné organizácie poukazujú na toxicitu esterov kyseliny ftalovej, ktoré negatívne ovplyvňujú zdravie zvierat. Vzhľadom na citlivosť vyvíjajúceho sa organizmu je dôležité, aby sa tieto látky spolu s ostatnými chemickými zlúčeninami nevyskytovali v hračkách a produktoch určených na starostlivosť o deti.

Atrofia ľadvín

Laboratórne potkany, vystavené DEHP za určitú časovú jednotku vykazovali zníženú funkciu obličiek so zvýšenou tvorbou cýst. Obličky zodpovedajú za odstraňovanie odpadných látok, podieľajú sa na regulácii hladín minerálov a vody, ovplyvňujú krvotvorbu či udržiujú stálu hladinu pH v organizme. Funkcia obličiek sa vyjadruje podľa rovnice (1), prostredníctvom

clearance kreatinínu, ktorý zároveň odpovedá aj hodnote glomerulárnej filtrácie (GF). Vo väčšine prípadov sa prieskumy zameriavajú na chronické ochorenie obličiek, ale atrofia je oveľa menej preskúmaná. Je preukázané, že atrofiu vyvolávajú najmä bunky, podliehajúce apoptóze [80, 81, 82].

$$c_{kr}[ml/s] = \frac{U_{kr} \cdot V}{S_{kr}} \quad (1)$$

- U_{kr} - koncentrácia kreatinínu v moči prepočítaná v $\mu\text{mol/l}$
- V - objem moču za určitú časovú jednotku v ml/s
- S_{kr} - koncentrácia kreatinínu v sére, vyjadrená v $\mu\text{mol/l}$
- c_{kr} - clearance kreatinínu, ktorý sa udáva v ml/s

Pokiaľ sa zmenšujú veľké orgány, tkanivá či bunky dochádza k atrofii s následkom poškodenia funkcie postihnutých oblastí. Príčiny sú rôzne, môže sa jednať o fyziologické, kedy sa so zvyšujúcim sa vekom zmenšujú orgány, pri nedostatočnej výžive, prípadne z nedostatočného prekrvenia, či pasivitou ľudí alebo nervových príčin a hormonálnych porúch [86, 87].

Polycystické ováriá (PCOS)

Patrí medzi často vyskytujúce sa ochorenia, postihujúce ženy v období plodnosti. Charakterizuje ho množstvo príznakov, ako napríklad anovulácia, akné, nadmerné ochlpenie, spadajúce pod klinické príznaky. Objavujú sa aj rôzne metabolické či endokrinné zmeny v organizme zahrňujúce zvýšenú hladinu luteinizačného hormónu, hyperandrogenizmus, obezitu či zvýšenú koncentráciu inzulínu v krvi. Hyperinzulinémia neúmyselne ovplyvňuje ovuláciu, pretože zvyšuje produkciu androgénu, poškodzuje vylučovanie gonadotropínu alebo bezprostredne negatívne ovplyvňuje vývoj folikulov [83].

Anovulácia

Vzniká v akomkoľvek veku, avšak po prvej menštruácii a pred menopauzou je jej výskyt prirodzený. Cykly sú nepravidelné vyznačujúce sa ochoreniami štítnej žľazy, anorexiou či nadmernou koncentráciou androgénu, pri ktorých je rast folikulov zastavený [84]. Ako účinná látka pri liečbe anovulácie sa podáva najmä klomifen alebo tamoxifen [87].

Ekzém

Vzniká pri vytvorení imunitnej reakcie u senzibilizovaných ľudí. Predstavuje obnovený kontakt kože spolu s alergénom, na ktorý má zvýšenú citlivosť. Pri opakovanom vzniku imunitnej reakcie, senzibilizované T lymfocyty sa pomocou receptorov naviažu na alergén s následnou aktiváciou a uvoľnením cytokínov do okolia. Dochádza tak k vzniku zápalu či inému postihnutiu kože [88].

3.5 Polycyklické aromatické uhľovodíky

PAU sú bežne sa vyskytujúcou podtriedou spadajúcou pod organické zlúčeniny, obsahujúce najmenej dve benzénové jadrá, s nízkou rozpustnosťou vo vode, ale s vyššou mierou rozpustnosti v tukoch. Ľudský organizmus je vystavený PAU najmä v pôde, potravinách, vo vode a ich príjem zariaďuje hlavne inhalácia. Fajčenie a tepelná úprava potravín ako napríklad vyprážanie, zapríčiňuje expozíciu PAU vo vysokých koncentráciách [89].

3.5.1 Škodlivý vplyv PAU na organizmus

Podľa preukázaných výsledkov, nie všetky PAU vykazujú toxicitu. Avšak väčšina z nich pôsobí toxicky, mutagénne ba aj karcinogénne. Nádory, poruchy vývoja, imunity či reprodukcie u zvierat, zvyšujú obavy týkajúce sa negatívnych účinkov na ľudský organizmus. Každá látka patriaca do kategórie PAU vykazuje rôzne účinky na zdravie a tak ich národné inštitúcie zaradili medzi látky 1. a 2. skupiny karcinogenity. Do organizmu sa dostávajú najmä inhaláciou, konzumáciou potravín alebo dermálnou cestou [90].

Ich účinnosť stanovuje dĺžka a charakter vstrebania. Typické príznaky akútnej toxicity zahŕňajú podráždenie očí, hnačka, zvracanie, zmätenosť. Poškodenie obličiek, pečene, zápal pokožky, astma a porucha funkcie pľúc zaviňuje dlhodobé požívanie PAU [90].

Hlodavce preukázali vystavením PAU genotoxické účinky. Laboratórne zvieratá, ktoré boli vystavené hladinám antracénu, benzo(a)pyrénu a naftalénu vykazovali zmeny súvisiace s embryotoxickým účinkom, kedy mal plod vrodené deformácie, zníženú hmotnosť. Tento negatívny dopad sa však neprejavil u ľudí. Aj napriek tomu, že nie je kompletne dokázaný, podnietil vznik nepriaznivých efektov na jedincov počas tehotenstva [90].

Je známe, že niektoré PAU vyvolávajú aj genotoxické a teratogénne účinky. Zvýšené obavy sú spojené s možným poškodením materiálu, ktorý obsahuje jednotky dedičnosti alebo naštrbenia vývoja doposiaľ zdravého plodu. Chryzén, benzo(a)pyrén, benzo(a)antracén podnecujú

chromozomálne zmeny v porovnaní s fyziologickou formou. Genotoxicitu indukuje antracén, ktorá sa odкрýva v rámci vývojovej toxicity. Avšak ďalšie dôkladné preskúmanie negatívnych vplyvov v budúcnosti je nutné [90, 91].

3.5.2 Eventuálne rakovinotvorné účinky vyvolané PAU

Niektoré reaktívne produkty látkovej premeny, čiže metabolity, sú najviac ohrozujúcou skupinou látok pôsobiacou na organizmus, spadajúcou pod PAU. Na pracoviskách zaoberajúcich sa výrobou koksu, rafináciou ropy, ľudia prichádzajú do častého kontaktu s PAU v hodnotách často prekračujúcich limit. Avšak do organizmu sa vstrebávajú nielen inhaláciou ale aj dermálnou cestou, čo vedie k možnému vzniku rakoviny pľúc či kože, ktorých následky a príznaky sú popísané v predchádzajúcich kapitolách. Okrem iného sa príjmom PAU ohlasovala štúdiami aj rakovina močového mechúra, žalúdka, pečene. Prvou zistenou karcinogénnou látkou, patriacou do PAU bol benzo(a)pyrén. Karcinogenitu zapríčiňujú najmä zmesi, prípadne v kombinácii s inými chemickými látkami než osobitne pôsobiace PAU [96]. Vedecké inštitúcie vykonávajú série testov a analýz na laboratórnych zvieratách, aby mohli jasne preukázať možnú karcinogenitu a tým pádom nebezpečenstvo pre človeka a zvieratá.

3.5.3 Intoxikácia organizmu PAU

PAU patria medzi najrozšírenejších predstaviteľov organických molekúl. K zvýšeniu záujmu o PAU a ich účinky vyvolalo povedomie o možnej karcinogenite. Výsledky epidemiologickej štúdie Svetovej zdravotníckej organizácie poukazujú nato, že vznik rakoviny závisí od životného štýlu, stravovacích návykov ale aj environmentálnych faktorov [97]. PAU sa môžu dostať do plastových aj gumených výrobkov, a tak môžu byť v určitých koncentráciách obsiahnuté v hračkách.

Rakovina žalúdka

Aj napriek poklesu tvorby tumoru žalúdka, patrí medzi časté prípady zapríčiňujúce smrť [92]. Úplne všetky príčiny však stále nie sú jasné. Rozvoj tumoru ovplyvňujú genetické prípadne environmentálne činitele [93]. Zníženie hmotnosti patrí medzi charakteristické príznaky karcinómu žalúdka ale aj porucha príjmu a transportu potravy, anorexia, krvácanie a zvracanie. Je bezpodmienečné diagnostikovať štádium rakoviny, pretože sa môže zachytiť ešte vyliečiteľná forma. Primárnou liečbou tumoru je chirurgický zákrok, po ktorom sa rapídne zvyšujú šance na vyliečenie pacienta [94].

4 Laboratórne stanovenia

Vykonávanie odborných skúšok je povinnosťou príslušných organizácií v súvislosti s ochranou verejného zdravia. V prípade nesplnenia požiadaviek je nutné uplatniť isté postihnutia, ktoré zabezpečia odstránenie možného rizika nepriaznivého vplyvu chemických látok na ľudský organizmus v každom veku aj u detí, ktoré sú extrémne citlivé na výskyt či účinky chemických substancií.

4.1 Ústavy a inštitúcie

Inštitúcie na Slovensku zabezpečujú kontrolu kvality, na základe rôznych podnetov od spotrebiteľov s následkom vyvodenia rôznych dôsledkov či postupov práce v záujme obrany konzumnej spoločnosti. Jedná sa o založenie Slovenskej obchodnej inšpekcie (SOI) a Úradu pre normalizáciu, metrológiu a skúšobníctva Slovenskej republiky. Ich kontrola spočíva v porovnaní predpísaného a skutočného stavu, pri ktorej sa určuje či daný výrobok je alebo nie je v súlade s normami [100].

Poverení pracovníci, ktorí dostanú podnet na vykonanie kontroly, prídu na pracovisko, kde sa možno nebezpečný produkt vyrába. V prípade potreby sa odoberie vzorka s následným posúdením a vyhodnotením výsledkov analýz na zhodu s požadovanými parametrami. Pokiaľ obsahuje produkt určité nedostatky, vyvodenými postihnutiami sa výrobca pokúsi o ich odstránenie. Pokiaľ hračka predstavuje väčšie možné riziko, príslušníci SOI sťahujú produkt z trhu. Ak je osoba poverená k činnostiam posudzovania zhody Úradom pre technickú normalizáciu, metrológiu a skúšobníctva prípadne inými európskymi orgánmi môže udeľovať certifikáty ak hračka spĺňa bezpečnostné požiadavky [101].

Výrobca je povinný uchovať po dobu 10 rokov od uvedenia na trh technickú dokumentáciu a tiež analyzovať a poukázať na možné riziká v súvislosti so spotrebou výrobkov. Zodpovedá za bezpečnosť produktov, uvedených na trh. Pokiaľ sa distribútor či výrobca domnieva, že výrobok nie je v súlade s predpismi, bezodkladne musí prijať nevyhnutné nápravné opatrenia s cieľom dosiahnuť zhodu s predpismi a informovať vnútroštátne orgány členských štátov, v ktorých bola hračka sprístupnená na trh [13].

4.2 Bežné kvantitatívne metódy pri stanovení chemických látok, ktoré sa môžu vyskytovať v hračkách

Kvantitatívna analýza sa zaoberá stanovením množstva požadovaného elementu ale aj ostatných zložiek, pochádzajúcich zo zmesi [99]. Moderné metódy poskytujú vysokú citlivosť a spoľahlivé výsledky. Citlivosť sa vyjadruje prostredníctvom zmeny signálu, pokiaľ zmeníme obsah analytu, ktorý sa nachádza vo vzorke. Ďalšou možnosťou vyjadrenia citlivosti je aj to, aké najmenšie množstvo dokáže daná metóda zachytiť a stanoviť [102].

4.2.1 Chromatografické metódy

Fyzikálno-chemické interakcie medzi zložkami analytu spolu s fázami, tvoria základ chromatografických metód. Analyt je umiestnený na začiatok stacionárnej fázy a prostredníctvom mobilnej fázy je unášaný sústavou. Podľa pútania zložiek stanovovanej látky na stacionárnu fázu sa chromatografické metódy delia na vysokoúčinnú kvapalinovú chromatografiu (HPLC), v ktorej je mobilnou fázou kvapalina a plynovú chromatografiu (GC), kde plyn predstavuje mobilnú fázu. Stacionárna fáza môže byť umiestnená v kolóne - kolónová chromatografia, súčasťou chromatografického papiera - papierová chromatografia alebo lokalizovaná na pevnom podklade - tenkovrstvová chromatografia. Na základe prebiehajúcich dejov sa chromatografia delí na absorpčnú, rozdeľovaciu, iónovo-výmennú, gélovú a afinitnú [102].

Plynová chromatografia

Ako nosný plyn (mobilná fáza) sa najčastejšie používa hélium, vodík a dusík. K dávkovaciemu ventilu je pripojená kolóna a analyt je vstreknutý do prúdu nosného plynu. Detektor, ktorý je pripojený k výstupu separačnej kolóny, deteguje zložky stanovovanej látky. Výsledky kvalitatívnej a kvantitatívnej analýzy obsahuje chromatogram [120]. Najskôr sa premerajú elučné vzdialenosti (časy), ktoré sa porovnávajú s elučnými časmi štandardov, a tak sa identifikuje doposiaľ neznáma látka. Plocha píku, ktorá je ohraničená krivkou, odpovedá koncentrácii stanovovanej látky [102].

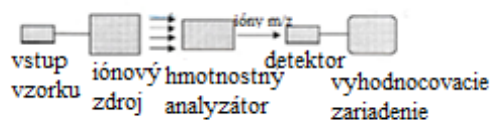
Vysokoúčinná kvapalinová chromatografia

Afinita k stacionárnej ale aj mobilnej fáze rozhoduje o oddeľovaní zložiek zmesi. Kvapalina sa používa v HPLC ako mobilná fáza. GC vyžaduje zvýšenú teplotu, pretože vzorka musí byť v plynnom skupenstve, na rozdiel od HPLC. Detektor musí vykazovať vysokú selektivitu voči

vzorkám a nízku citlivosť na mobilnú fázu. Medzi najviac používané detektory patrí fotometrický, ktorý meria absorpciu eluátu, ktorý z kolóny vystupuje. Existuje niekoľko možností prevedenia HPLC. Chromatografia s normálnou fázou, v ktorej sa používa menej polárna mobilná fáza (hexán, chloroform) a polárna stacionárna fáza. Uplatňuje sa pri detekcii izomérov a látok, dobre rozpustných v nepolárnych rozpúšťadlách. Jej protikladom je chromatografia s obrátenými fázami, to znamená že stacionárna fáza je nepolárna a mobilná polárna (voda, methanol) [121, 102].

4.2.2 Hmotnostná spektrometria

Hmotnostná spektrometria (MS) je nevyhnutnou analytickou metódou v medicíne, biochémií ale aj chémii. MS je založená na určovaní pomeru hmotnosti k náboju iónov, ktoré sa vytvárajú pri ionizácii. Základným mechanizmom je budenie iónov zo zlúčenín organického alebo anorganického pôvodu. Hmotnostný spektrometer je zložený z iónového zdroja, ktorý prevádza stanovovanú látku do iónového stavu, hmotnostného analyzátoru a detektora ako je uvedené na obrázku 4. Premenu prúdu dopadajúcich iónov na prúd elektrónov uskutočňujú iónové detektory. Tento prúd elektrónov je následne vyhodnocovaný [122, 102, 103].



Obrázok 4: Schéma hmotnostného spektrometru [102]

4.2.3 Atómová spektrometria

Využíva elektromagnetické žiarenie, ktoré vysielajú excitované atómy alebo ióny prvkov. Tým, že sa dodáva energia do systému, analyt postupne prechádza do excitovaného stavu, ale po čase sa vráti späť do základnej formy, pri ktorej vyžaruje. Postupným dodávaním energie do systému sa atómy dostávajú do vyšších energetických hladín - excitovaných stavov. Po krátkej dobe sa vracajú späť do základného stavu a prebytočná energia vyžaruje. Atómová spektrometria je rozdelená do niekoľkých metód, podľa prebiehajúcich procesov. Atómová absorpčná spektrometria (AAS) meria absorbované svetlo, ktoré je pohltené atómami analytu. Emisná spektrometria (AES) je založená na meraní žiarenia, ktoré je emitované atómami stanovovanej látky, ktoré boli vo vyššej energetickej hladine [122, 102].

Atómová absorpčná spektrometria

AAS je založená na absorpcii elektromagnetického žiarenia, prostredníctvom voľných atómov, ktoré sú v plynnom stave. Je nevyhnutné použiť ako zdroj žiarenia ten istý prvok, ktorý je zároveň stanovovaný, aby boli získané požadované vlnové dĺžky, ktoré odpovedajú rezonančným požadovaným čiaram. Zdroj predstavuje výbojka s dutou katódou. Ďalším krokom je prevedenie vzorky na voľné atómy, pri takej teplote, aby došlo k atomizácii. Pri deexcitácii dochádza k vyžarovaniu svetla. Detektor (fotonásobič) je napojený na vyhodnocovacie zariadenie. AAS nachádza využití v praxi pri detekcii kovových prvkov o nízkych koncentráciách [102, 105].

Atómová emisná spektrometria

Sledovanie emisie elektromagnetického žiarenia voľnými atómami látok v plynnom skupenstve je základným mechanizmom AES. Budiaci zdroj, optický spektrometer a výpočtový systém obsahuje atómový emisný spektrometer. Analyt sa prevádza do plynného skupenstva, v ktorom nastane atomizácia s následnou excitáciou elektrónov [102]. Nato, aby došlo k emisii žiarenia je potrebný budiaci zdroj. Kvantitatívna analýza spočíva v identifikácii spektrálnych čiar, ktoré sú charakteristické pre jednotlivé prvky. Mobilný spektrometer, predstavuje značnú výhodu v analýze, pretože nevyžaduje vzorkovanie analytu, ale dokáže materiál detegovať priamo. Umožňuje stopovú analýzu rôznych nekovových prvkov, avšak AES s indukčne viazanou plazmou napomáha k detekcii všetkých kovov. Vplyvom vysokofrekvenčného elektromagnetického poľa, vzniká plazma. Do nej sa vnáša vzorka aerosólu. Postup je založený na využití argónovej plazmy. Do nej sa vnáša analyt. Detegované je žiarenie emitované stanovovanou látkou. Umožňuje detekciu aj pri malých vzorkách [122, 102].

4.2.4 Extrakčné techniky

Zložky zmesi prechádzajú cez fázová rozhrania (plynné, kvapalné a pevné) do druhej fázy, ktorá je kvapalná alebo pevná. Na základe skupenstva danej fázy, ktorou prechádza zložka, sú metódy extrakcie rozdelené na extrakciu z tuhej fázy do kvapaliny, z kvapaliny do kvapaliny, z kvapaliny na tuhú fázu a z kvapaliny alebo plynu na tuhú fázu [102].

Extrakcia z kvapaliny do kvapaliny

Separácia homogénnej zmesi predstavuje najčastejšie vyskytujúce sa problémy v technologickej chémii. Je založená na ustálení rovnováhy medzi dvoma navzájom

nemiesiteľnými kvapalinami, teda medzi stanovovanou látkou obsahujúcou analyt a rozpúšťadlom. Aby extrakcia kvapalina - kvapalina bola účinná, zložky musia mať odlišné hodnoty rozdeľovacích koeficientov [115]. Anorganické látky sa nachádzajú vo forme iónov vo vodných roztokoch, a tak nie je možná ich priama extrakcia. Najprv je potrebné tieto látky previesť do neutrálnych komplexov. Naopak organické látky sa dajú extrahovať priamo [102]. Realizuje sa v trepačkách. Aby extrakcia pozostávala z najmenšieho počtu krokov spolu s nízkou spotrebou rozpúšťadiel, volíme také rozpúšťadlo, aby v ňom extrahovaná časť bola oveľa viac rozpustná než v rozpúšťadle, z ktorého je extrahovaná. S použitím rôznych rozpúšťadiel na záver extrahovanú zložku očistíme [116]. Pokiaľ je podstatou ustálenie rovnováhy medzi fázami, jedná sa o jednostupňovú extrakciu, pokým sa vykonávaný proces jednostupňovej extrakcie opakuje, hovoríme o mnohostupňovej extrakcii. Na ustálení mnohých rovnováh je založená kontinuálna extrakcia. Rovnováhu popisuje Nernstov rozdeľovací zákon, definovaný podľa rovnice (2) [102].

$$K_D = \frac{c_{org.}}{c_{aq.}} \quad (2)$$

- $c_{org.}$ - koncentrácia látky v rozpúšťadle
- $c_{aq.}$ - koncentrácia látky vo vode
- K_D - rozdeľovací koeficient

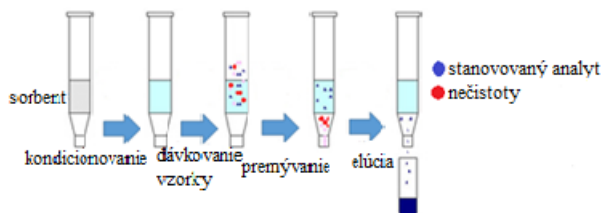
Extrakcia nadkritickou tekutinou

Popri rôznych extrakčných technikách, extrakcia nadkritickou tekutinou nachádza najväčšie uplatnenie v praxi. Poskytuje spoľahlivý, rýchly spôsob úpravy vzoriek pred analýzou, bez vysokej náročnosti na čas [117]. Nadkritická tekutina, najmä oxid uhličitý je vhodným rozpúšťadlom. Pretože je nepolárny, rozpúšťa nepolárne a málo polárne zlúčeniny. Podmienkou je vyššia teplota a tlak [102, 118]. Ide o proces, v priebehu ktorého je separovaný element zo zmesi, s použitím nadkritických kvapalín, ktoré môžu byť aj náhradou organických rozpúšťadiel. Tie umožňujú chod reakcie, ktoré sú ťažko uskutočniteľné až nemožné v bežných rozpúšťadlách [118]. Rozpustený analyt sa ľahko zachytáva (methanol, ethanol, n-hexán), pretože oxid uhličitý možno ľahko odpariť [102].

Extrakcia tuhou fázou

Na úpravu vzoriek pred vykonaním kvantifikačných metód (napr. chromatografia) sa bežne používa extrakcia tuhou fázou, obrázok 5. Voľba extrakčného sorbentu závisí na type analytu.

Samotné prevedenie zahŕňa kondicionovanie kolónky. Následne sa vzorka aplikuje do kolónky. Nežiadúce zlúčeniny sa odstraňujú premývacími krokmi s vhodnými rozpúšťadlami. V záverečnom kroku sa získava analyt, pomocou rozpúšťadla, ktoré eluuje stanovovaný analyt zo sorbentu [119].



Obrázok 5: Postup prevedenia extrakcie tuhou fázou [123, 102]

Extrakcia tuhých látok kvapalinou

V súčasnosti sa dáva prednosť Soxhletovmu extraktoru, pretože extrakcia tuhých látok je časovo náročná. V patrónke, ktorá je zo špeciálneho papiera alebo poréznej keramiky, je uložená tuhá fáza. Rozpúšťadlo sa nachádza v banke. Postupným zahrievaním sa odparuje rozpúšťadlo a pary kondenzujú v chladiči, ktoré následne stečú do patróny. Pokiaľ je už dosiahnutá určitá hladina, rozpúšťadlo obsahujúce uvoľnený analyt z matrice sifónom preteká do banky. Vzorka je zakaždým extrahovaná čistým rozpúšťadlom. Medzi nevýhody tejto extrakcie patrí tiež časová náročnosť, ale postupným rozvojom analytických metód, sú dnes dostupné automatizované extraktory. Tento proces extrakcie trvá približne v rozmedzí od dvoch do štyroch hodín [104].

Pokiaľ chceme urýchliť proces extrakcie, je potrebné zvýšiť tlak a teplotu. Vtedy hovoríme o zrýchlenej extrakcii rozpúšťadlami, označovanej aj ako ASE - Accelerated Solvent Extraction alebo PSE - Pressurised Solvent Extraction. Podobne ako v Soxhletovom prístroji, aj v tomto prípade sa používajú tie isté rozpúšťadlá [104].



Obrázok 6: Schéma Soxhletovho extraktoru [104]

4.3 Konkrétne príklady stanovenia chemických látok v hračkách

Detekcia jednotlivých zlúčenín či prvkov zahŕňa použitie špecifických substancií. Umožňujú ich upraviť tak, aby analýza bola podstatne jednoduchšia s použitím moderných prístrojov. K zisteniu výskytu chemikálií v produktoch určených na hranie a starostlivosť o deti, pracovníci prichádzajú najmä pri realizácii kontroly kvality.

4.3.2 Detekcia ftalátov

Ftaláty sa radia do kategórie chemických látok, ktoré sú široko používané v spotrebných výrobkoch, najmä v produktoch určených o starostlivosť o deti. Keďže vykazujú isté nebezpečenstvo je dôležité vybrať citlivé a spoľahlivé metódy. Prostredníctvom plynovej chromatografie spolu s hmotnostnou detekciou sa stanovujú estery kyseliny ftalovej v umelých slinách. Z hračiek pracovníci odobrali malé kúsky a do každej vzorky bol pridaný chloroform. Po dobu 30 minút extrahovali v ultrazvukovej vani. Supernatant vzoriek bol zriedený a 1 μ l vstreknutý do GC - MS systému [106].

4.3.3 Detekcia ťažkých kovov

Technika plameňovej fotometrie umožňuje stanoviť koncentrácie ťažkých kovov v očných tieňoch a kozmetických sadách, ktoré deti tiež môžu používať pri hraní. Hladina olova je analyzovaná pomocou plameňového absorpčného spektrometra. Kalibračná krivka sa získava zo štandardného roztoku dusičnanu olovnatého ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), zriedeného vo vodnom roztoku HNO_3 ale aj v HNO_3 [107].

4.3.4 Stanovenie konzervačných látok

Sú veľmi rozšírenými zložkami produktov, ktoré predlžujú najmä trvanlivosť. Môžu sa nachádzať aj v kozmetike, a tak je potrebná kontrola ich hladín. Na kvantifikáciu sa využíva

najmä metóda HPLC, pričom vzorky boli extrahované metanolom. Táto metóda poskytuje svojou citlivosťou detekcie presné a spoľahlivé výsledky [108].

4.3.5 Stanovenie ftalátov

Ľudia prichádzajú do kontaktu s ftalátmi dvoma spôsobmi, a to buď prostredníctvom kontaminovaného ovzdušia alebo vody. Taktiež prostredníctvom priameho kontaktu, kedy sa jedná napríklad o detské hračky. Detekcia esterov kyseliny ftalovej je založená na extrakcii dichlormethanom. Vzorky sa analyzujú pomocou plynovej chromatografie.

4.4 Vlastnosti chemických látok

Následkom nesprávnej, prípadne nedostatočnej kontroly kvality či chybným pracovným postupom sa nebezpečné chemické látky môžu dostať vo vyšších koncentráciách do produktov, určených spotrebiteľom. Sú charakteristické svojimi črtami, ktoré zahŕňa ich vzhľad, rozpustnosť, stabilita a iné. Súčasťou práce sú aj tabuľky 1, 2, 4, 5 a 6, uvedené v kapitole 2, ktoré ponúkajú prehľad o bodoch varu a topenia týchto látok.

4.4.2 Estery kyseliny fosforečnej

TCPP je bezfarebnou kvapalinou s relatívnou molekulovou hmotnosťou 327,55, využívanou na spomaľovanie horenia. TCPP sa rozpúšťa predovšetkým v organických rozpúšťadlách. Vyrába sa reakciou propylénoxidu s oxychloridom fosforu. Vplyvom kyslého či zásaditého prostredia dochádza k hydrolýze a tak stráca svoju stabilitu. Približne 1,6 g sa rozpustí v 1 litri vody pri teplote 20 °C. TDCP v odborných literatúrach známy aj ako TDCPP, sa vyskytuje vo forme kvapaliny, s relatívnou molekulovou hmotnosťou 430,91, identický svojou viskozitou, rozpustnou najmä v organických rozpúšťadlách, avšak pri 30 °C sa zhruba 0,1 g tejto látky rozpustí aj vo vode. Je rezistentná voči procesu chlórovania vo vodnom prostredí, ba dokonca sa nepoddáva účinkom zásad a tak nepodlieha ani hydrolýze. TCEP je bezfarebná, prípadne svetložltá kvapalná látka, s relatívnou molekulovou hmotnosťou 285,49, ktorá je rozpustná predovšetkým v organických rozpúšťadlách ako napríklad esteroch, ketónoch, aromatických uhľovodíkoch. Postupne je nahradzovaný inými látkami z dôvodu jeho nežiaducich účinkov pre zdravie. Jeho výroba spočíva v reakcii oxychloridu súčasne s oxychloridom fosforečným [109].

4.4.3 Aditíva pridávané na predĺženie trvanlivosti hračiek

Do tejto skupiny látok sa radí metylchlorisothiazolín, s relatívnou molekulovou hmotnosťou 149,51, ktorý pri teplote v rozmedzí 60 - 90 °C vytvára kryštály. Vo vode je ľahko rozpustný a pri teplote 20 °C jeho rozpustnosť odpovedá hodnote 706 - 751 g/l. Do tejto skupiny patrí aj konzervant metylizotiazolinón, s relatívnou molekulovou hmotnosťou 115,15 v kvapalnom skupenstve, bez zafarbenia, s hustotou 1,35 g/ml pri štandardných podmienkach, mimoriadne rozpustnou vo vode, stabilnou v prípade ak sú dodržiavané podmienky na vhodné skladovanie. Najčastejšie sú však tieto dve látky miešané v pomere 3:1, označované ako Kathon s relatívnou molekulovou hmotnosťou 264,742 [74].

4.4.4 Toxické kovy

Vlastnosti ortuti sú závislé od oxidačného stavu. Neustále zvyšujúce sa obavy zapríčiňujú jej pary, pretože inhaláciou sú transportované alveolárnymi membránami rýchlo do organizmu a mozgu. Hg^{2+} je reaktívnejšia a tvorí rôzne zlúčeniny hlavne so sulfhydričovými skupinami. Zlúčenina v podobe chloridu ortuťnatého (HgCl_2) sa využíva ako katalyzátor najmä pri organických syntézach. Kalomel je ďalšou významnou zlúčeninou, ktorý nachádza aplikáciu v oblasti zdravotníctva [110]. Ortuť je kov striebornej farby, bez zápachu, s relatívnou atómovou hmotnosťou 200,59 [74].

Aj minimálna dávka olova, môže negatívne vplyvať na ľudský organizmus. Človek s ním prichádza do kontaktu najmä vo farbách. Olovo je mäkkým, strieborno-modrým až šedým metalom, s relatívnou molekulovou hmotnosťou 204,2, nerozpustný vo vode, ale pomaly sa rozpúšťa v zriedenej kyseline dusičnej spolu s vodou [74].

Arzén patrí tiež do kategórie ťažkých kovov, s vysokým zastúpením v prírode. V minulosti sa využíval v lekárstve. Tento metal je charakteristický svojim šedým sfarbením, s relatívnou molekulovou hmotnosťou 74,922 a nerozpustnosťou [74].

Antimón je nerozpustný, šedo biely kov, vyskytujúci sa v zemskej kôre, s relatívnou molekulovou hmotnosťou 121,76. Používa sa najmä v zlúčeninách na výrobu plechov ale aj vo farbách a plastoch [74].

Bárium a jeho zlúčeniny sú často spotrebúvané v plynárenskom či ropnom priemysle. Je strieborno-biely kov, s molekulovou hmotnosťou 137,327, ktorý je ľahko rozpustný v etanole [74].

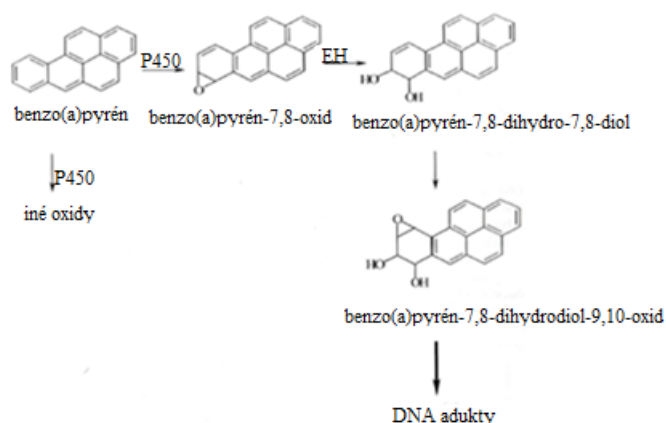
4.4.5 Estery kyseliny ftalovej

DINP je chemickou, bezfarebnou zlúčeninou, so špecifickým esterovým zápachom. Relatívna molekulová hmotnosť predstavuje 418,618 a medzi jej vlastnosti patrí nerozpustnosť vo vode ale solubilita v methanole, acetóne a benzéne. DEHP známy vo forme svetlej kvapaliny s molekulovou hmotnosťou 390,564, je látkou vyskytujúcou sa bez svojho charakteristického zápachu a bez vlastnosti rozpustenia vo vode. DBP je olejovitá kvapalina, s relatívnou molekulovou hmotnosťou 278,348, bez možnosti rozpustenia vo vode. Solubilita tejto látky môže byť dosiahnutá použitím acetónu alebo benzénu. DIDP predstavuje opäť bezfarebná kvapalina, s relatívnou molekulovou hmotnosťou 446,672, ktorá je rozpustná v organických rozpúšťadlách, avšak vo vode sa nepovažuje za rozpustný. DNOP je tiež kvapalina svetlej farby, nerozpustná vo vode a jej relatívna molekulová hmotnosť odpovedá hodnote 390,564. BBP je posledným ftalátom, nachádzajúcim sa v hračkách. Predstavuje primárne riziko pre životné prostredie. Je bezfarebnou kvapalnou chemickou látkou, nevhodne rozpustnou vo vode s relatívnou molekulovou hmotnosťou 312,365 [74].

4.4.6 Polyaromáty

PAU predstavujú skupinu organických zlúčenín, ktoré sú zložené najmenej z 2 až 13 aromatických kruhov. S ich rastúcim počtom, sa znižuje rozpustnosť v organických rozpúšťadlách. Vystavením ultrafialovému alebo viditeľnému spektru, dochádza k ich rozpadu, podobne aj pôsobením vysokej teploty. Jedným z najbežnejších ale aj najdôležitejších spôsobov, ako odstrániť PAU z atmosféry je oxidácia na svetle [111]. Benzo(a)pyrén tvorený piatimi benzénovými kruhmi sa objavuje vo forme kryštálov, s relatívnou molekulovou hmotnosťou 252,316. Rozpustnosť dosiahneme použitím benzénu, toluénu alebo chloroformu, ktorý sa javí ako najlepšie rozpúšťadlo [74]. Biotransformácia benzo(a)pyrénu, obrázok 8, zahŕňa jeho oxidáciu prostredníctvom cytochrómu P450, kedy dochádza k vzniku rôznych produktov. Benzo(a)pyrén-7,8-oxid je metabolizovaný epoxidhydrolázou. Po ďalšom pôsobení cytochrómu P450 vzniká karcinogén benzo(a)pyrén-7,8-dihydrodiol-9,10-oxid, ktorý zodpovedá za tvorbu DNA aduktov a tiež aj za mutagénne a karcinogénne vlastnosti benzo(a)pyrénu [112]. Ďalšou kryštalickou látkou bieleho sfarbenia a pevnej štruktúry je benzo(e)pyrén, s relatívnou molekulovou hmotnosťou 252,316, rozpustnou v acetóne. Chryzén sa objavuje v podobe žltých kryštálov s relatívnou molekulovou hmotnosťou 228,294. Pomaly sa rozpúšťa v alkohole, éteri alebo ľadovej kyseline octovej. Charakter prášku vykazuje benzo(b)fluorantén, s relatívnou molekulovou hmotnosťou 252,316. Jeho rozpustnosť je závislá od teploty. Benzo(j)fluorantén vytvára žlté kryštály, ktoré nie sú rozpustné vo vode,

avšak postupným zahrievaním sa pomaly rozpúšťa v sulfáne. Relatívna molekulová hmotnosť je 252,316. Možným karcinogénom pre človeka predstavuje výskyt benzo(a)antracénu vo forme bezfarebného či zlatého prášku s relatívnou molekulovou hmotnosťou 228,294, ktorý sa postupne rozpúšťa v organických rozpúšťadlách. Piatimi benzénovými kruhmi je tvorený dibenzo(a, h)antracén, vyvolávajúci pravdepodobnú karcinogenitu u ľudí. Bežne sa vyskytuje v podobe bielych kryštálov, rozpustných v acetóne, s relatívnou molekulovou hmotnosťou 278,354 [74].



Obrázok 7: Priebeh biotransformácie benzo(a)pyrénu [112]

4.5 Proces výroby hračiek

Výrobcovia neustále sledujú požiadavky a záujmy spoločnosti alebo uprednostňujú zámer, aký má hračka splňať v oblasti rozvoja u detí.

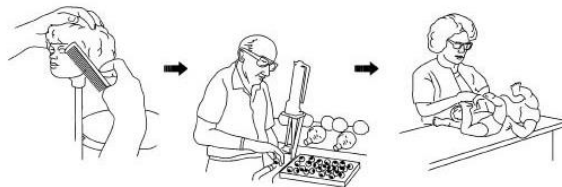
Osobitnému procesu výroby predchádza dizajn, 3D modelovanie a iné postupy práce. Pokiaľ je už schválený prototyp, nasleduje plná výroba, pri ktorej sa tvoria rôzne formy či šablóny. Pred zabalením je výrobok poskladaný a splňa všetky bezpečnostné požiadavky [113].

4.5.2 Výroba plastovej bábiky

V mnohých prípadoch sa bábiky vyrábajú z polyvinylchloridu. Medzi ďalšie zložky, používané pri produkcii bábik patria rôzne zmäkčovadlá, stabilizátory, pigmenty či mazivá. Proces zahŕňa dva základné postupy. Končatiny a hlava sa vytvára prostredníctvom rotačného tvarovania, pri ktorom sa forma naplní najprv daným množstvom substancie, ale každá forma je zložená z viacerých častí a tak je možné vyrobiť až 60 hláv. Keď sa zaplnia všetky formy, následne sa uzavru a sú dané do pece, kde sa tvarujú. Po ochladení sa formy vyberú a otvorí, počas

vyfukovania sa vytvorí trubica a po ukončení každého procesu sú zvyšky na produkte orezávané. Fúkanie sa používa napríklad pri vytváraní trupu bábky. Veľmi dôležitý je už aj samotný proces zmiešania látok [114]. Koľkí z nás sa zamyslia nad výrobou hračky. Vidíme farby, pekný obal ale do procesu výroby nevidíme. O tom či hračky boli vyrobené pri správnych podmienkach, správnom množstve použitých prísad sa dozvedáme len zriedka. Najčastejšie až po uvedení hračky na trh a jej kontrole, kedy už môže byť neskoro. Obsah látok nemusí vykazovať stabilitu, pomery prísad môžu prekročiť limity a rovnako aj samotná hračka nemusí byť určená do detských rúk. Nestabilita prísad použitých vo výrobku alebo prekročené limity, môžu vyústiť do vážneho nebezpečenstva, ohrozujúceho tých najmenších.

Pred celkovým zhotovením sa najprv modeluje tvár, vlasy. Prostredníctvom vzduchovej pištole sa vytvárajú riasy. Nylón sa špeciálnym šijacím strojom viaže na vinyl, pokiaľ vlasy nie sú súčasťou hlavy. Posledným procesom v postupe práce je oblečenie bábiky s následnou kontrolou kvality. Prísne požiadavky stanovené Komisiou pre bezpečnosť spotrebiteľských výrobkov, prikazujú bezchybnú výrobu hračiek. V prípade výskytu nedostatku, ktorý sa objavil v procese výroby, je producent nútený vykonať opatrenia zahrňujúce vyradenie hračky a odstránenie chyby z výrobnéj linky. Testuje sa toxicita, horľavosť, častice, ktoré môžu deti prehltnúť alebo vdýchnuť, prípadný výskyt ostrých hrán. Ak všetky predpisy splní, je umiestnená do obalu a uvedená na trh [114].



Obrázok 8: Postup práce pri výrobe hračiek (modelovanie tváre, vlasov) [114]

5 Záver

Slovo hračka sa stalo najskloňovanejšou časťou mojej bakalárskej práce. Pokúsila som sa predstaviť a priblížiť možné riziká spojené s týmto priemyslom. Mojm cieľom nebolo vyvolať paniku ani nedôveru voči spoločnostiam tohto miliardového biznisu. Ako som už v úvode svojej práce načrtla, mojou prioritou bolo informovať širokú verejnosť o potenciálnych chybách a možných nedostatkoch v samotnej výrobe hračiek. Osobne verím, že veľké množstvo chemických látok spomenutých v predchádzajúcich kapitolách patrí výlučne do chemických laboratórií a nie do detských rúk.

Uvedomujem si, že tieto látky sa stali nevyhnutnou súčasťou každej hračky, či už z dôvodu zachovania výrobku nehorľavého alebo odolného proti plesniam, ale aj strate farby. Na druhej strane nemôžu uniknúť z materiálu a ohroziť zdravie dieťaťa, ktoré si kráti chvíľu pomocou nevinnej hry. Detský organizmus je vo vývine a je ovplyvňovaný mnohými zmenami. Nebezpečné látky by pri možnom úniku mohli trvalo poškodiť zdravý vývoj a ovplyvniť mnohé schopnosti dieťaťa. Nanešťastie, význam množstva látok nachádzajúcich sa v nekvalitných hračkách, by sme hľadali zbytočne. Tieto často toxické látky sa dostávajú do produktu počas výroby, a to nedbalosťou alebo nekvalitným výrobným postupom. Pri takýchto produktoch sa nám predostiera otázka verejného ohrozenia. Nakoľko kontroly a certifikáty zvyšujú cenu výrobného procesu, nekvalitné spoločnosti tento krok často vynechávajú. Masová produkcia a vidina zárobku stavia zdravie zákazníka na vedľajšiu koľaj.

Organizácie zaoberajúce sa kontrolami distribuovaného tovaru, nie sú schopné podchytiť každú jednu hračku, ktorá prekročí hranice štátu, v ktorom bola vyprodukovaná. Nakoľko doba ide dopredu a internet má doma každý, spotrebiteľovi sa otvára cesta k obchodu s prekvapivo nízkymi cenami. Bohužiaľ, množstvo týchto výrobkov neprešlo cez primerané kontroly a do rúk nám príde výrobok neznámeho pôvodu a zloženia. Pocit ušetrených peňazí sa neskôr môže rozplynúť v poplatkoch u lekárov. Určite si nemyslím, že každý lacný výrobok musí byť nekvalitný, no musíme brať do úvahy, že kupujeme mačku vo vreci. Rovnako aj platí, že to čo je drahé, nemusí byť bezprostredne kvalitné a bezpečné. Svedčia o tom výrobky spomenuté v tejto práci, ktoré sa radili do vyššej cenovej kategórie. Pozitívum vidím v tom, že tieto veľké spoločnosti ihneď stiahli tieto výrobky z trhu a nepokračovali v distribúcii, aj napriek tomu, že množstvo týchto výrobkov už bolo predaných.

Keďže hračky sú prioritne určené pre tých najmenších, pokladám za potrebné zvýšiť povedomie verejnosti. Mnoho ľudí by zaujímali výsledky testov nekvalitných hračiek, objednávaných

z krajín ďalekého východu. Z hľadiska vybavenosti laboratórií kontrolných inštitúcií, ich práca môže byť rozšírená o výsledky týchto testov, najčastejšie objednávaných z ďalekého východu. Terčom výskumu by sa mali stať výrobky týchto ázijských internetových stránok.

Cieľom tejto literárnej rešerši, okrem patologických následkov, bolo aj zameranie na vlastnosti a metódy stanovenia chemických látok v produktoch určených pre deti. Keďže deti sú veľmi citlivé na pôsobenie rôznych chemikálií, vzhľadom na ich už spomínanú nízku telesnú hmotnosť a rozvíjajúci sa metabolizmus, je potrebné zabezpečiť, aby sa tieto látky nedostali do krvného obehu a následkom ich pôsobenia nepoškodili napríklad pľúca, ľadviny alebo nevyvolali alergické reakcie. K odhaleniu zvýšených hladín PAU, konzervantov, ftalátov, organofosfátov a ťažkých kovov napomáha najmä kvantitatívna analýza. Postup metód detekcie týchto substancií zahŕňa podobné prevedenie, iba s použitím rozličných reagensí, rozpúšťadiel a iných. Vysokoučinná kvapalinová chromatografia, plynová chromatografia, a to aj v spojení s inými metódami ako napríklad hmotnostnou spektrometriou, patria medzi často aplikované metódy v praxi. Pred samotnou detekciou vzorky podliehajú extrakcii, aby došlo k izolácii stanovovaných látok. Významné uplatnenie pri stanovení má aj AAS, pri ktorej sa vzorka nachádza vo forme roztoku a vďaka jej vysokej citlivosti umožňuje stanovovať kovy. Ďalšou často využívanou metódou je variácia AAS a to AES.

6 Zoznam použitej literatúry

- [1] GOLDSTEIN, Jeffrey. *Play in children's development, health and well-being* [online]. Boulevard de Waterloo 36, 1000 Brussels: Toy industries of Europe, 2012 [cit. 2018-12-09]. Dostupné z: <http://digitalcraft.wdka.nl/mediawiki/images/4/4e/Play-in-children-s-development-health-and-well-being-feb-2012.pdf>
- [2] KLEMENOVIC, Jasmina. *Croatian Journal of Education* [online]. jún 2013, (16), 181-200 [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/eb2c/80aa1ad372dce1b4d452a395523bba5af017.pdf>
- [3] CHANG, Jo-Han a Tien-Ling YEH. The Influence of Parent-child Toys and Time of Playing Together on Attachment. *Procedia Manufacturing* [online]. 2015, **3**, 4921-4926 [cit. 2019-04-20]. DOI: 10.1016/j.promfg.2015.07.628. ISSN 23519789. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2351978915006290>
- [4] STEINER, Robert Livingston. Does Advertising Lower Consumer Prices?. *Journal of Marketing* [online]. 1973, **37**(4) [cit. 2018-12-09]. DOI: 10.2307/1250354. Dostupné z: <https://www.jstor.org/stable/1250354?origin=crossref>
- [5] *Study on the competitiveness of the toy industry* [online]. Rotterdam: ECSIP Consortium, 2013 [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/6653/attachments/1/translations/en/renditions/native>
- [6] HSIAO, Shih-Wen. Concurrent design method for developing a new product. *International Journal of Industrial Ergonomics* [online]. 2002, **29**(1), 41-55 [cit. 2018-12-09]. DOI: 10.1016/S0169-8141(01)00048-8. ISSN 01698141. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169814101000488>
- [7] Alarm in Kinderzimmer. *Freizeit und Verkehr* [online]. 2010, (11) [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: <https://slidex.tips/download/alarm-im-kinderzimmer>
- [8] LIEPIŃA, Raimonda a Ludmila KORABĽOVA. Market Surveillance of Toys: Situation Assessment and Improvement. *Procedia - Social and Behavioral Sciences* [online]. 2014, **156**, 360-364 [cit. 2018-12-09]. DOI: 10.1016/j.sbspro.2014.11.203. ISSN 18770428. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877042814060236>
- [9] GREENWAY, Joseph Alan a Shawn GERSTENBERGER. An Evaluation of Lead Contamination in Plastic Toys Collected from Day Care Centers in the Las Vegas Valley, Nevada, USA. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* [online]. 2010, **85**(4), 363-366 [cit. 2018-12-09]. DOI: 10.1007/s00128-010-0100-3. ISSN 0007-4861. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00128-010-0100-3>
- [10] SHEN, Zhengtao, Deyi HOU, Ping ZHANG, Yinan WANG, Yunhui ZHANG, Peili SHI a David O'CONNOR. Lead-based paint in children's toys sold on China's major online shopping platforms. *Environmental Pollution* [online]. 2018, **241**, 311-318 [cit. 2018-12-09]. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.05.078. ISSN 02697491. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749118313988>
- [11] PANDVE, Harshal Turakam. Selecting the right toys for your child is not a child's play. *Indian Journal of Community Medicine* [online]. 2010, **35**(2) [cit. 2018-12-09]. DOI: 10.4103/0970-0218.66867. ISSN 0970-0218. Dostupné z: <http://www.ijcm.org.in/text.asp?2010/35/2/367/66867>

- [12] Najčastejšie otázky. *Slovenská obchodná inšpekcia* [online]. 2014 [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: <https://www.soi.sk/sk/Najcastejsie-otazky/Ake-su-poziadavky-pri-dovoze-a-distribucii-hraciek-na-trh-SR-.soi>
- [13] SLOVENSKÁ REPUBLIKA. SMERNICA EURÓPSKEHO PARLAMENTU A RADY o bezpečnosti hračiek. In: *Úradný vestník Európskej únie*. 2009, číslo 48. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SK/ALL/?uri=CELEX%3A32009L0048>
- [14] TAFURI, John a James ROBERTS. Organophosphate poisoning. *Annals of Emergency Medicine* [online]. 1987, **16**(2), 193-202 [cit. 2018-12-09]. DOI: 10.1016/S0196-0644(87)80015-X. ISSN 01960644. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S019606448780015X>
- [15] RYNIAK, Stan, Piotr HARBUT, Waldemar GOŹDZIK, Janusz SOKOŁOWSKI, Przemysław PACIOREK a Joanna HAŁAS. Whole blood transfusion in the treatment of an acute organophosphorus poisoning – a case report. *Medical Science Monitor* [online]. 2011, **17**(9), CS109-CS111 [cit. 2018-12-09]. DOI: 10.12659/MSM.881922. ISSN 1234-1010. Dostupné z: <http://www.medscimonit.com/abstract/index/idArt/881922>
- [16] SLOVENSKÁ REPUBLIKA. SMERNICA EURÓPSKEHO PARLAMENTU A RADY o bezpečnosti hračiek pokiaľ ide o TCEP, TDCP, TCPP. In: *Úradný vestník Európskej únie*. 2014, číslo 79. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SK/TXT/?uri=CELEX%3A32014L0079>
- [17] BASKETTER, David A., Nicola J. GILMOUR, Zoë M. WRIGHT, Tonia WALTERS, Anders BOMAN a Carola LIDÉN. Biocides: Characterization of the Allergenic Hazard of Methylisothiazolinone. *Journal of Toxicology: Cutaneous and Ocular Toxicology* [online]. 2003, **22**(4), 187-199 [cit. 2018-12-09]. DOI: 10.1081/CUS-120026299. ISSN 0731-3829. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1081/CUS-120026299>
- [18] ZISSU, Daniele. The sensitizing potential of various biocides in the guinea pig maximization test. *Contact Dermatitis* [online]. 2002, **46**(4), 224-227 [cit. 2018-12-09]. DOI: 10.1034/j.1600-0536.2002.460407.x. ISSN 0105-1873. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1034/j.1600-0536.2002.460407.x>
- [19] SLOVENSKÁ REPUBLIKA. SMERNICA EURÓPSKEHO PARLAMENTU A RADY o bezpečnosti hračiek: pokiaľ ide o chlórmetylizotiazolinón a metylizotiazolinón, a to jednotlivo a v pomere 3: 1. V *Úradný vestník Európskej únie*. 2009, číslo 48. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SK/TXT/?uri=CELEX%3A32015L2117>
- [20] SLOVENSKÁ REPUBLIKA. SMERNICA EURÓPSKEHO PARLAMENTU A RADY o bezpečnosti hračiek: pokiaľ ide o benzizotiazolinón. V *Úradný vestník Európskej únie*. 2009, číslo 48. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SK/TXT/?uri=CELEX:32015L2116>
- [21] KOLARIK, Barbara, Carl-Gustaf BORNEHAG, Kiril NAYDENOV, Jan SUNDELL, Petra STAVOVA a Ole Faurskov NIELSEN. The concentrations of phthalates in settled dust in Bulgarian homes in relation to building characteristic and cleaning habits in the family. *Atmospheric Environment* [online]. 2008, **42**(37), 8553-8559 [cit. 2018-12-09]. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.08.028. ISSN 13522310. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231008007978>

- [22] HEUDORF, Ursel, Volker MERSCH-SUNDERMANN a Jürgen ANGERER. Phthalates: Toxicology and exposure. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* [online]. 2007, **210**(5), 623-634 [cit. 2018-12-09]. DOI: 10.1016/j.ijheh.2007.07.011. ISSN 14384639. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1438463907001125>
- [23] SLOVENSKÁ REPUBLIKA. SMERNICA EURÓPSKEHO PARLAMENTU A RADY o bezpečnosti hračiek: týkajúce sa opatrení zakazujúcich umiestňovanie na trh hračiek a výrobkov určených starostlivosti o dieťa, ktoré si deti mladšie ako tri roky môžu vkladať do úst, vyrobených z mäkkého PVC s obsahom niektorých ftalátov. V *Úradný vestník Európskej únie*. 1999, číslo 815. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SK/ALL/?uri=CELEX%3A32004D0624>
- [24] SABINE, Martin a Wendy GRISWOLD. Human Health Effects of Heavy Metals. *Ce and Technology Briefs for Citizens Page 1 Environmental Science and Technology Briefs for Citizens: Center for Hazardous Substance Research* [online]. 2009 [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.399.9831&rep=rep1&type=pdf>
- [25] BATHLA, Shikha a Tanu JAIN. Heavy Metals Toxicity. *International Journal of Health Sciences and Research* [online]. 2016, **6**(5), 361-368 [cit. 2018-12-09]. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/5435/6bb3268a6df9c03ba804a10497b7b6376905.pdf>
- [26] BOFFETTA, Paolo, Nadia JOURENKOVA a Per GUSTAVSSON. *Cancer Causes and Control* [online]. **8**(3), 444-472 [cit. 2018-12-09]. DOI: 10.1023/A:1018465507029. ISSN 09575243. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1018465507029>
- [27] SLOVENSKÁ REPUBLIKA. SMERNICA EURÓPSKEHO PARLAMENTU A RADY: na účely prijatia smernice Európskeho parlamentu a Rady 2005/.../ES, ktorou sa po dvadsiaty druhýkrát mení a dopĺňa smernica Rady 74/769/EHS o aproximácii zákonov, iných právnych predpisov a správnych opatrení členských štátov vzťahujúcich sa na obmedzenia uvádzania na trh a používania niektorých nebezpečných látok a prípravkov (ftaláty v hračkách a výrobkoch určených na starostlivosť o dieťa). In: *Úradný vestník Európskej únie*. 2005, číslo 84. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SK/TXT/?uri=CELEX%3A32005L0084>
- [28] SLOVENSKÁ REPUBLIKA. ROZHODNUTIE KOMISIE: týkajúce sa vnútroštátnych ustanovení oznámených nemeckou spolkovou vládou, ktorými sa zachovávajú hraničné hodnoty pre olovo, bárium, arzén, antimón, ortuť a nitrozamíny a nitrozovateľné látky v hračkách po nadobudnutí účinnosti smernice Európskeho parlamentu a Rady 2009/48/ES o bezpečnosti hračiek. In: *Úradný vestník Európskej únie*. 2012, číslo 160. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SK/TXT/?uri=CELEX:32012D0160>
- [29] SLOVENSKÁ REPUBLIKA. NARIADENIE KOMISIE: ktorým sa mení príloha XVII k nariadeniu Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registrácii, hodnotení, autorizácii a obmedzovaní chemikálií (REACH), pokiaľ ide o polycyklické aromatické uhľovodíky. In: *Úradný vestník Európskej únie*. 2013, číslo 1272. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SK/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013R1272&from=ES>

- [30] Nebezpečné výrobky. *Slovenská obchodná inšpekcia* [online]. [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: <https://www.soi.sk/sk/Archiv/Nebezpecne-vyroby/Upozornenia/Vyroby-z-rady-Bindeez.soi>
- [31] Nebezpečné výrobky. *Slovenská obchodná inšpekcia* [online]. [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: <https://www.soi.sk/sk/Archiv/Nebezpecne-vyroby/Jednotny-trh-EU/auticko-sarge-zn-mattel-povod-cina.soi>
- [32] Nebezpečné výrobky. *Slovenská obchodná inšpekcia* [online]. [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: <https://www.soi.sk/sk/Archiv/Nebezpecne-vyroby/Jednotny-trh-EU/magneticka-suprava-polly-pocket-magnetic-play-sets-mattel-inc-povod-cina.soi>
- [33] [online]. [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: <https://www.4kids.sk/bindeez-aktivita-set>
- [34] *Zákon* [online]. [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: <https://www.noveaspi.sk/products/lawText/1/65282/1/2?vtextu=250#lema0>
- [35] ASANTE-DUAH, Kofi. Principal Elements of a Public Health Risk Assessment for Chemical Exposure Problems. ASANTE-DUAH, Kofi. *Public Health Risk Assessment* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2002, 2002, s. 71-86 [cit. 2019-04-21]. Environmental Pollution. DOI: 10.1007/978-94-010-0481-7_4. ISBN 978-1-4020-0920-4. Dostupné z: http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-94-010-0481-7_4
- [36] KRIEBEL, David a Joel TICKNER. Reenergizing Public Health Through Precaution. *American Journal of Public Health* [online]. 2001, **91**(9), 1351-1355 [cit. 2019-04-21]. DOI: 10.2105/AJPH.91.9.1351. ISSN 0090-0036. Dostupné z: <http://ajph.aphapublications.org/doi/10.2105/AJPH.91.9.1351>
- [37] LANDRIGAN, Philip J. a Lynn R. GOLDMAN. Children's Vulnerability To Toxic Chemicals: A Challenge And Opportunity To Strengthen Health And Environmental Policy. *Health Affairs* [online]. 2011, **30**(5), 842-850 [cit. 2019-04-21]. DOI: 10.1377/hlthaff.2011.0151. ISSN 0278-2715. Dostupné z: <http://www.healthaffairs.org/doi/10.1377/hlthaff.2011.0151>
- [38] GUIDOTTI, Tee L. a Lisa RAGAIN. Protecting Children from Toxic Exposure: Three Strategies. *Pediatric Clinics of North America* [online]. 2007, **54**(2), 227-235 [cit. 2019-04-21]. DOI: 10.1016/j.pcl.2007.02.002. ISSN 00313955. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0031395507000302>
- [39] GEORGIADIS, G., C. MAVRIDIS, C. BELANTIS, a kolektív. Nephrotoxicity issues of organophosphates. *Toxicology* [online]. 2018, **406-407**, 129-136 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1016/j.tox.2018.07.019. ISSN 0300483X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300483X18301884>
- [40] ABOUDONIA, Mohamed. Organophosphorus Flame Retardants (OPFR): Neurotoxicity. *Journal of Environment and Health Science* [online]. 2016, **2**(1), 1-29 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.15436/2378-6841.16.022. ISSN 23786841. Dostupné z: [http://www.ommegaonline.org/article-details/Organophosphorus-Flame-Retardants-\(OPFR\)--Neurotoxicity/445](http://www.ommegaonline.org/article-details/Organophosphorus-Flame-Retardants-(OPFR)--Neurotoxicity/445)
- [41] GEORGIADIS, G., C. MAVRIDIS, C. BELANTIS, a kolektív. Nephrotoxicity issues of organophosphates. *Toxicology* [online]. 2018, **406-407**, 129-136 [cit. 2019-04-21]. DOI: 10.1016/j.tox.2018.07.019. ISSN 0300483X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300483X18301884>

- [42] HIRSCHLER, M.M. Safety, health and environmental aspects of flame retardants. *Handbook of Fire Resistant Textiles* [online]. Elsevier, 2013, 2013, s. 108-173 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1533/9780857098931.1.108. ISBN 9780857091239. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857091239500067>
- [43] FÖLLMANN, W. a J. WOBER. Investigation of cytotoxic, genotoxic, mutagenic, and estrogenic effects of the flame retardants tris-(2-chloroethyl)-phosphate (TCEP) and tris-(2-chloropropyl)-phosphate (TCPP) in vitro. *Toxicology Letters* [online]. 2006, **161**(2), 124-134 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1016/j.toxlet.2005.08.008. ISSN 03784274. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378427405002511>
- [44] *Opinion on tris(2-chloroethyl)phosphate (TCEP) in Toys* [online]. 1049 Brussels: European Commission, 2012 [cit. 2018-12-06]. Dostupné z: https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/docs/scher_o_15_8.pdf
- [45] ESKENAZI, B, A BRADMAN a R CASTORINA. Exposures of children to organophosphate pesticides and their potential adverse health effects. *Environmental Health Perspectives* [online]. 1999, **107**(suppl 3), 409-419 [cit. 2019-04-21]. DOI: 10.1289/ehp.99107s3409. ISSN 0091-6765. Dostupné z: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.99107s3409>
- [46] CLIJSTERS, H. a F. VAN ASSCHE. Inhibition of photosynthesis by heavy metals. *Photosynthesis Research* [online]. 1985, **7**(1), 31-40 [cit. 2019-04-21]. DOI: 10.1007/BF00032920. ISSN 0166-8595. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00032920>
- [47] KAMEN, Martin David. *Primary processes in photosynthesis*. New York: Academic Press, 1963. Advanced biochemistry, 1.
- [48] KAMPA, Marilena a Elias CASTANAS. Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution* [online]. 2008, **151**(2), 362-367 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1016/j.envpol.2007.06.012. ISSN 02697491. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749107002849>
- [49] FÁTIMA REIS, M., Carla SAMPAIO, Ana BRANTES, a kolektív. Human exposure to heavy metals in the vicinity of Portuguese solid waste incinerators – Part 1: Biomonitoring of Pb, Cd and Hg in blood of the general population. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* [online]. 2007, **210**(3-4), 439-446 [cit. 2019-04-21]. DOI: 10.1016/j.ijheh.2007.01.023. ISSN 14384639. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1438463907000211>
- [50] SHARMA, Rajesh Kumar a Madhoolika AGRAWAL. Biological effects of heavy metals: An overview. *Journal of Environmental Biology*. 2005, **26.2**, 301-313 [cit. 2018-12-08] ISSN 0254-8704. Dostupné z: https://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache%3AXniO46Us7L4J%3Ascholar.google.com%2F%20Biological%20effects%20of%20heavy%20metals%3A%20An%20overview%20Rajesh%20Kumar%20Sharma%20and%20Madhoolika%20Agrawal%20Ecology%20Research%20Laboratory%2C%20Department%20of%20Botany%20Banaras%20Hindu%20University%2C%20Varanasi%20-%2020221%200005%2C%20India&hl=cs&as_sdt=0%2C5&fbclid=IwAR0fYHAz98oMz1kMSI7TYBNMvVnoZ64RkkmSbHaMRMWwuuvV6km5rQFvk5I

- [51] JOHRI, Nikhil, Grégory JACQUILLET a Robert UNWIN. Heavy metal poisoning: the effects of cadmium on the kidney. *BioMetals* [online]. 2010, **23**(5), 783-792 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1007/s10534-010-9328-y. ISSN 0966-0844. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10534-010-9328-y>
- [52] LIU, Jie, Wei QU a Maria B. KADIISKA. Role of oxidative stress in cadmium toxicity and carcinogenesis. *Toxicology and Applied Pharmacology* [online]. 2009, **238**(3), 209-214 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1016/j.taap.2009.01.029. ISSN 0041008X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0041008X09000702>
- [53] GONICK, H., S. INDRAPRASIT, H. NEUSTEIN a V. ROSEN. Cadmium-induced experimental Fanconi syndrome. *Current Problems in Clinical Biochemistry*. 1975, **4**, 111-118 [cit. 2018-12-08]. Dostupné z: <https://europepmc.org/abstract/med/127688>
- [54] BERNHOFT, Robin A. Cadmium Toxicity and Treatment. *The Scientific World Journal* [online]. 2013, **2013**, 1-7 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1155/2013/394652. ISSN 1537-744X. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/tswj/2013/394652/>
- [55] POUNDS, J G, G J LONG a J F ROSEN. Cellular and molecular toxicity of lead in bone. *Environmental Health Perspectives* [online]. 1991, **91**, 17-32 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1289/ehp.919117. ISSN 0091-6765. Dostupné z: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.919117>
- [56] MAZUMDER, D.N. Guha. Chronic arsenic toxicity & human health. *Indian Journal Med Res.* Kolkata, India: DNGM Research Foundation, 2008, (128), 436-447 [cit. 2018-12-06]. Dostupné z: <http://medind.nic.in/iby/t08/i10/ibyt08i10p436.pdf>
- [57] BERNHOFT, Robin A. Mercury Toxicity and Treatment: A Review of the Literature. *Journal of Environmental and Public Health* [online]. 2012, **2012**, 1-10 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1155/2012/460508. ISSN 1687-9805. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jeph/2012/460508/>
- [58] PARK, Jung-Duck a Wei ZHENG. Human Exposure and Health Effects of Inorganic and Elemental Mercury. *Journal of Preventive Medicine & Public Health* [online]. 2012, **45**(6), 344-352 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.3961/jpmph.2012.45.6.344. ISSN 1975-8375. Dostupné z: <http://jpmph.org/journal/view.php?doi=10.3961/jpmph.2012.45.6.344>
- [59] BERNHOFT, Robin A. Mercury Toxicity and Treatment: A Review of the Literature. *Journal of Environmental and Public Health* [online]. 2012, **2012**, 1-10 [cit. 2018-12-08]. DOI: 10.1155/2012/460508. ISSN 1687-9805. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jeph/2012/460508>
- [60] GOYER, Robert A. a Thomas W. CLARKSON. *Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons: Toxic effects of metals* [online]. [cit. 2018-12-08]. Dostupné z: https://www.biologicaldiversity.org/campaigns/get_the_lead_out/pdfs/health/Goyer_1996.pdf
- [61] GOYER, Robert A., Jie LIU a Michael P. WAALKES. Cadmium and cancer of prostate and testis. *BioMetals* [online]. 2004, **17**(5), 555-558 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1023/B:BIOM.0000045738.59708.20. ISSN 0966-0844. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/B:BIOM.0000045738.59708.20>
- [62] CRESPO-LÓPEZ, Maria Elena, Gisele L. MACÊDO, Susana I.D. PEREIRA, Gabriela P.F. ARRIFANO, Domingos L.W. PICANÇO-DINIZ, José Luiz M. do NASCIMENTO a Anderson M. HERCULANO. Mercury and human genotoxicity: Critical considerations

- and possible molecular mechanisms. *Pharmacological Research* [online]. 2009, **60**(4), 212-220 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1016/j.phrs.2009.02.011. ISSN 10436618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1043661809000760>
- [63] MARTIN, Sabine a Wendy GRISWOLD. *Environmental Science and Technology Briefs for Citizens: Human Health Effects of Heavy Metals* [online]. 15. Center for Hazardous Substance Research, 2009 [cit. 2018-12-08]. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.399.9831&rep=rep1&type=pdf>
- [64] SUNDAR, Shyam a Jaya CHAKRAVARTY. Antimony Toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. 2010, **7**(12), 4267-4277 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.3390/ijerph7124267. ISSN 1660-4601. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1660-4601/7/12/4267>
- [65] MUDR. KUZMA, Ivan. *Rakovina pľúc: Rady nielen pre postihnutých*. Brestová 6, Bratislava: Liga proti rakovine, SR, 2008. ISBN 978-80-89201-39-6.
- [66] KRŠKA, Zdeněk, David HOSKOVEC a Luboš PETRUŽELKA. *Chirurgická onkologie*. Praha: Grada, 2014. ISBN 978-80-247-4284-7.
- [67] ONDRIAŠ, František et. al. Imunohistochemická analýza v komplexnej diagnostike malígnych nádorov pľúc. *Onkológia*. Bratislava, 2008, **3**(4), 237-240 [cit. 2018-12-08]. Dostupné z: <http://www.solen.sk/pdf/7a5d8ad19db081f2386afaf7676ca5ca.pdf>
- [68] PROF. MUDR. HORŇÁK, DRSC., Michal. *Rakovina prostaty*. 7.vydanie. Bratislava: Liga proti rakovine SR, 2015. ISBN 80-89201-16-4.
- [69] FIRMENT, Jozef a Peter FIRMENT. *Kardiogénny edém pľúc* [cit. 2018-12-08]. Dostupné z: <http://www.lf.upjs.sk/ceea/doc2/17%20Firment%20%20Edem%20pluc%20CEEA%20016.pdf>
- [70] SAILLENFAIT, A.-M. a A. LAUDET-HESBERT. Phtalates. *EMC - Toxicologie-Pathologie* [online]. 2005, **2**(1), 1-13 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1016/j.emctp.2004.10.003. ISSN 17625858. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S176258580400027X>
- [71] MUDR. ŠUTA, Miroslav. Zdravotní rizika ftalátů v souvislosti se zdravotní péčí a možnosti jejich redukce. *Interní medicína pro praxi*. 2007, **9**(6), 288-291 [cit. 2018-12-08].
- [72] BURNETT, C. L., W. F. BERGFELD, D. V. BELSITO, a kolektív. Final Report of the Safety Assessment of Methylisothiazolinone. *International Journal of Toxicology* [online]. 2010, **29**(4 Suppl), 187S-213S [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1177/1091581810374651. ISSN 1091-5818. Dostupné z: <http://ijt.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/1091581810374651>
- [73] CORSINI, E. Epidermal cytokines in experimental contact dermatitis. *Toxicology* [online]. **142**(3), 203-212 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1016/S0300-483X(99)00145-6. ISSN 0300483X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300483X99001456>
- [74] Kim S., Chen J, Cheng T, Gindulyte A, He J, He S, Li Q, Shoemaker BA, Thiessen PA, Yu B, Zaslavsky L, Zhang J, Bolton EE, Pubchem 2019, update: improved access to chemical data. *Nucleic Acids Res.* 2019 Jan 8; **47**(D1):D1102-1109, doi:10.1093/nar/gky1033. [PubMed PMID: 30371825]

- [75] MAČÁK, Jiří a Jana MAČÁKOVÁ. *Patologie*. Praha: Grada, 2004. ISBN 80-247-0785-3.
- [76] PROF. MUDR. HORŇÁK, DRSC., Michal. *Rakovina močového mechúra*. 3. vydanie. Bratislava: Liga proti rakovine, SR, 2007. ISBN 80-89201-17-2.
- [77] CENTENO, Jose A, Florabel G MULLICK, Leonor MARTINEZ, Norbert P PAGE, Herman GIBB, David LONGFELLOW, Claudia THOMPSON a Elena R LADICH. Pathology related to chronic arsenic exposure. *Environmental Health Perspectives* [online]. 2002, **110**(suppl 5), 883-886 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1289/ehp.02110s5883. ISSN 0091-6765. Dostupné z: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.02110s5883>
- [78] SONKOLY, Eniko, Anja MULLER, Antti I. LAUERMA, a kolektív. IL-31: A new link between T cells and pruritus in atopic skin inflammation. *Journal of Allergy and Clinical Immunology* [online]. 2006, **117**(2), 411-417 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1016/j.jaci.2005.10.033. ISSN 00916749. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0091674905023274>
- [79] ŠEVELA, Kamil a Pavel ŠEVČÍK. *Akutní intoxikace a léková poškození v intenzivní medicíně*. 2., dopl. a aktualiz. vyd. Praha: Grada, 2011. ISBN 978-80-247-3146-9.
- [80] CROCKER, J. F. S., S. H. SAFE a P. ACOTT. Effects of chronic phthalate exposure on the kidney. *Journal of Toxicology and Environmental Health* [online]. 1988, **23**(4), 433-444 [cit. 2018-12-07]. DOI: 10.1080/15287398809531126. ISSN 0098-4108. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15287398809531126>
- [81] SCHELLING, Jeffrey R. Tubular atrophy in the pathogenesis of chronic kidney disease progression. *Pediatric Nephrology* [online]. 2016, **31**(5), 693-706 [cit. 2018-12-07]. DOI: 10.1007/s00467-015-3169-4. ISSN 0931-041X. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00467-015-3169-4>
- [82] ZIMA, Tomáš, Jaroslav RACEK, Vladimír TESAŘ, Ondřej VIKLICKÝ, Vladimír TEPLAN, Otto SCHÜCK, Jan JANDA, Bedřich FRIEDECKÝ, Zdenek KUBÍČEK, Josef KRATOCHVÍLA, Daniel RAJDL, Tomáš ŠÁLEK, Marta KALOUSOVÁ, Jana GRANÁTOVÁ. *Doporučení k diagnostice chronického onemocnění ledvin (odhad glomerulární filtrace a vyšetřování proteinurie) České nefrologické společnosti ČLS JEP a České společnosti klinické biochemie ČLS JEP. Klin. Bio- chem. Metab* [online]. In: . 2014, s. 138-152 [cit. 2019-05-06]. Dostupné z: <http://pardubice.nempk.cz/sites/default/files/nemocnice-pardubice/obsah/oddeleni/biochemicke-laboratore/soubory/hodnoceni-glomerularni-filtrace-32014-dopledviny.pdf?fbclid=IwAR0fYHAz98oMz1kMSI7TYBNMVVnoZ64RKkmSbHaMRMWwuuwV6km5rQFvk5I>
- [83] LAZÚROVÁ, Ivica a Ingrid DRAVECKÁ. *Inzulínová rezistencia a syndróm polycystických ovárií* [online]. 2005 [cit. 2018-12-08]. Dostupné z: <http://www.solen.sk/pdf/Lazurova.pdf?fbclid=IwAR0SKJmb047nX8FBg88CI-U565aCBzdOMXi5FK5j1VjrlemDLCeBra6Nsig>
- [84] Dysfunctional uterine bleeding. *Primary Care* [online]. 1998, **15**(3), 561-574 [cit. 2018-12-08]. Dostupné z: https://europepmc.org/abstract/med/3054963?fbclid=IwAR3BCS0kBvF36_X6K7h6Z-Ff3ZJMNHh9qAI6Z0-9vqx-PXkWhjrVdsOuUaE

- [85] STRÍTESKÝ, Jan. *Patologie: [učebnice pro zdravotnické školy a bakalářské studium]*. Olomouc: Epava, 2001. ISBN 80-86297-06-3.
- [86] MAČÁK, Jiří, Jana MAČÁKOVÁ a Jana DVOŘÁČKOVÁ. *Patologie*. 2., dopl. vyd. Praha: Grada, 2012. ISBN 978-80-247-3530-6
- [87] BRECKWOLDT, Meinert. *Gynekologie a porodnictví*. Osveta, 1997
- [88] POVÝŠIL, Ctibor a Ivo ŠTEINER. *Obecná patologie*. Praha: Galén, c2011. ISBN 978-80-7262-773-8
- [89] CHOI, Hyunok, Roy HARRISON, Hannu KOMULAINEN a Juana M. DELGADO SABORIT. *Polycyclic aromatic hydrocarbons* [online]. 2010 [cit. 2018-12-08]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK138709/?report=printable&fbclid=IwAR1t3hgR5Fuxu6mDwUy11t-TzUqAo87g64pCcaIAYXnD5wBH7oQo9zG5R7Y>
- [90] ABDEL-SHAIFY, Hussein I. a Mona S.M. MANSOUR. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum* [online]. 2016, **25**(1), 107-123 [cit. 2018-12-07]. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.03.011. ISSN 11100621. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1110062114200237>
- [91] KIM, Ki-Hyun, Shamin Ara JAHAN, Ehsanul KABIR a Richard J.C. BROWN. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*[online]. 2013, **60**, 71-80 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1016/j.envint.2013.07.019. ISSN 01604120. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412013001633>
- [92] BRENNER, Hermann, Dietrich ROTHENBACHER a Volker ARNDT. Epidemiology of Stomach Cancer. VERMA, Mukesh, ed. *Cancer Epidemiology* [online]. Totowa, NJ: Humana Press, 2009, 2009, s. 467-477 [cit. 2019-04-22]. Methods in Molecular Biology. DOI: 10.1007/978-1-60327-492-0_23. ISBN 978-1-60327-491-3. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-1-60327-492-0_23
- [93] ŠÁLEK, Tomáš. Rakovina žalúdka. *Onkologie*. 2007, **1**(2), 51-54 [cit. 2018-12-08]
- [94] MACONI, Giovanni, Gianpiero MANES a Gabriele Bianchi PORRO. Role of symptoms in diagnosis and outcome of gastric cancer. *World Journal of Gastroenterology* [online]. 2008, **14**(8) [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.3748/wjg.14.1149. ISSN 1007-9327. Dostupné z: <http://www.wjgnet.com/1007-9327/full/v14/i8/1149.htm>
- [95] PHILIP, J. a MD LANDRIGAN. The reproductive toxicity and carcinogenicity of lead: A critical review. *American journal of industrial medicine* [online]. 2000, **38**, 231-243 [cit. 2018-12-08]. Dostupné z: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1097-0274\(200009\)38:3%3C231::AID-AJIM2%3E3.0.CO;2-O](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1097-0274(200009)38:3%3C231::AID-AJIM2%3E3.0.CO;2-O)
- [96] KIM, Ki-Hyun, Shamin Ara JAHAN, Ehsanul KABIR a Richard J.C. BROWN. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*[online]. 2013, **60**, 71-80 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1016/j.envint.2013.07.019. ISSN 01604120. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412013001633>
- [97] HARVEY, Ronald G. *Polycyclic aromatic hydrocarbons: chemistry and carcinogenicity* [online]. New York: Cambridge University Press, 1991 [cit. 2019-04-22]. ISBN 978-052-1364-584.

- [98] WINDER, Chris a Neill STACEY. *Occupational Toxicology, Second Edition* [online]. 2. CRC Press, 2004 [cit. 2019-04-22]. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=TwBGSNXhYj4C&dq=cadmium+in+used+in+paints+plastic+as+phosphorus+in+television+tubes+household+appliances&lr=&hl=cs&source=gbs_navlinks_s
- [99] MELLON, M. G. Quantitative analysis. *Journal of Chemical Education*[online]. 1948, **25**(11) [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1021/ed025p610. ISSN 0021-9584. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed025p610>
- [100] <http://www.unms.sk/?TS&sprava=informacia-o-legislative-bezpecnosti-hraciek>
- [101] *Kontrolná činnosť* [online]. Slovenská obchodná inšpekcia [cit. 2018-12-08]. Dostupné z: <https://www.soi.sk/sk/Kontrolna-cinnost.soi>
- [102] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [103] NĚMCOVÁ, Irena, Petr RYCHLOVSKÝ a Ludmila ČERMÁKOVÁ. *Spektrometrické analytické metody*. Praha: Karolinum, 1998. ISBN 80-7184-586-8.
- [104] ŠTULÍK, Karel. *Analytické separační metody*. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0852-9.
- [105] NĚMCOVÁ, Irena, Petr RYCHLOVSKÝ a Ludmila ČERMÁKOVÁ. *Spektrometrické analytické metody*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0776-x.
- [106] ÖZER, Elif Tümay a Şeref GÜÇER. Determination of some phthalate acid esters in artificial saliva by gas chromatography–mass spectrometry after activated carbon enrichment. *Talanta* [online]. 2011, **84**(2), 362-367 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.01.003. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003991401100035X>
- [107] VOLPE, M.G., M. NAZZARO, R. COPPOLA, F. RAPUANO a R.P. AQUINO. Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy, and USA. *Microchemical Journal*[online]. 2012, **101**, 65-69 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1016/j.microc.2011.10.008. ISSN 0026265X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X11002086>
- [108] WANG, Chao; ZHANG, Qing; WANG, Xing. Determination of Methylisothiazolinone and Chloro-methylisothiazolinone in Cosmetics by High Performance Liquid Chromatography. *Journal of Environment and Health*, 1989, 06 [cit. 2018-12-08]. Dostupné z: <http://wprim.whocc.org.cn/admin/article/articleDetail?WPRIMID=545082&articleId=545082&fbclid=IwAR1RTzsmNpbdtxqEJhorzj16GbxQZIE1lqTx0mf-x71oyePqBF1f69sIY0>
- [109] *Environmental Health Criteria 209: FLAME RETARDANTS: TRIS(CHLOROPROPYL) PHOSPHATE AND TRIS(2- CHLOROETHYL) PHOSPHATE*. Geneva: World Health Organization, 1998, **2004** [cit. 2018-12-08], ISSN 0250-863X. Dostupné z: https://www.who.int/ipcs/publications/ehc/who_ehc_209.pdf?fbclid=IwAR2cEJvk6vkvEMbGJPWyUQsKUTEczv_wkIkTj29M0jglMLJjSBO8e5QGqE
- [110] GREIM, H. The Toxicology of Mercury and Methyl Mercury. SCHMIDT, Eberhard H. F. a Alfred G. HILDEBRANDT, ed. *Health Evaluation of Heavy Metals in Infant Formula and Junior Food* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg,

- 1983, 1983, s. 140-146 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1007/978-3-642-68740-2_17. ISBN 978-3-540-11823-7. Dostupné z: http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-3-642-68740-2_17
- [111] Skupinska, K., Misiewicz, I. And Kasprzycka-Guttman, T. (2004). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Physicochemical, Environmental Appearance and Impact on Living Organisms. *Acta Pol. Pharm.* 61: 233-240 [cit. 2018-12-08]. Dostupné z: http://ptfarm.pl/pub/File/Acta_Poloniae/2004/3/233.pdf
- [112] LINHART, Igor. *Toxikologie: interakce škodlivých látek s živými organismy, jejich mechanismy, projevy a důsledky*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012. ISBN 978-80-7080-806-1
- [113] *Process of making toys* [online]. Made by Cooper Ltd. [cit. 2018-12-08]. Dostupné z: <https://www.madebycooper.co.uk/products/toys-figures/process?fbclid=IwAR3NsdSfEsQZRy4maajhgcN79R1WUSIn2Y26QVYRe-BTq-7IHhUYSbje56s>
- [114] *Plastic Doll, Made how* [online]. [cit. 2018-12-08]. Dostupné z: http://www.madehow.com/Volume-5/Plastic-Doll.html?fbclid=IwAR3NnBwJeb487G0eNaGsigD7dN76-fL4Ejg9_HE8FG15IA5IvJK-VPqNYys
- [115] HANSON, Carl. *Recent advances in liquid-liquid extraction*. [1st ed.]. New York: Pergamon Press, [1971]. ISBN 0080156827.
- [116] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2000 [cit. 2019-04-22]. ISBN 3527306730.
- [117] HERRERO, Miguel, Jose A. MENDIOLA, Alejandro CIFUENTES a Elena IBÁÑEZ. Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. *Journal of Chromatography A* [online]. 2010, **1217**(16), 2495-2511 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.12.019. ISSN 00219673. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967309018056>
- [118] SAPKALE, G., S. PATIL, U. SURWASE a P. BHATBHAGE. *Supercritical fluid extraction* [online]. 2010, **8**(2), 729-743 [cit. 2019-04-22]. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/4381/8a194c63dbd1e2a444202c723939b7cf4b93.pdf>
- [119] FERENC, Zwir a Marek BIZIUK. Solid Phase Extraction Technique – Trends, Opportunities and Applications. *Polish Journal of Environmental Studies* [online]. **15**(5), 677-690 [cit. 2019-04-22].
- [120] KARASEK, Francis W. *Basic gas chromatography-mass spectrometry: principles and techniques*. Amsterdam: Elsevier Science, 1988. ISBN 0-444-42760-0.
- [121] LOUGH, W.J. a I.W. WEINER. *High Performance Liquid Chromatography: Fundamental Principles and Practice* [online]. CRC P-ress, 1995 [cit. 2019-04-22]. Dostupné z: https://books.google.sk/books?hl=sk&lr=&id=9SzJGAmWivMC&oi=fnd&pg=PA1&dq=+Affinity+to+the+stationary+phase+as+well+as+to+the+mobile+decides+on+the+separation+of+the+components+of+the+mixture.+The+liquid+is+used+in+HPLC+as+the+mobile+phase.&ots=ptQJHjzrbO&sig=_CFanuGTzeO7A8QQ7qpTfVg-kjQ&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false

- [122] BROEKAERT, José A.C. *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas* [online]. 2. John Wiley, 2006 [cit. 2019-04-22]. ISBN 9783527606771. Dostupné z: https://books.google.sk/books?id=cytHRA32pqwC&dq=Atomic+structure+the+basic+processes+in+optical+atomic+spectrometry+involve+the+outer+electrons+of+the+atomic+species+and+therefore+its+possibilities+and+limitations+can+be+well+understood+from+the+theory+of+atomic+structure+itself.+In+1885+Balmer+publishe&lr=&hl=sk&source=gbs_navlinks_s
- [123] *Solid Phase extraction* [online]. [cit. 2019-05-06]. Dostupné z: <https://www.affinisep.com/technology/solid-phase-extraction/>
- [124] PENCE, Harry E. a Antony WILLIAMS. ChemSpider: An Online Chemical Information Resource. *Journal of Chemical Education* [online]. 2010, **87**(11), 1123-1124 [cit. 2019-05-06]. DOI: 10.1021/ed100697w. ISSN 0021-9584. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed100697w>
- [125] RASTOGI, S. C. Gas chromatographic analysis of phthalate esters in plastic toys. *Chromatographia* [online]. 1998, **47**(11-12), 724-726 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1007/BF02467461. ISSN 0009-5893. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02467461>
- [126] ADEWUYI, Gregori Olufemi a Radee OLOWU. *High Performance Liquid Chromatographic (HPLC) Method for Comparison of Levels of some Phthalate Esters in Children's Toys and Their Health Implications* [online]. 2012, **13**(2), 251-260 [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/b674/084f1df77e07f0cf45730d3304022020574f.pdf>