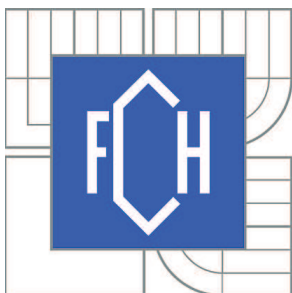


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

STANOVENÍ VYBRANÝCH KOVŮ V OVOCNÝCH KOMPOTECH

DETERMINATION OF SELECTED METALS IN FRUIT COMPOTES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

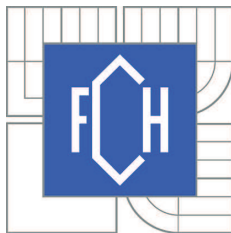
Bc. PETRA HAUERLANDOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PAVEL DIVIŠ, Ph.D.

BRNO 2012



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0613/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie potravin a biotechnologií	
Student(ka):	Bc. Petra Hauerlandová	
Studijní program:	Chemie a technologie potravin (N2901)	
Studijní obor:	Potravinářská chemie a biotechnologie (2901T010)	
Vedoucí práce	Ing. Pavel Diviš, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Stanovení vybraných kovů v ovocných kompotech

Zadání diplomové práce:

Optimalizace techniky ICP-MS ke stanovení vybraných prvků v ovocných kompotech a analýza vybraných vzorků konzervovaného ovoce (kompotů) zakoupených v obchodních sítích.

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2012

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Petra Hauerlandová
Student(ka)

Ing. Pavel Diviš, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Jiřina Omelková, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na stanovení vybraných kovů v ovocných kompotech balených v plechových konzervách. Je v ní popsána výroba ovocných kompotů a kovových obalových materiálů, legislativa týkající se studované problematiky, možnosti kontaminace potravin složkami obalu, koroze obalů, migrace kovů z obalů a techniky používané pro analýzu kovů v potravinářství. V experimentální části byly pomocí techniky ICP-MS stanoveny koncentrace kovů v 14 různých ovocných kompotech z obchodní sítě ČR. Koncentrace kovů byla zjišťována pouze ve šťávě z kompotů, protože ta je v přímém kontaktu s povrchem obalu, a kovy přecházejí nejprve do ní. Naměřené hodnoty byly porovnány s maximálními přípustnými hodnotami kovů v ovocných kompotech, které určuje evropská legislativa. U cínu byly v některých případech zjištěny zvýšené koncentrace, u ostatních kovů hodnoty nepřekračovaly povolená množství. Koncentrace kovů v kompotech se lišila v závislosti na druhu kompotu, což mohlo být způsobeno jiným chemickým složením náplně v závislosti na původu potravin a způsobem pěstování vybraného ovoce, či různou povrchovou úpravou plechovky.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the determination of some metals in fruit compotes packed in cans. There is described the production of fruit compotes and metal packaging legislation relating to the studied issues, the possibility of contamination of food packaging components, packaging corrosion, metal migration from packaging and techniques used for the analysis of metals in the food industry. Concentrations of metals in 14 different fruit compotes from a commercial network in the Czech Republic were determined by ICP-MS technique in the experimental part. Concentrations of metals were detected only in the juice of stewed fruit, because the juice is in direct contact with the surface of packaging, and metals are transferred first into it. The measured values were compared with the maximum permissible levels of metals in fruit compote determined by European legislation. In some cases there were found higher concentrations of tin, but other metals did not exceed the allowable amounts. Concentrations of metals in the compote varied depending on the kind of compote, which could be due to a different chemical composition of compotes depending on the origin of food and process of the fruit production, or a different cans coating material.

KLÍČOVÁ SLOVA

kompoty, kovy, ICPMS, konzervované ovoce

KEYWORDS

compote, metals, ICPMS, canned food

HAUERLANDOVÁ, P. *Stanovení vybraných kovů v ovocných kompotech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 59 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Diviš, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Chtěla bych především poděkovat vedoucímu své diplomové práce Ing. Pavlu Divišovi, Ph.D. za vedení a ochotnou spolupráci při řešení problémů.

CÍL PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo vypracovat literární rešerši na dané téma a optimalizovat techniku ICP-MS ke stanovení vybraných prvků v ovocných kompotech. Byly analyzovány vybrané vzorky konzervovaného ovoce (kompotů) zakoupených v obchodních sítích. Naměřená data byla statisticky zpracována a výsledky porovnány s dostupnými studiemi a normami.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	9
2.1	KONZERVOVANÉ OVOCE	9
2.1.1	<i>Kovové obalové materiály</i>	<i>9</i>
2.1.2	<i>Výroba kompotů.....</i>	<i>14</i>
2.2	TRANSFER SLOŽEK Z OBALU DO POTRAVINY	20
2.2.1	<i>Migrace.....</i>	<i>20</i>
2.2.2	<i>Koroze.....</i>	<i>21</i>
2.3	LEGISLATIVA	23
2.3.1	<i>Povolená množství kovů.....</i>	<i>23</i>
2.3.2	<i>Metody stanovení kovů v konzervovaném ovoci</i>	<i>25</i>
2.4	CHARAKTERISTIKA KOVŮ SLEDOVANÝCH V TÉTO DIPLOMOVÉ PRÁCI.....	29
2.4.1	<i>Cín</i>	<i>29</i>
2.4.2	<i>Chrom</i>	<i>29</i>
2.4.3	<i>Nikl</i>	<i>30</i>
2.4.4	<i>Hliník.....</i>	<i>30</i>
2.4.5	<i>Měď.....</i>	<i>31</i>
2.4.6	<i>Zinek</i>	<i>31</i>
2.4.7	<i>Olovo</i>	<i>32</i>
2.4.8	<i>Kadmium.....</i>	<i>32</i>
2.5	HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM (ICP MS)	33
2.5.1	<i>Princip</i>	<i>33</i>
2.5.2	<i>Instrumentace</i>	<i>33</i>
2.5.3	<i>Analytické využití.....</i>	<i>36</i>
2.5.4	<i>Omezující faktory.....</i>	<i>36</i>
2.5.5	<i>Odstranění interferencí.....</i>	<i>37</i>
2.5.6	<i>Detekční limity.....</i>	<i>38</i>
2.5.7	<i>Aplikace</i>	<i>38</i>
3	PRAKTICKÁ ČÁST	39
3.1	POMŮCKY, CHEMIKÁLIE A PŘÍSTROJE.....	39
3.1.1	<i>Seznam použitých pomůcek.....</i>	<i>39</i>
3.1.2	<i>Seznam použitých chemikálií</i>	<i>39</i>
3.1.3	<i>Seznam použitých přístrojů.....</i>	<i>39</i>
3.2	POSTUPY STANOVENÍ VYBRANÝCH KOVŮ	39
3.2.1	<i>Příprava vzorků</i>	<i>39</i>
3.2.2	<i>Příprava kalibračních roztoků.....</i>	<i>39</i>
3.3	VZORKY KOMPOTŮ	39
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	41
4.1	<i>Cín.....</i>	<i>41</i>
4.2	<i>CHROM</i>	<i>43</i>
4.3	<i>NIKL</i>	<i>44</i>
4.4	<i>HLINÍK</i>	<i>46</i>
4.5	<i>MĚĎ.....</i>	<i>47</i>

4.6	ZINEK.....	49
4.7	OLOVO	50
4.8	KADMIUM	52
4.9	ANTIMON	53
5	ZÁVĚR	55
6	POUŽITÉ ZKRATKY	56
7	POUŽITÁ LITERATURA.....	57
8	SEZNAM PŘÍLOH	59

1 ÚVOD

V konzervovaném ovoci je často zjištěn vyšší obsah kovů. Část kovů se do kompotů dostane při zpracování, část se v ovoci vyskytuje přirozeně. Zvýšený obsah kovů v kompotech je však způsoben i migrací kovů z kovových obalů.

Jako obalové materiály jsou používány různé druhy kovů, železo ve formě oceli, cín, hliník, k povrchové úpravě se používá chrom a zinek, jako součást pájek je používáno olovo. Do ovocné šťávy se kov dostává z plechovky v důsledku koroze. Koroze může být buď chemická (podstatou je rozpouštění kovu v kyselém nebo alkalickém prostředí) nebo elektrochemická (kdy vzniká elektrochemický článok z důvodu rozdílných elektrochemických potenciálů). Při migraci se do potravin uvolňují jen některé složky obalového materiálu a přitom se vizuálně obalový materiál nijak nemění.

Prakticky vždy při kontaktu obalu s potravinou dochází k jejich vzájemnému ovlivnění. V důsledku rostoucí citlivosti nových analytických metod se významně rozšiřují znalosti o zákonitostech všech forem interakce obal-potravina. Souvisí to i s rostoucím stupněm zájmu široké veřejnosti o kvalitu a složení stravy.

Některé z kovů jsou v těle člověka esenciální, jiné jsou ovšem toxické. Například železo je velmi důležité pro transport kyslíku, měď je esenciálním stopovým prvkem, nikl je důležitý pro aktivaci různých enzymů, zinek je součástí řady metaloenzymů, trojmocný chrom se podílí na metabolismu sacharidů a lipidů. Mezi toxické prvky patří především olovo, které se kumuluje v kostech a poškozuje krev, a šestimocný chrom, který způsobuje poruchy růstu. Prakticky všechny kovy však mohou ve větším množství způsobit zdravotní problémy. I zinek může ve vyšších dávkách způsobovat podráždění sliznic. Při nadměrném příjmu železa dochází k poškození jater v důsledku hromadění hemosiderinu.

Legislativou je pouze určeno, že výrobky, které přicházejí do styku s potravinami, nesmí uvolňovat své složky do potravin v množství, které by ohrozilo lidské zdraví, nebo které by změnilo složení nebo organoleptické vlastnosti potravin. U většiny prvků však není stanoveno, jaké jeho množství je v ovocných kompotech ještě přípustné. Nejvyšší přípustná množství byla stanovena pouze pro některé kovy (As, Sn, Al, Cu, Ni, Pb, Hg, Zn, Fe) v některých potravinách. Stanovení cínu v potravinách balených v plechovkách pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS) upravuje norma ČSN. Analýzu dalších prvků, nebo použití jiné analytické metody normy neudávají.

Vhodnou metodou pro stanovení kovů je hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Tato metoda je velmi citlivá a lze ji využít i při analýze ultrastopových prvků. Nespornou výhodou této metody je fakt, že je to metoda víceprvková, to znamená, že je možné stanovit více prvků najednou. Nevýhodou je naopak vysoká pořizovací cena, vysoké provozní náklady a možnost výskytu řady interferencí.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Konzervované ovoce

2.1.1 Kovové obalové materiály

Kovy jsou jedním z nejdůležitějších obalových materiálů. Bez použití kovů si dnes není možné představit výrobu sterilizovaných potravin s dlouhou trvanlivostí [1]. Pro výrobu výrobků z kovových materiálů mohou být použity kovy, slitiny a pájky uvedené v příloze této diplomové práce [2].

Pro balení potravin jsou běžně užívány 4 kovy: ocel, hliník, cín a chrom [3]. Nejpoužívanější je ocel, což je technické železo s obsahem uhlíku do 1,7 % [1]. Cín a chrom jsou používány pro výrobu pocínovaného plechu (EC) a elektrolyticky pochromovaného plechu (ECCS) [3]. V posledních letech se od používání pocínovaných plechovek pro ovocné šťávy, kompoty a jiné kyselé potraviny upouští [4]. Hliník je používán ve formě slitin obsahujících malé a kontrolované množství hořčíku a manganu [3]. Kadmium se používá k antikorozi ochraně pokovováním [4]. Olovo a měď jsou používány pro pájení a svařování jednotlivých kusů plechů [3].

Ročně je v Evropě vyrobeno a plněno asi 25 miliard potravinářských konzerv [5].

2.1.1.1 Výroba ocelového plechu

Surové železo je z pecí lito do ingotů [3]. Tenký ocelový plech na výrobu konzervových plechovek se vyrábí buď válcováním v tabulích nebo kontinuálně v pásech. Ocelový ingot vyhřátý na teplotu 1200 °C se válcuje na tloušťku 2 mm [1]. Nečistoty z povrchu plechu jsou odstraněny mořením, což je máčení v horkém vodném roztoku kyseliny (nejčastěji 10 - 15 % kyseliny sírové). Po moření je plech očištěn a natřen olejem, aby nedošlo k rezivění [3].

Plech je pak lisován za studena na konečnou tloušťku [1]. Pak je plech opět zahřát na 600 až 700 °C. Lisováním za studena se sníží pevnost a tvrdost plechu, ale podstatně se zvýší tažnost [3]. Korozivzdorné plechovky jsou vyráběny z ocelových plechů tloušťky 0,2 - 0,32 mm [1]. Takto vyrobenému plechu se říká černý plech. Toto je výchozí materiál pro pocínování a pochromování [3]. Výroba ocelového plechu ovlivňuje kvalitu plechovek, hlavně jejich odolnost vůči korozi a tvarovatelnost [1].

2.1.1.2 Pocínování

Pro pocínování byly vynalezeny vysoce sofistikované a plně automatizované techniky. Nejdůležitější je důkladné odmaštění po moření. Povrch je nutné řádně vyčistit [3]. Pocínování se provádí po obou stranách plechu [5].

Cínování je možné provést v roztaveném stavu. Tato technologie je starší. Plech prochází koupelí roztaveného cínu. Tento však nezaručuje dostatečnou rovnoměrnost a vrstvy cínu jsou mimořádně velké (tloušťka v jednotkách μm). Pro normální použití v běžné konzervářské praxi se takovéto plechovky používají jen zřídka [1].

Druhý způsob je elektrolytické pocínování a provádí se kontinuálně. Povlaky jsou nižší gramáže (od 5 – 20 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$). To je výhodné i z ekonomického hlediska [1]. Je mnoho metod, jak elektrolyticky pocínovat plech. Dvě nejčastější metody jsou pomocí kyselého roztoku síranu cínatého a halogenová metoda [3].

Po nanesení na plech se ještě zahřívá nad bod tání cínu (232 °C), aby nastalo slití vrstvy cínu, která je po nanesení matná [1]. Po tavení následuje kalení ve vodě. Vytvoří se malá

vrstva FeSn_2 . Kvalita vrstvy závisí na čase a teplotě, stejně jako na kvalitě ocele. Tato vrstva hraje důležitou roli při ochraně před korozi. Je však nutná pasivace povrchu. Nejrozšířenější je elektrolytické ošetření v dichromanu sodném. Na povrchu se vytvoří film oxidů chromu a cínu [3]. Zbytky pasivační lázně musí být z plechu odstraněny řádným vymytím [2]. Po pasivaci je plech olejován [3]. Na výrobu kovových výrobků určených pro styk s potravinami je přípustné oboustranné olejování plechů dioktylsebakátem, butylstearátem, vazelínovým olejem, methylestery mastných kyselin C12 - C18 z přírodních olejů a tuků a polypropylénovým olejem [2].

Pocínovaný plech se označuje jako bílý plech [1]. Na pocínovaném plechu je vrstva cínu velká asi 0,4 – 2,5 μm po celé ploše plechu [3]. Touto kombinací cínu a oceli vzniká materiál, který je pevný a zároveň tažný, odolný proti korozi a má dobrý vzhled (díky cínu) [5]. Zároveň je tento plech výborně pájitelný, svařovatelný, netoxický, hladký a lakovatelný. Vrstva cínu se neodlupuje [3].

Pláty plechu jsou stříhány, případně stočeny a připraveny k výrobě plechovek [3].

2.1.1.3 Lakování

Nejdůležitější funkcí vnitřních laků je ochrana před interakcí mezi plechovkou jejím obsahem. Vnitřní laky musí působit jako vnitřní bariéra, která odděluje obal od obsahu a zabrání přenosu organoleptických vlastností, musí odolávat fyzikálním deformacím během výrobního procesu plechovky, a musí být rovnoměrně nanesené, musí zcela pokrýt povrch a přilnout k povrchu kovu [3].

Lakování se provádí buď ve válcovnách, nebo ve výrobních obalů [1]. Většinou jsou laky nanášeny ještě před výrobou plechovek. Lakování je možné dvěma způsoby. Prvním způsobem je navalování, druhým vystřikování (sprejování) [3]. První se provádí navalováním laku na plechové tabule nebo pásy gumovým válcem a následně se vypaluje. Výhodnější z hlediska neporušenosti vrstvy laku v plechovce je vystřikování a vypalování laku v hotových plechovkách, ale dochází k vyšším ztrátám laku [1].

Protože jsou laky většinou nanášeny vlhké, je nutné následné sušení [3]. Dokonalé vypálení laku zaručí správnou adhezi k podkladu a odolnost vůči náplni. Je to mimořádně energeticky náročná operace, protože se vykonává na kontinuálních zařízeních a při vysokých teplotách (nad 200 $^{\circ}\text{C}$) [1]. Lakové vrstvy musejí být, s ohledem na jejich složení, sušeny tak, aby z nich nemohly přecházet do potravin žádné těkavé složky, zvláště žádná rozpouštědla a nesmějí ovlivňovat organoleptické vlastnosti potravin [2].

Povrchová úprava musí být souvislá, stejnoměrně nanesená, s minimálním množstvím mikroskopických pórů, dobře lpící na výrobku. Po dobu používání výrobku určeného pro styk s potravinami se při předepsaných podmínkách používání povrchová úprava nesmí odlupovat, mít zjevné rýhy, trhliny, puchýřky nebo jiná porušení. Musí odolávat působení potravin, potravinářských surovin a látek [2]. Nevýhodou lakovaných konzerv je možnost bodové koroze při porušení laku. Ta pak probíhá mnohem rychleji než při rozložení na větší plochu [5]. Na lakování se používají různé druhy laků na bázi olejů, nejčastěji tzv. zlatolak nebo skoro univerzální syntetický [1].

V nelakovaných plechovkách si však potraviny uchovají přírodní chuť a vzhled. Dochází totiž přednostně k oxidaci cínového povrchu na úkor oxidačním změnám potravin [5].

Volba vnějšího laku na úpravu závisí na způsobu použití plechovky (sterilizace) [1].

2.1.1.4 Chromování

Elektrolytické pochromování je velmi podobné jako pocínování. Jediným rozdílem je, že není potřeba následné tavení a pasivace [3]. Výchozím materiálem je za studena válcovaný ocelový plech [1]. Katoda je vložena do zředěného roztoku pro pochromování (většinou $50 \text{ g.l}^{-1} \text{ CrO}_3$ a $0,5 \text{ g.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) při teplotě $50 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$. Vytvoří se vrstvička chromu a oxidu chromu. Tato vrstva je mnohem tenčí než při pocínování [3].

Mezi výhody tohoto plechu se počítá mimořádně dobrá přilnavost lakových filmů, vysoká odolnost vůči tvorbě siřičitanů (vyloučení mapování) a výborná odolnost vůči vysokým teplotám [1]. Pochromovaný povrch je také mnohem vhodnější pro další potisk. Pochromované plechy jsou však méně odolné vůči korozi, nemůžeme je pájet běžnými cínovými nebo olověnými pájkami. Je možné je svařet [3].

2.1.1.5 Výroba plechovek

Na výrobu konzervových plechovek se používá tabule plechu normalizovaných velikostí. Požadavky na kvalitu jsou mimořádně vysoké, protože odchylky od stanovených a určených hodnot se projeví podstatně rychlejším opotřebením strojů na výrobu plechovek [1].

Pláty plechu jsou nejprve nařezány na jednotlivé kousky [3]. Podle toho, jakým způsobem se spojují pláště, rozeznáváme dnes i způsoby výroby konzervových plechovek [1].

Jednoduchým přeložením a pájením spoje (systém Bax) se dnes už pláště plechovek nespojují. Upouští se i od další metody. To je zakroucení zachycených okrajů obruby a pájení na vnější straně pláště (systém Bliss) [1]. K zahnutí konců dochází v bodymakeru. Oba konce, které mají být pájeny, jsou pokryty tenkou vrstvou tavidla před tím, než jsou stočeny dohromady. Oblast sváru je nejprve předeřháta pomocí plynových trysek před tím, než projde lázní s roztavenou pájkou. Pocínované plechovky jsou lépe pájitelné díky vrstvě cínu. Svár se znovu zahřeje při opouštění pájecí stanice. Přbytek pájky je setřen. Svár je nutné lakovat pro ošetření proti korozi. Z pájek ze svárů může migrovat olovo do potravin [3].

Ve vyspělých zemích se dnes používá téměř výhradně systém svařování plášťů plechovek. Na svařování je potřeba méně kovu, než na pájení, a svár není tak velký [3]. Tento spoj má přeplátování $0,4 - 0,5 \text{ mm}$. Můžeme ho velmi dobře chránit nánosem laku a plechovky jsou použitelné pro všechny druhy náplní [1].

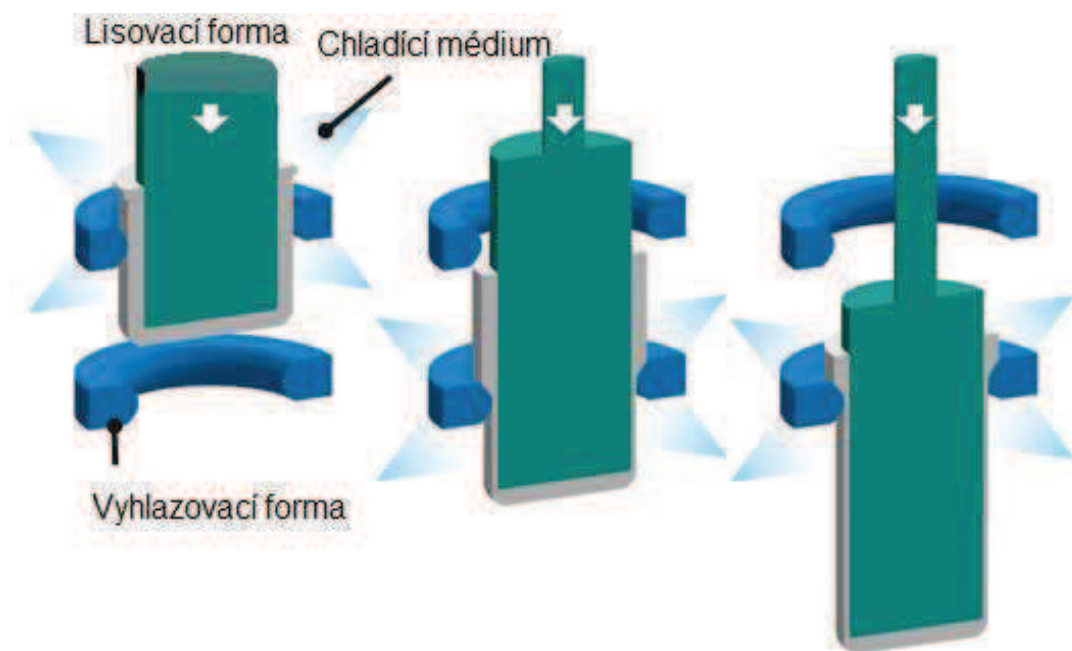
Plech je rozřezán na jednotlivé kousky. Každá kousek je stočen do válce, jehož konce se podélně překrývají. Místo, kde bude vytvořen svár je obnažené, bez laku. Oba konce jsou svařeny dohromady [3]. Ke svaření se používá průběžná elektroda. Jde o měděný vodič, který se vede po obvodu dvou svářecích kladek a dále se drtí do odpadu (tzv. ztracená elektroda) [1]. Využívá se sinusového střídavého proudu [3]. „Ztracená elektroda“ kontinuálně odnáší slitiny cínu, které se vytváří, a umožňuje tak vytvořit kvalitní svár [1]. Zahřátí na vysokou teplotu až $900 \text{ }^\circ\text{C}$ zaručuje, že se plech spojí po celé délce sváru. Kvalita sváru závisí také na kvalitě plechu [3]. V místě sváru je na obou stranách obnažený ocelový plech se zbytky mědi, okovin a cínu. Velmi důležitou součástí výroby svařených plechovek je tedy vykonání povrchové ochrany švu. Svár bývá překrýván lakem buď práškovým nebo tekutým [1].

Obdobou svaření elektrickým proudem je i svaření pomocí laseru. Laserový paprsek zvýší teplotu povrchu až na $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. Tím se nataví k sobě přiléhající hrany a svaří se. Tato metoda má výhody i oproti svaření, kde je přeplátování $0,4 \text{ mm}$. Při tomto způsobu je přeplátování $0,15 \text{ mm}$. Odpadá také potřeba odtavných elektrod (ztracená elektroda) [1].

Na obou stranách hotového pláště se vytváří obruba na naválcování vík [1].

Kromě trojdílných plechovek se vyrábějí i plechovky dvojdílné [1]. Existují dvě metody konstrukce dvojdílných plechovek. Je to tažení s protahováním (drawing and ironing D&I) nebo opakované tažení (drawn and redrawn DRD). Dvojdílné plechovky jsou výhodné, protože odpadá starost se sváry [3].

Na výrobu tažení s protahováním je vhodnější pocínovaný plech. Výchozí plech je silný, má diskový tvar. Je tvarován do tvaru mělké misky. Pak je protahován ve formě (Obr. 1). Stěny plechovky se ztenčí z původních 0,3 mm na asi 0,1 mm a zvýší se tělo plechovky. Dno je klenuté a kraje jsou zařezány do stejné výšky [3]. Tento způsob výroby se používá pro plechovky s větším poměrem výšky k průměru ($f \cong 2$) [1].

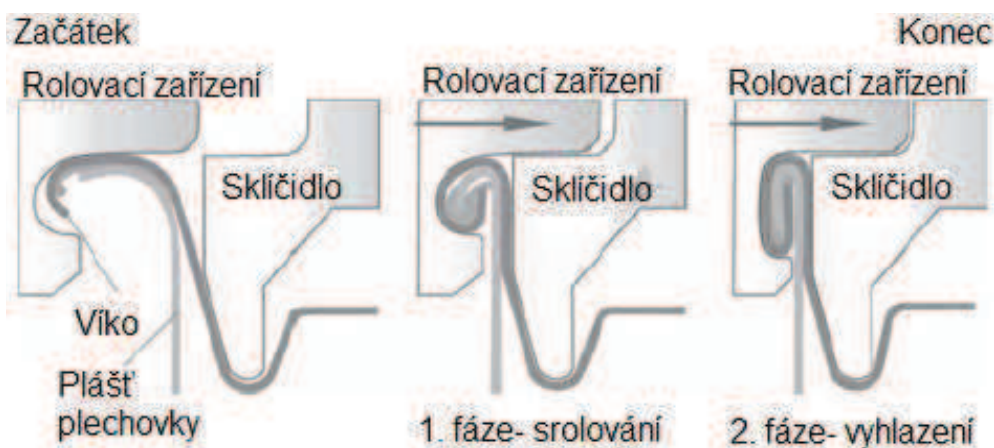


Obr. 1: Schéma výroby plechovek tažením s protahováním [6].

Plechovky vyráběné opakovaným tažením se vyrábějí nejčastěji z lakovaných ECCS plechů. Plechovky jsou protahovány několikrát. Po každém protažení mají menší průměr. Stěny jsou rovnoměrnější [3]. Používá se pro plechovky s poměrem výšky k průměru 1:1 [1].

Vnější i vnitřní povrch výrobků z kovů musí být čistý, hladký, bez makroskopicky viditelných trhlin, skvrn, zjevných rýh, známek koroze, otřepků, zalisovaných předmětů, promáčklín, výdutin, ostřin nebo ostrých přelisků. Je přípustný jen takový stupeň deformace kovových výrobků, který neovlivní nepříznivě jejich funkci. Na vnitřním povrchu kovových výrobků, včetně vnitřní lakové vrstvy, se nesmějí vyskytovat kapky pájky nebo jiné zbytky kovů a jejich slitin, popřípadě kapky těsnicí hmoty, s výjimkou natavenin pájky u plechovek vyrobených přeplátováním [2].

Víka na plechovky se vysekávají z plechových tabulí, profilují lisováním [1]. Je důležité, aby se víčka přizpůsobovala vysokým externím i interním tlakům, aniž by se trvale deformovala [3]. Okraje vík se zakroužkují, aby bylo možné zachycení k plášti plechovky [1]. Na okraj je nanášena vrstva těsnicí hmoty, která je na bázi přírodní nebo syntetické gumy, která je rozpustná ve vodě nebo rozpouštědle. Tento tmel pomáhá při těsnění po svaření [3].



Obr. 2: Schématické zobrazení spojení víka a pláště plechovky [7].

Potom se válcují dna na plášť plechovek [1]. Víčka jsou k válci plechovky přidělány dvojítm svárem. Víčko s válcem je spojeno dvojitou obrubou nebo zaháknutím. Tento proces se skládá ze dvou částí. Nejprve je zvlněný konec víčka postupně srolován dovnitř a zaháknut za okraj plechovky a pak je spoj uhlazen [3]. Schéma zobrazující spojení víka a pláště plechovky je zobrazeno na obrázku (Obr. 2) [7].

Kvalita plechovky je kontrolována. Byly vyvinuty také snadno otevíratelné víčka [3].

2.1.1.6 Výroba hliníkových konzerv

Díky chemické stabilitě oxidů hliníku jsou požadavky na energii pro tavení velké. Proto se hliník vyrábí tam, kde je levnější elektrická energie [3].

Plechovky se vyrábějí z hliníku čistoty 99,5 % převážně hlubokým tažením [1]. Čistý hliník není vhodný k přímému použití kvůli svým vlastnostem. Proto jsou přidávány různé prvky ke zvýšení pevnosti, tvárnosti a sníží schopnost koroze. Existuje hodně typů různých druhů slitin, které zlepšují vlastností hliníku [3].

Hliník je rozpustný v kyselém a zásaditém prostředí, odolný v neutrálním. Povrch hliníku se na vzduchu pokrývá vrstvičkou oxidu, která je, pokud je neporušená, zárukou odolnosti vůči dalším vlivům. Z těchto vlastností vyplývá i řízená pasivace povrchu prováděná elektrochemickou povrchovou oxidací - eloxovaný hliník [1].

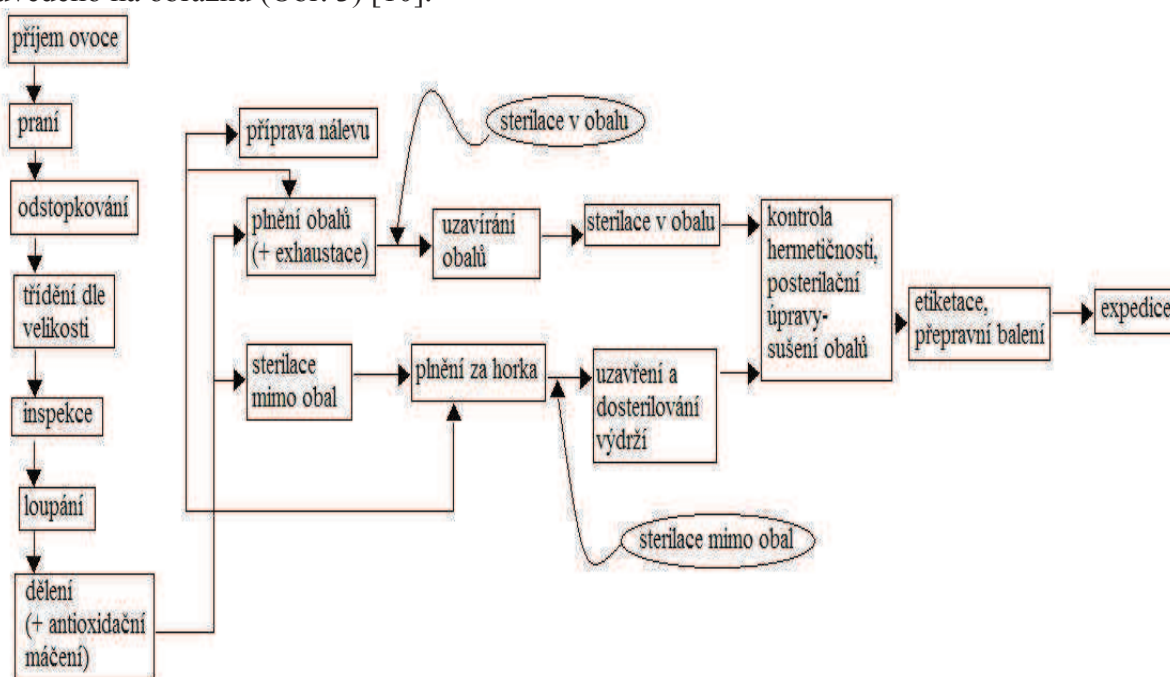
Pro náročnější podmínky je možné eloxovaný povrch ještě lakovat. Podle toho jak je povrch upravený, je rozdílné také použití pro silně, středně nebo málo korozivní náplně [1].

Pro zlepšení vlastností hliníku se používá několik prvků. Měď snižuje odolnost hliníku vůči korozi více než ostatní prvky a vede ke zvýšení možnosti koroze. Mangan trochu snižuje odolnost vůči korozi. Hořčík se přidává pro výbornou korozní odolnost. Zinek má jen malý vliv na odolnost vůči korozi, snižuje odolnost slitiny ke kyselému prostředí a zvyšuje jejich odolnost vůči zásadám. Křemík mírně snižuje odolnost vůči korozi, v závislosti na jeho formě ve slitině. Chrom snižuje odolnost ke korozi. Železo snižuje odolnost ke korozi a je pravděpodobně nejčastější příčinou bodové koroze v hliníkových vrstvách. Vysoký obsah železa zvyšuje odolnost proti prasknutí. Titan má jen malý vliv na odolnost vůči korozi [3].

2.1.2 Výroba kompotů

Kompoty jsou výrobky z celého nebo upraveného ovoce v cukrovém nálevu, uzavřené v obalech a konzervované tepelnou sterilizací. Poměrně krátkým technologickým postupem se ovoce podrobí značnému intenzivnímu tepelnému opracování, aby se v maximální míře zachovala původní chuť, vůně a barva ovoce. V současnosti se vyrábějí i kompoty bez cukrového nálevu pro diabetiky a na redukční dietu [8].

Mezi základní technologické a výrobní operace se zpravidla zařazuje skladování surovin, praní, třídění, odstopkování a odpeckování, čištění a loupání, řezání a krájení, plnění, uzavírání, sterilace a nakonec adjustace a balení [9]. Základní schéma výroby kompotů je uvedeno na obrázku (Obr. 3) [10].



Obr. 3: Schéma výroby ovocných kompotů [10].

2.1.2.1 Suroviny

Důležitým ukazatelem jakosti zpracovávané suroviny na hotový výrobek je její zralost. Ovoce se zpracovává v technologické zralosti, případně ve zralosti, která je blízká konzumní zralosti [8]. Surovina se často doposud sklízí ručně, moderní tendence však jednoznačně směřují k úplné strojové sklizni, pro kterou jsou šlechtěny odrůdy, které kromě klasických požadavků musí vyhovovat potřebám mechanizované sklizně [10]. Většina surovin podléhá velmi rychle zkáze. Trvanlivost bez využití chladicích zařízení je v rozmezí od 24 hod do 4 - 5 dní [9]. Moderní technologie směřuje k maximálnímu omezení skladování před zpracováním. Pokud je nutné surovinu před zpracováním skladovat delší dobu, mělo by se tak dít zásadně v chlazených prostorech, případně s využitím řízené atmosféry [10]. Podmínkou je zachovat organoleptické a nutriční vlastnosti suroviny [9].

Při formulaci požadavků na odrůdu se bere v úvahu vysoká úrodnost, odolnost proti nemocem a škůdcům, možnost mechanizovaného sběru, tvar, barva, konzistence plodů, výtěžnost, optimální zastoupení výživných a organolepticky účinných látek [9]. U bělodužinného ovoce by měly být preferovány sorty, které nejsou náchylné k enzymovému hnědnutí během zpracování [10].

2.1.2.2 Třídění

Mezi základní operace při výrobě kompotů patří třídění [8]. Surovina je tříděna podle kritérií, mezi které patří barva, tvar, zralost, čerstvost, zdravotnost a velikost. Třídění se dělí na ruční a mechanické. I přes zvyšující se počet mechanických třídiček se ruční třídění používá na tzv. inspekčních páslech. Třídění na inspekčních páslech je důležité proto, aby se odstranili poškozené a nahnilé plody, čímž se podstatně snižuje kontaminace před vlastní konzervací. Třídění podle velikosti je potřebné pro zatřídění do jakostních skupin [9]. Třídění podle zralosti a velikosti plodů je velmi důležité při dalších operacích, jako je chemické nebo parní loupání plodů, blanširování a sterilizace [8]. Typy třídění se vzájemně překrývají (např. třídění podle barvy může být současně tříděním podle jakosti i zralosti). Třídění podle jakosti se provádí převážně ručně na inspekčních páslech. Třídění probíhá na dopravních páslech unášejících surovinu přiměřenou rychlostí ($10 - 40 \text{ cm.s}^{-1}$). Surovina by sem měla otáčet tak, aby ji obsluha mohla hodnotit ze všech stran, inspekční dopravník by neměl být zcela zaplněn, obsluha by měla mít dobré pracovní podmínky. Třídění podle velikosti se v drtivé většině případů provádí strojně. Rostlinné suroviny se třídí podle velikosti nebo podle hmotnosti. Konstrukce třídiček využívá nejrozmanitějších principů, např. třídičky síťové, lanové, bubnové, válečkové. Při volbě typu třídičky je důležitá pevnost suroviny, šetrnost se posuzuje podle charakteru pohybu materiálu po třídícím kalibru. Při zpracování ovoce a zeleniny se někdy využívají i automatické systémy třídění podle barvy nebo podle zralosti [10].

2.1.2.3 Praní

Praním se surovina zbavuje hlíny, písku, prachu a jiných mechanických nečistot [9]. Současně se plody zbavují tzv. epifytní mikroflóry. Ovoce se pere v různých druzích praček. Mají se volit a správně používat tak, aby se v nich nepoškodili plody, zabezpečily dostatečné praní a v konečném důsledku aby snižovaly a odstraňovaly pesticidy z povrchu plodů máčením v 0,5 % roztoku hydroxidu sodného před vlastním praním [8]. Praní podle stupně znečištění vyžaduje několik stupňů, jako je předmáčení, hrubé praní, vlastní praní a sprchování čistou vodou [9]. Na účinnost operace má vliv složení prací lázně (aplikace povrchově aktivních látek, dezinfekčních činidel atd.), teplota i mechanické namáhání povrchu prané suroviny. Vhodnost praček pro daný typ suroviny posuzujeme zejména podle odolnosti k mechanickému působení, a tak můžeme rozlišit od šetrných praček pro měkkou surovinu (maliny, borůvky) až po pračky pro surovinu velmi odolnou, vyvíjející silný mechanický účinek na povrchu suroviny. Z uvedeného vyplývá široká škála v praxi používaných praček, např. sprchové, vzduchové, vibrační, flotační, bubnové, hřeblové, kartáčové, hrabicové aj. [10].

2.1.2.4 Odstopkování

Některé druhy ovoce a zeleniny se musí sbírat tak, aby plody zůstaly se stopkou [9]. Odstopkovává se odstopkovačkami, konstruovanými jako dvojice válců, které se otáčejí proti sobě. Z jahod se zatím odstraňují kalich a stopky ručně [8]. Strojní odstopkování je uspokojivě vyřešeno jen u konzervářských surovin s delší stopkou. Universální odstopkovačka je tvořena mírně skloněnou plochou tvořenou podél uloženými válečky na povrchu opatřenými měkkou gumou. Válečky se otáčejí velkou rychlostí proti sobě, stopku vtáhnou mezi sebe a odtrhnou. Při veliké rychlosti a dostatečně malém průměru válečků nedojde k vniknutí a rozmačkání zbytku plodu mezi válečky [10].

2.1.2.5 Vypeckování

Odpeckování má své opodstatnění při výrobě meruňkového a broskvového kompotu [9]. Zatímco na vypeckování meruňek stačí zpravidla řezací nůž strojového zařízení na rozpůlení plodu, přičemž vypadne pecka, broskve se ve velké míře púlí a vypeckovávají ručně. Vypeckovávačky broskví, které už byly vyvinuty, pracují na podobném principu jako jiné vypeckovávačky. Protože pecka v běžně pěstovaných odrůdách bývá převážně přirostena k dužině, na její odstranění je potřeba systém vyřezávacích nožů [8]. Strojové zařízení nejsou dokonalé, mnoho ovoce se poškozuje a vznikají značné ztráty. Východiskem je pěstování vhodných odrůd s lepší oddělitelností stopek a pecek, respektive technické dořešení odpeckovávaček [9]. U menších plodů se provádí vyřazením trnem vhodného průměru, u větších plodů se plody nejprve púlí a pecky se vyloupnou [10].

2.1.2.6 Loupání

Někdy je nutné, aby se surovina zbavila slupky a vrchní vrstvy plodů. Může se využít mechanické čištění, loupání parou, vysokou teplotou, solným roztokem a loupání hydroxidem [9].

Při mechanickém loupání se plod nasadí na otočný trn. Samotné loupání se provádí nožem připevněným na pružině, který se posouvá podél plodu. Dalším nožem se odstraní jádřinec a potom se ovoce rozpúlí [8]. Mechanické čištění se provádí také na různých bubnových nebo válcových karborundových bruskách s různě zrněnou karborundovou vrstvou. Použití tohoto způsobu vyžaduje surovinu přibližně stejné velikosti. Při nesprávném vedení vznikají značné ztráty na surovině a zpravidla je potřebné i ruční dočištění [9].

Chemický způsob loupání se může uskutečnit hydroxidem sodným. Horký roztok narušuje protopektin spojující buňky epidermu s ostatními tkáněmi plodu. Protopektin přechází na rozpustný pektin a slupka se od dužiny lehce oddělí. Slupka a hydroxid z povrchu plodů se důkladně odstraní vodou [8]. Čas potřebný na loupání hydroxidem je možné zkrátit 2-krát až 3-krát odstraněním voskové vrstvy na povrchu plodů namáčením v alkoholu. Hydroxidové loupání se kombinuje i s použitím vysokých teplot tak, že po smáčení povrchu roztokem NaOH a opláchnutí se plody na krátký čas vystaví vysoké teplotě 340 až 370 °C. Slupka se ve všech případech odstraňuje vysokým tlakem vody nebo páry. Chemické loupání se považuje za vhodné pro většinu druhů ovoce a zeleniny. Podle druhů suroviny se v současnosti používá na loupání přednostně 1 až 20 % roztok NaOH a podle teploty roztoku 50 až 100 °C se surovina namáčí v loupacím roztoku 1 až 10 minut. Po namáčení se odstraní uvolněná slupka na speciálních sprchovacích pračkách, kartáčových pračkách, nebo jiných vhodných zařízeních [9].

Při termickém loupání se využívá působení vysokých teplot, nebo se plody namáčejí do roztoků se zvýšenou teplotou varu, např. roztok NaCl [9].

V konzervářské praxi se používají tři skupiny metod loupání, a to loupání mechanické, termické a chemické. Při mechanickém loupání jsou plody nasazené na rotujícím trnu oloupány pomocí přitlačného stacionárního nože, nebo se používají abrazivní systémy založené na obrousování povrchových vrstev suroviny drsnými plochami. Mechanické loupání je velmi kvalitní, loupání noži je náročné na orientaci a pravidelný tvar plodů, abrazivní loupání vyžaduje velké množství vody. V obou případech je potřeba používat velikostně vytříbenou surovinu [10].

Termické loupání je založeno na hydrolytickém štěpení povrchových vrstev rostlinného pletiva působením zvýšených teplot. Po přehřátí slupky dojde ve většině případů ke snížení

tlaku a expanzi plynů a par ve vrstvě těsně pod slupkou. Důsledkem je odtržení povrchové vrstvy. Ta je následně odstraněna mechanicky. Termické loupání musí být vždy vedeno tak, aby účinek vyšší teploty nezasáhl hlouběji do pletiva loupané suroviny, což by se nepříznivě projevilo na kvalitě. Je tedy třeba poměrně vysokých teplot působících po krátkou dobu [10].

Při chemickém loupání se účinek vyšší teploty zesiluje působením roztoků hydroxidu sodného. Loupací efekt je pak dosažen kombinací teploty, koncentrace louhu a dobou jeho působení. Pro loupání širokého sortimentu ovoce a zeleniny se doporučují teploty v rozmezí 60 – 95 °C, koncentrace louhu 2 – 20 % a doby 1 – 10 min. Do loupacího roztoku se často aplikují smáčecí činidla, aby roztok působil rovnoměrně na celý povrch. Rozrušená slupka se nesmí uvolňovat do roztoku louhu, to by vedlo k jeho rychlému znehodnocení, ale po vyjmutí suroviny z louhu, opláchnutí a neutralizaci (působením roztoku kyseliny citronové) se odstraňuje v kartáčové pračce. Chemické loupání je velmi účinné, nevýhodou postupu je práce s horkými roztoky louhu a silně alkalická reakce odpadu [10].

2.1.2.7 Řezání, krájení

Výrobky s tzv. kusovitým charakterem se musí před vlastním zpracováním na hotový výrobek upravit na pravidelné tvary. Správné řezání suroviny na vyžadovaný tvar pro daný druh výrobku má své opodstatnění i vzhledem na vedení přestupu tepla a látky. V současnosti jsou k dispozici vysokovýkonné řezačky na ovoce [9].

Dělení suroviny se někdy provádí současně s odpeckováním nebo odjadřincováním. Dělení surovin na části vhodného tvaru je významné jednak z hlediska vzhledu budoucího výrobku, významná je i skutečnost, že velikostí částic zpracovávané suroviny lze ovlivnit průběh technologických operací, založených na sdílení tepla či hmoty [10].

2.1.2.8 Blanšírování

Zvláštní postavení při výrobě kvalitních výrobků má blanšírování. Všeobecně se doba blanšírování přizpůsobuje rozvažitelnosti plodů. Ta souvisí s protopektinem, který zpevňuje dužinu plodů, a při blanšírování se hydrolyzuje a přechází na rozpustný pektin. Nebezpečí hydrolýzy se zvyšuje s rostoucí kyselostí plodů. Sacharóza zabraňuje hydrolýze pektinu. Na zmenšení ztrát vyluhováním se doporučuje blanšírovat ve vakuu, v kterém se zmenšují i ztráty okysličováním [8]. Žádoucí účinky jsou inaktivace enzymů, ovlivnění tkaniva, snížení počtu mikroorganismů, změna textury a odstranění nežádoucích vonných a chuťových látek. Blanšírování patří do skupiny metod, které ochraňují potraviny před oxidací a nazývá se i termické protioxidační opatření [9].

Většinou se používají kontinuální blanšéry. Nejjednodušší způsob blanšírování je v blanšírovacích vanách nebo v blanšírovacích kotlích [8]. V současnosti se upřednostňuje blanšírování horkým vzduchem, vysokofrekvenčním ohřevem [9].

2.1.2.9 Plnění do obalů

Na plnění plodů do obalů se používají automatické, poloautomatické a mechanické ruční plničky. Pravidelné a celé plody je možné plnit na automatických a poloautomatických plničkách s rozdílným způsobem dávkování. Jejich použití v podstatě umožňuje i výroba nerezů a dělení ovoce na menší části (broskve, meruňky, hrušky apod.) [8]. Velké a nepravidelné kusy se skládají ručně na pásech [10].

2.1.2.10 Zalévání nálevem

Další operací po plnění je zalévání nálevem. Při přípravě nálevu se rozpustí cukr ve vypočítaném množství vody, po odpěnění a úpravě kyselosti přidáním kyseliny citronové se nálev dopravuje přes filtrační zařízení do zásobníku a odtud do plničky. Plničky jsou konstruovány na rozdílných principech automatického dávkování nálevu (odměrné plnění) nebo jako sprchové plničky a zalévače. Část nálevu se vrací do zásobní nádrže. Při plnění za horka (sterilizace mimo obal, horký nálev) se obaly plní do plna. Při plnění horkým nálevem v parovakuovém prostoru se musí mezi náplní a vnějškem vynechat určitý volný prostor [8]. Nálev se plní až po okraj a požadované vzduchové komůrky nad hladinou se dosáhne přiměřeným nakloněním obalu a vylitím přebytečného nálevu na konci plničky [10].

2.1.2.11 Uzavírání a exhaustace

Naplněné a nálevem zalité obaly se uzavírají. Uzavíračky jsou konstruovány podle druhů uzávěrů a obalů [8].

Exhaustaci je možné označit za hlavní operaci v procese konzervace. Jejím cílem je odstranění vzduchu z obalu před uzavřením. S její pomocí se sníží namáhání záhybů a spoju konzervářských obalů, které vzniká při rozpínání vzduchu po dobu zahřívání, odstraní se kyslík, který urychluje korozi vnitřního povrchu obalu, tvoří se podtlak, který je po ochlazení nevyhnutelný, zabezpečí se ochrana oxilabilních látek a zamezí se rozmnožování přežívajících aerobních termofilních mikroorganismů [8].

Na odstranění vzduchu z konzervářských obalů se v průmyslu používají různé metody. Jsou to metody horké exhaustace, strojní exhaustace a injektor páry [8].

Při exhaustaci za horka se naplněné obaly zahřívají bezprostředně před uzavíráním. Po ochlazení na nižší teplotu vzniká v konzervě podtlak. Konzervy vcházejí do sterilačního zařízení předeřáté, čímž se zkracuje celý proces sterilizace a zvyšuje se využití sterilizačních zařízení. Exhaustace za horka se provádí dvěma způsoby. Obsah se zahřívá bezprostředně před plněním obalů, které se po naplnění ihned uzavírají, nebo se obaly plní za studena a potom postupují do exhaustoru a následně se uzavírají. V druhém případě se konzervy mohou dostávat do exhaustoru s ne celkem uzavřenými uzávěry, čímž se zabezpečí unikání vzduchu. Uzavírání je dvoustupňové a ukončí se při vycházení konzerv z exhaustoru [8].

Při mechanické exhaustaci, která se často nazývá i evakuace, se obaly plní studeným produktem a uzavírají se v uzavíračce v hlubokém vakuu. Při zalévání nálevem se vzduch nebo plyn zpočátku odstraňuje evakuací. Stupeň podtlaku se potom částečně oslabuje přidávkou nálevu [8].

Vzduch ze stlačitelných obalů se může odstranit lehkým stláčením v oblasti horkého volného prostoru po dobu sváření záhybu. Druhý způsob je založen na uzavírání obalu v mírném vakuu. I v tomto případě se volí uzavírání dvěma operacemi. Při první operaci se obal nezavírá úplně, ale zůstává otevřená nevelká část záhybu, přes kterou se odstraňuje vzduch, aby se vytvořil podtlak před zakončovací uzavírací operací. Produkty se plní především za studena, protože horký produkt může poškodit svařitelný záhyb [8].

Metoda použití injektoru páry se provádí tak, že se proud páry vhání pod uzávěr před zavíráním, a to dírami kolem hlavy uzavíračky. Po uzavření obalu s kondenzací páry se vytváří vyžadovaný podtlak. Tato metoda je nejefektivnější při konzervování kapalných produktů a je nejméně vhodná tehdy, pokud se konzervují plody, které mají mimořádně vysoký obsah vzduchu nebo plynů [8].

2.1.2.12 Sterilizace

Po důsledném uzavření obalů se provádí sterilizace. Touto operací se usmrcují vegetativní formy mikroorganismů včetně spor, které jsou schopné v určitém prostředí v uskladňovacích podmínkách vegetovat [8]. Sterilizace kompotů v obalu, popř. dostěrování výrobků po horkém rozlívání, se provádí podle zásad pro kyselé potraviny, tj. při teplotách do 100 °C [10].

Cílem je i inaktivace enzymového systému v rostlinných tkáních [8]. Každé teplotě, která je už letální pro daný druh mikroorganismu, odpovídá určitý čas [9].

V současné době se prakticky výhradně používají kontinuální sprchové sterilátory, popř. kombinované s parním ohřevem. Jde o několik desítek metrů dlouhé tunely, jimiž naplněné obaly procházejí na dopravníku a přitom jsou skráceny horkou vodou nebo ošřikovány párou tak, aby bylo dosaženo požadovaného tepelného účinku [10].

2.1.2.13 Chlazení

Na konci sterilátoru v chladicí sekci jsou kompoty zchlazeny na teplotu pod 30 °C [10]. Při chlazení se rychle překoná pásmo vhodné pro klíčení termorezistentních spor [8].

Po sterilizaci může dojít ke kontaminaci vodou, která se používá na chlazení. Aby se snížila pravděpodobnost kontaminace, vyžadují se od chladicí vody ty stejné vlastnosti, jako od pitné vody. V první řadě se však vyžaduje, aby obsah chlóru na její dezinfekci zůstal na spodní hranici, protože chlór urychluje korozi zařízení a obalů [8].

Výrobky vycházející ze sterilátoru je třeba osušit pro zamezení koroze obalů v důsledku zbytkové vlhkosti po uzavření přepravním obalem. Osušení se provádí v silném proudu studeného vzduchu, zbytky vlhkosti se mohou odstraňovat teplejším vzduchem působícím však jen po dobu, po které nedojde k významnějšímu ohřevu výrobku. Osušené obaly se etiketují, balí do skupinového přepravního obalu a pak jsou přepraveny do expedičního skladu [10].

2.2 Transfer složek z obalu do potravin

V konzervovaných potravinách se koncentrace kovů může zvýšit kvůli korozi a nebo rozpouštění obalového materiálu [11].

Nejzávažnější je otázka, jak jsou látkové složky, které se uvolňují do náplně, nebezpečné pro lidský organismus. Je možné i senzorické ovlivnění potravin, možnosti stimulace oxidoredukčních reakcí, ale prvořadé je toxikologické hledisko. Z kovů, které přicházejí v úvahu, jsou to podle přibližně klesající toxicity: arsen, olovo, měď, zinek, hliník a železo. Přičemž cín, hliník a železo nemají toxické účinky ani v koncentracích, které se vyskytují i ve velmi nepříznivých případech [1].

2.2.1 Migrace

U potravin, které při své výrobě a skladování přicházejí do styku s kovovými materiály (nerezavějící ocel), může být původně velmi nízký obsah kovů na úrovni několika $\mu\text{g.kg}^{-1}$ podstatně zvýšen kontaminací [4].

V balení se termín migrace používá pro přechod některé složky z obalu do potravin. Složka, která interaguje s potravinou a přechází do ní, je označována jako migrant. Je možný také přechod složky potravin do obalu [3].

Je nutné rozlišovat mezi celkovou migrací a specifickou migrací [3]. Celková migrace je celkové hmotnostní množství složek obalu, které se uvolní v průběhu vyluhovací zkoušky a za přesně definovaných podmínek do potravin nebo simulantu potravin, vztažené na jednotku plochy obalu [2]. Zatímco specifická migrace se vztahuje pouze k určité složce [3]. Jedná se o přechod určité látky z výrobku do potravin nebo na potravinu nebo do simulantu potravin [2]. Celková migrace je měřena jako všechny složky, které přešly do potravin, ať už jsou toxicky významné, nebo ne a zahrnuje i složky, které jsou fyziologicky neškodné [3]. Některé složky obalového materiálu mají stanovený specifický migrační limit. To je nejvyšší povolená hodnota specifické migrace látky z výrobku do potravin nebo na potravinu nebo do simulantu potravin [2].

I když je transfer složek obalového materiálu do potravin nepochybně komplexní proces, je difúze, která probíhá bez pomoci vnějších sil jako je míchání a třepání, nebo proud v tekutinách, jeho hlavním mechanismem. Migrace molekul z obalu do potravin je složitý jev a popisují jej složité matematické postupy odvozené z plynné difúze. Difúze v tekutině probíhá asi milionkrát pomaleji než v plynu a v pevné části ještě milionkrát pomaleji než v tekuté [3].

V konzervovaných potravinách balených v plechovkách se často nacházejí vyšší množství olova. To je dáno kontaminací obsahu plechovky olovem obsaženým ve slitině cínu, kterou je zataven šev plechovky [4]. Toto množství závisí na množství olova, které přišlo do styku s potravinou, na kyselosti a času, po který k tomuto kontaktu docházelo. Část olova může do potravin přejít z cínového povrchu, který také obsahuje malé množství olova [3].

Hliník byl dlouhou dobu považován za netoxický a neesenciální prvek. Dnes jsou však známy některé jeho zdravotně nepříznivé účinky. Obsah hliníku v potravinách může být také zvýšen při jejich styku s kovovým hliníkem. To se týká především kyselých potravin a nápojů. Koncentrace niklu v potravinách mohou být také zvýšeny skladováním v kovových obalech, což bylo prokázáno např. u konzervovaného ovoce [4].

Obsah cínu v potravinách balených v plechovkách může být vyšší než 100 mg.kg^{-1} , ale pokud jsou plechovky lakovány, sníží se obsah cínu v potravine až na 25 mg.kg^{-1} [12].

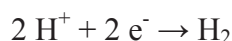
2.2.2 Koroze

Kovy mají velkou nevýhodu a to schopnost koroze. Koroze je chemická reakce mezi kovem a jeho prostředím a na každý kov působí v jiném rozsahu. Kovy jsou reaktivní a mohou být oxidovány kyslíkem a jinými činidly na neúčinné produkty [3].

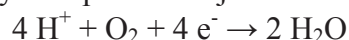
V konzervové plechovce z pocínovaného plechu přichází v úvahu tato chemická koroze a složitější elektrochemická koroze [1].

2.2.2.1 Chemická koroze

Ocelový plech se podle zákonů chemie rozpouští v kyselém prostředí a při tomto pochodu se vyvíjí vodík. Cín jako ochranný povlak je i v prostředí organických kyselin odolný, neboť je špatným katalyzátorem reakce:



Jen za přítomnosti kyslíku a jiných depolarizátů je umožněn průběh této reakce:



Donorem elektronů pro tuto reakci je kovový cín, který tím přechází ve formě iontů do roztoku [1].

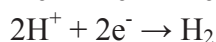
2.2.2.2 Elektrochemická koroze

Konzervované potraviny balené v plechovkách mají podstatně vyšší obsah cínu. Je to způsobeno korozí cínového povrchu v místech, kde je narušena ochranná vrstva laku [4].

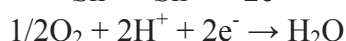
V případě elektrochemické koroze pocínovaného plechu je potřebná představa, že potravina v nálevu je ve styku nejen s cínovým povlakem, ale také s ocelovým podkladem, ke kterému proniká přes množství pórů cínového povlaku [1].

Vznik iontů ztrátou elektronů vyžaduje energii. Pokud je v jednom elektrolytu přítomen kov s vysokou reakční energií a jeden kov s menší reakční energií, elektrony se pohybují ke kovu s menší reakční energií [3].

Potravina v nálevu a konzervová plechovka tvoří v podstatě elektrochemický článek, kde jednou elektrodou je cínový povlak, druhou ocelový podklad a elektrolytem je náplň - nálev. Standardní potenciál železa je přitom $\text{Fe}/\text{Fe}^{+2} = -0,441\text{ V}$ a cínu $\text{Sn}/\text{Sn}^{+2} = -0,136\text{ V}$. Při spojení těchto kovů prostřednictvím kyselého nálevu by se mělo rozpouštět méně ušlechtilé železo [1]. Železo se rozpouští podle reakce [3]:



Nastává však změna potenciálů účinkem různých složek v potravinovém elektrolytu, které vážou do komplexu spíše ionty cínu než železa (kyselina citronová, jablečná, vinná, třísloviny, flavonoly apod.). Na počátku děje ovlivňují tento pochod i vrstvy oxidů na obou kovech. Nastává tak změna potenciálů, cín se stává negativnějším než železo a rozpouští se [1]. Ve většině kyselých náplní se tedy stane anodou cín a rozpouští se. Pro rozpouštění cínu platí reakce [3]:



Tento případ je pro trvanlivost výhodnější, protože pokud by se rozpouštělo železo v místech pórů, mohlo by to vést k bodové korozi, tvorbě vodíku (chemická bombáž) nebo až k perforaci plechovky [1].

O průběhu koroze rozhoduje také polarizace elektrod. Pokud je povrch elektrody pokryt produkty elektrolýzy nebo jinými sloučeninami (např. hydrokoloidy), je zabráněno přechodu

elektrického proudu z jedné elektrody na druhou. Polarizaci naopak snižuje kyslík, dusičnany, peroxidy, síra nebo některá přírodní barviva [3].

Vliv ani jedné složky potravin není možné posuzovat jednotlivě bez přihlédnutí k různorodosti dějů a interakcí v komplexním složení [1].

Síra, kyslík nebo sůl (NaCl) korozi výrazně urychlují. Naopak bílkoviny korozivní pochody zpomalují. U cukrů nebyla prokázána ani inhibice ani stimulace těchto pochodů [1].

Kyselé pH potravin obecně nemá vliv na rychlost koroze. Ta je ovlivněna spíše druhem kyseliny. Některé kyseliny urychlují korozi významným způsobem (kyselina octová) jiné jen málo (kyselina citronová). Záleží na schopnosti polarizovat elektrody. Koroze je také urychlena zvýšenou teplotou při skladování [3].

Na popis těchto závislostí byl zaměřen výzkum pákistánské univerzity. Výsledky výzkumu ukázaly, že koncentrace kovů v konzervovaném ovoci je vyšší než v čerstvém ovoci, a také že koncentrace prvků roste přímo úměrně s dobou a teplotou skladování po otevření plechovky. S rostoucím pH se množství rozpuštěných kovů v konzervách zmenšovalo. Nízké koncentrace kovů byly zjištěny v konzervách s lakovaným povrchem, malým obsahem dusičnanů a malým vzduchovým prostorem pod víkem [11].

Na základě uvedených poznatků byly roztrženy potraviny (náplně) podle agresivnosti (Tab. 1). Toto rozdělení není potřeba brát taxativně, protože možnost koroze může být ovlivněna např. odrudou, způsobem hnojení, ošetření v průběhu vegetace, technologickým postupem, ale i vlastnostmi plechovky, tedy kvalitou ocelového podkladu a cínové a lakové vrstvy [1].

Tab. 1: Třídění potravin podle agresivnosti [1].

Schopnost způsobovat korozi	Druh potravin
Silně korozivní	ovoce obsahující antokyany, kyselá zelenina, kyselé zeli, rebarbora, špenát a výrobky z rajčat
Středně korozivní	nebarevné ovoce (jablka, hrušky, broskve, meruňky, ananas, atd.)
Málo korozivní	hrách, kukuřice, maso, ryby, pivo, mléčné výrobky, tuky atd.

Princip koroze lakovaných konzervových plechovek se v podstatě neliší od koroze nelakovaných s tím rozdílem, že laková vrstva by měla oddělit náplň korodujících vlivů, ale tak jako v cínové vrstvě je potřeba odůvodněně předpokládat určitou pórovitost. Kromě toho přispívá k tomu i fakt, že při výrobě plechovek a jejich uzavírání nastává poškození lakové vrstvy v místě spoje pláště a pláště se dnem a víkem, čímž se korozně aktivují všechny uvedené složky [1]. Koncentrace cínu v konzervovaných potravinách jsou obecně nižší v lakovaných konzervách než v nelakovaných [11].

2.3 Legislativa

Kromě přirozených látek se mohou v ovoci a zelenině vyskytovat škodlivé cizorodé látky přejaté z prostředí. Cizorodé látky, sledované v ovoci a zelenině jsou zpravidla v množstvích hluboko pod hranicí škodlivosti pro člověka [13].

Zdravotně hygienické porušení potravin cizorodými látkami z obalu hrozí v první řadě tehdy, když je použitý obalový materiál zdravotně závadný nebo obsahuje zdravotně závadné složky a jestli jsou tyto uvolnitelné do náplně. Velké množství obalových materiálů a různorodost možných potravinářských náplní vytvářejí značně rozdílné předpoklady k takovému ohrožení [1].

Většina regulačních hodnot byla schválena po analýze, která byla ověřena mezilaboratorní studií, nebo bylo prokázáno, že je metoda v souladu se stanovenými analytickými kritérii. Navíc by měly být pro analýzu použity snadno dostupné technologie [12].

2.3.1 Povolená množství kovů

Konečnou koncentraci kovů ovlivňují genetické faktory, půdní a povětrnostní podmínky, používání hnojiv při pěstování, zralost, složení potravin, znečištění životního prostředí a také kontaminace během zpracování [14].

Výrobce nebo dovozce předmětů běžného užívání je povinen zajistit, aby jím vyráběné nebo dovážené předměty běžného užívání byly při uvedení na trh bezpečné, zejména aby nezpůsobily poškození zdraví nebo nepříznivé ovlivnění potravin, aby vyhovovaly hygienickým požadavkům na jejich složení, vlastnosti a mikrobiologickou čistotu, a aby byly baleny, do bezpečných obalů [15]. Výrobky určené pro styk s potravinami musí splňovat požadavky předpisu Evropských společenství, hygienické požadavky a limity stanovené ve vyhlášce [2].

Pro výrobu výrobků z kovových materiálů přicházejících do přímého styku s vodou lze použít pouze korozivzdorné ocele, litiny různých druhů ocelí a slitiny železa, neželezných slitin různých prvků (mohou obsahovat hořčík, vápník, křemík, titan, stříbro, zlato, iridium a rhodium bez omezení množství), stříbra, zlata, platiny, iridia, rhodia, titanu a jejich slitin, mědi a jejich slitin (mosaz, bronz), zinku [2]. Provozovatel potravinářského podniku, který uvádí potraviny do oběhu, je povinen používat jen takové obaly a obalové materiály, které chrání potravinu před znehodnocením a znemožňují záměnu nebo změnu obsahu bez otevření nebo změny obalu, odpovídají požadavkům na předměty a materiály přicházející do přímého styku s potravinami, a který senzoricky ani jiným způsobem neovlivní potravinu [16].

Pocínování povrchů, které přicházejí s potravinami jen do krátkodobého styku, je možné pouze v případě, že použitý cín obsahuje nejvýše 1 % olova, 0,05 % arsenu, 0,1 % bizmutu a 0,05 % antimonu [2]. Z plechovek, které jsou povrchově ošetřeny chromem, se uvolňuje do potravin pouze malé množství chromu. Zatím nebyly zjištěny žádné případy intoxikace z konzervovaných potravin [3].

Cizorodé látky se smí vyskytovat v potravinách jen v nejmenším nevyhnutelném množství, hlavně se musí dbát, aby se nepřekročilo jejich nejvyšší přípustné množství (NPM) [1]. Pro toxické prvky jsou stanovena kromě NPM, přípustná množství a speciální množství v $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a to buď pro taxativně nejmenované druhy potravin nebo pro skupiny potravin [13]. Nejvyšší přípustná množství však nejsou stanovena pouze pro těžké kovy, ale také pro některé esenciální prvky, protože i ty mohou ve větších dávkách způsobit problémy. Mezi tyto prvky patří B, Cr, Cu, I, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, V a Zn [12].

Při aplikaci maximálních povolených množství na potraviny, které se vyrábějí sušením, ředěním nebo se jinak zpracovávají, případně obsahují více než jednu složku, je nutné vzít v úvahu změny koncentrace kontaminující látky způsobené ředěním, sušením nebo zpracováním. Musí se brát zřetel také na relativní podíl složek ve výrobku a analytické meze kvantifikace. Je nutné, aby byly rozdílné koncentrace látek ve zpracovaných potravinách uvedeny a odůvodněny. Pokud provozovatel neposkytne tyto informace kontrolnímu úřadu, nebo pokud se příslušný orgán domnívá, že jsou koncentrace neopodstatněné, může kontrolní orgán sám stanovit limit, založený na dostupné informaci a s cílem maximální ochrany lidského zdraví [17].

V roce 2004 bylo v rámci vědecké spolupráce provedeno posouzení dietární expozice obsahu arsenu, kadmia, olova a rtuti u obyvatel členských států Evropské unie [17].

Vědecký výbor pro potraviny (SCF) schválil tolerovatelnou týdenní dávku olova $25 \mu\text{g}$ na kg tělesné hmotnosti navržený Světovou zdravotnickou organizací (WHO). Přípustné množství olova v ovoci bylo stanoveno na $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ s výjimkou drobného a bobulovitého ovoce. Pro bobulovité ovoce bylo přípustné množství stanoveno na $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ [17]. Pro konzervované ovoce je stanoveno nejvyšší přípustné množství olova na 2 mg.kg^{-1} , v ovocných šťávách na $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$. Bylo uznáno za vhodné přijmout opatření ke snížení přítomnosti olova v potravinách co nejvíce [17]. Příjem olova v dietárních dávkách byl podle dlouhodobého sledování od sedmdesátých let do konce let devadesátých snížen [4]. Ke snížení přispělo především omezení používání olověných pájek při výrobě konzerv a olovnatého benzínu [12].

SCF stanovila také týdenní tolerovatelnou dávku kadmia na $7 \mu\text{g.kg}^{-1}$ tělesné hmotnosti a doporučil větší úsilí o omezení expozice kadmia, protože potraviny jsou u lidí (nekuřáků) hlavním zdrojem kadmia. Přípustné množství kadmia v ovoci bylo stanoveno na $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ [17]. Zvýšené koncentrace kadmia se vyskytují především v měkkýších [12].

Evropský úřad pro bezpečnost potravin (EFSA) stanovil tolerovatelný týdenní příjem rtuti na $1,6 \mu\text{g.kg}^{-1}$ tělesné hmotnosti. Největší obavy způsobuje výskyt methylrtuti v rybách a mořských plodech. V ostatních potravinách se rtuť vyskytuje v jiných formách a není tedy tak nebezpečná [17]. Vysoké koncentrace rtuti obsahují především dravé ryby, jako jsou žraloci a mečouni [12].

SCF dospěl ke stanovisku, že koncentrace anorganického cínu vyšší než 150 mg.kg^{-1} v konzervovaných nápojích a 250 mg.kg^{-1} v ostatních konzervovaných potravinách může v některých případech způsobit žaludeční podráždění [17]. Dnes už je obalová technika natolik kvalitní, že množství cínu v potravinách není nebezpečné. Většinou se obsah cínu v konzervovaných potravinách zvýší jen asi o 50 mg.kg^{-1} . Avšak v přítomnosti kyslíku v konzervě, nebo dusičnanů v potravině dochází ke zvýšení množství cínu v potravině [3]. Podle norem Evropské unie je maximální povolené množství cínu v konzervovaných potravinách 200 mg.kg^{-1} [17]. V nekonzervovaných potravinách se běžně vyskytuje cín do koncentrací 2 mg.kg^{-1} [12]. S dobou skladování po otevření plechovky se zvyšuje množství cínu v kompotu [18].

Potraviny, které nejsou nijak opracovány, obsahují většinou menší množství hliníku než zpracované potraviny, které obsahují přídatné látky. Prozatímní týdenní tolerovatelná dávka hliníku byla stanovena na 1 mg.kg^{-1} tělesné hmotnosti [12].

Arzen je v potravinách přítomen jak v anorganické formě, tak v netoxických organických sloučeninách. Vyskytuje se především v rybách a korýších a mořských řasách. V ostatních potravinách můžeme najít pouze nízké koncentrace. Trochu vyšší koncentrace jsou obsaženy

v mase a obilných výrobcích. Prozatímní týdenní tolerovatelná dávka arzenu je $0,015 \text{ mg.kg}^{-1}$ tělesné váhy. Tento limit se týká pouze anorganického arzenu [12].

Pro zajištění ochrany veřejného zdraví by neměly být výrobky obsahující kontaminující látky překračující maximální limity uváděny na trh jako takové, ani po smísení s jinými potravinami nebo jako složka do jiných potravin [17].

2.3.2 Metody stanovení kovů v konzervovaném ovoci

2.3.2.1 Vzorkování

Odběr vzorku je prováděn způsobem osobou. Každá šarže musí být vzorkována samostatně. Musí být zamezeno ovlivnění obsahu cínu ve vzorku [19]. Aby nedošlo k ovlivnění koncentrace cínu mezi otevřením a analýzou, musí být vzorek okamžitě přemístěn do skleněné nebo plastové nádoby [20]. Dílčí vzorky musí být odebrány, z různých částí šarže. Souhrnný vzorek se připraví spojením všech dílčích vzorků. Laboratorní vzorky se odeberou z homogenizovaného souhrnného vzorku. Každý vzorek musí být uložen v čistém inertním obalu. Každý odběr musí být dokumentován. Vzorek musí být reprezentativní pro kontrolovanou šarži. Minimální počet dílčích vzorků, který má být odebrán z plechovek v šarži v závislosti na její velikosti, je uveden v tabulce (Tab. 2) [19].

Tab. 2: Počet plechovek odebraných v závislosti na hmotnosti šarže [19].

Počet plechovek v šarži nebo části šarže (ks)	Počet plechovek, které musí být odebrány
1 – 25	minimálně 1
26 – 100	minimálně 2
> 100	5

Postup odběru vzorků v maloobchodě má být prováděn v souladu s postupy uvedenými výše. Může být použita alternativní metoda odběru vzorku za předpokladu, že je co možná nejreprezentativnější pro vzorkovanou šarži a postup je plně popsán a dokumentován [19].

2.3.2.2 Příprava vzorků před stanovením

Ve všech fázích analýzy může dojít ke kontaminaci, od sběru vzorků a transportu do laboratoře přes homogenizaci a mineralizaci až po měření analytu. Pro snížení možnosti kontaminace, je potřeba pracovat s čistým nádobím a nářadím. Vhodné je čistit zařízení pomocí ředěných kyselin. Další možností snížení kontaminace je používání nářadí vyrobeného např. z Ti, W, Zr nebo polypropylenu [12].

Reprodukovatelné výsledky mohou poskytovat pouze důkladně homogenizované vzorky. K přípravě vzorku je nutné použít veškerý materiál, který laboratoř obdrží [19]. Pro převedení prvku, který nás zajímá, do roztoku, je nutná mineralizace kyselinou nebo zpopelnění. Je však nutné zabránit ztrátám těkavých prvků (As, Cd, Hg). Například pro stanovení Cd a Pb pomocí atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ETAAS) a Cu, Fe a Zn pomocí plamenové atomové absorpční spektrometrie (FAAS) se používá mineralizace zpopelněním. Při stanovení rtuti je naopak téměř výlučně používána mineralizace kyselinami. Mineralizace na mokré cestě v kombinaci s mikrovlnným rozkladem je často používána při víceprvkové analýze potravin [12].

Při stanovení cínu je nutné dbát zvýšené pozornosti při přípravě vzorku, aby byl veškerý cín ve vzorku převeden kvantitativně do roztoku. Rozklad vzorku musí být prováděn tak, aby nedošlo ke vzniku sraženiny hydrolyzovaných sloučenin čtyřmocného cínu (Sn^{+IV}) (tj. oxidu cínčitého SnO_2 , $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [19].

Při stanovení obsah cínu pomocí plamenové atomové absorpční spektrometrie je konzervované ovoce a zelenina extrahována pomocí kyseliny chlorovodíkové při 80 °C [20].

2.3.2.3 Kritéria pro analytické metody

V literatuře se objevují nové metody pro stanovení toxických prvků v potravinách. Nejčastější požadavky na metody stanovení, jsou snížení detekčních limitů a zvýšení účinnosti. V současnosti se pro analýzu potravin používají především ETAAS, atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES) a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) [12].

Nejpoužívanější technikou je plamenová atomová absorpční spektrometrie, protože je vhodná pro stanovení většiny koncentrací stopových v potravinách [14].

Instrumentace ETAAS je stále zlepšována, aby bylo dosaženo větší citlivosti a všestrannosti metody. Používá se pro stanovení hliníku v nealkoholických nápojích nebo pro stanovení olova v netučných cukrových produktech [12].

Stále častěji je pro stanovení toxických prvků používána ICP-MS. Její nevýhodou je možnost interferencí. Tyto je však možné odstranit nebo alespoň redukovat [12].

Byl ověřen i postup pro běžnou analýzu potravin pomocí mikrovlnného rozkladu s použitím kyseliny dusičné a peroxidu vodíku. Takto je možné stanovit Al, Cd, As, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, V a Zn. Za použití různých způsobů mineralizace, je možné stanovit různé prvky [12].

Pro stanovení cínu v konzervovaných potravinách byla vyvinuta také metoda atomové emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem s mikrovlnnou mineralizací nebo mineralizací pomocí vysokého tlaku [12].

Laboratoř může použít pro stanovení cínu v potravinách balených v plechovkách libovolnou validovanou metodu. Metoda musí splňovat kritéria uvedená v tabulce (Tab. 3) a měla by být validována za použití certifikovaného referenčního materiálu [19].

Cín v zeleninových potravinách konzervovaných v plechovkách může být stanoven pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS). Tato metoda je aplikovatelná pro stanovení cínu v ovoci a zelenině v koncentracích od 25 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ do 350 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Často je tato metoda používána pro stanovení cínu v kompotech kontaminovaných migrací cínu z plechovek [20].

Pro hodnocení šarže nebo podšarže se používá výsledek korigovaný na výtěžnost. Při stanovení výtěžnosti by měly být zohledněny harmonizované postupy pro používání výtěžnosti při analytickém měření vypracované mezinárodními normalizačními organizacemi a profesními sdruženími [19].

Tab. 3: Kritéria na pracovní charakteristiky analytických metod [19].

Parametr	Hodnota/ komentář
Použitelnost	potraviny specifikované v právních předpisech
Mez detekce	$\leq 5 \text{ mg.Kg}^{-1}$
Mez stanovitelnosti	$\leq 10 \text{ mg.Kg}^{-1}$
Přesnost	hodnoty HORAT*, nebo HORAT _R ** stanovené při mezilaboratorní validaci musí být $\leq 1,5$
Výtěžnost	80 – 105 % (dosažená při mezilaboratorní validaci)
Specifičnost/ selektivita	Stanovení nesmí být rušeno matricovými a spektrálními interferencemi

* HORAT_r= podíl stanovené relativní směrodatné odchylky opakovatelnosti a relativní směrodatné odchylky opakovatelnosti zjištěné z Horwitzovy rovnice za předpokladu že $r=0,66$

** HORAT_R= podíl stanovené relativní směrodatné odchylky reprodukovatelnosti a relativní směrodatné odchylky reprodukovatelnosti vypočtené z Horwitzovy rovnice

2.3.2.4 Činidla

Podle technické normy popisující stanovení cínu v konzervovaných potravinách pomocí AAS je povoleno používat pouze chemikálie, které obsahují tak malé množství cínu, které neovlivní výsledky analýzy. Je používána kyselina chlorovodíková (hmotnostní zlomek $w \geq 30 \%$, s hmotnostní koncentrací odpovídající hustotě $\rho(\text{HCl}) = 1,15 \text{ g.ml}^{-1}$) a standardní zásobní roztok cínu v kyselině chlorovodíkové (hmotnostní koncentrace $\rho(\text{Sn}) = 1000 \text{ mg.l}^{-1}$) [20].

Kalibrační roztoky jsou připraveny v rozmezí hmotnostních koncentrací cínu od 3 mg.l^{-1} po 200 mg.l^{-1} . Při analýze ovoce a zeleniny běžně není potřeba koncentrace vyšší než $\rho(\text{Sn}) = 50 \text{ mg.l}^{-1}$. Všechny standardní roztoky by měly obsahovat 100 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové na litr [20].

2.3.2.5 Aparatura a vybavení

Pro stanovení cínu pomocí AAS je potřeba termostat nebo jiné zařízení pro rychlé zahřátí a udržování teploty, např. vodní lázeň (požadovaná přesnost je $\pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$), atomový absorpční spektrometr, halogenová katodová lampa nebo výbojka pro cín a filtrační papír odolný proti kyselině chlorovodíkové [20].

2.3.2.6 Analýza vzorků

Při stanovení cínu pomocí AAS je naváženo 5 g homogenizovaného vzorku do skleněné zkumavky nebo do 50 ml odměrné baňky, je přidáno 10 ml kyseliny chlorovodíkové. Vzorek je 60 minut zahříván v termostatu nebo vodní lázni na $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Během této doby je směs asi 3x nebo 4x míchána. Vzorek je kvantitativně převeden do 50 ml odměrné baňky a po ochlazení je objem doplněn vodou. Vzorek je přefiltrován přes filtrační papír. Filtrát je připraven pro měření pomocí AAS. Měření je provedeno nejlépe do 5 až 6 hod, nebo je extrakt vhodně uskladněn v zabezpečených plastových baňkách [20].

Blank je vždy připraven analogicky jako vzorky a podroben stejné proceduře [12].

Pro stanovení cínu je vlnová délka nastavena na 235,5 nm. Přístroj je promýván směsí kyseliny chlorovodíkové a vody [20].

Je stanovena koncentrace cínu v blanku, standardech a vzorku [20].

Je sestrojena kalibrační křivka zakreslením koncentrace cínu ve standardech v jednotkách mg.l^{-1} s odpovídající výškou píku. Kalibrační křivka je použita pro stanovení koncentrace cínu v roztoku vzorku a blanku [20].

2.3.2.7 Vyhodnocení a výpočty

Množství cínu je vyjádřeno formou hmotnostního zlomku w v mg.kg^{-1} vzorku, použitím rovnice:

$$w = \frac{a \cdot V}{m},$$

kde:

a je hmotnostní koncentrace cínu v roztoku vzorku (mg.l^{-1})

V je objem roztoku vzorku (ml)

m je původní hmotnost vzorku (g)

Pokud je to nezbytné, odečteme obsah cínu v blanku od a [20].

Jestliže výsledek souhrnného vzorku nepřekračuje nejvyšší přípustné množství, ale blíží se k nejvyššímu přípustnému množství, mělo by toto vést k dalším vyšetřením [19].

Výsledkem zkoušky je aritmetický průměr nejméně dvou nezávislých laboratorních stanovení. Šarže je považována za vyhovující, jestliže výsledek zkoušky nepřekračuje nejvyšší přípustné množství při zohlednění nejistoty měření a korekce na výtěžnost. Šarže je považována za nevyhovující, jestliže výsledek zkoušky překračuje nade všechnu pochybnost nejvyšší přípustné množství při zohlednění nejistoty měření a korekce na výtěžnost [19].

2.3.2.8 Protokol

Protokol by měl obsahovat všechny informace nezbytné pro přesnou identifikaci vzorku, použitou metodu, získané výsledky a jednotky, ve kterých byly vypočítány, datum vzorkování a proces vzorkování (pokud je známý), datum, kdy byla ukončena analýza, zda byl splněn požadavek opakovatelnosti a také všechny ostatní podrobnosti a zvláštní okolnosti, které mohly ovlivnit výsledek měření [20].

2.4 Charakteristika kovů sledovaných v této diplomové práci

Podle významu jsou prvky rozdělovány na nezbytné (esenciální), prospěšné (biogenní) a toxické (anabiogenní). Podle množství, potřebného ve výživě se biogenní prvky označují jako makrobiogenní (doporučená potřeba řádově ve stovkách mg), oligobiogenní (potřeba v miligramech, Cu, Zn) a mikrobiogenní čili stopové (potřeba ve zlomcích mg Ni, Cr, Co). U dalších prvků nebyla jednoznačně prokázána nezbytnost nebo potřeba [13].

Některé přechodné kovy jsou ve stopovém množství důležité pro správný metabolismus. Těžké kovy, které se běžně vyskytují v přírodě, nejsou škodlivé, protože se vyskytují pouze ve velmi malém množství. Pokud se však množství těchto kovů zvýší, mohou se projevit negativní účinky [14]. Ochranné působení na lidský organismus závisí nejen na celkovém množství, ale též na formě, v jaké je prvek přítomen (vazba organická, anorganická, komplexní, oxidační stupeň aj.) [13]. Přehled množství některých kovů ve vybraných potravinách je uveden v příloze č. 3 a 4.

2.4.1 Cín

2.4.1.1 Výskyt v lidském těle a biochemické funkce

Účinnost resorpce cínu v gastrointestinálním traktu závisí na mocenství. Vstřebaný cín je vylučován močí a zčásti žlučí. Toxické účinky cínu se objevují až při dlouhodobé konzumaci potravin s vysokým obsahem cínu [4]. Cín je někdy v potravinách silně adsorbován na pektin a to způsobuje obtížnou stravitelnost těchto potravin [5].

2.4.1.2 Výživa

Denní dietární dávka cínu se odhaduje na 3 mg. Tolerovatelná denní dávka cínu pro dospělého člověka je 140 mg. Vysoce toxické jsou především organokovové sloučeniny cínu. Toxické účinky cínu se objevují až při dlouhodobé konzumaci potravin s velmi vysokým obsahem cínu ($1400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) [4]. Při chronické otravě je ovlivněn metabolismus zinku, železa, mědi a jiných esenciálních prvků [5]. Akutní toxicita cínu se projevuje podrážděním žaludku, nevolností a zvracením [18].

2.4.2 Chrom

2.4.2.1 Výskyt v lidském těle a biochemické funkce

Celkový obsah chromu v lidském těle se odhaduje na 5 mg. V těle je distribuován rovnoměrně. Koncentrace v jednotlivých tkáních a orgánech s věkem klesá, s výjimkou plic [4]. Chrom v oxidačním stupni III je esenciálním prvkem, zatímco sloučeniny šestimocného chromu jsou toxické, alergenní, mutagenní a karcinogenní účinky [4]. Chrom je důležitý pro metabolismus sacharidů, tuků a bílkovin [14]. Sloučeniny chromu se také podílejí na udržování strukturní integrity nukleových kyselin. Chrom chrání molekuly RNA proti tepelné denaturaci. V jádrech buněk se chrom akumuluje [4].

2.4.2.2 Výživa

Priměřená dietární dávka chromu je 50–200 μg , přičemž skutečné dávky jsou asi poloviční. Při deficitu chromu byly zjištěny mimo jiné zhoršená glukosou tolerance, trvale zvýšená hladina glukosy v krvi, zvýšená hladina cholesterolu a triacylglycerolů v krevním séru, přítomnost sacharidů v moči [4]. Při deficitu chromu se objevují příznaky podobné

diabetu [21]. Vyskytují se také kardiovaskulární onemocnění. V souvislosti s nedostatkem chromu byly zaznamenány také nervové a mozkové poruchy. Chromité sloučeniny jsou toxické až při mimořádně vysokých dávkách [4]. Mnohem toxičtější jsou však sloučeniny šestimocného chromu. Způsobují rakovinu plic [21]. Mohou způsobit i poruchy růstu, ledvin a jater. Kontakt chromanů s kůží může vyvolat ekzém [4].

2.4.3 Nikl

2.4.3.1 Výskyt v lidském těle a biochemické funkce

V těle dospělého člověka je obsaženo asi 10 mg niklu. Obsah niklu v jednotlivých tkáních a orgánech jsou ovlivněny věkem, pohlavím, okolním prostředím, kouřením a dalšími faktory. Vyskytuje se v plicích, ledvinách, játrech, srdci a kostech. V krevním séru je nikl vázán na různé bílkoviny a z části také na nízkomolekulární látky [4].

Dosud není známa žádná specifická biochemická funkce niklu v živočišných organismech [4]. Je však důležitý pro aktivaci některých enzymů [14]. Je to například kalcineurin, který má fosfatasovou aktivitu vůči fosfoproteinům. Další možnou funkcí niklu je účast na vstřebávání železa [4].

2.4.3.2 Výživa

WHO stanovila doporučenou denní dávku niklu na 100 – 300 µg [14]. Pokusy na zvířatech naznačují, že deficit niklu v dietě vede ke zpomalení růstu [4]. Při nadměrném příjmu se nikl hromadí v plicích a může způsobit bronchiální krvácení nebo kolaps [14]. Sloučeniny niklu mají také dráždivé účinky na kůži [4]. Nikl se do potravin může dostat z životního prostředí nebo při zpracování potravin, a to hlavně při konzervování v plechovkách obsahujících nikl [14].

2.4.4 Hliník

2.4.4.1 Výskyt v lidském těle a biochemické funkce

Hliník není esenciálním prvkem [14]. Hliník je ze zdravého organismu vylučován močí, proto jsou koncentrace v jednotlivých orgánech s výjimkou plic velmi nízké a s věkem se nezvyšují. Celkem je v těle člověka obsaženo asi 35 mg. Při nedostatečné funkci ledvin může dojít k toxickému působení hliníku na organismus. V krvi je hliník vázán na transferin [4]. Přestože je hliník nejrozšířenějším kovem na zemi vůbec, není součástí žádného známého lidského metabolismu [3].

2.4.4.2 Výživa

Průměrné denní dietární dávky hliníku pro dospělé se pohybují od 4 mg do 27 mg. Někdy jsou však denní dávky vyšší. Hlavně při užívání léků neutralizujících žaludeční šťávy. Sloučeniny hliníku jsou také součástí různých kosmetických přípravků a zubních past [4]. Do potravin se hliník dostane při skladování a přípravě jídla v hliníkových obalech a nádobách, nebo přidáním ve formě aditiv [14]. Přímý vstup hliníku do krevního oběhu kontaminovanou infusí nebo dialyzační kapalinou vyvolává osteomalácií, mikrocytární a hypochromíí anémii [4]. Příjem hliníku způsobuje encefalopatii, demenci a Parkinsonovu a Alzheimerovu chorobu [14]. Nejnovější poznatky dokumentují, že vysoké a pravidelné dávky Al mají negativní účinky na lidský organismus- způsobuje omezení činnosti vyšší nervové soustavy (neurotoxický účinek) [1].

2.4.5 Měď

2.4.5.1 Výskyt v lidském těle a biochemické funkce

Tělo dospělého člověka obsahuje asi 100 – 180 mg mědi. Je obsažena především v játrech, ale také v ledvinách, svalstvu, mozku a plicích. V jaterních buňkách je většina mědi vázána v molekulách enzymu superoxiddismutasy, v mozkové tkáni je obsažen metaloprotein cerebroprelin. V krevní plasmě je hlavní vazebnou látkou mědi metaloprotein ceruloplasmin. V erythrocytech je obsažena v dalším proteinu erythrokupreinu [4].

Měď může být jak esenciální tak toxická [14]. Měďnaté ionty jsou součástí aktivních center řady enzymů (cytochrom-*c*-oxidasa, superoxiddismutasa, laktasa, atd.). Tyto enzymy se souhrně nazývají kuproenzymy. Superoxiddismutasa je důležitá pro ochranu před poškozením oxidačními reakcemi. Monoaminoxidasy obsahující měď pravděpodobně ovlivňují pigmentaci kůže a vlasů a lysyloxidasa je nezbytná pro integritu pojivové tkáně. Měď je také nezbytná pro efektivní využití železa a pro biosyntézu některých fyziologicky významných sloučenin [4]. Měď je potřebná pro tvorbu krve a enzymů buněčného dýchání. Jejím zdrojem jsou převážně potraviny živočišného původu [13].

2.4.5.2 Výživa

Doporučená denní dávka mědi je 1,5 mg [13]. Do rostlinných potravin se měď dostane z půdy, zpracováním potravin, používáním některých pesticidů nebo ze znečištěného životního prostředí [14]. Deficit mědi u člověka je velmi vzácný. Při dlouhodobém nižším příjmu se objevují vyšší hladiny cholesterolu v krvi, změny srdečního rytmu a snižuje se glukosová tolerance. Toxicita mědi pro savce je poměrně nízká. Vysoce toxické jsou měďnaté ionty pro ryby [4].

2.4.6 Zinek

2.4.6.1 Výskyt v lidském těle a biochemické funkce

V těle dospělého člověka je obsaženo asi 1,4 – 3,0 g zinku. Vysoké koncentrace se nacházejí především v kůži, vlasech, nehtech, očních tkáních, játrech, ledvinách, slezině a v mužských pohlavních orgánech. V krevní plasmě je zinek vázán především na sérový albumin. V červených krvinkách je obsažen v enzymu karbonátanhydratase [4].

Je to jeden z nejdůležitějších stopových prvků důležitý pro správný růst a vývoj [14]. Je známo více než 200 metaloenzymů, které obsahují zinek (alkoholdehydrogenasa, superoxiddismutasa, alkalická fosfatasa, aldolasa, reverzní transkriptasa, atd.) [4]. Ovlivňuje také energetický metabolismus, účastní se fotochemických procesů vidění a tvorby inzulinu. Podílí se na zvýšení rezistence proti volným radikálům [13].

2.4.6.2 Výživa

Doporučená denní dávka zinku je 15 mg [13]. Pro ženy je to 12 mg [4]. Tolerovatelná denní dávka zinku je 45 mg.kg⁻¹ [11]. Deficit zinku je nebezpečný zejména v dětství. Nedostatek zinku má pak za následek zpomalený růst a nedostatečný vývoj mužských pohlavních orgánů. Dalšími příznaky jsou ztráta chuti, změny na kůži, vypadávání vlasů a nehtů [4]. Nedostatek zinku je způsoben nedostatečným příjmem v potravě, poruchou vstřebávání, nadměrným vylučováním nebo vrozenou vadou metabolismu [14].

Ve vyšších dávkách je zinek toxický. Způsobuje podráždění sliznic trávicího ústrojí a zvracení. Dlouhodobý vysoký příjem zinku vede k některým změnám krevního obrazu [4].

2.4.7 Olovo

2.4.7.1 Výskyt v lidském těle a biochemické funkce

Není znám žádný metabolismus, ve kterém by byla nutná přítomnost olova [22]. Do organismu olovo vstupuje nejen v potravě, ale také plícemi. Resorpce olova je závislá na věku, složení stravy a zdravotním stavu. Vstřebané olovo je transportováno krví do jater a ledvin, kde se kumuluje. Část olova se vylučuje žlučí do střeva a malý podíl olova se vylučuje močí [4]. Při dlouhodobé expozici se olovo hromadí v kostech. Olovem mohou být ohroženy zejména děti. Při vyšší hladině olova v krvi se u dětí objevuje pomalejší mentální i fyzický vývoj, nižší schopnost učení, nižší inteligence, anémie, snížená imunita [22].

Olovo inhibuje syntézu porfyrinů, takže při chronické otravě klesá množství hemoglobinu v erythrocytech a objevuje se anémie. Olovo je inhibitorem dvou enzymů důležitých pro syntézu hemu. Expozice olovu může poškodit centrální i periferní nervový systém [4]. Ovlivňuje také metabolismus vápníku a vitamínu D [22].

2.4.7.2 Výživa

Tolerovatelná denní dávka olova je 250 µg. Skutečné denní dávky se pohybují od 27 µg do 180 µg. Zvýšené dávky olova a následně vyšší hladiny olova v krvi byly zaznamenány u konzumentů vína [4]. Při intoxikaci mohou být poškozeny ledviny nebo játra, poškozuje také krev, nervový a kardiovaskulární systém. V některých případech dochází při otravě olovem k poruchám motoriky končetin, zpomalení pohybových reakcí a podobným symptomům [22]. Neurotické účinky olova jsou zvláště nebezpečné pro děti. Poškození mozku se objevuje při silné expozici [4]. Olovo se ukládá v kostech a mozku. U dětí hrozí nebezpečí encefalopatie, křečí a mentální retardace [3]. Olovo se do potravin může dostat z životního prostředí při pěstování nebo také při konzervování z obalů a to buď z pájek nebo z cínové vrstvy, která také obsahuje malé množství olova [11].

2.4.8 Kadmium

2.4.8.1 Výskyt v lidském těle a biochemické funkce

Do organismu se kadmium dostává prostřednictvím trávicího traktu a plícemi. U kuřáků je příjem kadmia při inhalační expozici srovnatelný s příjmem potravou. Stejně jako olovo je transportováno do jater a ledvin, kde se kumuluje. Při akutní otravě může poškodit ledviny, protože se v nich nejvíce akumuluje. Intoxikace se projeví výskytem bílkovin a cukrů v moči. Při otravách kadmiem dochází také k dekalifikaci, řidnutí a ztenčování kostí [4].

2.4.8.2 Výživa

Tolerovatelná denní dávka kadmia je 70 µg. Skutečné denní dávky kadmia se pohybují od 10 µg do 33 µg [4]. Současné studie naznačují možnou souvislost příjmu kadmia a diabetu. Snižuje hladinu inzulínu a má cytotoxické účinky na slinivku břišní [23]. Kadmium může poškodit ledviny a játra, vykazuje teratogenní a karcinogenní účinky, poškozuje pohlavní orgány a má vliv na krevní tlak [4].

2.5 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS)

ICP-MS je metoda, která byla vyvinuta jako komerční analytická technika v 80. letech 20. století, a od té doby je používána ke stanovení stopových, mikro a makro prvků skoro ve všech analytických disciplínách [24].

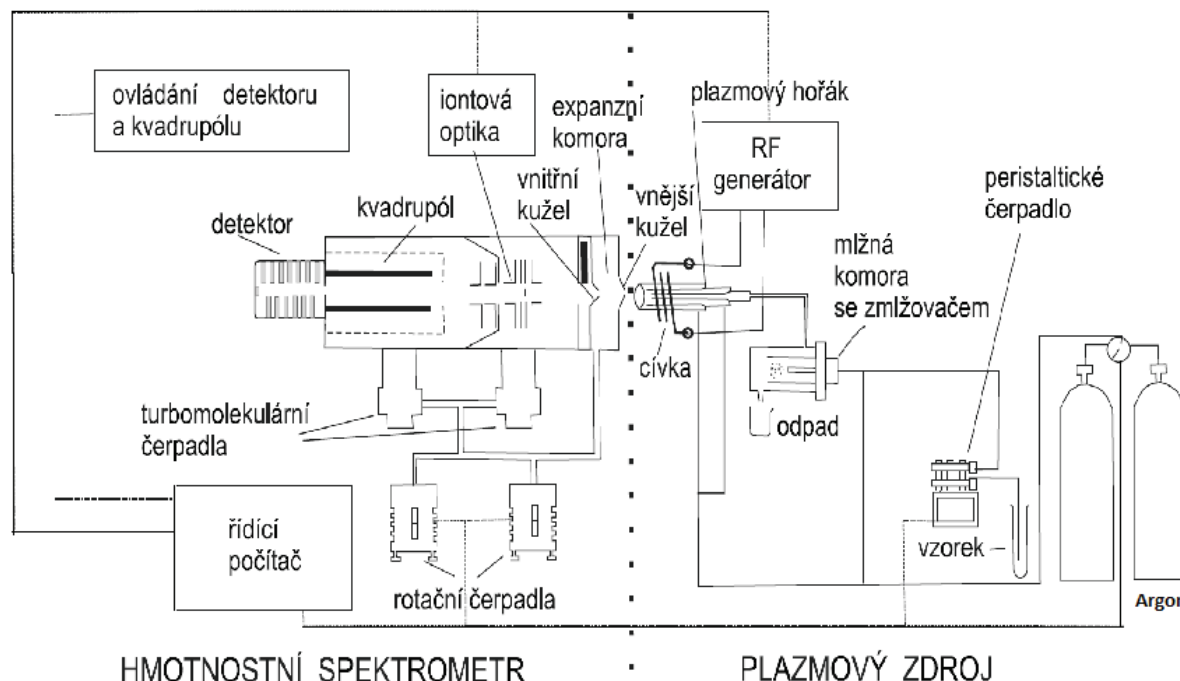
Tato všestranná analytická metoda je často spojena s dalšími technikami. Propojení technik založené na separaci pomocí chromatografie a detekce pomocí ICP-MS je často využíváno pro speciální analýzu [25].

2.5.1 Princip

Obě části této metody, tzn. indukčně vázané plazma (Inductively Coupled Plasma – ICP) a hmotnostní spektrometrie (Mass Spectrometry – MS), byly převzaty z jiných, již existujících analytických technologií. Aby bylo možné tyto techniky propojit, bylo nutné provést jisté úpravy [24]. ICP je zdroj iontů, které jsou dále vedeny do hmotnostního spektrometru. Ionty, které vznikají v plazmatu, jsou urychleny, elektromagneticky separovány podle poměru hmotnosti a náboje (m/z) a detekovány pomocí elektronového násobiče [25].

2.5.2 Instrumentace

Běžný hmotnostní spektrometr obsahuje zmlžovač a mlžnou komoru, iontový zdroj, hmotnostní analyzátor a detektor [26]. Problém při počáteční konstrukci přístroje byl především při spojení obou částí, tj. zdroje iontů a spektrometru. Bylo nutné umožnit pohyb iontů z prostředí atmosférického tlaku, kde se nachází plazmový hořák, do prostředí s vysokým vakuem, ve kterém je umístěn detektor iontů. Schéma ICP MS je zobrazeno na obrázku 4 [27].



Obr. 4: Schéma ICP MS [27].

2.5.2.1 Transport vzorku

Vzorek je do plazmatu veden ve formě aerosolu. Ten se tvoří z roztoku vzorku pomocí jednoduchého pneumatického zmlžovače. Větší kapičky aerosolu jsou odstraněny z proudu plynu v mlžné komoře a ostatní menší kapičky jsou dále unášeny do centrálního kanálu argonového plazmatu [24].

Teplota ve sprejové komoře je udržována pomocí termoelektrického zařízení, aby nedocházelo k výkyvům signálu způsobených rozdílem mezi pokojovou teplotou a teplotou v plazmatu, a aby se snížilo množství rozpouštědla. Snížení množství rozpouštědla v plazmatu vede ke zvýšení teploty plazmatu, snížení oxidačních interferencí a zároveň je usnadněno rozložení matrice [24].

2.5.2.2 Iontový zdroj

Transportem aerosolu vzorku do plazmatu vzniká pára, následně atomy a ionty [27]. Plazma je generováno v proudu argonu procházejícího křemennou trubicí. Hořák je umístěn v centru chlazené měděné cívky, kterou prochází vysokofrekvenční elektrický proud. Vznikající magnetické pole, které vzniká díky elektrickému proudu, způsobuje srážky volných elektronů s atomy argonu, vznikají ionty a množství elektronů, čímž se vytvoří stabilní plasma o vysoké teplotě. Vysokofrekvenční proud vzniká pomocí radiofrekvenčního generátoru (RF), který má výkon až 1 600 W [24]. Obvyklá frekvence radiofrekvenčního generátoru je 27 nebo 40 MHz [27].

Indukčně vázané plazma je velmi vhodným zdrojem iontů. Dosahuje teploty 7 000 – 8 000 K a dochází v něm tak k ionizaci většiny prvků. Minimální energie elektronů potřebná pro ionizaci molekuly se nazývá energie ionizační případně ionizační potenciál [27]. Vzniklé ionty, které se tvoří z původní aerosolové kapičky během asi 10 ms, dosahují nejvyšší úrovně asi 7 mm od konce cívky, což je místo, kde je umístěno rozhraní (interface) spektrometru [24].

2.5.2.3 Interface

Kladně nabitě ionty, které vznikají v plazmatu, se dostávají do vakuového systému spektrometru přes rozhraní tvořené dvěma kónickými kužely [24]. Kužely jsou nejčastěji vyrobeny z niklu nebo platiny [27]. Mají otvory uprostřed, kterými procházejí ionty. Otvory jsou malé, většinou o průměru 1 mm nebo méně, kvůli udržení vysokého vakua v oblasti hmotnostního spektrometru [24]. Tlakový gradient na obou stranách děliče tlaku vytváří paprsek ionizovaných částic, který již vstupuje do vlastního spektrometru. Materiál děličů tlaku musí mít dobrou tepelnou vodivost a musí být inertní vůči používaným rozpouštědlům [27].

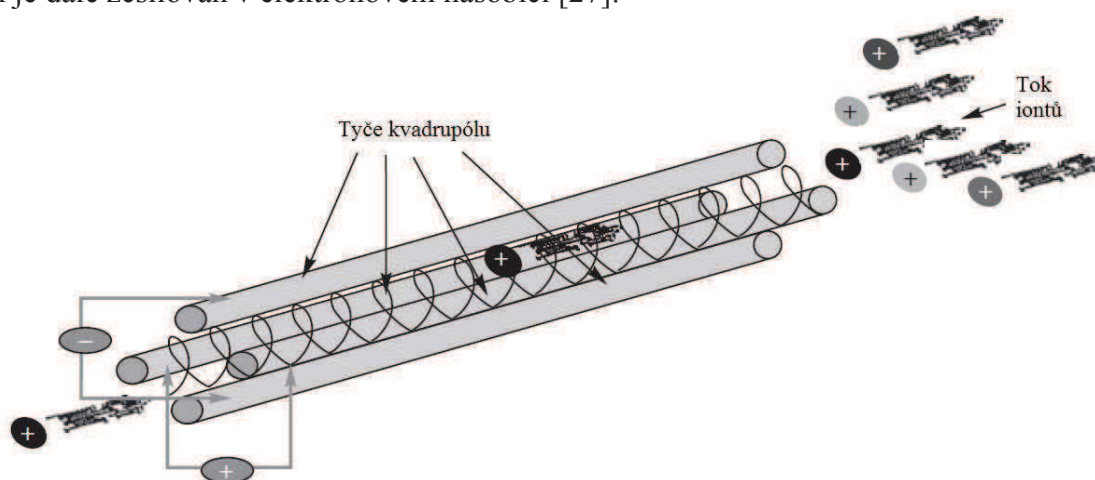
2.5.2.4 Iontová optika

Elektrostatické čočky udržují ionty v kompaktním paprsku, než projdou vakuovým systémem ke konci komory, kde je umístěn hmotnostní spektrometr a detektor. Velmi důležitou funkcí čoček je separace iontů od fotonů a zbytkového neutrálního materiálu [24]. Iontová optika svazek nejprve rozostřuje tak, aby obešel pohlcovač fotonů, poté ho opět zaostře a vhodně urychluje do kvadrupólového separátoru [27].

2.5.2.5 Analyzátor

Nejčastěji používaným analyzátozem je kvadrupól. Kvadrupól využívá kombinace elektrického pole stejnosměrného a střídavého proudu k oddělení iontů na základě poměru jejich hmotnosti a náboje. Poměr stejnosměrného a střídavého elektrického pole je přesně stanoven, ale napětí může být měněno. Při daném nastavení napětí projde přes analyzátor pouze iont o určitém poměru m/z . Kvadrupól rychle skenuje v celém rozsahu hmotností [24].

Kvadrupól tvoří čtyři kovové tyče vyrobené z molybdeny, které oscilací svého elektromagnetického pole umožní pohyb iontu směrem k detektoru. Podmínky na kvadrupólu se mění během zlomků vteřiny a umožňují tak analýzu v celém hmotnostním spektru během několika sekund. Ionty, které neprojdou kvadrupólem, se na některé z tyčí vybijí a jsou odstraněny vakuovými pumpami [27]. Na obrázku (Obr. 5) je znázorněn průlet iontů kvadrupólovým analyzátozem [28]. Ionty prošlé kvadrupólem dopadají na detektor a jejich signál je dále zesilován v elektronovém násobiči [27].

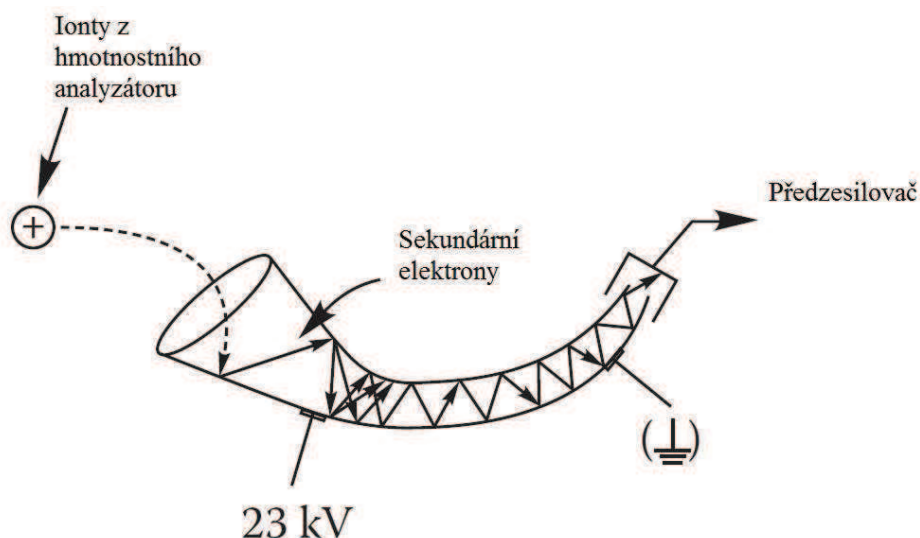


Obr. 5: Schématické zobrazení separace iontů pomocí kvadrupólu [28].

2.5.2.6 Detektor

Ionty prošlé kvadrupólem dopadají na detektor a jejich signál je dále zesilován v elektronovém násobiči [27]. Jakmile přijde pozitivně nabitý iont k ústí detektoru, je vychýlen na první dynodě, na které je vysoké záporné napětí. Po dopadu iontu je uvolněno několik volných elektronů z povrchu dynody. Ty pak narazí na další dynodu. Každý elektron, který dopadne na druhou dynodu, uvolní opět několik elektronů z povrchu, a tak dále [24]. Dopadem jednoho iontu zde vzniká kaskádový tok elektronů, který je zaznamenán jako výsledný signál a je dále zpracován [27]. Výsledný puls je dostatečně velký, aby byl spolehlivě změřen jako počet iontů [24]. Schématické zobrazení detekce iontů pomocí elektronového násobiče je znázorněno níže (Obr. 6) [28].

Elektronový fotonásobič detekuje každý ion, který projde přes kvadrupól. Detektor elektronicky zpracuje a uloží výsledný signál pro každý poměr m/z a vytvoří hmotnostní spektrum. Výsledné spektrum poskytuje jednoduchou a kvalitativní informaci o vzorku. Velikost každého vrcholu je přímo úměrná koncentraci prvku ve vzorku. Kvantitativní výsledky dostaneme porovnáním signálu se signály kalibračních standardů [24].



Obr. 6: Princip elektronového násobiče [30].

2.5.3 Analytické využití

Technika ICP-MS je často používána pro svou výbornou selektivitu, velmi nízké detekční limity pro stopové kovy a polokovy a pro schopnost víceprvkové analýzy [25].

Mezi hlavní výhody této techniky patří široké elementární pokrytí. Touto metodou mohou být teoreticky měřeny všechny prvky, včetně alkalických kovů a kovů alkalických zemin, přechodných prvků, polokovů, vzácných kovů, většiny halogenů a některých nekovů. Další výhodou je výkon metody a rychlost analýzy. Pomocí ICP-MS je možné stanovit více prvků současně. Mezi ostatními laboratorními spektrometrickými technikami vyniká svou rychlostí, citlivostí, dynamickým rozsahem a pokrytím širokého spektra prvků [24]. Výhodou je i získání informací o izotopickém složení, získání jednoduchého spektra, malé rušení, účinná speciální schopnost [26].

Obecným problémem techniky ICP-MS je menší tolerance k vyšším obsahům solí a organických rozpouštědel, spektrální interference a vysoké provozní náklady [27].

2.5.4 Omezující faktory

I když je ICP-MS s kvadrupólovým analyzátozem nesmírně silnou víceprvkovou analytickou technikou, je zatížena některými spektrálními a nespektrálními interferencemi [24]. Spektrální interference jsou většinou způsobeny překryvem isobarických iontů ve spektru a interference nespektrální jsou způsobeny zejména složením matrice [27].

2.5.4.1 Spektrální interference

Mezi hlavní druhy spektrálních interferencí v ICP-MS patří překryv hmotnosti isotopu a jiného prvku, známý jako izobarický překryv (např. ^{114}Sn překrývá ^{114}Cd) [24].

Další možnou interferencí je překryv polyatomických iontů vytvořených kombinací částí z plynu z plazmatu, rozpouštědla vzorku a/nebo matrice vzorku (např. $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ překrývá ^{56}Fe) [24]. V praxi se nejčastěji můžeme setkat s interferujícími polyatomickými částicemi vznikajícími kombinací Ar, O, C, N, Cl, H s dalšími ionty [27]. Polyatomické ionty jsou hlavním zdrojem spektrálních interferencí v ICP-MS [24].

Interference mohou také působit dvojnásobně nabitě ionty, které vznikly ztrátou dvou elektronů namísto jednoho. Protože kvadrupól odděluje ionty podle poměru m/z , bude se jevit

dvojnásobně nabitý iont (M^{2+}) jako iont o poloviční hmotnosti ($M/2$) (např. $^{136}\text{Ba}^{2+}$ překrývá $^{68}\text{Zn}^{+}$) [24]. Poměr mezi ionty nesoucími jeden nebo dva náboje je závislý exponenciálně na poměru prvního a druhého ionizačního potenciálu. Tento poměr však může být snížen pomocí vhodného nastavení měřicích podmínek na hodnotu pod 0,5 % mateřského iontu [27].

2.5.4.2 Nespektrální interference

Vysoké obsahy matričních prvků mohou vyvolávat nespektrální interference (zejména potlačení signálu) tím, že ovlivňují energetické poměry a tudíž i ionizační rovnováhy v plazmatu [27].

V páru dvou prvků s odlišným ionizačním potenciálem způsobuje větší potlačení signálu prvek s nižším ionizačním potenciálem. Potlačení signálu záleží spíše než na poměru koncentrace analytu a koncentrace matričního elementu na absolutních obsazích matričních prvků. Z praxe je známé i zesílení signálů některých prvků přítomností polárních sloučenin uhlíku, zejména nižších alkoholů a kyseliny octové. Tyto interferující vlivy potlačujeme několika způsoby: měřením pomocí externího standardu (způsob známý pod názvem metoda standardního přídatku), pomocí interního standardu a metodou izotopického ředění [27].

2.5.5 Odstranění interferencí

Mnoho rušení může být opraveno matematicky, pokud relativní podíl na rušení píku analytu není příliš velký. Většina laboratoří však tomuto rušení předchází použitím kolizní cely, neboť je její použití jednodušší, měření poskytuje jednoznačné výsledky, může být použita pro různé interference na více analytů a poskytuje lepší přesnost ve velkém množství složitých maticí [24]. V této cele dochází k rozbití interferujících částic kolizemi s He, CH_4 nebo NH_3 . Aby se předcházelo interferencím, používá se jako základní rozpouštědlo roztok HNO_3 (1 - 5 % obj.), který zajistí stabilitu iontů a přítomnost dusíku nezpůsobuje ve větší míře vznik nežádoucích interferujících částic. Při běžných rutinních stanoveních je však většina předpokládaných interferencí minimalizována vhodným nastavením parametrů zamlžovače a iontové optiky. Problémy mohou nastat při analýze vzorků neznámého složení s vysokým obsahem solí či organické hmoty nebo s koncentrovanými kyselinami (zejména H_2SO_4 a HF, které mohou působit destruktivně na vlastní instrumentaci). V těchto případech obecně platí, že vzorky raději vícekrát opakovaně naředíme [27].

Nejjednodušší způsob, jak se vyhnout přímé izobarické interferenci, je vybrat izotop měřeného prvku, který nepodléhá izobarickému rušení, pokud takový existuje. Například ^{114}Cd je rušeno přítomností ^{114}Sn , takže je použito ^{111}Cd , které nemá žádný izobarický překryv. Nevýhodou je možnost zvýšení meze detekce v důsledku malé hojnosti ^{111}Cd , zatímco ^{114}Cd izotopu je v přírodě zastoupeno více. Nicméně interference je odstraněna [24].

Zásadní vliv na výskyt interferencí způsobených polyatomickými ionty mají podmínky v plazmatu. Obecně platí, že pokud je udržována vysoká teplota v plazmatu, sníží se počet polyatomických interferencí, často až na zanedbatelnou hladinu [24].

Externí standard či standardní přídatek zajišťuje stejné podmínky při měření standardu a vzorku. Interní standard je izotop, jehož průběžným měřením umožňujeme řídicímu systému reagovat na běžné změny ve stabilitě signálu přístroje. Pomocí interního standardu systém opravuje výchyly změřené koncentrace analytu vzniklé náhodnou nestabilitou přístroje. Interní standard by se měl svojí hmotností blížit hmotnostem prvků v analyzované škále. Interní standard musí být dobře ionizovatelný prvek, který se v měřeném vzorku nevyskytuje. Ideální interní standard pro dané měření je jeden z izotopů analyzovaného prvku. Je-li použit

takovýto interní standard, hovoříme o metodě izotopického ředění. Tento postup je velmi pracný a náročný, ale ve svém důsledku přesný. Metoda izotopického ředění bývá používána pro analýzu referenčních materiálů a dalších vzorků vyžadujících vysokou přesnost stanovení [27].

2.5.6 Detekční limity

Detekční limity ICP MS jsou v porovnání s jinými spektrálními metodami velmi nízké. Detekční limity řady těžkých prvků se v reálných podmínkách pohybují v ng.l^{-1} (ppt) a pro mnohé další v desetinách $\mu\text{g.l}^{-1}$. ICP-MS předčí řadu metod svým dynamickým rozsahem, který může pokrýt více než čtyři řády. V praxi používáme rozsah o řád nižší. Pro dosažení co nejnižších detekčních limitů je nutné nalézt maximální poměr signál/šum. Poměr signál/šum ovlivňují především průtoky jednotlivých plynů (charakter vstřikovaného aerosolu), výkon RF generátoru, umístění hořáku, výkonnost vakuové techniky, parametry iontové optiky, kvadrupólu a detektoru a v neposlední řadě charakter analytu a matrice [27].

2.5.7 Aplikace

Od komerčního zavedení v 80. letech 20. století vzbudila technika ICP-MS velká očekávání jako elementární detektor i jako zařízení pro měření izotopového složení [26]. Aplikace ICP-MS v laboratořích, kde spolehlivost, stabilita a automatizace byly hlavními prioritami, vedla k rychlému vývoji komerčních přístrojů, které jsou menší, spolehlivé a vysoce automatizované [24].

Technika ICP-MS je používána při radioanalytických stanoveních, prvkové speciaci, stopových analýzách pro výzkum metabolismu a toxicity prvků, zkoumání izotopických poměrů, stanovení původu zemědělských produktů. Aplikuje se také v geologii, archeologii, životním prostředí, biologii [26].

V současnosti je ve světě používáno 10 000 ICP-MS, většina z nich je založena na kvadrupólovém analyzátoru [26].

3 PRAKTICKÁ ČÁST

3.1 Pomůcky, chemikálie a přístroje

3.1.1 Seznam použitých pomůcek

- přístroj na přípravu ultračisté vody PureLab Classic UV (Elga, Marlow, Velká Británie)
- mikropipety Termofisher Scientific (Wanta, Finsko)
- filtrační papír Munktell, 84 g/m² (Batenstein, Německo)
- plastové zkumavky, 50 ml (Merci, Česká republika)
- laboratorní sklo

3.1.2 Seznam použitých chemikálií

- ultraeionizovaná voda (PureLab Water)
- kyselina dusičná 67 %, analpure (Analytika, Praha, Česká republika)
- standardy jednotlivých prvků

3.1.3 Seznam použitých přístrojů

- hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS Thermo X Series, Thermo Electron Corporation, Waltham, USA)

3.2 Postupy stanovení vybraných kovů

3.2.1 Příprava vzorků

Ze 14 vybraných vzorků ovocných kompotů, byla slita šťáva. Šťáva z kompotů byla přefiltrována přes analytický filtrační papír do plastových zkumavek o objemu 50 ml. Vzorky byly naředěny 1:1 tak, že bylo pipetováno 25 ml přefiltrované ovocné šťávy, bylo přidáno 50 µl 67 % kyseliny dusičné v čistotě vhodné pro ultrastopovou analýzu a 25 ml ultračisté vody. Všechny pomůcky byly promyty zředěnou kyselinou dusičnou a ultračistou vodou. Z důvodu velké viskozity šťávy, byly všechny vzorky před měřením ještě zředěny na celkovou koncentraci 1:5. Blank byl připraven stejným postupem, jako vzorky. Vzorky byly přeměřeny hmotnostním spektrometrem s indukčně vázaným plazmatem.

3.2.2 Příprava kalibračních roztoků

Kalibrační roztoky byly připraveny ze standardů použitých prvků. Byly použity kalibrační roztoky o koncentraci 10, 50 a 100 µg.kg⁻¹. Roztoky byly připraveny do odměrných baněk o objemu 50 ml. Do baněk bylo pipetováno 50 µl 67 % kyseliny dusičné v čistotě vhodné pro ultrastopovou analýzu, přidáno vypočítané množství standardů prvků a objem byl doplněn ultračistou vodou na objem 50 ml.

3.3 Vzorky kompotů

Vzorky ovocných konzerv pro analýzu byly zakoupeny v obchodních řetězcích. Přehled zakoupených a následně analyzovaných vzorků kompotů, jejich země původu a hmotnost je uveden v tabulce (Tab. 4). Fotografie vzorků kompotů jsou v příloze 5.

Tab. 4: *Přehled analyzovaných vzorků.*

Druh ovoce	Značka	Země původu	Celková hmotnost výrobku [g]	Hmotnost pevného podílu [g]
Broskve	Hamé	Řecko	820	470
	Pella	Řecko	820	470
	Clever	Řecko	820	470
	Kaiser Franz Josef	Řecko	410	210
	Giana	Řecko	820	470
Mandarinky	Giana	Turecko	312	175
	Euro Shopper	Čína	312	175
	Hamé	Čína	312	175
	Kaiser Franz Josef	Čína	312	175
Ananas	Tesco	Indonésie	425	259
	Hamé	Thajsko	567	340
	Giana	Indonésie	565	340
Jahody	Viva	Čína	410	160
	Strawberries	Čína	410	160

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Šťáva z ovocných kompotů byla po přefiltrování a zředění analyzována pomocí hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem.

Výsledné naměřené hodnoty pro jednotlivé analyzované kovy jsou uvedeny v tabulkách č. 5 - 13. Průměrné hodnoty byly vypočítány ze čtyř měření. Byla stanovena směrodatná odchylka a relativní směrodatná odchylka. U výsledků, jejichž relativní směrodatná odchylka byla větší než 5 %, byly vyloučeny odlehlé hodnoty a průměr vypočítán ze zbývajících tří měření.

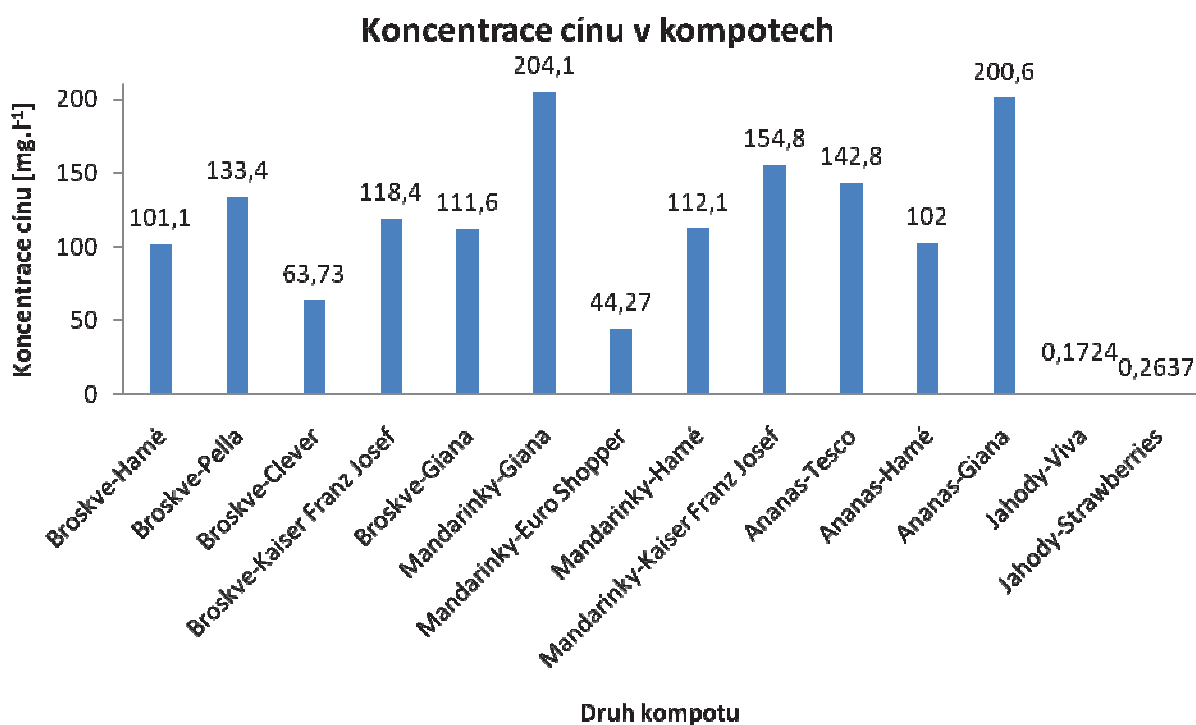
Protože byla analyzována pouze ovocná šťáva, nikoli pevný podíl kompotů, jsou výsledné koncentrace kovů ve šťávě z kompotu uváděny v jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. Hustota jednotlivých šťáv nebyla proměřena, proto nebylo možné přepočítat tyto hodnoty na jednotky $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Lze však předpokládat, že hustota ředěných ovocných šťáv nebyla nijak významně odlišná od hustoty vody, a proto si tyto hodnoty přibližně odpovídají.

4.1 Cín

Denní dietární dávka cínu se odhaduje na 3 mg. Tolerovatelná denní dávka cínu pro dospělého člověka je 140 mg [4]. Podle norem Evropské unie je maximální povolené množství cínu v konzervovaných potravinách 200 mg.kg^{-1} [17].

V tabulce (

Tab. 5) jsou uvedeny průměrné naměřené hodnoty cínu v jednotlivých vzorcích kompotů a schematicky jsou také znázorněny v grafu (Graf 1). Měření bylo prováděno pro izotop cínu ^{118}Sn . Relativní směrodatná odchylka u všech měření byla menší než 4 %.



Graf 1: Koncentrace cínu v kompotech.

Tab. 5

Tab. 5: Naměřená množství cínu ve vzorcích kompotů.

Druh ovoce	Značka	Koncentrace [mg.l ⁻¹]
Broskve	Hamé	101,1 ± 0,4
	Pella	133,4 ± 1,6
	Clever	64 ± 2
	Kaiser Franz Josef	118,40 ± 1,04
	Giana	111,6 ± 0,5
Mandarinky	Giana	204 ± 3
	Euro Shopper	44,27 ± 1,02
	Hamé	112,1 ± 1,5
	Kaiser Franz Josef	155 ± 3
Ananas	Tesco	143 ± 4
	Hamé	102,0 ± 0,6
	Giana	201 ± 6
Jahody	Viva	0,1724 ± 0,0018
	Strawberries	0,2637 ± 0,0027

Podle výzkumu prováděného v Británii má cín schopnost adsorpce na pevné částice. V potravinách se může vázat na pevné části nebo pektin. V pevném podílu kompotu by se tedy měly teoreticky vyskytovat vyšší koncentrace cínu než ve šťávě kompotu [5].

Ze studie státní zemědělské a potravinářské inspekce však vyplývá, že množství cínu v pevném podílu kompotů je podobné jako v nálevu [18]. Knápek a kol. [18] stanovoval množství cínu v mandarinkových, ananasových a broskvových kompotech z českého trhu. Ve všech případech byla naměřena poměrně vysoká množství cínu a v některých případech byly dokonce překročeny maximální povolená množství. V jahodových kompotech byly naopak zjištěny jen velmi nízké koncentrace cínu [18]. Tato práce [18] také potvrdila, že množství cínu roste s dobou skladování otevřeného kompotu, což souvisí s korozí obalového materiálu.

Výsledky naměřené v této diplomové práci se velmi podobaly výsledkům Knápek a kol. [18]. U jahodových kompotů byly také stanoveny velmi malé koncentrace cínu. Množství cínu v mandarinkovém kompotu značky Giana a v ananasovém kompotu značky Giana mírně překračovala maximální povolené množství 200 mg.kg⁻¹. U ostatních vzorků byly koncentrace také vysoké, maximální limity však nebyly překročeny.

Nízké koncentrace cínu v jahodových kompotech mohly být způsobeny použitím jiného obalu nebo lakováním vnitřního povrchu plechovky. Použití jiného druhu obalu by nasvědčovalo i větší množství hliníku v jahodových kompotech oproti ostatním kompotům.

Podle výzkumu univerzity v Pákistánu se v konzervovaných jahodách vyskytuje cín v koncentraci 28,115 mg.kg⁻¹ a v ananasu je koncentrace cínu 29,555 mg.kg⁻¹ [11]. V této diplomové práci se v jahodách nacházelo mnohem nižší množství cínu (asi 100 x). V ananasovém kompotu bylo naopak toto množství vyšší. Tyto rozdíly mohly být způsobeny použitím jiného druhu obalu.

4.2 Chrom

Přiměřená dietární dávka chromu je 50–200 μg [4]. Protože nebyly zjištěny škodlivé účinky chromu na lidský organismus v množstvích, které se běžně v kompotech vyskytuje, nebylo stanoveno maximální povolené množství tohoto prvku v ovocných konzervách [3]. Chrom se z obalového materiálu uvolňuje pouze v oxidační formě Cr^{+III} , takže není zdraví škodlivý [1].

V tabulce (Tab. 6) jsou uvedeny průměrné naměřené hodnoty chromu v jednotlivých vzorcích kompotů. Měření bylo prováděno pro izotop chromu ^{50}Cr . Grafické vyjádření výsledků je zobrazeno v grafu (Graf 2). Stanovení koncentrace chromu ve vzorcích bylo zatíženo vyššími směrodatnými odchylkami měření. Relativní směrodatná odchylka u většiny vzorků byla větší než 5 %. Z těchto důvodů byly z naměřených dat vyloučeny odlehle hodnoty a výsledné hodnoty přepočítány.

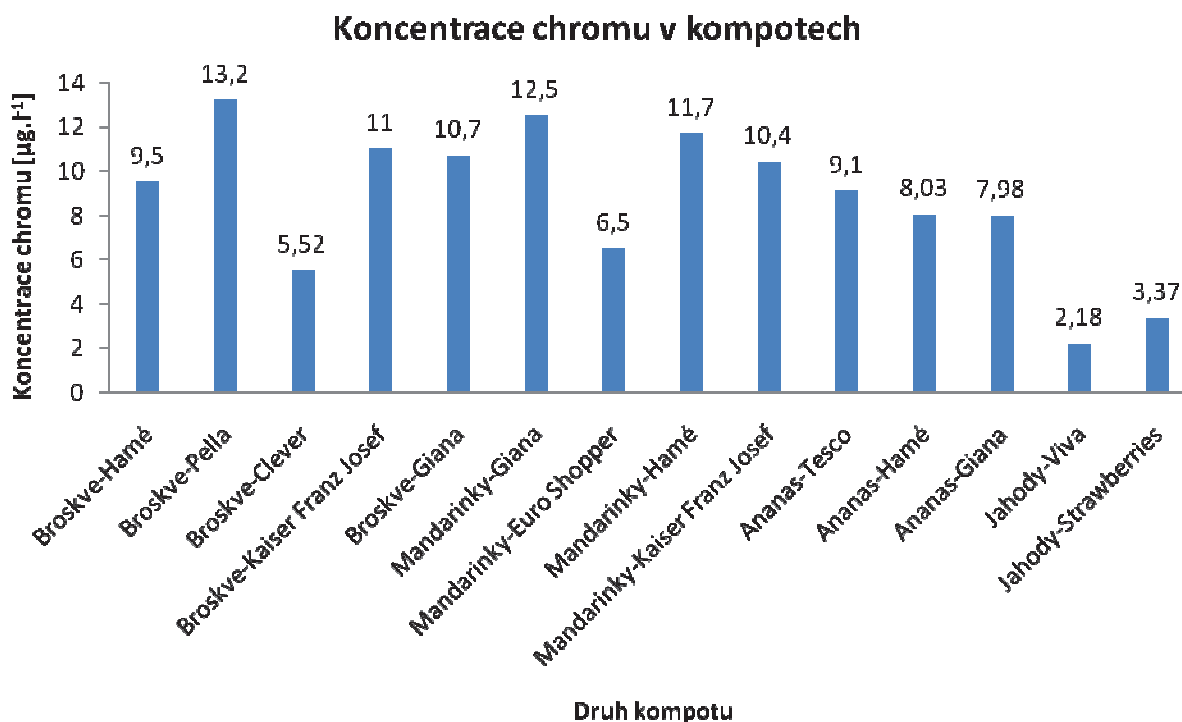
Nižší koncentrace chromu byly zjištěny u jahodových kompotů. V broskvových kompotech se koncentrace chromu pohybovaly kolem $10 \mu\text{g.l}^{-1}$, pouze u broskví značky Clever byla koncentrace $5,52 \mu\text{g.l}^{-1}$. Množství chromu v jednotlivých kompotech se nijak významně nelišilo.

Ve studii, která byla prováděna na univerzitě v Turecku, zaměřené na stanovení prvků pomocí FAAS v konzervovaných potravinách byly zjištěny mnohem vyšší koncentrace chromu, než při tomto stanovení kovů v kompotech. Tyto koncentrace se pohybovaly v rozmezí od $0,19 \text{ mg.Kg}^{-1}$ do $0,52 \text{ mg.Kg}^{-1}$ [14].

Tab. 5

Tab. 6: Naměřená množství chromu ve vzorcích kompotů.

Druh ovoce	Značka	Koncentrace [$\mu\text{g.l}^{-1}$]
Broskve	Hamé	$9,5 \pm 0,3$
	Pella	$13,2 \pm 0,6$
	Clever	$5,52 \pm 0,29$
	Kaiser Franz Josef	$11,0 \pm 0,4$
	Giana	$10,7 \pm 0,5$
Mandarinky	Giana	$12,5 \pm 0,4$
	Euro Shopper	$6,5 \pm 0,3$
	Hamé	$11,7 \pm 0,4$
	Kaiser Franz Josef	$10,4 \pm 0,5$
Ananas	Tesco	$9,1 \pm 0,4$
	Hamé	$8,03 \pm 0,16$
	Giana	$7,98 \pm 0,04$
Jahody	Viva	$2,18 \pm 0,20$
	Strawberries	$3,37 \pm 0,04$



Graf 2: *Koncentrace chromu v kompotech.*

4.3 Nikl

Doporučené denní dávky niklu nebyly určeny. Skutečné dávky se pohybují v rozmezí 150–700 μg za den [4].

Průměrné hodnoty, které byly naměřeny pro nikl, jsou uvedeny v tabulce (Tab. 7), grafické znázornění je v grafu (Graf 3). Měření bylo prováděno pro izotop niklu ^{60}Ni . Analýza vzorku šťávy z broskví značky Clever byla zatížena vyšší směrodatnou odchylkou, proto byly ze souboru dat vyloučeny odlehlé hodnoty a průměrná koncentrace byla spočítána pouze ze zbývajících tří měření. U ostatních vzorků byla relativní směrodatná odchylka nižší než 4 %.

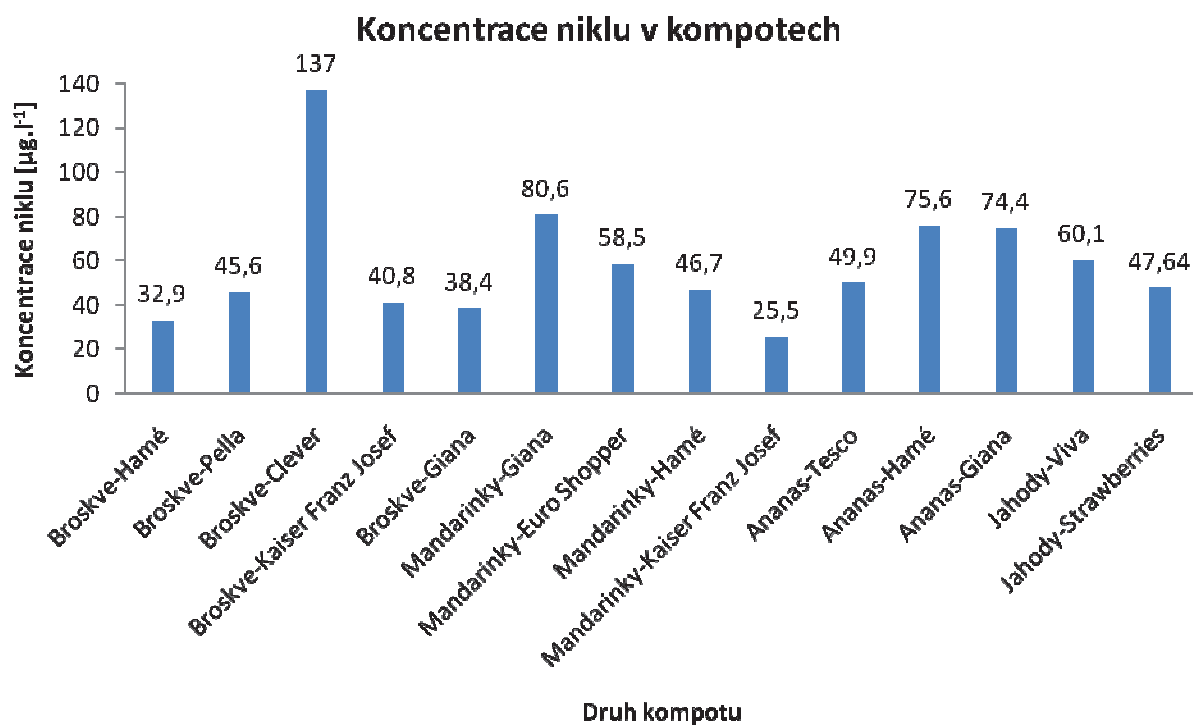
Koncentrace niklu naměřené ve vzorcích kompotů se pohybovaly většinou v desítkách $\mu\text{g.l}^{-1}$, pouze u broskvového kompotu značky Clever byla naměřena hodnota 137 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

V konzervovaných potravinách z Turecka byly naměřeny koncentrace niklu v rozmezí od 0,18 do 0,75 mg.kg^{-1} [14].

Na univerzitě v Pákistánu byla koncentrace niklu v konzervovaných jahodách stanovena na 0,768 mg.kg^{-1} v ananasovém kompotu byla koncentrace niklu 0,498 mg.kg^{-1} [11]. V porovnání s těmito výsledky lze říci, že vzorky analyzované v této diplomové práci obsahovaly podobné nebo nižší koncentrace niklu.

Tab. 7: Naměřené hodnoty niklu v ovocných kompotech.

Druh ovoce	Značka	Koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
Broskve	Hamé	$32,9 \pm 1,3$
	Pella	$45,6 \pm 1,4$
	Clever	137 ± 8
	Kaiser Franz Josef	$40,8 \pm 1,1$
	Giana	$38,4 \pm 1,1$
Mandarinky	Giana	$80,6 \pm 0,7$
	Euro Shopper	$58,5 \pm 0,5$
	Hamé	$46,7 \pm 0,7$
	Kaiser Franz Josef	$25,5 \pm 0,6$
Ananas	Tesco	$49,9 \pm 1,2$
	Hamé	$75,6 \pm 1,1$
	Giana	$74,4 \pm 0,8$
Jahody	Viva	$60,1 \pm 1,0$
	Strawberries	$47,6 \pm 1,5$



Graf 3: Koncentrace niklu v kompotech.

4.4 Hliník

Průměrné denní dietární dávky hliníku pro dospělé se pohybují od 4 mg do 27 mg [4].

Průměrné hodnoty naměřené pro hliník jsou uvedeny níže (Tab. 8). Měření bylo prováděno pro izotop hliníku ^{27}Al . Grafické zpracování výsledků je uvedeno v grafu (Graf 4). Měření bylo poměrně přesné. Větší relativní směrodatná odchylka byla zjištěna pouze u výsledků měření ananasového kompotu značky Tesco a u všech broskvových kompotů. Proto byly tyto hodnoty přepočítány po vyloučení odlehlých hodnot. U broskvových kompotů značky Hamé, Kaiser Franz Josef a Giana se koncentrace hliníku pohybovala pod limitem detekce přístroje ICP-MS.

V jahodových kompotech byly naměřeny vyšší koncentrace hliníku než v jiných vzorcích. Vyšší množství hliníku bylo zjištěno také v broskvovém kompotu značky Clever. V dalších broskvových kompotech však nebyl hliník detekován nebo bylo zjištěno pouze malé množství tohoto prvku.

Tuzen a Solyak [14] stanovili koncentrace hliníku v koncentrovaném ovoci z Turecka v rozmezí od 0,93 do 3,17 mg.kg⁻¹. Koncentrace hliníku stanovené v této diplomové práci byly nižší. Pouze u jahodového kompotu značky Viva, odpovídala koncentrace hodnotám zjištěným touto studií.

Tab. 8: Naměřená množství hliníku v ovocných kompotech.

Druh ovoce	Značka	Koncentrace [$\mu\text{g.l}^{-1}$]
Broskve	Hamé	N*
	Pella	$3,14 \pm 0,22$
	Clever	70 ± 5
	Kaiser Franz Josef	N*
	Giana	N*
Mandarinky	Giana	$37,4 \pm 0,5$
	Euro Shopper	$27,06 \pm 0,15$
	Hamé	$33,2 \pm 1,0$
	Kaiser Franz Josef	$28,6 \pm 0,4$
Ananas	Tesco	$7,1 \pm 0,4$
	Hamé	$7,7 \pm 0,3$
	Giana	$53,3 \pm 1,0$
Jahody	Viva	$106,7 \pm 1,8$
	Strawberries	$70,0 \pm 2,8$

N* množství menší než detekční limit



Graf 4: *Koncentrace hliníku v kompotech.*

4.5 Měď

Doporučená denní dávka mědi je 1,5–3,0 mg pro dospělého jedince [4]. V ovoci je průměrně obsaženo 0,5 mg mědi na Kg ovoce. Přípustné množství mědi bylo stanoveno na 5 mg.kg⁻¹ [13].

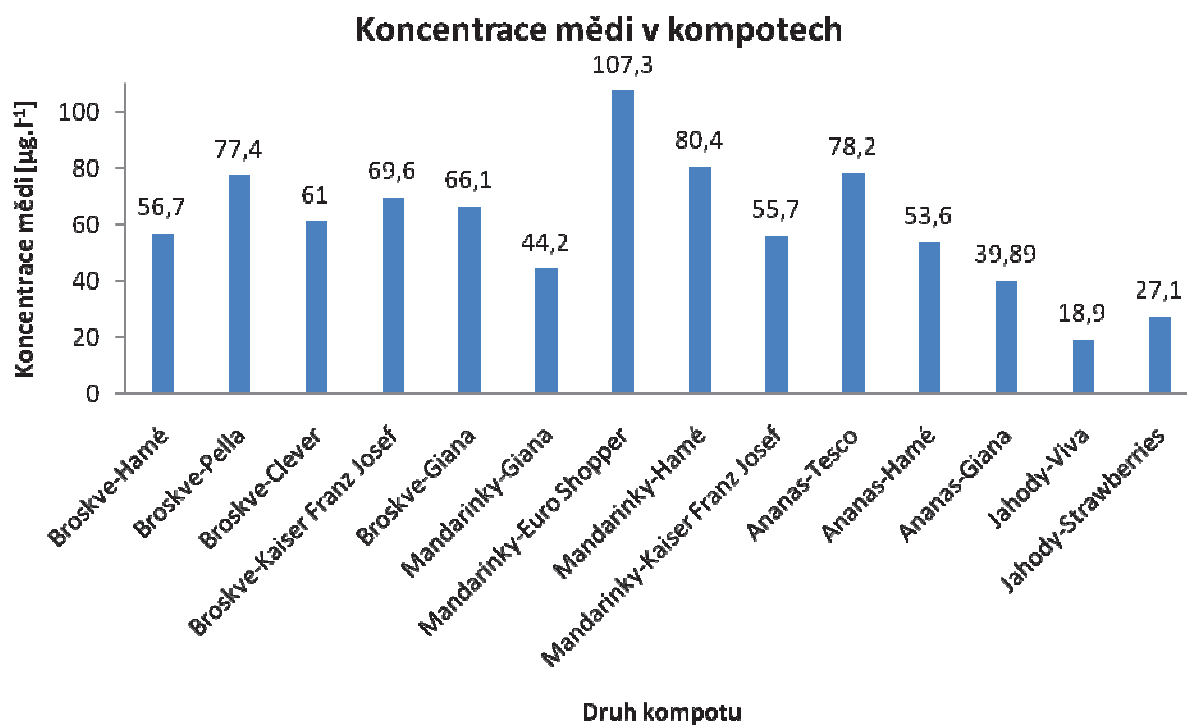
Naměřené hodnoty mědi v ovocných kompotech jsou uvedeny v tabulce (Tab. 9). Výsledky měření jsou vyjádřeny také graficky (Graf 5). Měření bylo prováděno pro izotop mědi ⁶⁵Cu. Při zpracování výsledků analýzy broskvového kompotu značky Clever byla vyloučena jedna odlehlá hodnota a výsledná průměrná koncentrace vypočítána ze zbývajících měření.

Naměřené hodnoty se pohybovaly v řádech desítek µg.l⁻¹. U jahodových kompotů byly zjištěny nižší koncentrace než v jiných vzorcích. Nejvyšší obsah mědi byl stanoven v mandarinkách značky Euro Shopper. Koncentrace mědi se lišily i v rámci jednotlivých ovocných druhů kompotů. Pouze u broskví se tyto hodnoty výrazně nelišily. V žádném analyzovaném vzorku nebylo překročeno maximální přípustné množství mědi.

Podle studie prováděné na turecké univerzitě byly v konzervovaných potravinách zjištěny koncentrace mědi v rozmezí od 2,85 do 7,77 mg.kg⁻¹ [14]. Igbal a kol. [11] stanovil koncentraci mědi v jahodovém kompotu na 1,433 mg.kg⁻¹ a v ananasovém kompotu na 1,533 mg.kg⁻¹. V této diplomové práci byly stanovené koncentrace mědi výrazně nižší.

Tab. 9: Naměřená množství mědi ve vzorcích kompotů.

Druh ovoce	Značka	Koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
Broskve	Hamé	$56,7 \pm 1,8$
	Pella	$77,4 \pm 2,0$
	Clever	61 ± 3
	Kaiser Franz Josef	$69,6 \pm 1,3$
	Giana	$66,1 \pm 1,7$
Mandarinky	Giana	$44,2 \pm 0,4$
	Euro Shopper	$107,30 \pm 0,15$
	Hamé	$80,4 \pm 0,6$
	Kaiser Franz Josef	$55,70 \pm 0,25$
Ananas	Tesco	$78,2 \pm 1,4$
	Hamé	$53,6 \pm 0,7$
	Giana	$39,89 \pm 0,19$
Jahody	Viva	$18,9 \pm 0,5$
	Strawberries	$27,1 \pm 0,6$



Graf 5: Koncentrace mědi v kompotech.

4.6 Zinek

Doporučená denní dávka pro dospělého muže je 15 mg a pro ženy 12 mg [4]. V ovoci je průměrně obsaženo $1,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ zinku [13]. Nejvyšší přípustné množství zinku v ovocných šťávách bylo stanoveno na $5,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ [29].

Koncentrace zinku stanovené v kompotech zakoupených v obchodní síti ČR (Brno) jsou uvedeny níže (Tab. 10) a schematicky jsou ukázány v grafu (Graf 6). Měření bylo prováděno pro izotop zinku ^{66}Zn .

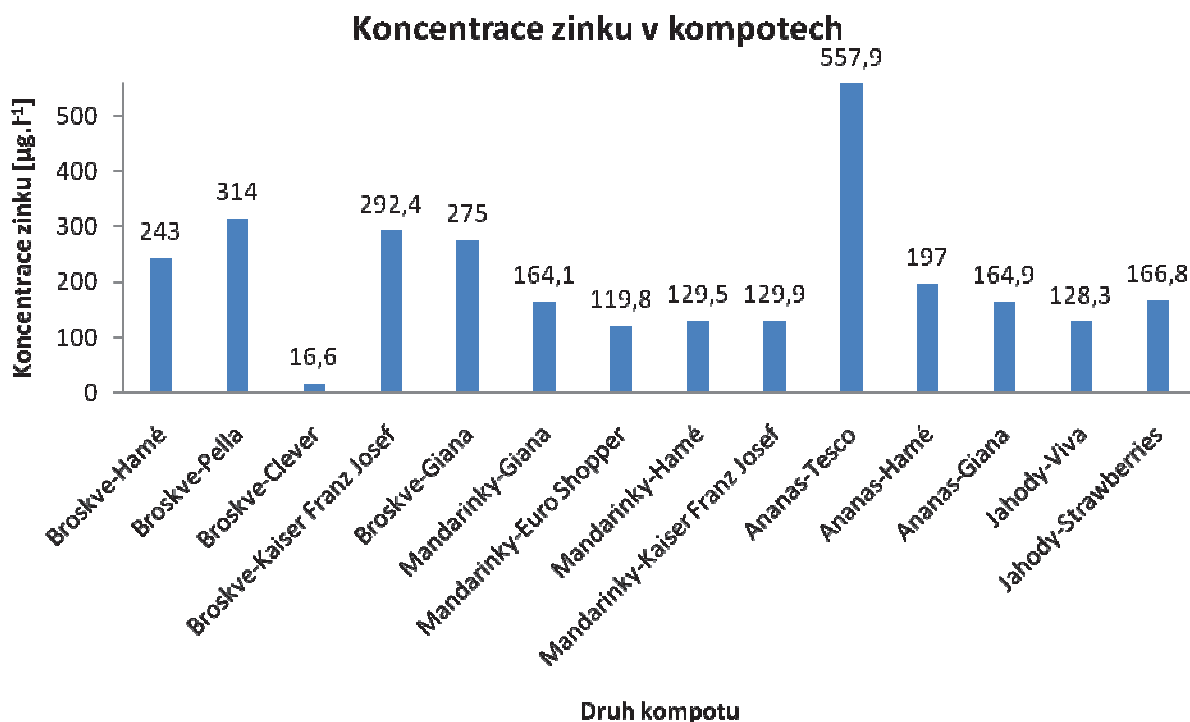
Koncentrace zinku v kompotech se pohybovala řádově ve stovkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. U broskví značky Clever byla naměřena koncentrace pouze $16,6 \mu\text{g.l}^{-1}$. Nejvyšší množství zinku bylo zjištěno u ananasového kompotu značky Tesco. U všech mandarinkových kompotů byly zjištěny podobné hodnoty.

Při analýze konzervovaných potravin pomocí FAAS v Turecku byly zjištěny koncentrace zinku $8,46 - 21,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ [14]. Ve všech vzorcích kompotů v této diplomové práci byly naměřeny mnohem nižší koncentrace.

Při výzkumu prováděném na pákistánské univerzitě byla koncentrace zinku v jahodovém kompotu stanovena na $0,530 \text{ mg.kg}^{-1}$ a v ananasovém kompotu na $0,763 \text{ mg.kg}^{-1}$ [11]. V porovnání s touto diplomovou prací byly tyto koncentrace zinku opět vyšší, srovnatelné byly pouze u kompotu značky Tesco.

Tab. 10: Naměřená množství zinku ve vzorcích kompotů.

Druh ovoce	Značka	Koncentrace [$\mu\text{g.l}^{-1}$]
Broskve	Hamé	243 ± 5
	Pella	314 ± 7
	Clever	$16,6 \pm 0,3$
	Kaiser Franz Josef	$292,4 \pm 2,7$
	Giana	275 ± 6
Mandarinky	Giana	$164,1 \pm 0,6$
	Euro Shopper	$119,8 \pm 0,6$
	Hamé	$129,5 \pm 0,3$
	Kaiser Franz Josef	$129,9 \pm 0,6$
Ananas	Tesco	$557,9 \pm 1,2$
	Hamé	197 ± 4
	Giana	$164,9 \pm 1,7$
Jahody	Viva	$128,3 \pm 1,2$
	Strawberries	$166,8 \pm 1,7$



Graf 6: *Koncentrace zinku v kompotech.*

4.7 Olovo

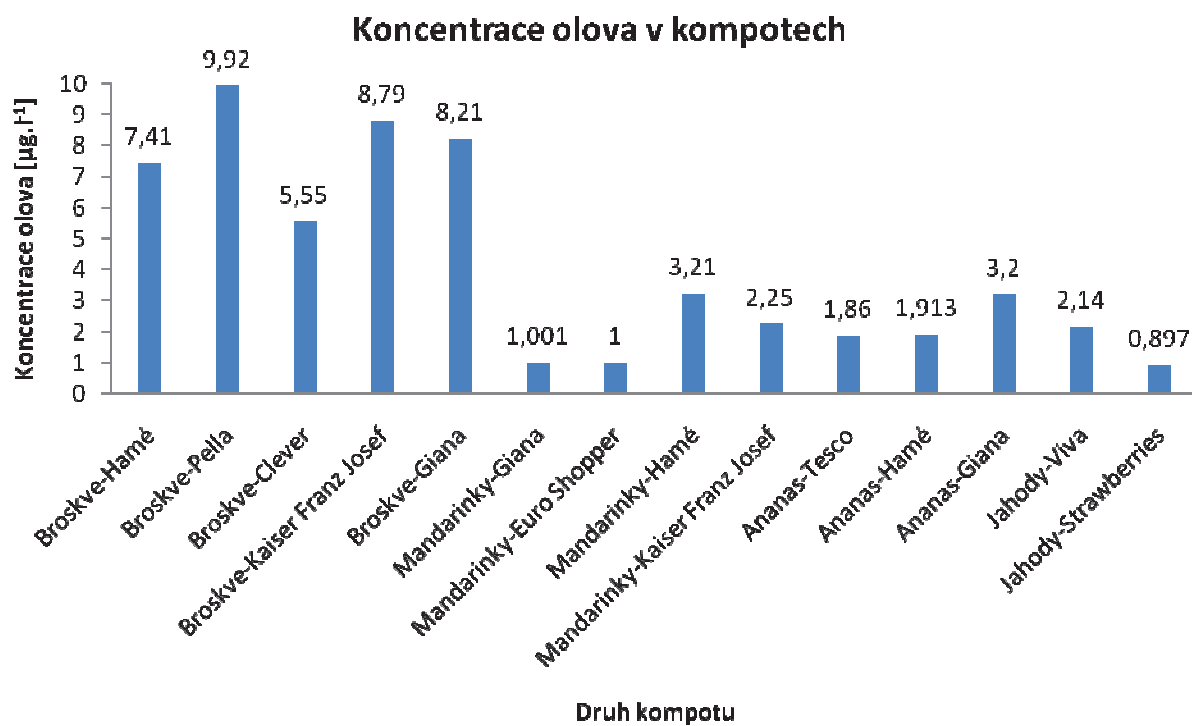
Tolerovatelná denní dávka olova je 250 µg. Skutečné denní dávky se pohybují od 27 µg do 180 µg [4]. Přípustné množství olova v ovoci bylo stanoveno na 0,1 mg.kg⁻¹ s výjimkou drobného a bobulovitého ovoce. Pro bobulovité ovoce bylo přípustné množství stanoveno na 0,2 mg.kg⁻¹. V ovocných šťávách a džusech je přípustné množství olova 0,05 mg.kg⁻¹ [17]. Obsah olova v potravinách rostlinného původu je závislý především na obsahu tohoto kovu v půdě [4].

Průměrné naměřené koncentrace olova v ovocných kompotech jsou uvedeny v tabulce (Tab. 11) a znázorněny v grafu (Graf 7). Měření bylo prováděno pro izotop olova ²⁰⁸Pb. Relativní směrodatné odchylky všech stanovení byly menší než 4 %.

Výzkumem prováděným na pákistánské univerzitě byla zjištěna koncentrace olova v jahodách 0,365 mg.kg⁻¹ a v ananasu 0,443 mg.kg⁻¹ [11]. Tato množství přesahují maximální povolená množství olova v kompotovaném ovoci. V této diplomové práci se koncentrace olova pohybovaly do 10 µg.l⁻¹. U všech broskvových kompotů byly koncentrace olova vyšší (nad 5 µg.l⁻¹) v porovnání s ostatními druhy kompotů.

Tab. 11: Naměřená množství olova ve vzorcích kompotů.

Druh ovoce	Značka	Koncentrace [$\mu\text{g.l}^{-1}$]
Broskve	Hamé	$7,41 \pm 0,09$
	Pella	$9,92 \pm 0,08$
	Clever	$5,55 \pm 0,18$
	Kaiser Franz Josef	$8,79 \pm 0,10$
	Giana	$8,21 \pm 0,09$
Mandarinky	Giana	$1,001 \pm 0,022$
	Euro Shopper	$1,000 \pm 0,013$
	Hamé	$3,21 \pm 0,09$
	Kaiser Franz Josef	$2,25 \pm 0,05$
Ananas	Tesco	$1,86 \pm 0,08$
	Hamé	$1,913 \pm 0,014$
	Giana	$3,20 \pm 0,12$
Jahody	Viva	$2,14 \pm 0,03$
	Strawberries	$0,897 \pm 0,006$



Graf 7: Koncentrace olova v kompotech.

4.8 Kadmium

Tolerovatelná denní dávka kadmia je 70 μg . Skutečné denní dávky kadmia se pohybují od 10 μg do 33 μg [4]. Příпустné množství kadmia v ovoci bylo stanoveno na 0,05 mg.kg^{-1} [17]. Obsah kadmia v potravinách rostlinného původu je závislý především na obsahu tohoto kovu v půdě [4].

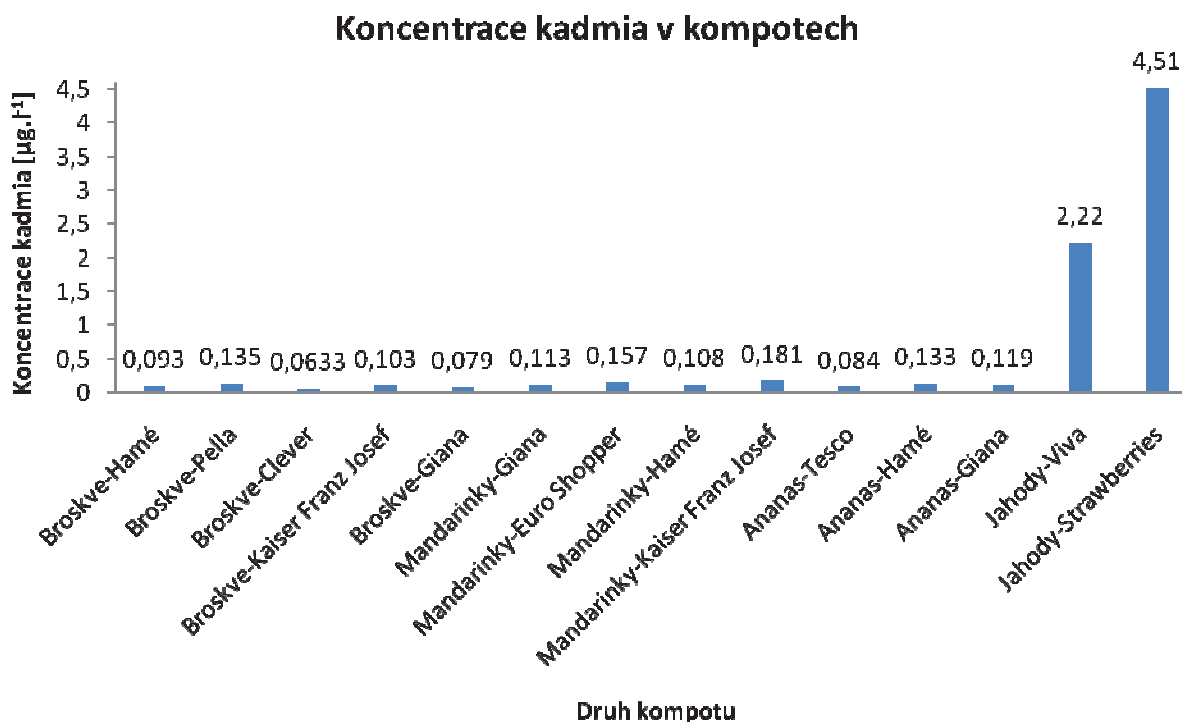
Výsledky analýzy kadmia ve vzorcích kompotů jsou uvedeny níže (Tab. 12). Měření bylo prováděno pro izotop kadmia ^{111}Cd . Hodnoty stanovených koncentrací byly vyneseny také do grafu (Graf 8). Obsah kadmia ve vzorcích byl velmi nízký, proto byla měření zatížena poměrně velkou chybou. V některých případech byla relativní směrodatná odchylka větší než 5 % i po vyloučení odlehlých hodnot.

U jahodových kompotů bylo množství kadmia výrazně vyšší než u ostatních druhů kompotů. V ostatních případech se koncentrace kadmia pohybovala kolem 0,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Igbal a kol. uvádí koncentraci kadmia v jahodovém kompotu z Pákistánu 0,059 mg.kg^{-1} a v ananasovém kompotu 0,032 mg.kg^{-1} [11].

Tab. 12: Naměřená množství kadmia ve vzorcích kompotů.

Druh ovoce	Značka	Koncentrace [$\mu\text{g.l}^{-1}$]
Broskve	Hamé	0,093 $\pm$ 0,008
	Pella	0,135 $\pm$ 0,007
	Clever	0,0633 $\pm$ 0,0019
	Kaiser Franz Josef	0,103 $\pm$ 0,012
	Giana	0,079 $\pm$ 0,005
Mandarinky	Giana	0,113 $\pm$ 0,011
	Euro Shopper	0,157 $\pm$ 0,007
	Hamé	0,108 $\pm$ 0,011
	Kaiser Franz Josef	0,181 $\pm$ 0,004
Ananas	Tesco	0,084 $\pm$ 0,006
	Hamé	0,133 $\pm$ 0,005
	Giana	0,119 $\pm$ 0,004
Jahody	Viva	2,22 $\pm$ 0,04
	Strawberries	4,51 $\pm$ 0,08



Graf 8: *Koncentrace kadmia v kompotech.*

4.9 Antimon

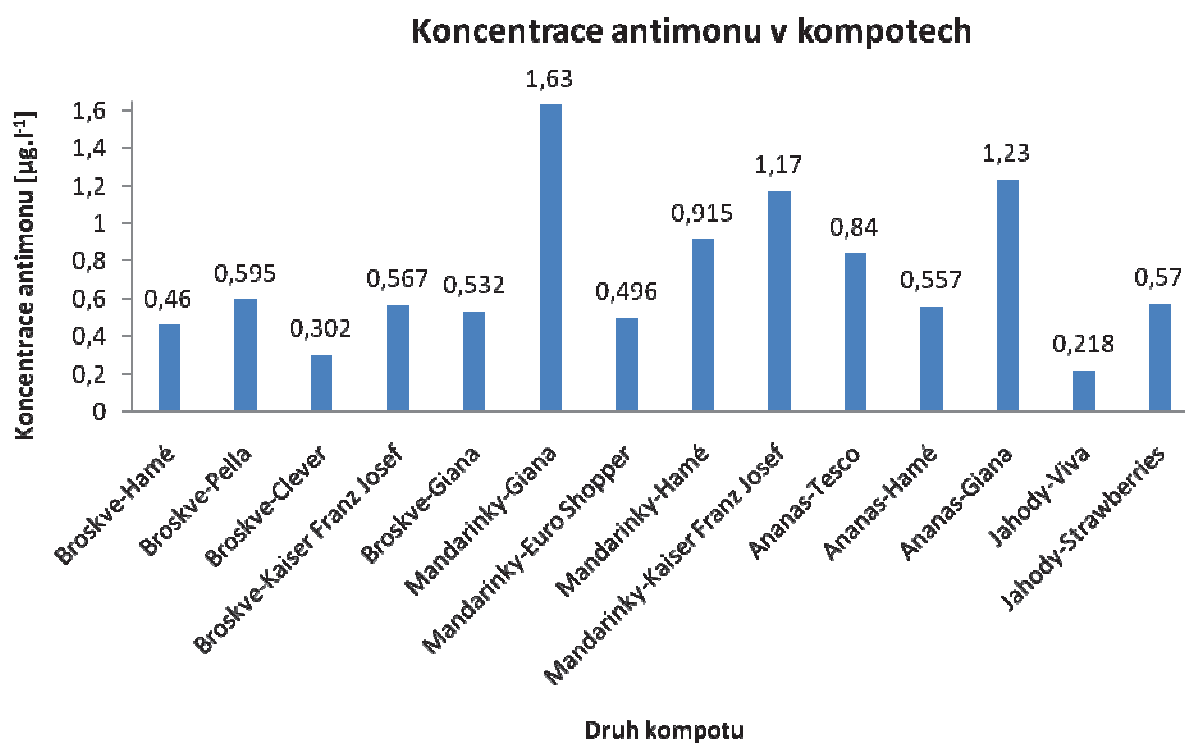
WHO stanovila prozatímní tolerovatelnou denní dávku antimonu na 6 µg na kg tělesné hmotnosti. Běžně denní dávka lidí je kolem 5 µg [30].

Průměrné koncentrace antimonu stanovené v ovocných kompotech jsou uvedeny níže (Tab. 13). Graficky jsou naměřené výsledky zobrazeny v grafu (Graf 9). Měření bylo prováděno pro izotop antimonu ¹²¹Sb. Při analýze jahodových kompotů, ananasového kompotu značky Giana a broskvového kompotu značky Clever byly výsledky zatíženy vyšší hodnotou relativní směrodatné odchylky. Po vyloučení odlehlých hodnot byly výsledné průměrné koncentrace vypočítány ze zbylých tří stanovení.

Koncentrace antimonu v kompotech naměřené v této práci nepřekračovaly povolené limity. Pohybovaly se do 2 µg.kg⁻¹. V broskvových a jahodových kompotech byly naměřené hodnoty o něco nižší než v mandarinkových a ananasových kompotech. Nejvyšší koncentrace antimonu byla zjištěna v mandarinkovém kompotu značky Giana.

Tab. 13: Naměřená množství antimonu ve vzorcích kompotů.

Druh ovoce	Značka	Koncentrace [$\mu\text{g.l}^{-1}$]
Broskve	Hamé	$0,46 \pm 0,01$
	Pella	$0,595 \pm 0,016$
	Clever	$0,302 \pm 0,004$
	Kaiser Franz Josef	$0,567 \pm 0,017$
	Giana	$0,532 \pm 0,024$
Mandarinky	Giana	$1,63 \pm 0,05$
	Euro Shopper	$0,496 \pm 0,008$
	Hamé	$0,915 \pm 0,028$
	Kaiser Franz Josef	$1,17 \pm 0,03$
Ananas	Tesco	$0,84 \pm 0,04$
	Hamé	$0,557 \pm 0,012$
	Giana	$1,23 \pm 0,06$
Jahody	Viva	$0,218 \pm 0,017$
	Strawberries	$0,57 \pm 0,04$



Graf 9: Koncentrace antimonu v kompotech.

5 ZÁVĚR

Předmětem této diplomové práce bylo stanovení koncentrace vybraných kovů v ovocných kompotech. Pro toto stanovení bylo vybráno 14 různých kompotů. Jednalo se o mandarinkové, ananasové, broskvové a jahodové kompoty. Tyto konzervy byly zakoupeny v obchodní síti v České republice (v Brně). Byly stanoveny koncentrace kovů esenciálních a toxických, konkrétně cínu, chromu, niklu, hliníku, mědi, zinku, olova, kadmia a antimonu. Všechny tyto prvky se běžně vyskytují v kovových obalových materiálech. Sledované kovy byly v této práci popsány z hlediska výživy a biochemických funkcí v organismu.

Konzervovány jsou různé druhy ovoce. Podle druhu ovoce se liší výroba kompotu. Pro výrobu kovových obalových materiálů se používá hlavně ocel, cín, hliník a chrom. Plechovky mohou být vyráběny různými způsoby a mohou být ošetřeny různou povrchovou úpravou. Tato povrchová úprava má sloužit především jako ochrana proti korozi. Koroze a migrace jsou hlavní způsoby přechodu kovu z obalu do potravin. Koroze je ovlivněna mnoha faktory, jako jsou přítomnost kyslíku nebo dusičnanů, pH, teplotou skladování nebo přítomností přírodních barviv.

V diplomové práci jsou popsány také techniky, kterými je možné analyzovat kovy v potravinách. Protože se jedná ve většině případů o stopová množství, musí být tyto techniky velmi citlivé. Jedná se tedy především o AAS s různým způsobem atomizace a ICP-AES. Pro analýzu různých kovů je potřeba použít jiné druhy mineralizace, aby bylo měření co nejpresnější. Normou je upraveno pouze stanovení cínu v konzervovaných potravinách pomocí techniky AAS.

Pro stanovení kovů v této práci byla použita technika ICP-MS. Metoda byla vybrána především pro svou citlivost a také možnost víceprvkové analýzy.

Byla analyzována pouze šťáva z kompotů, protože ta je v přímém kontaktu s povrchem obalového materiálu a při korozi nebo migraci přecházejí prvky nejprve do ní.

Po porovnání výsledků s maximálními povolenými koncentracemi udávanými příslušnou normou bylo zjištěno, že množství cínu v kompotech je v některých případech vyšší, než maximální povolené množství. Limity však byly překročeny pouze o několik $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Koncentrace ostatních kovů povolená množství nepřekračovala. Porovnáním naměřených výsledků s jinými dostupnými výsledky lze říci, že koncentrace kovů v kompotech je výrazně nižší než např. v kompotech z Turecka či Pákistánu. Výsledky ostatních studií prováděných v ČR zaměřených na sledování koncentrací cínu v kompotech byly porovnatelné s výsledky naměřenými v této diplomové práci.

Výsledky měření jahodových kompotů potvrdily, že zvolený obal může výrazně ovlivňovat koncentrace cínu a dalších kovů v kompotech, vzorky jahod totiž byly baleny v jiných, patrně povrchově upravených plechovkách a výrazně nižší koncentrace cínu než ostatní kompoty. Tyto kompoty naopak obsahovaly vyšší koncentrace hliníku a kadmia.

I když koncentrace kovů v kompotech nepřekračují povolená množství, jsou v nich přítomny ve vyšších koncentracích než je u ovoce běžné. Při dlouhodobém příjmu vyšších množství kovů se mohou objevit potíže způsobené chronickou otravou. Proto by měly být koncentrace kovů (zvláště cínu) v konzervovaném ovoci sledovány. Pozornost by také měla být věnována vývoji a využívání nových povrchových úprav konzerv či jiných nekovových obalových materiálů.

6 POUŽITÉ ZKRATKY

AAS	atomová absorpční spektrometrie
D&I	drawing and ironing- tažení s protahováním
DRD	drawn and redrawn- opakované tažení
EC	pocínovaný plech
ECCS	elektrolyticky pochromovaný plech
EFSA	Evropský úřad pro bezpečnost potravin
ETAAS	elektrotermická atomová absorpční spektrometrie
FAAS	plamenová atomová absorpční spektrometrie
ICP	indukčně vázané plazma
ICP-AES	atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
MS	hmotnostní spektrometrie
NPM	nejvyšší přípustné množství
RF	radiofrekvenční
SCF	Vědecký výbor pro potraviny
WHO	Světová zdravotnická organizace

7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] KAČEŇÁK, Igor. *Obaly a obalová technika*. 1. vyd. Bratislava: SVŠT, 1990, 178 s. ISBN 80-227-0301-X.
- [2] Vyhláška Ministerstva zdravotníctví o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmý. In: *38/2001 Sb.* Ministerstvo zdravotníctví, 2001, 013.
- [3] ROBERTSON, Gordon L. *Food packaging: principles and practice*. 2nd ed. Boca Raton: Taylor, 2006, 550 s. Food science and technology, 152. ISBN 0-8493-3775-5.
- [4] VELÍŠEK, Jan. *Chemie potravin*. Rozš. a přeprac. 3. vyd. Tábor: OSSIS, 2009, 580 s. ISBN 978-80-86659-17-6.
- [5] BLUNDEN, Steve a Tony WALLACE. Tin in canned food: a review and understanding of occurrence and effect. *Food and Chemical Toxicology*. 2003, roč. 41, č. 12, s. 1651-1662. ISSN 02786915. DOI: 10.1016/S0278-6915(03)00217-5. Dostupné z: < <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0278691503002175> >.
- [6] Can Making Process : Manufacturing Process of TULC. *TOYO SEIKAN* [online]. [cit. 2. 5. 2012]. Dostupné z: < <http://www.toyo-seikan.co.jp/e/technique/can/making/> >.
- [7] Can seamers. *Packaging technology* [online]. 27. 2. 2012 [cit. 2. 5. 2012]. Dostupné z: < <http://packaging-technology.org/43-can-seamers.html> >.
- [8] DRDÁK, Milan. *Technológia rastlinných neúdržných potravín*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1989, 301 s. ISBN 80-050-0121-5.
- [9] DRDÁK, Milan. *Základy potravinárskych technológií spracovania rastlinných a živočíšnych surovín, cereálne a fermentačné technológie uchovávanie, hygiena a ekológia potravín*. 1. vyd. Bratislava: Malé Centrum, 1996, 511 s. ISBN 80-967-0641-1.
- [10] KADLEC, Pavel. *Technologie potravin I*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2002, 300 s. ISBN 80-708-0509-9.
- [11] IQBAL, SAADIA FAIZ a AASIA HASHMI. ANALYSIS OF VARIATION IN CONCENTRATION OF ESSENTIAL AND NON ESSENTIAL ELEMENTS IN CANNED AND FRESH FOOD. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2009, roč. 33, č. 2, s. 186-203. ISSN 01458892. DOI: 10.1111/j.1745-4549.2008.00241.x. Dostupné z: < <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1745-4549.2008.00241.x> >.
- [12] CAPAR, Stephen G., William R. MINDAK a John CHENG. Analysis of food for toxic elements. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2007-8-22, roč. 389, č. 1, s. 159-169. ISSN 1618-2642. DOI: 10.1007/s00216-007-1433-6. Dostupné z: < <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s00216-007-1433-6> >.
- [13] KOPEC, Karel. *Tabulky nutričních hodnot ovoce a zeleniny*. Vyd. 1. Praha: ÚZPI, 1998, 72 s. ISBN 80-861-5364-9.
- [14] TUZEN, Mustafa a Mustafa SOYLAK. Evaluation of trace element contents in canned foods marketed from Turkey. *Food Chemistry*. 2007, roč. 102, č. 4, s. 1089-1095. ISSN 03088146. DOI: 10.1016/j.foodchem.2006.06.048. Dostupné z: < <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030881460600536X> >.
- [15] Zákon o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů. In: *258/2000 Sb.* Parlament České republiky, 2000, 74.
- [16] Zákon o potravinách a tabákových výrobcích a o změně a doplnění některých souvisejících zákonů. In: *110/1997 Sb.* Parlament České republiky, 1997, 38.

- [17] Commission Regulation (EC), setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. In: *No 1881/2006*. The Commission of The European Communities, 2006.
- [18] J. Knápek, V. Herman, R. Buchtová, D. Vošmerová: Determination of Tin in Canned Foods by Atomic Absorption Spectrometry. *Czech Journal of Food Science*. 2009, roč. 27, Special Issue 1, s. 407-409.
- [19] ČSN 56 0621. *Metody odběru vzorků a metody stanovení obsahu cínu v potravinách balených v plechovkách*. Praha: Český normalizační institut, 2006.
- [20] CEN/TS 15506. *Foodstuff - Determination of trace elements - Determination of tin in fruit and vegetables preserved in cans by flame atomic absorption spectrometry (AAS)*. Brussels: European Committee for Standardization, 2007.
- [21] Chromium - Symptoms, Treatment and Prevention. *Health Scout: Consumer Health News, Information and Resources Updated Daily* [online]. 1. 4. 2009 [cit. 24. 4. 2012]. Dostupné z: < <http://www.healthscout.com/ency/1/402/main.html> >.
- [22] WHO| Water-related Diseases. *WHO| World Health Organization* [online]. 2012 [cit. 23. 4. 2012]. Dostupné z: < http://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/lead/en/ >.
- [23] EDWARDS, Joshua R. a Walter C. PROZIALECK. Cadmium, diabetes and chronic kidney disease. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2009-08-01, roč. 238, č. 3, s. 289-293. ISSN 0041008x. DOI: 10.1016/j.taap.2009.03.007. Dostupné z: < <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0041008X09001173> >.
- [24] ICP MS *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry A primer*, AgilentTechnologies, USA, December 2005, Publication Number 5989-3526EN.
- [25] GARCIA, Jerusa Simone, Cristiana Schmidt de MAGALHÃES a Marco Aurélio Zezzi ARRUDA. Trends in metal-binding and metalloprotein analysis. *Talanta*. 2006-03-15, roč. 69, č. 1, s. 1-15. ISSN 00399140. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.08.041. Dostupné z: < <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914005005515> >.
- [26] HILL, Steve J. *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*. 2nd ed. Ames, Iowa: Blackwell Pub., c2007, 427 s. Analytical chemistry series. ISBN 978-140-5135-948.
- [27] Mihaljevič, L., Strnad, L., Šebek, O.: *Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně význaným plazmatem v geochemii*. Chemické listy. [online]. [cit. 5. 3. 2012]. Dostupný z: < http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2004_03_02.pdf >.
- [28] THOMAS, Robert. *Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, c2008, 347 s. Practical spectroscopy, v. 33. ISBN 14-200-6786-9.
- [29] Vyhláška ze dne 6. května 2004, kterou se stanoví druhy kontaminujících a toxikologicky významných látek a jejich přípustné množství v potravinách. In: *305/2004 Sb.*, Ministerstvo zdravotnictví, 2004, 100/2004.
- [30] Draft Guidance on Heavy Metal Impurities in Cosmetics. *Health Canada* [online]. 11. 10. 2011 [cit. 25. 4. 2012]. Dostupné z: < http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/legislation/consultation/_cosmet/metal-metaux-consult-eng.php >.

8 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č. 1: Seznam kovů, slitin a pájek pro výrobu materiálů a výrobků přicházejících do styku potravinami.

Příloha č. 2: Seznam pájek pro výrobu materiálů a výrobků.

Příloha č. 3: Obsah některých kovů ve vybraných potravinách.

Příloha č. 4: Obsah olova a kadmia ve vybraných potravinách.

Příloha č. 5: Fotografie vzorků ovocných kompotů.

Příloha č. 1: Seznam kovů, slitin a pájek pro výrobu materiálů a výrobků přicházejících do styku potravinami.

Druh kovu nebo slitiny	Popis kovu nebo slitiny
Korozivzdorné ocele	tzv. nerez ocele obsahující nejvýše 21 % Cr, 14 % Ni a 10,5 % Mn
Litina, různé druhy ocelí a slitiny železa, které snadno podléhají rzi	musí být opatřeny proti rzi vhodnou povrchovou úpravou nebo musí být použity pouze pro styk se suchými potravinami
Hliník	s minimálním hmotnostním podílem 99,0 %, hmotnostní podíl jiných prvků nesmí překročit: 1,0 % (Fe + Si), 0,1 % Cu, jestliže obsah Cr a/nebo Mn je větší než 0,05 % a/nebo jestliže obsah Cr je menší než 0,05 % a Mn větší než 0,05 % 0,20 % Cu, jestliže ani Cr, ani Mn nepřekročí hmotnostní podíl 0,05 % prvky (B, Cr, Mg, Mn, Ni, Zn) jednotlivě 0,10 % ostatní prvky méně než 0,05 % jednotlivě
Slitiny hliníku	obsahující maximální hmotnostní podíl následujících prvků: 13,5 % Si, 2,0 % Fe, 0,5 % Cu, 4,0 % Mn, 11,0 % Mg, 0,35 % Cr, 3,0 % Ni, 0,25 % Zn, 0,2 % Sb, 0,10 % Sn, 0,2 % Sr, 0,3 % Zr, 0,3 % Ti a jiných prvků celkem 0,15 %, z toho maximálně 0,05 % jednotlivě
Neželezné slitiny různých prvků	pokud obsahují nejvýše: 0,01 % arzenu, 5 % chromu, 0,01 % kadmia, 2,5 % mědi, 2 % niklu, 0,5 % olova, 5 % hliníku, ostatní prvky jednotlivě do 0,1 %, úhrnně však do 0,8 %. Tyto slitiny mohou obsahovat cín, hořčík, vápník, křemík, mangan, titan a stříbro bez omezení množství.
Cín	obsahující nejvýše 0,1 % Pb, 0,3 % As a 0,05% Sb
Stříbro, zlato, platina, iridium, rhodium a jejich slitiny	
Titan	
Měď a její slitiny se zinkem, cínem nebo hliníkem	(mosaz, bronz a hliníkový bronz), pokud neobsahují více než 0,5 % Pb, 0,01 % As a 0,1 % Sb, pouze pro některé účely
Slitiny cínu, olova, bizmutu a antimonu	pro výrobu pojistek o maximálním průměru do 10 mm pro tlakové nádoby a hrnce

Příloha č. 2: Seznam pájek pro výrobu materiálů a výrobků.

Druh pájky	Popis pájky
Cínové pájky s olovem	s nejvyšším obsahem 10 % Pb a 0,15 % Sb, 0,1 % Bi, 0,05 % As a 0,1 % Cd
Cínové pájky se zinkem	s nejvyšším obsahem 30 % Zn, 0,5 % Pb a 0,1 % Cd
Čisté stříbro, slitiny stříbra s mědí, cínem, zinkem a fosforem	s nejvyšším obsahem 35 % Zn, 6 % P a 0,5 % Pb.
Pájky ze slitin stříbra, mědi, manganu, niklu a zinku	obsahující nejvýše 6,5% Mn, 4 % Ni, 23 % Zn a 5 % Pb
Pájky ze slitiny mědi a fosforu	s nejvyšším obsahem 10 % P, 0,5 % Sb a 0,1 % Pb
Pájky ze slitin mědi, niklu a zinku	s nejvyšším obsahem 10 % Ni, 40 % Zn a 0,05 % Pb
Pájky ze slitin hliníku, křemíku a manganu	u nichž obsah nečistot a příměsí dalších prvků nepřesahuje hodnoty uvedené pro slitiny hliníku

Príloha č. 3: Obsah některých kovů ve vybraných potravinách.

Potravina	Obsah v mg.kg ⁻¹			
	Zn	Cu	Ni	Cr
Maso vepřové	17 – 40	< 0,4 – 1,8	< 0,01 – 0,03	< 0,01 – 0,09
Maso hovězí	30 – 43	0,6 – 1,8	< 0,01 – 0,04	< 0,01 – 0,05
Maso kuřecí	8,1 – 12	0,35 – 0,51	< 0,02 – 0,04	0,01 – 0,08
Játra vepřová	56 – 112	10 – 23	< 0,01 – 0,28	0,003 – 0,16
Ryby	3,3 – 27	0,2 – 3,1	0,005 – 0,05	0,002 – 0,23
Mléko plnotučné	3,4 – 4,7	0,05 – 0,2	< 0,003 – 0,03	0,002 – 0,02
Tvaroh	13 – 14	0,29 – 0,36	0,01 – 0,03	0,02
Sýry	36 – 44	0,3 – 19	0,02 – 0,2	0,01 – 0,12
Jogurt	5,3 – 5,6	0,05 – 0,14	0,004 – 0,03	0,005 – 0,04
Vejsce slepičí	13,15	0,68 – 0,73	0,08	0,005 – 0,02
Vaječný bílek	2,0	0,3	-	-
Vaječný žloutek	38	1,6	-	-
Pšenice	26 – 38	4,0 – 14	0,05 – 0,89	0,007 – 0,06
Mouka pšeničná	8 – 36	2,0 – 6,5	< 0,01 – 0,3	0,010 – 0,03
Chléb celozrnný	13 – 29	3,5	0,08 – 0,2	0,01 – 0,13
Rýže loupaná	10 – 15	0,6 – 2,8	0,1	0,01 – 0,03
Hrách	20 – 49	4,9 – 8,5	0,4 – 3,0	0,02 – 0,09
Čočka	28 – 32	5,8 – 8,9	2,3 – 3,0	0,048 – 0,054
Fazole	21 – 38	6,0 – 13	2,5 – 5,0	0,05 – 0,10
Sója	29 – 67	8,0 – 20	2,0 – 10	0,05 – 0,08
Zelí	1,5 – 2,9	0,3 – 1,0	0,01 – 0,3	0,001 – 0,03
Květák	3,2 – 7,8	0,41 – 0,64	0,03 – 1,0	0,001 – 0,01
Špenát	4,3 – 13	0,6 – 1,7	0,05 – 0,4	0,01 – 0,12
Hlávkový salát	3,3 – 9,0	0,4 – 1,5	0,01 – 0,3	0,005 – 0,08
Rajčata	1,2 – 4,8	0,4 – 1,0	0,01 – 0,25	0,002 – 0,01
Mrkev	2,5 – 5,9	0,37 – 0,8	< 0,01 – 0,09	0,001 – 0,13
Hrášek	11 – 15	1,9 – 2,4	0,2 – 0,7	0,005 – 0,04
Cibule	3,1 – 5,2	0,35 – 0,91	0,03 – 0,42	0,005 – 0,02
Brambory	1,7 – 4,9	0,3 – 1,6	0,01 – 0,26	0,002 – 0,035
Jablka	0,2 – 4,9	0,24 – 0,63	0,004 – 0,03	0,003 – 0,03
Pomeranče	0,9 – 1,2	0,44 – 0,91	0,01 – 0,04	< 0,001 – 0,02
Banány	1,8 – 2,6	0,7 – 1,6	0,01 – 0,05	0,02 – 0,05
Jahody	1,1 – 1,9	0,54 – 0,74	0,02 – 0,13	< 0,002 – 0,02
Vlašské ořechy	24	3,1	9,0	0,08 – 0,29
Čaj černý	23 – 38	11 – 33	1,9 – 12	0,62 – 2,6
Káva pražená	6,1 – 8,0	8,2	0,6 – 1,0	0,01 – 0,05
Čokoláda mléčná	18 – 19	4,9	0,34	0,04 – 0,1

Príloha č. 4: Obsah olova a kadmia ve vybraných potravinách.

Potravina	Obsah v mg.kg ⁻¹	
	Pb	Cd
Maso vepřové	0,005 – 0,05	0,001 – 0,01
Maso hovězí	0,004 – 0,07	< 0,001 – 0,01
Maso kuřecí	0,008 – 0,04	0,001 – 0,005
Játra vepřová	0,014 – 0,04	0,025 – 0,10
Játra hovězí	0,01 – 0,42	0,03 – 0,17
Ledviny vepřové	0,01 – 0,04	0,07 – 0,52
Ledviny hovězí	0,06 – 0,22	0,06 – 2,0
Ryby mořské	0,01 – 0,14	0,001 – 0,07
Ryby sladkovodní	0,01 – 0,05	0,001 – 0,005
Mléko plnotučné	0,001 – 0,002	< 0,0001 – 0,001
Tvaroh	0,02	< 0,002
Sýry	0,01 – 0,06	0,005 – 0,02
Jogurt	0,01 – 0,03	0,001 – 0,003
Vejce slepičí	0,001 – 0,01	0,001 – 0,01
Pšenice	0,02 – 0,65	0,02 – 0,35
Mouka pšeničná	0,004 – 0,05	0,01 – 0,09
Chléb celozrnný	0,012 – 0,013	0,02 – 0,05
Rýže loupaná	0,003 – 0,08	0,004 – 0,14
Žito	0,01 – 0,17	0,004 – 0,04
Ječmen	0,03 – 0,27	0,004 – 0,04
Oves	0,03 – 0,30	0,004 – 0,07
Hrách	0,01 – 0,43	0,01 – 0,03
Fazole	0,02 – 0,10	0,003 – 0,02
Sója	< 0,002 – 0,32	0,04 – 0,09
Zelí	0,002 – 0,04	0,01 – 0,017
Květák	0,002 – 0,02	0,002 – 0,02
Špenát	0,01 – 0,29	0,01 – 0,35
Hlávkový salát	0,003 – 0,25	0,002 – 0,116
Rajčata	< 0,001 – 0,04	0,002 – 0,05
Mrkev	0,004 – 0,21	0,003 – 0,16
Hrášek	0,01 – 0,02	0,001 – 0,03
Cibule	< 0,001 – 0,05	0,004 – 0,05
Brambory	0,006 – 0,04	0,002 – 0,06
Houby	0,01 – 0,20	0,01 – 0,33
Jablka	0,01 – 0,05	0,001 – 0,002
Pomeranče	0,005 – 0,07	0,001 – 0,007
Banány	0,02 – 0,05	< 0,002
Jahody	0,006 – 0,09	0,001 – 0,03
Hrozny	0,012 – 0,024	0,001 – 0,002
Arašídny	0,01 – 0,19	0,01 – 0,51
Čaj černý	0,07 – 1,29	0,005 – 0,12
Káva pražená	0,02 – 0,05	0,003 – 0,007
Kakao	0,03 – 0,07	0,095 – 0,17
Čokoláda mléčná	0,05	0,005 – 0,01

Příloha č. 5: *Fotografie vzorků ovocných kompotů.*













