

MIKROELEMENTY 85

SBORNÍK PŘEDNÁŠEK

Z XIX. SEMINÁŘE O METODICE STANOVENÍ A VÝZNAMU
STOPOVÝCH PRVKŮ V BIOLOGICKÉM MATERIÁLU

Pracovní skupina pro mikroelementy
Odborné skupiny pro potravinářskou a agrikulturní chemie
Československé společnosti chemické při ČSAV

Katedra diagnostiky, terapie a prevence
Vysoké školy veterinární v Brně

Katedra chemie a zkoušení potravin
Vysoké školy chemicko-technologické v Praze

M I K R O E L E M E N T Y ' 8 5

Sborník přednášek
z XIX. semináře o metodice stanovení a významu
stopových prvků v biologickém materiálu
Brno, 7. května 1985

Připravil: RNDr. Milan Karvánek, CSc.
Katedra chemie a zkoušení potravin
VŠCHT, Praha 6, Suchbátarova 1905

Pouze pro platící účastníky semináře

Využitelnost INAA v agrochemii - rozbory vzorků o větších hmotnostech

Jaroslav Beneš

Ústav dozimetrie záření ČSAV, Praha

Při aplikacích instrumentální neutronové aktivační analýzy (INAA) v agrochemii je vážným problémem heterogenita analyzovaných vzorků. Získání reprezentativních vzorků s hmotnostmi kolem 20 mg, které se touto metodou běžně analyzují, je velmi pracné, zdlouhavé a navíc stejně dost problematické. Při rozborech půd byla vyzkoušena aktivace větších hmotností vzorků. Byly přitom získány některé zajímavé a pro praxi závažné výsledky.

U 30 prvků byly zjišťovány

- a) meze jejich stanovitelnosti $c_{\min} (= 3 \cdot \sqrt{N_{\text{poz}}})$, kde N_{poz} je četnost pulsů pozadí v daném místě spektra,
- b) reprodukovatelnost paralelních stanovení, charakterizovaná směrodatnou odchylkou $s (= \sqrt{\sum \Delta^2 / (n - 1)})$ a variačním koeficientem $V (= 100 s/\bar{c})$, kde \bar{c} je průměrná koncentrace prvku ze souboru paralelně analyzovaných vzorků),
- c) relativní chyba stanovení prvku při analýze jednoho vzorku $(= 100 \cdot \sqrt{\Delta^2 / \bar{c}'})$, kde \bar{c}' je průměrná koncentrace prvku stanovená z vyhodnocení různých linek radionuklidu ve spektru po různých dobách vymírání aktivity).

Analýzována byla jednak jemnozrnou I přímo a jednak po důkladném rozetřetí v achátové misce na velikost částic $< 0,063$ mm. Z těchto vzorků bylo připraveno po 7 paralelních preparátech s průměrnými navážkami 18,4 a 1890 mg, tj. s hmotnostmi, které jsou měřitelné ještě bez zvláštních opatření v laboratoři. Vzorky o malých hmotnostech byly aktivovány po dobu 24 hodin a vzorky o velkých hmotnostech po dobu 3 minut, v obou případech hustotou toku neutronů $2 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Vyhodnocovány byly dlouhodobé radioaktivní produkty.

Tabulka I uvádí: reprodukovatelnost a citlivost stanovení prvků v půdách oběma modifikacemi INAA. Je vidět, že krátkodobou aktivací vzorků o velkých hmotnostech je možné zjišťovat obsahy prakticky všech prvků, které se stanovují při dlouhodobé aktivaci vzorků s malými hmotnostmi. Z tabelovaných prvků je možné Ba, Eu, K, Na a U stanovit rovněž krátkodobou aktivací malých hmotností vzorků. Hodnoty směrodatných odchylek ukazují, že při rozborech

Tabulka I

Reprodukovatelnost a meze stanovitelnoeti prvku při malých a velkých naváž-
vzorků (hodnoty obsahů a mezí stanovitelnoeti jsou v mg.kg^{-1})

Prvek	Obsah prvku \bar{c}	Navážka 18,4 mg		Navážka 1890 mg	
		$\pm s$	\bar{c}_{min}	$\pm s$	\bar{c}_{min}
As	23,40	0,74	1,4	1,7	4,4
Ba	574	34	131	35	244
Br	11,04	0,50	1,1	0,87	2,6
Ce	84,9	7,2	1,5	4,2	3,0
Co	12,7	0,7	0,47	1,4	0,62
Cr	86,0	8,0	4,2	10,8	9,8
Cs	6,10	0,42	1,0	0,37	1,3
Eu	1,18	0,08	0,18	0,07	0,11
Fe	23330	770	360	799	537
Ga	13,8	-	17,8	3,1	13,6
Hf	14,76	1,3	0,06	0,63	0,11
Ho	1,37	0,28	0,46	0,21	0,84
K	22160	900	2507	618	1990
La	42,3	3,1	0,6	1,5	1,5
Lu	0,52	0,07	0,04	0,03	0,11
Mo	5,2	1,6	3,2	-	5,5
Na	6070	374	27	245	22
Nd	44,5	4,6	35	-	51
Rb	125,0	8,4	20	8,0	62
Sb	1,62	0,47	0,30	0,15	0,63
Sc	10,05	0,45	0,03	0,32	0,05
Sm	9,17	0,6	0,03	0,7	0,12
Ta	1,45	0,09	0,37	0,11	0,53
Tb	1,26	0,13	0,05	0,10	0,08
Th	15,90	0,82	0,26	0,27	0,71
Tm	0,94	0,13	0,39	0,05	0,54
U	4,72	0,41	0,81	0,19	2,03
Yb	3,97	0,61	0,34	1,16	0,62
Zn	85,1	12,8	25	6,7	35
Zr	836	47,5	540	68,6	831

Tabulka II

Variační koeficienty a průměrné relativní chyby stanovení prvků při analýze
jednoho vzorku půdy

Prvek	v, %	δ , %
As	7,3	5,3
Ba	6,1	6,5
Br	8,2	7,5
Ce	4,7	4,1
Co	11	4,1
Cr	12,8	4,1
Cs	6,6	6,0
Eu	5,9	12,4
Fe	3,4	3,2
Ga	22,5	23,5
Hf	4,1	5,5
Ho	14,3	19,5
K	2,7	2,7
La	3,5	5,4
Lu	5,8	6,7
Na	3,3	2,8
Rb	6,4	6,5
Sb	9,2	15,6
Sc	3,0	1,9
Sm	7,6	1,0
Ta	7,6	10,2
Tb	7,9	15,0
Th	1,9	4,5
Tm	5,3	20,2
U	4,2	6,0
Yb	4,0	14,2
Zn	8,2	19,3
Zr	8,0	10,0

vzorků s většími navážkami se získají u převážné většiny prvků reprodukovatelnější výsledky. Při přechodu k velkým hmotnostem vzorků se však vesměs zvyšují meze stanovitelnosti prvků. Z hlediska půdních rozborů nemá vzhledem ke skutečným obsahům kontrolovaných prvků toto snížení citlivosti stanovení žádný podstatný význam.

V tabulce II jsou porovnány pro jemnozem I a hmotnost vzorku 2 g variační koeficienty a průměrné relativní chyby stanovení prvků při analýze jednoho vzorku. Z tabelovaných hodnot vyplývá, že při velkých hmotnostech vzorků nepřevyšují chyby vyvolané heterogenitou půdy až na několik výjimek statistické chyby při měření aktivit.

Výsledky provedených pokusů mají velký praktický význam¹:

- a) Při rozbořech půd metodou INAA je možné dlouhodobé ozařování vzorků neutrony nahradit krátkodobým, užijí-li se vzorky o hmotnostech kolem 2 g a
- b) zjednoduší se příprava vzorků, protože je možné analyzovat přímo jemnozem I.

S rostoucími hmotnostmi a tím i objemy vzorků je však nutné počítat s některými geometrickými faktory, které se nepříznivě projevují při měření jejich aktivity. Byla proto experimentálně i teoreticky (pomocí programu SOLANGE) sledována detekční účinnost Ge(Li) detektoru při měření záření gama v energetickém rozsahu od 55 do 1500 keV a pro různé tvary vzorku. Byla provedena modelová měření s radionuklidem ¹⁸²Ta při simulování bodového zdroje a vzorků ve tvaru válce s plochami základny od 2,3 do 20,5 cm². Detekční účinnost velmi závisí na energii záření gama, rozměrech vzorku, jeho vzdálenosti od detektoru a samozřejmě i rozměrech detektoru. Výsledky tohoto studia lze nalézt v práci², které je v tisku.

L i t e r a t u r a

1. Beneš J., Frána J., Maštálka A.: *Agrochémia* 25, 28 (1985).
2. Beneš J., Frána J., Hnatowicz V., Maštálka A.: *Jad. energie* (v tisku).

Radioaktivní rezidua v biologickém materiálu

Hubert Procházka, Vladimír Jirásek a Božena Kábelová

Výzkumný ústav veterinárního lékařství, Brno

Moderní člověk je povinen posuzovat nové poznatky vědy a techniky i z hlediska civilizačních rizik. Je povinen tato rizika analyzovat a podle výsledků analýzy zavádění nových poznatků korigovat tak, aby nedocházelo ke vzniku nežádoucích následků pro životní prostředí.

Na rozdíl od většiny rizik chemických a biologických je riziko z ionizujícího záření a využívání radioaktivních prvků věnována značná pozornost. V tomto případě však nejsou naše současné znalosti o chronickém působení nízkých dávek radioaktivního záření, doprovázeném současně i působením radioaktivních prvků jako chemických individuí, postačující. Změny se v živém organismu při působení nízkých dávek záření vyvíjejí ve srovnání s nemocí z ozáření po aplikaci vyšších dávek postupně podle reakcí organismu, který se v první fázi změněným životním podmínkách pokouší podle svých individuálních schopností přizpůsobit. Proto pro většinu reakcí nelze v adaptační fázi určit prahové dávky, které by dovolily s vysokou pravděpodobností riziku předcházet. Riziková analýza musí za těchto okolností srovnávat výsledky systematického, dlouhodobého a komplexně pojatého sledování radioaktivní kontaminace životního prostředí a jejího rozvoje se zdravotním stavem lidí a zvířat v kritické lokalitě včetně následujících generací.

Adaptační fáze organismu na ionizující záření je charakterizována zvýšením látkového metabolismu zejména v oblasti humorální a změnami z toho vyplývajícími. V reálné fázi pak při selhání některých adaptačních schopností dochází v populaci k častějšímu výskytu zhoubného bujení a k poškození genetického aparátu s následným vznikem malformací v dalších generacích.

Radionuklidy jako chemická individua substituují zcela nebo částečně biogenní a stopové prvky a spolu se stabilními izotopy zúčastňují se metabolismu a depozice v kritických orgánech. Jedná se zejména o tritium, o nestabilní izotopy stroncia, cesia, jodu, baria, některých korozních produktů a o radium, další pak, zejména přirozeně radioaktivní prvky a transurany, pů-

Na našem ústavu jsme v rámci dílčího státního úkolu "hygienické bezpečnost potravin a surovin živočišného původu" zpracovali v minulých letech základní koncepci a metodiky pro kontrolní systém, který zajistí nezbytné informace o radioaktivní kontaminaci a o změnách zdravotního stavu hospodářských zvířat a který současně je pro naše podmínky reálný. V principu vychází z požadavku systematického kontrolování vybraných živočišných produktů z kritických lokalit z hlediska zbytkové aktivity beta, tj. odečtení aktivity beta v biologickém materiálu po odečtení přirozené radioaktivní draslíku K-40. Tímto způsobem lze zjistit s vysokou pravděpodobností případnou kontaminaci, protože převážná část přirozených i umělých radionuklidů emituje také záření beta, měření lze zajistit na čs. přístrojích zcela nenáročným způsobem i ve větších sériích vzorků a podle jeho výsledků lze rozhodnout, které vzorky je nutno zpracovat detailně ve specializovaných laboratořích vhodně modifikovanými metodami pro stanovení spektra jaderného záření alfa či gama, případně radiochemicky u čistých zářičů beta Sr-90 + Y-90 a Pm-147.

Dosud u nás vyráběný měřič nízkých aktivit alfa, beta a průtokový detektorem v antikoincidenční nepovažujeme za ideální, protože sice dovoluje měření zbytkové aktivity beta řádově v 10^{-2} Bq na kg vzorku, ale výsledek je zatížen neúnosnou chybou. Vyvíjíme proto ve spolupráci s VÚPOT Tesla Přerýslení citlivější velkoplošný detektor, který by měl požadované nároky splnit. Podíl draslíku K-40 se osvědčilo stanovit ve vzorku plamenovou fotometrií a přepočtem s vyhovující přesností.

Detailní gama-spektrometrické stanovení předpokládá stabilní analyzátor s možností měření spektra min v 1 000 kanálech, střední až velkoobjemový detektor Ge-Li s rozlišovací schopností alespoň 2,5 % a kvalitním krytem s vyhodnocení změřených hodnot strojně-početním způsobem. Stanovení absolutních hodnot aktivity vyžaduje dobrou kalibraci. Pro měření je nutno zpracovat poměrně objemný vzorek (např. 500 g masa, 3 l mléka atd.), příprava vzorku musí být prováděna standardním a šetrným způsobem při co nejnižší teplotě tak, aby výsledkem bylo cca 50 g homogenního vzorku s ohledem na rozměry detektoru. Osvědčil se nám rozklad v prostředí zředěné HNO_3 za periodického přidávání H_2O_2 po dobu cca 24 - 48 hodin podle složení vzorku. Doba měření jednoho vzorku je 20 hodin a za shora uvedených předpokladů lze při pravděpodobnostní hladině 95 % stanovit aktivitu řádově 10^0 Bq . kg⁻¹ tkáňe. Použitý koaxiál-

ní Ge-Li detektor z ÚJV Řež má objem 52 cm^3 , rozlišovací schopnost pro Co-60 2,2 % a je připojen k 8K-kanálovému analyzátoru Canberra, model 8063. Vyhodnocení spektra po odečtení pozadí a výběru oblastí zájmu pomocí software analyzátoru provádíme na počítači Hewlett-Packard 85.

Analogické nároky je nutno klást i na alfa-spektrometrii, kde před měřením je nutno zářiče alfa elektrolyticky vyloučit na nerezový disk ve velmi tenké vrstvě. Takto upravený vzorek se měří velkoplošným křemíkovým barierovým detektorem a k registraci signálu postačí 100 - 200 kanálů v analyzátoru. Sami používáme barierový křemíkový detektor Canberra o účinné ploše 400 mm^2 ve vakuu, spojený s 200 kanálovým analyzátozem Spectrazoom Packard. Doba měření je také 20 h/l vzorek; při 95% hladině pravděpodobnosti lze stanovit řádově $10^{-1} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ tkáně, jako cejchovací standard je vhodné Am-241.

Výhodou těchto metod je vysoká přesnost, citlivost a reprodukovatelnost, nevýhodou je složitá příprava vzorku k měření, složitá aparatura, vesměs dovozní, v praxi i nutnost vyhodnocení výsledků měření na počítači a celkově dlouhá doba stanovení.

Racionální využití zmíněných spektrometrických a radiochemických separačních metod je jednak v oblasti výzkumu, jednak speciální kontroly např. pro potřebu arbitráže, zahraničního obchodu, externí dozimetrie jaderně energetických závodů a závodů pro těžbu a zpracování uranové rudy, uložišť radioaktivního odpadu atd.

Pro provozní kontrolu považujeme za postačující dostatečně citlivé a přesné stanovení zbytkové aktivity beta resp. stanovení sumární aktivity gama s jednoduchou přípravou vzorků a měřením velkoplošným průtokovým detektorem v antikoincidenci resp. velkoobjemovým scintilačním detektorem ve spojení s jednoduchou dostatečně stabilní měřicí aparaturou. Vývojem a zavedením takových vhodných metod se zabýváme v současné době.

Vylučování různých chemických forem molybdenu do žluči potkanů, exponovaných
vysokému přísunu mědi v dietě

Bedřich Bíbr a Jaroslav Lener^a

Ústav nukleární biologie a radiochemie ČSAV, Praha

^aInstitut hygieny a epidemiologie, Praha

V poslední době se věnuje velká pozornost vzájemnému působení molybdenu a mědi v organismu. Jejich interakci se přičítají značné hospodářské ztráty, vznikající u přežvýkavců onemocněním zvaným teart, dnes označovaným jako molybdenóza nebo hypokuprémie. Méně časté studie se zabývají působením těchto prvků v organismu potkanů, ať již z hlediska modelování pochodů pro polygastrické savce či sledování účinku u monogastrických živočichů.

V našich dřívějších pracích jsme ukázali na potkanech důležitost procesů, ovlivňujících metabolismus molybdenu v játrech, především aktivní přenos molybdenu z krve do jater a jeho exkrece do žluči¹⁻³. Zajímalo nás, do jaké míry může být exkrece molybdenu do žluči ovlivněna vysokým přísunem mědi v dietě, a to jak při podání molybdenu v šestimocné, tak i nižší valenční - pětimocné formě. Protože se někteří autoři⁴ domnívají, že interakce molybdenu s mědí se uskutečňuje prostřednictvím síry ve formě tetrathiomolybdenanu, zkoumali jsme rovněž účinek této sloučeniny.

M e t o d i k a

Vylučování molybdenu do žluči i do feces jsme sledovali radiometricky pomocí ⁹⁹Mo. Proto jsme připravili potřebné dávky molybdenu značením molybdenanu sodného radioaktivním molybdenanem firmy Rotop z NDR, jednak jsme redukovali tento molybdenan hydrazinem na pentavalentní a stabilizovali kyselinou askorbovou¹ a konečně jsme připravili značený tetrathiomolybdenan amonný krystalizací z amoniakálního roztoku syčeného sirovođíkem⁶.

Použití potkanů byli 21-denní samci kmene Wistar-Konárovice, kteří dostávali krmení ad libitum, ale pili buď redestilovanou vodu nebo roztok 75 ppm mědi. Po 8 týdnech, kdy pokusná zvířata přijala 336 mg Cu/kg ž.hm., obdržela dávku 6 mg Mo/kg ž.hm. v ukázaných třech formách. Souborům zvířat po 5 kusech

byla odebírána kanylací cholelodu¹ v hluboké urethanové narkóze po 15 minutách během 4 hodin žluč, vážena a měřena. Kromě toho byly soubory zvířat po 7 kusech umístěny do metabolických klecí a během 3 dnů jim byly odebírány feces. Po dekapitaci a preparaci orgánů byly vzorky po dosažení izotopové rovnováhy měřeny v oblasti hrotu ^{99m}Tc.

V ý s l e d k y

Celkové množství vylučované žluči nebylo ovlivněno ani podáním různých forem molybdenu, ani vysokým přísunem mědi v dietě a představovalo $2,53 \pm 0,42$ g žluči během 4 hodin.

Celkové množství vyloučeného molybdenu je patrné z tabulky I. Signifi-

Tabulka I

Vliv dlouhodobého podávání mědi potkanům na celkové množství molybdenu (μgMo), vyloučené do žluči během 4 hodin po aplikaci Mo^{V} , MoO_4^{2-} a MoS_4^{2-}

	Redest. H ₂ O	Významnost	Cu ²⁺
Mo ^V	2,85 ± 0,75	NS	3,01 ± 0,43
MoO ₄ ²⁻	10,4 ± 2,3	NS	14,5 ± 4,4
MoS ₄ ²⁻	102,0 ± 8,8	P 0,05	143,0 ± 15,4

$\bar{M} \pm SE, n = 5$

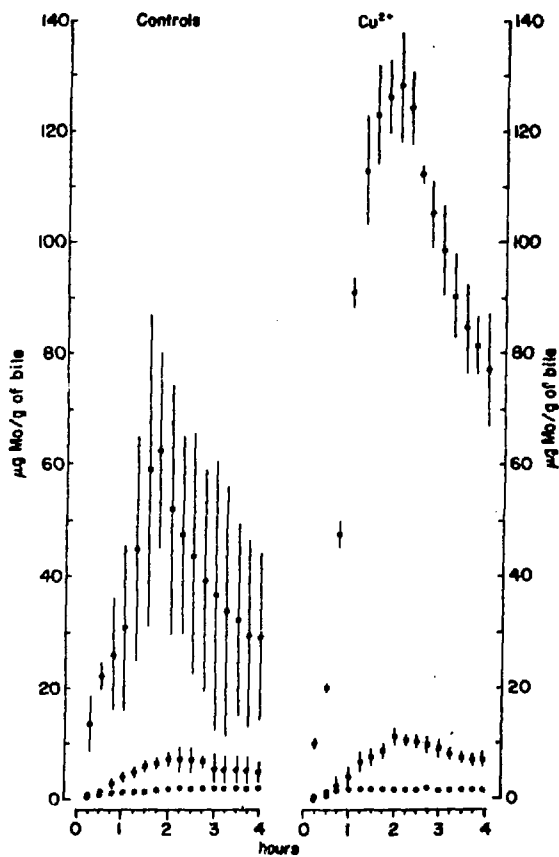
kanční zvýšení celkové exkrece molybdenu do žluči v důsledku vysokého přísunu mědi se projevilo až po aplikaci tetrathiomolybdenanu. Po podání pouhého molybdenanu se sice objeví zvýšení téměř o 50 %, avšak v důsledku velkého rozptylu není statisticky významné.

Pro posouzení biliární exkrece je však názornější aktuální koncentrace molybdenu ve žluči potkanů, dosažené vždy po 15 minutách, jak ukazuje obr. 1. V levé části obrázku jsou koncentrace, nalezené ve žluči kontrolních zvířat, v pravé části jsou koncentrace ve žluči potkanů, pijících roztok 75 ppm mědi. Ve spodní části obrázku vidíme vylučování molybdenu po podání pětimocného komplexu, které je charakteristické nízkou exkrecí s plochým průběhem křivky, stejným u kontrolních i u pokusných zvířat.

Obr.1

Exkrece molybdenu do žluči po podání Mo^{V} , MoO_4^{2-} , MoS_4^{2-} potkanům, kteří byli napájeni redestilovanou vodou (vlevo), roztokem 75 ppm Cu^{2+} (vpravo).

Rozptyl hodnot Mo^{V} je menší než průměr kroužků



Vylučováním molybdenu do žluči po aplikaci molybdenanu sodného, tedy šestimocné kyslíkaté formy, charakterizují prostřední křivky na obrázku 1. V souhlasu s našimi dřívějšími nálezy¹ se na nich objevilo maximum kolem druhé hodiny. Podávání mědi neovlivnilo tvar exkrece křivky, ale způsobilo zvýšení prakticky všech jejích hodnot. Toto zvýšení však je v důsledku velkých rozptylů signifikantní pouze u několika hodnot maxima.

Horní křivky na obr. 1 patří aktuálním koncentracím molybdenu, vyloučeného po podání tetrathiomolybdenanu amonného. Jejich tvar je podobný exkreční kyslíkaté formy, vylučování je však daleko intenzivnější. Přísun mědi v pití se projevil signifikantním zvýšením exkrece prakticky u všech hodnot koncentrace molybdenu ve žluči.

Exkrece molybdenu do feces je ukázána na obr. 2 a je vyjádřena v procentech podané dávky. Vylučování po aplikaci molybdenanu sodného bylo stejné u zvířat kontrolních i pijících měď a je proto znázorněno společnou křivkou. Po aplikaci tetrathiomolybdenanu se exkrece do feces silně zvýšila a projevil se signifikantní vliv dlouhodobého podávání mědi.

Obsah molybdenu ve vybraných tkáních je patrný z tab. II. Po podání molybdenanu se obsah molybdenu v játrech a v tenkém střevě pod vlivem mědi sice zvýšil, nikoliv však signifikantně. Po aplikaci tetrathiomolybdenanu se projevilo statisticky významné zvýšení množství molybdenu v obou jmenovaných tkáních u potkanů, exponovaných mědi.

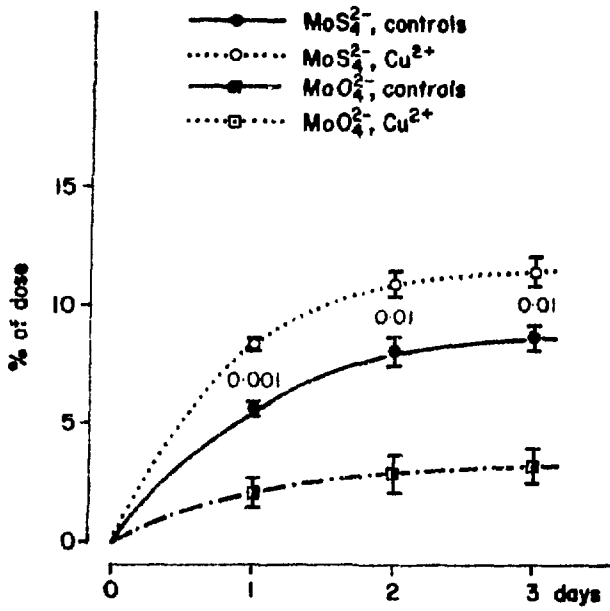
D i s k u s e

Vylučování molybdenu do žluči potkanů je zřejmě ovlivněno mocenstvím podané sloučeniny. Pětimocný molybden se vylučuje jen v nepatrném množství a není ovlivněn dlouhodobou expozicí vysokému obsahu mědi v dietě.

Šestimocný molybden ve spojení s kyslíkem se sice vylučuje do žluči daleko intenzivněji, avšak vliv dlouhodobého přijímání mědi je málo patrný. Zvýšená biliární exkrece pod vlivem mědi je statisticky prokazatelná jen kolem druhé hodiny u několika hodnot aktuální koncentrace, při sumárním vyhodnocení (tab. I), stejně jako při srovnání množství molybdenu ve tkáních (tab. II), však není signifikantní. U exkrece do feces pak vliv mědi není vůbec znatelný, pravděpodobně v důsledku reabsorpce při celkově nízkých hodnotách.

Obr. 2

Exkrece molybdenu do feces: plné symboly přísluší kontrolním, prázdné zvířatům, pijícím 75 ppm Cu^{2+} . - aplikován MoS_4^{2-} , MoO_4^{2-}



Tabulka II

Obsah molybdenu ($\mu\text{g Mo/g v.h.m.}$) ve vybraných tkáních potkanů 3 dny po s.c.
 aplikaci 6 mg Mo/kg ž.h.m. v závislosti na chemické formě a době

	MoS_4^{2-}		$\text{MoS}_4^{2-}(\text{Cu}^{2+}$ diet)		MoO_4^{2-}		$\text{MoO}_4^{2-}(\text{Cu}^{2+}$ diet)
Celá krev	1.204 ± 0.073	NS	1.355 ± 0.107		0.007 ± 0.0002	NS	0.007 ± 0.0003
Játra	2.669 ± 0.143	0.001	3.669 ± 0.143		0.245 ± 0.085	NS	0.268 ± 0.096
Jejunum	0.725 ± 0.021	0.001	1.189 ± 0.080		0.057 ± 0.012	NS	0.083 ± 0.019

$\bar{x} \pm \text{SE}, n = 7$

Tento nejasný obraz v ak získá nový význam ve světle záv.rů, které plynou z aplikace estimocného molybdenu se sírou, tedy tetrathiomolybdenanu. Ve v. ech případech je patrný statisticky významný vliv dlouhodobé expozice mědi. lze předpokládat, že vliv mědi na zvýšení exkrece molybdenu do žluči a feces a na zvýšení jeho obsahu v játrech a tenkém střevě je po aplikaci molybdenu málo z. etelný a zvýrazní se po podání thiomolybdenanu. Je možné očekávat, že molybden se v játrech váže pevně do sirného organického komplexu podobného typu, jako jsou játra flavoenzymů a jim blízké synteticky připravované sloučeniny⁷.

Sirné ligandy těchto komplexů mají vysokou afinitu vůči mědi, projevující se vznikem obtížně utilizovatelných sloučenin, v nichž se pevně váže molybden, síra a měď, a posléze vylučovaných do žluči a feces. Tento proces vzhledem k vysoké spotřebě sulfidických vazeb je při podání pouhého molybdenového iontu málo intenzivní a proto se příliš neuplatňuje interakce mědi s jeho rezultátem. V případě podání thiomolybdenanu se uvažovaný pochod zvýrazní díky tomu, že potřebné stavební kameny, molybden i síra, jsou přinášeny zároveň a snad i ve vhodné formě kostry pro předpokládaný pevný komplex⁸ molybden-síra - měď (MoS_4^{2-} $Mo_2S_8^{2-}$).

L i t e r a t u r a

1. Lener J., Bíbr B.: Biliary excretion and tissue distribution of penta- and hexavalent molybdenum in rats. Toxicol. Appl. Pharmacol. 51, 259 - 263 (1979)
2. Bíbr B., Lener J.: Changes in the oxidation degree of molybdenum assessed by its excretion in urine and bile. Physiol. Bohemoslov. 28, 241 (1979).
3. Lener J., Bíbr B.: Effect of valency on molybdenum metabolism. In: Proc. Int. Conf. Heavy metals in the environment, Amsterdam 1981, pp. 462-465, C.E.P., Consultants Ltd., Edinburg 1981, 732 pp.
4. Mills C.F., Bremner I., El-Gallad T.T., Dalgarno A.C., Young B.W.: Trace element metabolism in man and animals - 3.M. Kirchgessner, Ed., Arbeitskr. Tiernahr. Friesing. Munich, 1978, pp. 150-157.

5. Bíbr B., Lener J.: Contribution to molybdenum sulfur - copper interaction in experimental animals. In: QSAR in toxicology and xenobiochemistry. M.Tichý, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1985, pp.XX.
6. Bíbr B., Lener J.: Úloha síry při interakci molybdenu s mědí. Sborník přednášek XVIII.semináře o metodice stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu, Mikroelementy '84, xx (1984). V tisku.
7. Teo B.K., Antonio M.R., Averill B.A.: Molybdenum K-edge extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) studies of synthetic Mo-Fe-S clusters containing the MoS_4 unit: development of a fine adjustment technique based on models. J.Amer.Chem.Soc. 105, 3751-3762 (1983).
8. Pan W.H., Harmer M.A., Halbert T.R., Stiefel E.I.: Induced internal redox processes in molybdenum-sulfur chemistry: conversion of MoS_4^{2-} to $\text{Mo}_2\text{S}_8^{2-}$ by organic disulfides. J.Amer.Chem.Soc. 106, 459 - 460 (1984).