

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

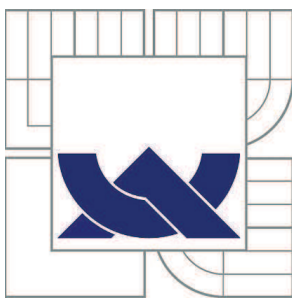
STANOVENÍ MIKRO A MAKRO PRVKŮ V BALENÝCH VODÁCH
TECHNIKOU ICP-OES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

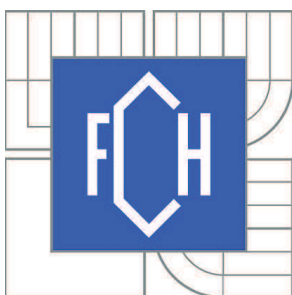
Bc. VÍT HERMAN

BRNO 2015



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 MIKRO A MAKRO PRVKŮ V BALENÝCH VODÁCH TECHNIKOU ICP-OES

DETERMINATION OF MICRO AND MACRO ELEMENTS IN BOTTLED WATER BY ICP-OES
TECHNIQUE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

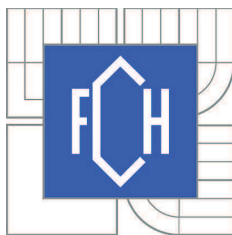
Bc. VÍT HERMAN

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. PAVEL DIVIŠ, Ph.D.

BRNO 2015



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0901/2014	Akademický rok: 2014/2015
Ústav:	Ústav chemie potravin a biotechnologií	
Student(ka):	Bc. Vít Herman	
Studijní program:	Chemie a technologie potravin (N2901)	
Studijní obor:	Potravinářská chemie a biotechnologie (2901T010)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Stanovení mikro a makro prvků v balených vodách technikou ICP-OES

Zadání diplomové práce:

- 1) zpracování literární rešerže na zadané téma
- 2) analýza balených vod pomocí ICP-OES
- 3) statistické zpracování naměřených dat
- 4) formulování závěrů práce

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2015

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Vít Herman
Student(ka)

doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá stanovením vybraných mikro a makro prvků v balených vodách zakoupených v obchodních řetězcích České republiky. Jsou zde popsány makro prvky a mikro prvky, které se vyskytují ve vodách, legislativa balených vod a nejčastěji používané instrumentální metody pro prvkovou analýzu. Pro analýzu balených vod byly v této práci použity metody optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) a iontová chromatografie (IC). Prvkové složení balených vod po analýze odpovídalo složení uvedenému na etiketách, zaznamenány byly pouze drobné odchylky od udávaných koncentrací. Všechny balené vody splňovaly podmínky dané legislativou České republiky. Naměřená data byla statisticky zpracována v programu XL Stat a pomocí vícerozměrné analýzy dat bylo zkoumáno, zda je možné jednotlivé balené vody od sebe na základě provedených analýz odlišit, což může pomoci v ověřování autentičnosti balených vod a v odhalování falšování balených vod za účelem zisku.

ABSTRACT

This Master's thesis deals with the determination of selected micro and macro elements in bottled water purchased in retail chains Czech Republic. There are described macro elements and micro elements that occur in the waters, bottled waters legislation and the most frequent used instrumental methods for elemental analysis. In this work for the analysis of bottled water were used methods optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES) and ion chromatography (IC). Elemental composition of bottled water after analysis corresponded to the composition indicated on the labels, there were recorded only minor deviations from the reported concentrations. All bottled water meets the conditions of the legislation of the Czech Republic. The measured data were statistically processed in the XL Stat program and by multivariate data analysis was examined whether it is possible to individual bottled water from each other based on the analyzes differentiate, which can help in verifying the authenticity of bottled water and in the detection of adulteration of bottled water for profit.

KLÍČOVÁ SLOVA

elementární analýza, balené vody, ICP-OES, iontová chromatografie, vrt

KEY WORDS

elemental analysis, bottled waters, ICP-OES, ion chromatography, bore

HERMAN, V. *Stanovení mikro a makro prvků v balených vodách technikou ICP-OES*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 55 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. 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

Na tomto místě bych chtěl zejména poděkovat vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Pavlu Divišovi, Ph.D. za jeho vstřícný, profesionálně odborný a pro mě v každém směru užitečný přístup. Jsem velmi vděčný za jeho rady a poznatky, kterými mi umožnil tuto práci realizovat.

Dále bych chtěl poděkovat vedení fakulty za možnost využívat všechna technická vybavení a zároveň taktéž za přístup pracovníků laboratoří.

Obsah

1. ÚVOD	5
2. TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1 LEGISLATIVA BALENÝCH VOD	7
2.2 MAKRO PRVKY	10
2.2.1 Draslík	10
2.2.2 Hořčík	10
2.2.3 Sodík	11
2.2.4 Vápník	11
2.3 MIKRO PRVKY	12
2.3.1 Železo	12
2.3.2 Zinek	13
2.3.3 Měď	13
2.3.4 Molybden	14
2.3.5 Mangan	14
2.4 INSTRUMENTÁLNÍ METODY PRO ELEMENTÁRNÍ ANALÝZU	15
2.4.1 Atomová absorpční spektrometrie AAS	15
2.4.2 Plamenová emisní spektrometrie AES	16
2.4.3 Atomová fluorescenční spektrometrie AFS	17
2.4.5 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-MS	17
3. OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM ICP-OES	18
3.1 INSTRUMENTACE ICP-OES	18
3.1.1 Definice plazmatu	18
3.1.2 Generování indukčně vázaného plazmatu	19
3.1.3 Fyzikální vlastnosti ICP	20
3.1.4 Monochromátor	20
3.1.5 Detektor záření	21
3.2 ZAVÁDĚNÍ VZORKŮ DO PLAZMATU	22
3.3 INTERFERENCE ICP-OES	23
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
4.1 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	25
4.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	25
4.3 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ	25

5. VÝSLEDKY A DISKUSE	27
5.1 AQUA ANNA KOJENECKÁ.....	27
5.2 DOBRÁ VODA.....	28
5.3 VODA ALBERT	30
5.4 AQUILLA AQUAGYM A KOJENECKÁ	31
5.5 TOMA NATURA.....	34
5.6 RAJEC	35
5.7 LUCKA PRAMENITÁ A KOJENECKÁ.....	37
5.8 AQUA ALBERT QUALITY	39
6. VÍCEROZMĚRNÁ ANALÝZA NAMĚŘENÝCH DAT.....	46
7. ZÁVĚR	49
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	50

1. ÚVOD

Voda je vzácná živina, která je pro lidský organismus naprosto nezbytná. Lidské tělo je přibližně ze 70% tvořeno vodou. Voda je nutná především pro odplavování škodlivých látek z těla, které vznikají při metabolických procesech. Voda slouží také jako chladičí kapalina a brání přehřátí organismu. Podílí se na rozvodu minerálních látek, stopových prvků a mnoha dalších důležitých živin. Existuje řada tvrzení a studií, které se snaží porovnat, jaké jsou rozdíly mezi balenou vodou a vodou z kohoutku. Zásadním rozdílem je jejich ekonomická a ekologická stránka. Po ekonomické stránce je voda z kohoutku levnější než balená voda, ovšem z pohledu ekologie je problém s výrobou, distribucí, sběrem a recyklací PET lahví, které se používají pro balenou vodu. Zásadním důvodem proč je balená voda více upřednostňována zákazníky než kohoutková, je její propagace výrobními a obchodními řetězci. S ohledem na zdravotní nezávadnost neexistuje velký rozdíl mezi balenou a kohoutkovou vodou, protože obojí mohou být znečištěné či kontaminované. V případě kohoutkové vody to může např. kontaminace různými kovy uvolňovanými z potrubí, balená voda může být kontaminována látkami uvolněnými z použitých obalů nebo vyskytujícími se mikroorganismy. Významným faktorem ovlivňující preference zákazníka jsou také sensorické vlastnosti vody. Kohoutková voda může mít kovovou příchut' z důvodu vodního kamene v potrubí či příchut' chloru, přičemž balená voda tyto nevýhody nemá. V minulosti bylo provedeno několik testů řadou institucí, kdy veřejnost porovnávala chuť mezi kohoutkovou a balenou vodou. V roce 2011 Občanské sdružení Česko pije z vodovodu, podporované mezinárodní organizací British Council, udělalo v ČR ochutnávky anonymních vzorků vody mezi více než 900 lidmi. Výsledky těchto ochutnávek dopadly tak, že tři čtvrtiny dotázaných ohodnotilo vodu z kohoutku stejně dobře nebo lépe než balenou vodu. V každém případě, ať už se jedná o kohoutkovou vodu či balenou, je potřeba neustálá kontrola nad jejich kvalitou z hlediska obsahu chemických prvků či mikroorganismů, aby nedocházelo k ohrožení zdraví obyvatel. Zdravotní nezávadnost balených vod v České republice zajišťuje Státní zemědělská a potravinářská inspekce, parametry vody z kohoutků kontrolují krajské hygienické stanice. Spolu s rostoucím odvětvím výroby balených vod také narůstají pokusy o falšování tohoto druhu potravin. Falšování je prováděno klamáním spotřebitele o kvalitě vody (voda je např. vydávána za kojeneckou vodu, ačkoliv nesplňuje platné legislativní požadavky na tento druh vody apod.) nebo o původu vody. V současné době je díky rozvinutým instrumentálním technikám a prováděním řady speciálních analýz možné falšování balených vod dobře odhalit.

Cílem této diplomové práce je zjistit obsah vybraných mikro a makro prvků ve vzorcích balených vod. Pro analýzu balených vod byla použita technika ICP-OES. Jako doplňková analýza byla provedena analýza vybraných aniontů ve vzorcích vod pomocí iontové chromatografie. Naměřené výsledky byly statisticky zpracovány a pomocí vícerozměrné analýzy naměřených dat byl proveden pokus o klasifikaci jednotlivých vzorků vod do jednotlivých oblastí na základě jejich chemického složení.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 LEGISLATIVA BALENÝCH VOD

Problematiku balených vod vystihuje Vyhláška č. 275/2004 Sb. o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a způsobu jejich úprav, která byla přijata 28. dubna 2004 a nabyla účinnosti 1. května 2004. Stanovuje požadavky na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a způsobu jejich úpravy. Podle této vyhlášky se balené vody rozdělují na čtyři kategorie [1]:

balená přírodní minerální voda – výrobek získaný ze zdroje přírodní minerální vody, který získal certifikát nebo osvědčení podle zvláštního právního předpisu nebo ze zdrojů uznaných odpovědným orgánem některého členského státu Evropské unie nebo země Evropského sdružení volného obchodu

balená pramenitá voda - výrobek získaný z kvalitní vody z chráněného podzemního zdroje. Může být upravovaná způsobem uvedeným v § 4 vyhlášky č. 275/2004 Sb. a je určena k trvalému přímému požívání dětmi i dospělými.

balená kojenecká voda - výrobek získaný z kvalitní vody z chráněného podzemního zdroje. Její úprava je možná pouze ozařováním UV zářením podle § 4 odst. 4. Je vhodná pro přípravu kojenecké stravy a k trvalému přímému požívání všemi skupinami obyvatel.

balená pitná voda - výrobek splňující požadavky na pitnou vodu podle zvláštního právního předpisu

Tabulky č. 1 a 2 jsou podle příloh č. 1 a 2 vyhlášky č. 275/2004, které obsahují informace o prvcích, které se vyskytují v přírodních minerálních, pramenitých a kojeneckých vodách a jejich limitní hodnoty, ve kterých se mohou vyskytovat [2].

Tab. 1 Fyzikální a chemické požadavky na jakost balených přírodních minerálních vod

č.	ukazatel	symbol	jednotka	limit	typ limitu
9.	antimon	Sb	mg/l	0,0050	NMH
10.	arsen	As	mg/l	0,010	NMH
11.	baryum	Ba	mg/l	1,0	NMH
12.	bor	B	mg/l	⁵⁾	NMH
13.	chlor	Cl	mg/l	0,05	NMH
14.	kadmium	Cd	mg/l	0,003	NMH
15.	měď	Cu	mg/l	1,0	NMH
16.	nikl	Ni	mg/l	0,020	NMH
17.	olovo	Pb	mg/l	0,010	NMH
18.	rtuť	Hg	mg/l	0,001	NMH
19.	selen	Se	mg/l	0,010	NMH
20.	dusičnany	NO ₃ ⁻	mg/l	50	NMH
21.	dusitany	NO ₂ ⁻	mg/l	0,1	NMH
22.	fluoridy	F ⁻	mg/l	5,0	NMH
23.	kyanidy celkové	CN ⁻	mg/l	0,070	NMH
24.	mangan	Mn	mg/l	0,50	MH
25.	bromičnany	BrO ₃ ⁻	mg/l	0,003	NMH
26.	ozon	O ₃	mg/l	0,05	NMH
27.	bromofomy		mg/l	0,001	NMH

Vysvětlivky:

5) Maximální limit obsahu boru bude stanoven Ministerstvem zdravotnictví po jeho stanovení komisí Evropských společenství (směrnice Komise 2003/40/ES, kterou se stanoví seznam složek přírodních minerálních vod, jejich koncentrační limity a požadavky na použití vzduchu obohaceného ozonem při úpravě přírodních minerálních a pramenitých vod)

Tab. 2 Fyzikální a chemické požadavky na jakost balených kojeneckých a pramenitých vod

č.	ukazatel	symbol	jednotka	limit	typ limitu
9	antimon	Sb	mg/l	0,003	NMH
10	arsen	As	mg/l	0,005	NMH
11	baryum	Ba	mg/l	0,5	NMH
12	beryllium	Be	mg/l	0,0005	NMH
13	kadmium	Cd	mg/l	0,002	NMH
14	chrom	Cr	mg/l	0,025	NMH
15	měď	Cu	mg/l	0,2	NMH
16	kyanidy celkové	CN ⁻	mg/l	0,005	NMH
17	fluoridy	F ⁻	mg/l	0,7	NMH
18	olovo	Pb	mg/l	0,005	NMH
19	mangan	Mn	mg/l	0,05 ⁽²⁾ , 0,1 ⁽³⁾	NMH
20	rtuť	Hg	mg/l	0,0005	NMH
21	nikl	Ni	mg/l	0,02	NMH
22	dusičnany	NO ₃ ⁻	mg/l	10 ⁽²⁾ , 25 ⁽³⁾	NMH
23	dusitany	NO ₂ ⁻	mg/l	0,02	NMH
24	selen	Se	mg/l	0,01	NMH
25	hliník	Al	mg/l	0,05	MH
26	amonné ionty	NH ₄ ⁻	mg/l	0,25	MH
27	chloridy	Cl ⁻	mg/l	100	MH
28	konduktivita	κ	mS/m	70 ⁽²⁾ , 125 ⁽³⁾	MH
29	pH	pH	mg/l	5-8 ⁽²⁾ , 4,5-8 ⁽³⁾	MH
30	sodík	Na	mg/l	20 ⁽²⁾ , 100 ⁽³⁾	MH
31	sírany	SO ₄ ²⁻	mg/l	250	MH
32	látky rozpuštěné	RL	mg/l	500 ⁽²⁾ 1000 ⁽³⁾ 150-400	MH, MH. DH ⁽⁴⁾
33	sulfan volný	H ₂ S	mg/l	0,01	MH
34	barva		mg/l	20	MH
35	pach		stupeň	1	MH
36	zákal		ZF _{n(1)}	2	MH
37	železo	Fe	mg/l	0,3	MH
38	humínové látky	HL	mg/l	0,2	MH
39	chemická spotřeba kyslíku manganistanem	CHSK _{Mn}	mg/l	2	MH
40	vápník	Ca	mg/l	40-80	DH
41	hořčík	Mg	mg/l	20-30	DH
42	vápník a hořčík	Ca+Mg	mmol/l	1,8-3,2	DH
43	bromičnany	BrO ₃ ⁻	mg/l	0,003	NMH
44	ozon	O ₃	mg/l	0,05	NMH
45	bromofomy ^{5),6)}		mg/l	0,001	NMH

Vysvětlivky:

- 1) Uvedená MH platí pouze pro výrobek, analyzovaný do 12 hodin po naplnění, během nichž musí být voda udržována při teplotě 4 ± 1 °C.
- 2) kojenecká voda
- 3) pramenitá voda
- 4) DH = doporučená hodnota
- 5) Stanovuje se pouze v případě použití úpravy pomocí vzduchu obohaceného ozonem
- 6) Jedná se o součet látek: bromoform, dibromchlormetan, dichlorbrommetan

2.2 MAKRO PRVKY

Makro prvky jsou skupinou chemických prvků, které jsou v lidském organismu zastoupeny ve větším množství, v řádech desetin až setin procent. Mezi hlavní zástupce patří draslík, hořčík, sodík, vápník, fosfor, chlor, síra.

2.2.1 Draslík

Draslík je hlavní kationt v intracelulárním systému [3]. V lidském těle je z 80% zastoupen ve svalových buňkách, tělních tekutinách a zanedbatelné množství se nachází v kostech. Nedostatek i nadbytek draslíku se projevuje celkovou slabostí, poruchami srdeční činnosti a centrální nervové soustavy [4].

Mezi významné zdroje draslíku patří ovoce (citrusové plody, meloun, banány), zelenina (brambory, rajčata), mléko, maso a droždí. Vyskytuje se ve formě volných iontů a do potravin se dostává v podobě solí. Doporučená denní dávka (DDD) činí pro dospělého člověka minimálně 2000 mg [5].

2.2.2 Hořčík

Hořčík je jeden z nejvýznamnějších prvků nezbytný pro lidský organismus, 50-60 % se nachází v kostech, 40-50 % v měkkých tkáních. Malá část hořčíku je obsažena na povrchu kostí. Účastní se metabolických dějů, ve kterých dochází k tvorbě nebo hydrolýze ATP. Jednou z hlavních reakcí kde se hořčík vyskytuje, je fotosyntéza.

Velmi významný je při synaptickém přenosu na nervosvalových ploténkách, kosterních a hladkých svalů, a při svalové kontrakci či relaxaci. Vysoký obsah hořčíku se nachází v luštěninách, rýži, ovesných vločkách atd. Pro dospělého člověka činí DDD 300 - 350 mg [5].

2.2.3 Sodík

Rozložení sodíku je nerovnoměrné a jeho největší množství se nachází v mimobuněčných tekutinách (krevní plazma). Napomáhá udržovat osmotický tlak, účastní se transportu glukózy a aminokyselin buněčnými membránami [4] a udržuje acidobazickou rovnováhu. Při nedostatku sodíku dochází k nechutenství, dehydrataci, křečím a k nízkému krevnímu tlaku. Vysoký obsah sodíku je v uzeninách, konzervované zelenině a sýrech. Menší množství dále obsahuje např. rýže, mouka. Pro dospělého člověka je DDD 500 mg.

2.2.4 Vápník

Vápník je esenciální prvek, který napomáhá k tvorbě a obnově kostí. Pravidelné užívání vápníku zabraňuje osteoporóze. Účastní se svalové a nervové činnosti, je nezbytnou složkou při srážení krve a pomocí vápenatých iontů dochází k regulaci řady metabolických dějů [5]. K lepší absorpci vápníku v lidském těle slouží vitamin D. Nejvíce vápníku je obsaženo v mléčných výrobcích (mléko, sýry), zelenině (mrkev, rajčata, špenát), ořechách a rybách (sardinky). DDD pro lidi činí 800 až 1200 mg.

2.2.5 Fosfor

Fosfor patří mezi halogeny a v lidském organismu má aktivační, stavební a regulační funkci. Spolu s vápníkem zajišťuje tvorbu pevných kostí. Nedostatek tohoto makro prvku způsobuje slabost, malátnost a rychlou únavu (hypofosfatémie). V případě nadbytku může vyvolat zvracení a průjem. Mezi potraviny, ve kterých je nejvíce zastoupen, patří např. luštěniny (čočka, fazole), ovoce (banány, jahody, pomeranče), maso, ryby. Pro dospělého člověka se DDD pohybuje v rozmezí 800-1200 mg. V balených vodách se fosfor vyskytuje v podobě fosforečnanů, které nejsou toxické, ale při zvýšeném množství mohou způsobovat eutrofizaci vod.

Mezi další anionty obsažené ve vodách patří dusičnany, dusitany, chloridy, fluoridy, amonné ionty, sírany a hydrogenuhličitan. Jejich maximálně přípustné množství v přírodních a minerálních vodách jsou shrnuty v tabulkách č. 1 a 2.

Dusičnany jsou konečným produktem oxidace organického dusíku. Při zvýšené koncentraci mohou způsobovat rakovinu kvůli jejich redukci na dusitany. Pokud jsou obsaženy v půdě v takovém množství, že je rostliny nedokážou přijímat, dostávají se např. zavlažováním půd do podzemních vod. Další anionty (dusitany) mohou kromě redukcí dusičnanů vznikat oxidací amoniakálního dusíku, ale jejich výskyt ve vodách je vzhledem k jejich labilitě menší než v případě dusičnanů.

Chloridy nevykazují u člověka akutní toxicitu, ale jejich obsah se musí kontrolovat především při přípravě kojeneckých vod. Při zvýšené koncentraci vyvolávají pocit slané chuti.

Sírany patří mezi nejméně toxické anionty přítomné ve vodách. Ve větším množství vyvolávají průjem či dehydrataci.

Přítomnost fluoridů ve vodách je způsobena díky jejich dezinfekčním vlastnostem a proto se používají k fluorování pitné vody. Při větším množství způsobují ztrátu chuti k jídlu, nevolnost, zvracení atd.

Hydrogenuhličitaný jsou nejvíce zastoupenými anionty ve všech balených vodách ať už perlivých, neperlivých nebo různě ochucených. Je to forma rozpuštěného CO_2 způsobující tvrdost vody.

Amonné ionty slouží jako indikátor možného fekálního znečištění podzemní vod [6]. Vznikají při redukci dusičnanů.

2.3 MIKRO PRVKY

Mikro prvky jsou skupina chemických prvků, jež jsou v organismu zastoupeny ve stopovém množství. Mezi zástupce mikroprvků patří železo, zinek, měď, molybden, mangan.

2.3.1 Železo

Železo patří mezi jeden z nejvýznamnějších mikro prvků, který se účastní procesů v živých organismech jako např. eliminace peroxidů, tvorba krve atd. Je zastoupeno v mnoha sloučeninách, přičemž mezi nejznámější zástupce patří hemoglobin (67% Fe), myoglobin (4,5% Fe) a feritin (19% Fe). V případě hemoglobinu dochází k transportu kyslíku z plic do svalů. Cytochromy napomáhají k přenosu elektronů při oxidaci glukózy dikyslíkem. Železo v potravinách je přeměněno na Fe^{2+} pomocí žaludečních šťáv. Dvojmocné železo je vstřebáváno v tenkém střevě, zejména v dvanáctníku. Poté působením ceruloplasminu dochází k oxidaci na Fe^{3+} . Nedostatek železa může vyvolat anémii, při níž dochází k úbytku červených krvinek. Mezi další příznaky nedostatku železa patří např. bolest hlavy, bledá barva kůže, závratě. Nedostatečný příjem železa často nahrazují multielementární potravinové doplňky, ve kterých je železo přítomno jako doplněk stravy, nejčastěji ve formě solí železa – sulfátu, glukonátu a fumarátu. Mezi potraviny, ve kterých je železo zastoupeno, patří ovoce (banány, meruňky, jablka), zelenina (česnek, cibule, rajčata) maso (vepřové, kuřecí, hovězí), čokoláda, ořechy (vlašské, kešu). DDD pro dospělého člověka je 10 mg.

2.3.2 Zinek

Zinek je jeden z nejdůležitějších a zřejmě pro jakékoliv formy života nezbytným kovem [4]. V nízkých koncentracích je nezbytný pro lidský organismus, ale při vyšších koncentracích může působit škodlivě. V organismu je součástí více než dvaceti metaloenzymů a dalších sto enzymů potřebuje zinek ke své funkci [7]. V případě nedostatku zinku může v těle docházet k oslabení imunitního systému (špatné hojení ran), šerosleposti. Větší množství zinku může vyvolat zdravotní problémy v podobě bolesti hlavy, kašle, únavy, dehydratace pocením, přičemž toto onemocnění se nazývá horečka z kovů a je vyvolána inhalací par ZnO. Mezi potraviny, které obsahují zinek, patří mléko (plnotučné, sušené), mouka (hrubá, polohrubá), maso (vepřová kýta, krkovice). Pro dospělého člověka je DDD 15 mg.

2.3.3 Měď

Měď spolu se zinkem patří mezi esenciální prvky a je součástí metaloenzymů např. tyrosinasy. Kromě enzymů je součástí bílkoviny hemocyaninu, který v měkkých nahrazuje hemoglobin při přenosu kyslíku. Pro lidský organismus je důležitý v mnoha směrech. Mezi jeho největší přednosti patří snížení obsahu kadmia a zinku v těle a je nezbytnou součástí metabolismu železa. V těle dospělého člověka se nachází přibližně 100 – 200 mg Cu. Měď patří k akumulacím xenobiotikům a hromadí se především v játrech a kostní dřeni [7]. Pro lidský organismus má více negativních účinků než pozitivních. Vyvolává řadu onemocnění jako např. Wilsonova nemoc, která je způsobena akumulací Cu v játrech, ledvinách, mozku a tím dochází k poškození těchto orgánů. Dále u dětí mladších než tři roky může vyvolat Mankesovu chorobu, při které dochází k poškození nervového systému s následnou duševní a psychickou retardací. V oblasti potravin má významné využití modrá skalice ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), která se spolu s vápnem používá jako fungicidní prostředek pro ošetření vinné révy [7]. Obsah mědi v potravinách je poměrně nízký, ale může se vyskytovat např. ve vejcích, luštěninách, kávě, čaji a čokoládě. Podle vyhlášky č. 305/2004 o kontaminantech je nejvyšší přípustné množství Cu pro jedlé tuky, oleje, margaríny $0,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, pro oleje lisované za studena a živočišné tuky $0,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [8].

2.3.4 Molybden

Molybden je esenciální prvek pro rostliny, mikroorganismy a živočichy. U živočichů je obsažen v podobě enzymů např. aldehydxidasa, sulfitoxidasa, xanthinoxidasa (katabolismus purinů). Nejvýznamnější úloha Mo spočívá ve fixaci vzdušného dusíku a jeho přeměny na amoniak, což jsou schopny provádět některé bakterie. Při přijímání Mo v organismu dochází k resorpci v tenkém střevě a žaludku. K resorpci dochází nejlépe u rozpustných sloučenin (Na_2MoO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) a málo rozpustných sloučenin (MoO_3 , CaMoO_4). Resorpce molybdenu stejně jako jeho exkrece či fyziologické účinky jsou silně závislé na interakcích se sloučeninami síry, protože síranové ionty napomáhají k jeho inhibici. Mezi potraviny, které jsou zdrojem molybdenu, patří: luštěniny, cereálie, zelenina (mrkev, květák, fazole), ovoce (pomeranče, banány, jahody). DDD pro dospělého člověka by měla být 120 – 240 μg .

2.3.5 Mangan

Mangan je podobně jako molybden součástí enzymů, především argináza a pyruvát-karboxyláza, která je součástí citrátového cyklu při přeměně pyruvátu na oxalacetát. V lidském těle je obsaženo asi 10 – 20 mg Mn a vyskytuje se např. v játrech, kostech a ledvinách. V menších koncentracích je zastoupen v mozku, srdci a plicích. Resorpce manganu z potravy probíhá ve všech částech tenkého střeva a zvyšuje se za přítomnosti kyseliny citrónové nebo L-histidinu. Zdrojem Mn jsou luštěniny, obiloviny, lesní plody (maliny, borůvky), čajové lístky. DDD pro dospělého člověka se uvádí 2-5 mg.

2.4 INSTRUMENTÁLNÍ METODY PRO ELEMENTÁRNÍ ANALÝZU

Mezi instrumentální metody, které se používají pro elementární analýzu, patří spektrometrické metody jako atomová absorpční spektrometrie (AAS), plamenová emisní spektrometrie (AES), atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).

2.4.1 Atomová absorpční spektrometrie AAS

AAS je spektrometrická metoda založená na detekci volných atomů v plynném stavu. V dnešní době patří mezi jedny z nejvíce používaných metod pro prvkovou analýzu. Atomový absorpční spektrometr se skládá:

- Zdroj záření (výbojky s dutou katodou, bezelektrodové výbojky)
- Atomizátor (plamen, elektrotermický atomizátor)
- Monochromátor
- Detektor (fotonásobič)
- Zpracování signálu

Zdroj záření

Jako zdroj záření se často používá výbojka s dutou katodou. Je to skleněná baňka naplněná Ar nebo Ne a uvnitř baňky se nachází katoda, která je zhotovena z prvku, který se stanovuje. Při vložení elektrického napětí dochází ke vzniku iontů plynu (Ar, Ne), které z katody vystřelí atomy stanovovaného prvku, přičemž dochází k jejich excitaci a při deexcitaci vysílají spektrální čáry daného prvku. Bezelektrodové výbojky jsou křemenné baňky naplněné párami kovu nebo solí prvku s inertním plynem o nízkém tlaku. Po vložení mikrovlonné energie o frekvenci 2450 MHz dochází k ionizaci atomů plynu a tyto ionizované atomy zplyňují atomy prvku a excitují je. Výsledkem je intenzivní emise záření. Ve srovnání s výbojkami s dutou katodou mají 5 – 100 krát vyšší svítivost.

Atomizátor

Atomizátor slouží k převedení analytu do stavu volných atomů. Nejčastěji se používají dva typy atomizátoru: plamenový a elektrotermický. Plamenový atomizátor se skládá z hořáku, před který je umístěn zmlžovač. Princip zmlžování je pneumatické zmlžování nebo ultrazvukové. Aerosol vzorku se smíchá s reakčním plynem a oxidovadlem a poté je vnášen do plamene. Elektrotermický atomizátor je tvořen grafitovou trubicí, která je vyhřívána elektrickým proudem v inertní atmosféře, zamezující její oxidaci. Na rozdíl od plamenového atomizátoru se vzorek vnáší na vnitřní stěnu trubice nebo na platformu.

Monochromátor

Monochromátor je zařízení, ve kterém se záření vysílané z atomizátoru rozdělí na řadu monochromatických paprsků, ze kterých se vybere požadovaná vlnová délka pro prvek, který se stanovuje. Skládá se z vstupní štěrbinu pro přiváděný paprsek, disperzního prvku (hranol, mřížka) a výstupní štěrbinu pro paprsek vybrané vlnové délky.

Detektor

Detektor se používá k měření intenzity záření, které vzorek emituje. Základem je čidlo, které převádí elektromagnetické záření jako vstupní neelektrický signál na signál výstupní, který je elektrický. Jako typ detektoru se používají emisní fotoelektrické články, jejichž principem je vyrazení elektronů fotony, které dopadají na povrch článků. Patří sem fotonky a fotonásobiče. Dále se používají polovodičové fotoelektrické články, diodové pole a CCD (Charge Coupled Device).

2.4.2 Plamenová emisní spektrometrie AES

AES je instrumentální metoda, při které dostáváme signál v podobě emisního čárového spektra, které vzniká interakcí složky vzorku s tepelnou nebo elektrickou energií [9]. Dochází k přechodu valenčních elektronů z vyšších energetických stavů do nižších energetických stavů. Instrumentace AES je podobná jako v AAS, tedy budící zdroj, monochromátor, detektor a zpracování signálu. Pomocí budícího zdroje (plamen, elektrický oblouk, plazma) dochází k přeměně pevných či kapalných vzorků na plyny a dochází k atomizaci, disociaci nebo ionizaci. Vzniká polychromatické záření, které dopadá na monochromátor, kde pomocí disperzního prvku (mřížka) dochází k rozpadu na monochromatické záření dopadající na výstupní štěrbinu a z ní na detektor, kde se vyhodnocují emisní spektra.

2.4.3 Atomová fluorescenční spektrometrie AFS

AFS je mezi spektrometrickými metodami nejméně používaná. Principem této metody je interakce zářivé energie s volnými atomy. Valenční elektrony excitují do vyšších energetických stavů, a při jejich přechodu do nižších energetických stavů dojde k vyzáření fluorescenčního záření, jehož detekcí získáváme koncentrace volných atomů v plamenu. Jako zdroj záření se používají bezelektrodové vysokofrekvenční výbojky nebo lasery. Atomizace je stejná jako v případě AAS, tedy plamenová nebo elektrotermická. Dopadem polychromatického záření na disperzní prvek (interferenční filtr), dochází ke vzniku monochromatického záření, které dále dopadá na detektor. Zachycený signál je zpracován vyhodnocovacím zařízením.

2.4.5 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-MS

ICP-MS je analytická metoda, která slouží ke stanovení stopových množství prvků a jejich izotopů. Principem této metody je převedení roztoku analytu do formy aerosolu, který se vede pomocí nosného plynu (Ar, He) do plazmové hlavice. V plazmové hlavici dochází k atomizaci molekul a ionizaci molekul. Vzniklé ionty následně vstupují do analyzátoru, kde probíhá jejich rozdělení podle poměru hmotnosti k náboji (m/z) a dopadají na detektor.

Všechny výše popsané metody se používají pro elementární analýzu. V této diplomové práci byla použita optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, která je podrobněji popsána v kapitole 3.

3. OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM ICP-OES

ICP-OES patří mezi jednu z nejpoužívanějších analytických metod používaných pro určení prvkového složení biologických materiálů. Hlavním principem této metody je spontánní emise fotonů z excitovaných atomů a iontů. Při dávkování roztoku vzorku dochází k tvorbě aerosolu, který je veden do plazmatu, kde dochází k jeho vypařování a vznikají volné atomy v plynném stavu, které jsou excitovány do vyšších energetických stavů. Vzhledem k tomu, že tyto energetické stavy jsou nestabilní, okamžitě dochází k jejich deexcitaci na nižší energetické stavy, přičemž dochází k emisi fotonů, které jsou charakterizovány vlnovou délkou pro dané prvky. Celkový počet fotonů je rovný koncentraci prvků obsažených ve vzorku [10]. Mezi hlavní přednosti ICP-OES patří [11]:

- multielementární analýza
- široký dynamický rozsah
- dobrá reprodukovatelnost
- nízký vliv nespektrálních interferencí
- vysoká linearita kalibrací
- široký dynamický rozsah

3.1 INSTRUMENTACE ICP-OES

3.1.1 Definice plazmatu

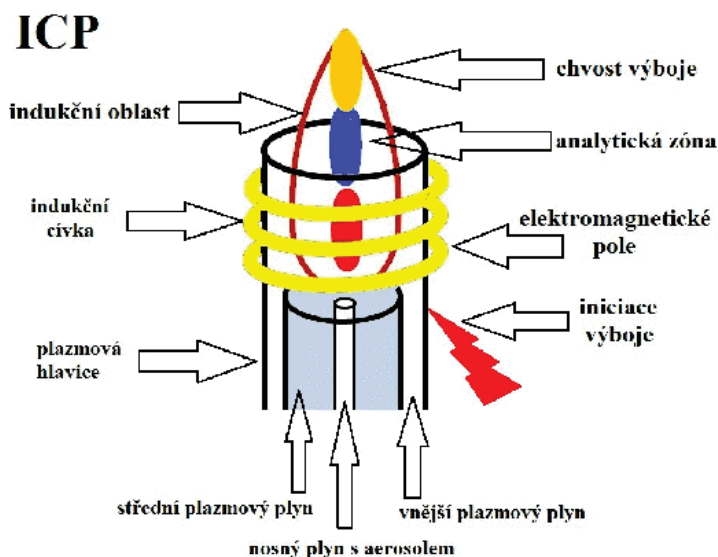
Jako iontový zdroj lze v ICP-OES použít indukčně vázané plazma (ICP). Plazmu lze definovat jako ionizovaný, makroskopicky neutrální plyn, v němž volné elektrony a ionty vykazují kolektivní chování [11]. Za kolektivní chování se považují pohyby částic, jež závisí na lokálních podmínkách a na stavu plazmatu. Kromě kolektivního chování je potřeba splnit podmínku kvazineutality, aby takový ionizovaný plyn byl nazýván plazmatem. Podmínku kvazineutality lze vyjádřit pomocí Debyeoví délky, která musí být menší než rozměry výboje. Dále je potřeba, aby počet částic v Debyeově sféře byl větší než jedna a součin oscilace plazmatu a střední doby mezi srážkami elektronů s neutrálními atomy byl větší než jedna.

3.1.2 Generování indukčně vázaného plazmatu

Pro vytvoření a udržení plazmového výboje je potřeba dodávat volným elektronům energii z vnějšího prostředí. V případě ICP je tato energie dodávána pomocí elektromagnetického pole, kdy se při ionizaci jiskrovým výbojem vytváří elektrony, které jsou urychlovány elektromagnetickým polem a elektrony s dostatečnou kinetickou energií vyvolávají lavinovitou ionizaci pracovního plynu (Ar, He) a dochází k vytvoření výboje, kterému je dodávána energie vířivými proudy indukovanými v povrchové vrstvě plazmatu.

Plazmová hlavice je uložena v indukční cívce koaxiálně a má tyto funkce [12]:

- izoluje plazma od indukční cívky
- usměrňuje tok vnějšího plazmového plynu, tak aby byly vytvořeny podmínky pro iniciaci a udržení stabilního výboje
- umožňuje ovlivnění polohy výboje v axiálním směru prostřednictvím středního plazmového plynu
- umožňuje zavádění vzorku do plazmatu pomocí nosného plynu vytékajícího z trysky injektoru



Obr. 1 Plazmová hlavice [13]

3.1.3 Fyzikální vlastnosti ICP

Pro vytvoření plazmatu se nejlépe využívají monoatomické vzácné plyny. Jsou významné tím, že vznikají jednoduchá spektra, nedochází ke tvorbě stabilních sloučenin a mají vysokou ionizační energii a dochází k účinné ionizaci. Nejčastěji se používají Ar a Ne. Z pohledu ionizační energie je lepší He (24,6 eV) než Ar (15,8 eV), ale u He dochází k obtížné iniciaci výboje. Další vlastností, kterou se tyto dva plyny od sebe odlišují, je tepelná vodivost. Při porovnání tohoto parametru Ar ($16,2 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$) a He ($140,5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$) v případě Ar dochází k omezení účinnosti atomizačních procesů. Ovšem tato nevýhoda se může zlepšit přidávkem vodíku nebo dusíku. Dalším významným rozdílem těchto dvou plynů jsou provozní náklady. U He jsou vysoké, a proto se více využívá Ar. V plazmatu musí být ustanovena částečná termodynamická rovnováha, která se charakterizuje čtyřmi teplotami:

- Kinetická teplota těžkých částic T_g
- Kinetická teplota elektronů T_e
- Excitační teplota T_{exc}
- Ionizační teplota T_{ion}

Topografie výboje ICP se skládá ze dvou oblastí, centrální a indukční. V indukční oblasti dochází k přenosu energie z elektromagnetického záření cívky do plazmatu a dochází k minimální absorpci záření analytu. V centrální oblasti dochází k transportu vzorku pomocí nosného plynu. Vzorek s nosným plynem prochází čtyřmi teplotními zónami. Jsou to zóny předehřívací (PZ-preheating zone), kde dochází k vypařování rozpouštědla, pevného aerosolu a jeho disociaci. Za předehřívací zónou následuje počáteční zářivá zóna (IRZ-initial radiation zone), kde dochází k excitaci popř. ionizaci. V analytické zóně (NAZ-normal analytical zone) dochází k ionizaci všech prvků. Nakonec se zde vyskytuje chvost výboje (T-tailflame), kde dochází k chladnutí plazmatu.

3.1.4 Monochromátor

Slouží k rozkladu polychromatického záření na monochromatické složky. [9] Kvalita monochromátoru se určuje pomocí úhlové disperze, která vyjadřuje velikost úhlu mezi dvěma ještě rozlišenými čarami, jejichž vlnové délky se liší o interval $d\lambda$. Kromě úhlové disperze určuje kvalitu monochromátoru rozlišovací schopnost, což je minimální rozdíl vlnových délek dvou čar, které je při dané vlnové délce možno rozlišit. Monochromátory s použitím ICP lze rozdělit na sekvenční a simultánní. Sekvenční monochromátory umožňují postupné nastavení zvolených vlnových délek při měření a následně korekci pozadí.

Princip sekvenčních monochromátorů spočívá v tom, že záření vycházející ze zdroje se odráží od kolimátorového zrcadla. Odtud dopadá na rovinnou difrakční mřížku, kde dochází ke spektrálnímu rozkladu. Následně pomocí zrcadla kamery dochází k vytvoření spektra, ze kterého se štěrbinou vede na detektor monochromatická oblast vlnových délek. Vlnovou délku záření lze měnit nastavením difrakční mřížky. Simultánní monochromátory umožňují stanovení více prvků, ale jejich volba musí být předem dána.

3.1.5 Detektor záření

Jako detektor záření se nejčastěji používají fotodetektory, které mění optické záření na elektrický signál. Probíhají zde dva děje: *vnější fotoelektrický jev*, při kterém dopadá záření na fotokatodu a dochází k emisi elektronů (fotokatody, fotonásobiče) a *vnitřní fotoelektrický jev*, kdy po dopadu záření dochází ke zvyšování hustoty nosičů náboje v polovodičích a zvyšuje se jeho vodivost.

ICP-OES využívá fotodiody, kde při absorpci záření na polovodičovou desku dochází k vytvoření páru elektron-díra a tento pár difunduje k příslušné elektrodě. Dále se používají fotokatody, které jsou založeny na dvou principech. Při prvním budící záření dopadá ze strany vakua na povrch fotokatody emitující záření (přímé ozařování). Při druhém je katoda ozařována ze strany její podložky a záření propouští (zpětné ozařování). Jako další typ fotodetektoru se využívají fotonásobiče. Principem fotonásobiče je urychlení fotoelektronů uvolněných dopadem záření z fotokatody elektrickým polem umístěné mezi fotokatodou a elektrodou emitující sekundární elektrony (dynoda). Po nárazu dochází k emisi sekundárních elektronů, které jsou opět urychleny elektrickým polem a dopadají na druhou dynodu. Stejný postup se poté znovu opakuje. Mezi další druhy fotodetektorů používaných v ICP-OES je CCD, které mění optický signál na elektrický bez použití vakua nebo vysokého napětí.

3.2 ZAVÁDĚNÍ VZORKŮ DO PLAZMATU

Zavádění vzorků do plazmatu je klíčovým krokem, který výrazně ovlivňuje metrologické vlastnosti výsledku měření. Ačkoliv se ICP-OES spolu s ICP-MS považují za jedny z nejrychlejších a spolehlivých metod, mají obě dvě tyto metody jednu společnou nevýhodu a to právě zavádění vzorku do plazmatu. Ve ICP-OES se používá zejména pro zmlžování kapalných vzorků, kdy lze použít pneumatické zmlžovače, ultrazvukové zmlžovače, vysokotlakou trysku (jet impact), tepelný zmlžovač – termosprej. Touto metodou lze stanovit pevné látky a plyny, kdy pro přímou analýzu pevných látek se může použít technika zmlžování suspenzí. Mezi další techniky zmlžování lze použít generování plynných hydridů a elektrotermické vypařování.

Pneumatické zmlžovače

Pneumatické zmlžovače jsou nejčastěji používanými zmlžovači pro generaci aerosolu. Pro vytvoření aerosolu využívají kinetickou energii pracovního plynu, který vytéká z trysky vyšší rychlostí než kapalina. Kapalina je k jejímu ústí transportována buď nuceně např. peristaltickým čerpadlem, nebo přímo sacím efektem plynové trysky [12].

Ultrazvukové zmlžovače

Aerosol je vytvářen pomocí akustické energie, která vzniká vibrací piezokeramické destičky transduktoru a dopadá na film zmlžovaného roztoku. Odběr aerosolu se uskutečňuje průtokem nosného plynu, který je do mlžné komory vnášen tangenciálně nad transduktor. Tento druh zmlžovačů je spojen s budícím zdrojem zpravidla přes desolvatační stupeň, poněvadž je třeba snížit zátěž výboje rozpouštědlem a jeho párami [12].

Vysokotlaká tryska (jet impact)

Dochází k působení kinetické energie kapaliny vytékající vysokou rychlostí z kapiláry proti jejímu povrchovému napětí. Vzniklý aerosol je poté transportován systémem dále nezávisle na činnosti zmlžovače.

Tepelný zmlžovač – termosprej

Princip spočívá v nárazovém ohřevu zmlžovaného roztoku nad bod varu, expanze a tlaku přehřátých par ve křemenné kapiláře o vnitřním průměru 150 μm s výtokovým ústím o průměru 25-150 μm . Průměr kapiláry se postupně zužuje a dochází ke zmenšování středního průměru částic aerosolu.

Aerosol musí splňovat několik požadavků. Patří mezi ně [14]:

- účinná tvorba aerosolu nezávislá na vlastnostech vzorku
- dobrá účinnost transportu aerosolu
- minimální paměťový efekt
- identické složení vzorku a aerosolu
- dominantní zastoupení jemných částic aerosolu

Působí zde celá řada faktorů, které mají za následek ztrátu aerosolu a tím získané špatné výsledky měření. Mezi faktory, které zapříčiňují ztrátu aerosolu, patří gravitační ztráty, odstředivé ztráty, ztráty nárazem a ztráty v turbulentním toku.

3.3 INTERFERENCE ICP-OES

3.3.1 Nespektrální interference

Nespektrální interference jsou označovány jako multiplikatívni, to znamená, že při konstantní koncentraci interferentu zpravidla nezávisí velikost nespektrální interference na koncentraci analytu a vyjadřuje tak poměr směrnice kalibračních závislostí analytu v čistém roztoku a za přítomnosti interferentu. Při konstantní koncentraci analytu však velikost nespektrální interference zpravidla závisí na koncentraci interferentu [12]. Velikost nespektrální interference se označuje jako poměr čisté intenzity naměřená za přítomnosti interferentu o určité koncentraci a čisté na pozadí korigované intenzity čáry analytu naměřená s čistým roztokem.

Mezi nejčastější parametry ICP, které ovlivňují nespektrální interference, patří:

- konstrukce a frekvence oscilátoru
- konfigurace plazmové hlavičky
- složení a průtoky plynů
- příkon do plazmatu
- zobrazení výboje a výška pozorování

Z pohledu třetího bodu se interference rozdělují na interference transportní a interference v plazmatu. Tyto interference mohou být odstraněny pomocí metody kalibrační křivky a metodou vnitřního standardu. Mezi nejčastější interferenty patří snadno ionizovatelné prvky – alkalické kovy. Projevují se zejména v IRZ interferencemi ionizačního a excitačního typu. V NAZ dochází k nesespecifickým fyzikálním interferencím při zmlžování

a transportu aerosolu. Důsledkem těchto interferencí jsou vysoké koncentrace solí alkalických kovů, které způsobují změny fyzikálních vlastností roztoků.

3.3.2 Spektrální interference

Kromě nespektrálních interferencí se v ICP-OES vyskytují také spektrální interference, které na rozdíl od nespektrálních jsou způsobeny hlavně překryvem spektrálních čar analytu spektrálními čarami prvků o vyšších koncentracích. Mezi spektrální interference patří: [15]

- skutečný překryv dvou nebo více čar
- čáry jsou nerozlišeny v důsledku malé rozlišovací schopnosti spektrometru
- částečný překryv analytické čáry křídlem rozšířené interferující čáry
- záření pozadí
- rozptyl světla

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 POUŽITÉ PŘÍSTROJE

Pro měření vybraných prvků byl použit ICP optický emisní spektrometr ULTIMA 2 HORIBA Scientific. Pro měření aniontů byl použit iontové-výměnný kapalinový chromatograf Methrom při teplotě 45°C, tlaku 11,80 MPa, proudu 0,8 ml·min⁻¹ s kolonou Metrosep 250/4.

Tab. 3 Nastavené podmínky pro měření ICP

Rychlost pumpy	15 otáček/min
Výkon	1200 W
Plazmový plyn	13 l·min ⁻¹
Auxilární plyn	0 l·min ⁻¹
Pomocný plyn makro prvky	0,8 l·min ⁻¹
Pomocný plyn mikro prvky	0,2 l·min ⁻¹
Integrační čas	0,5 s

4.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

- CRM – vodný kalibrační roztok CZ9092 MIX 012 při 20 °C c = 1000±2 mg·l⁻¹ pro Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn
- PT/CHA/2/2015 vzorek č. 2-17, kovy pitná voda
- PT/CHA/2/2014 vzorek č. 2-17, kovy pitná voda
- PT/CHA/2/2015 vzorek č. 20-35, kovy odpadní voda
- Destilovaná voda

4.3 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ

Pro prvkovou analýzu bylo použito 10 vzorků balených vod z obchodních řetězců České republiky - Aqua Anna kojenecká, Dobrá voda, Voda Albert, Aquilla neperlivá kojenecká, Aquilla aquagym, Toma Natura, Rajec, Lucka pramenitá, Lucka kojenecká a Aqua Albert Quality. Připravily se kalibrační roztoky o koncentraci 0 a 40 mg·l⁻¹ do 25 ml odměrných baněk z vodného kalibračního roztoku CZ9092 pro nastavení přístroje. Referenční roztoky PT/CHA na kovy v pitné a odpadní vodě byly použity pro nastavení správnosti metody, kdy se zjišťovalo nastavení přístroje pro měření vybraných prvků při zvolených vlnových délkách uvedených v tab. 4. Balené vody nebyly před analýzou upraveny.

Tab. 4 Měřené prvky při vybraných vlnových délkách

měřený prvek	vlnová délka [nm]
Cr	205,552
Zn	206,191
B	208,959
Cd	214,438
Ni	221,647
Co	228,616
Ba	230,424
Mn	257,610
Fe	259,940
Mg	279,079
Cu	327,396
Al	396,152
Ca	422,673
Na	588,995
K	769,896

5. VÝSLEDKY A DISKUSE

Byla provedena elementární analýza deseti vzorků balených vod pomocí metody ICP-OES. Z výsledků analýz je patrné, že u devíti z deseti vzorků balených vod, nejvyšší koncentrace byla naměřena pro vápník. Jedinou výjimkou byla Dobrá voda, u které nejvyšší koncentraci vykazoval sodík. Z aniontů byly nejvyšší koncentrace v balených vodách naměřeny pro sírany. Na etiketách jsou dále uvedeny údaje o obsahu amonných iontů a hydrogenuhličitanů. Pro tyto anionty nebyly k dispozici standardy a nebylo možné je pomocí iontové chromatografie určit. Výsledky z analýz byly zpracovány pomocí programu XL Stat. Kromě chemického složení balených vod byla také provedena vícerozměrná analýza dat získaných z analýz pro zjištění rozdílů v chemickém složení jednotlivých vrtů, ze kterých se každá balená voda vyrábí.

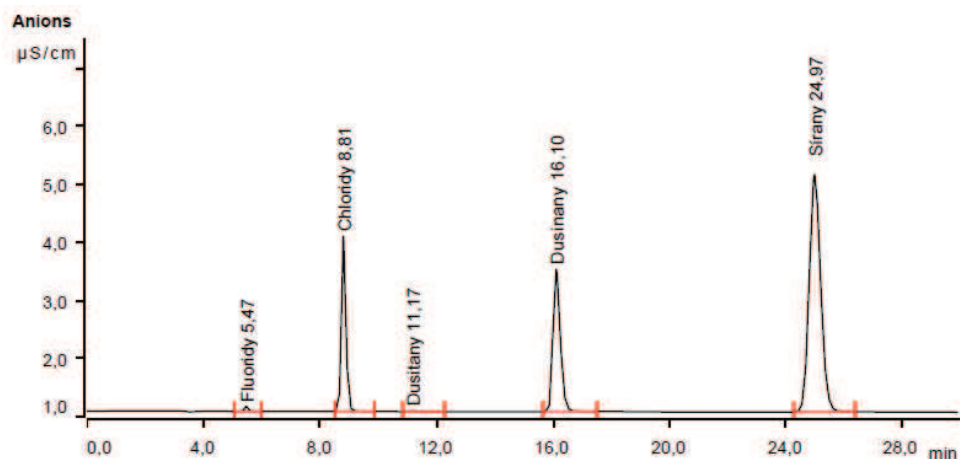
5.1 AQUA ANNA KOJENECKÁ

Kojenecká voda od společnosti Aqua Anna čerpá podzemní vodu z vrtu o hloubce 180 m, který byl vybudován v roce 1993 a nachází se v ochranném pásmu Březovského vodovodu na okraji obce Radiměř. Složení podzemní vody během 50 let pozorování zůstává stejné. Zvláštností tohoto zdroje je minimální obsah sodíku ($<1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Podle rozboru vody z března 2014 vykazuje obsah sodíku $1,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, vápník $71,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, hořčík $3,64 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, draslík $1,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Z aniontů fluoridy $<0,10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, chloridy $3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, dusitany $<0,02 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ dusičnany $6,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ sírany $13,7 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ [16]. Poslední analýza chemického složení této balené vody byla provedena Zdravotním Ústavem v Ústí nad Labem 29. 7. 2014. Při pohledu na tabulku č. 5 je patrné, že složení na etiketě oproti výsledkům z analýzy je odlišné. Z kationtů je nejvíce zastoupen vápník naopak sodíku a draslíku je nejméně. Z aniontů jsou nejvíce zastoupeny sírany. Podle grafu č. 1 vykazují sírany nejdelší retenční čas a také mají nejvyšší pík. S ohledem na výšku píku jsou si hodně podobné dusičnany a chloridy, ale retenční čas u dusičnanů je delší. Podle původního složení na etiketě je zjevné, že by neměly obsahovat dusitany, ale po analýze byly naměřeny.

Tab. 5 Koncentrace kationtů a aniontů Aqua Anna kojenecká [mg·l⁻¹]

	složení na etiketě	naměřené hodnoty
Ca ²⁺	65,80	50,63
Na ⁺	1,04	0,67
K ⁺	1,06	0,79
Mg ²⁺	3,53	3,67
F ⁻	< 0,10	0,049
Cl ⁻	< 5,00	3,31
NO ₂ ⁻	x	0,035
NO ₃ ⁻	7,30	8,11
SO ₄ ²⁻	< 25,00	15,67

Graf 1 Chromatogram - Aqua Anna kojenecká



5.2 DOBRÁ VODA

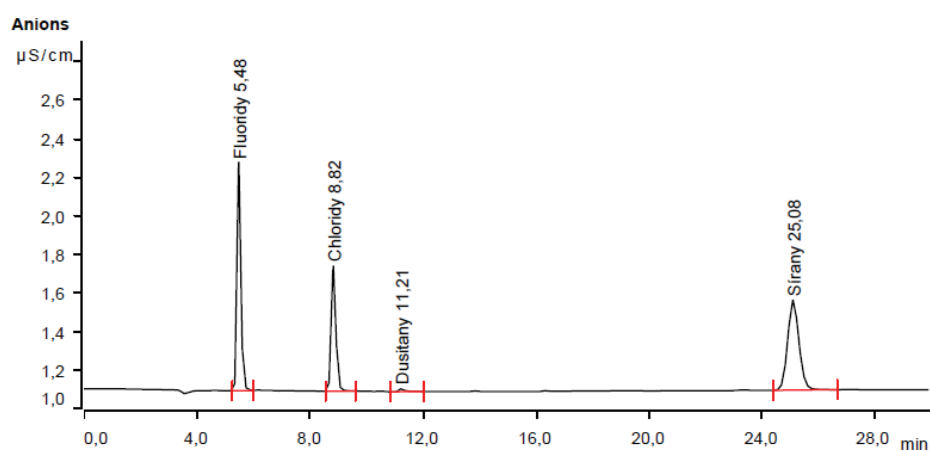
Byňov je vesnice nacházející se u Nových Hradů v okrese České Budějovice. Zdrojem přírodní minerální vody pro závod Dobrá voda je podzemní jezero v hloubce 260 m. Podle vyhlášky č. 467/2005 z 18. listopadu 2005 Ministerstva zdravotnictví je tento zdroj vody umístěn v ochranném pásmu I. stupně [17]. Tato oblast je označena na obr. 2. Díky nepropustnosti geologických vrstev nedochází ke kontaktu s povrchovou vodou, a proto je zaručena čistota a kvalita vody. Chemickou analýzu balené vody vykonala laboratoř RLPLZ Karlovy Vary. Při pohledu na tabulku č. 6 můžeme vidět, že nejvyšší koncentraci vykazují z kationtů sodík a draslík. Z aniontů nejvyšší koncentraci vykazují sírany. Nejdelší

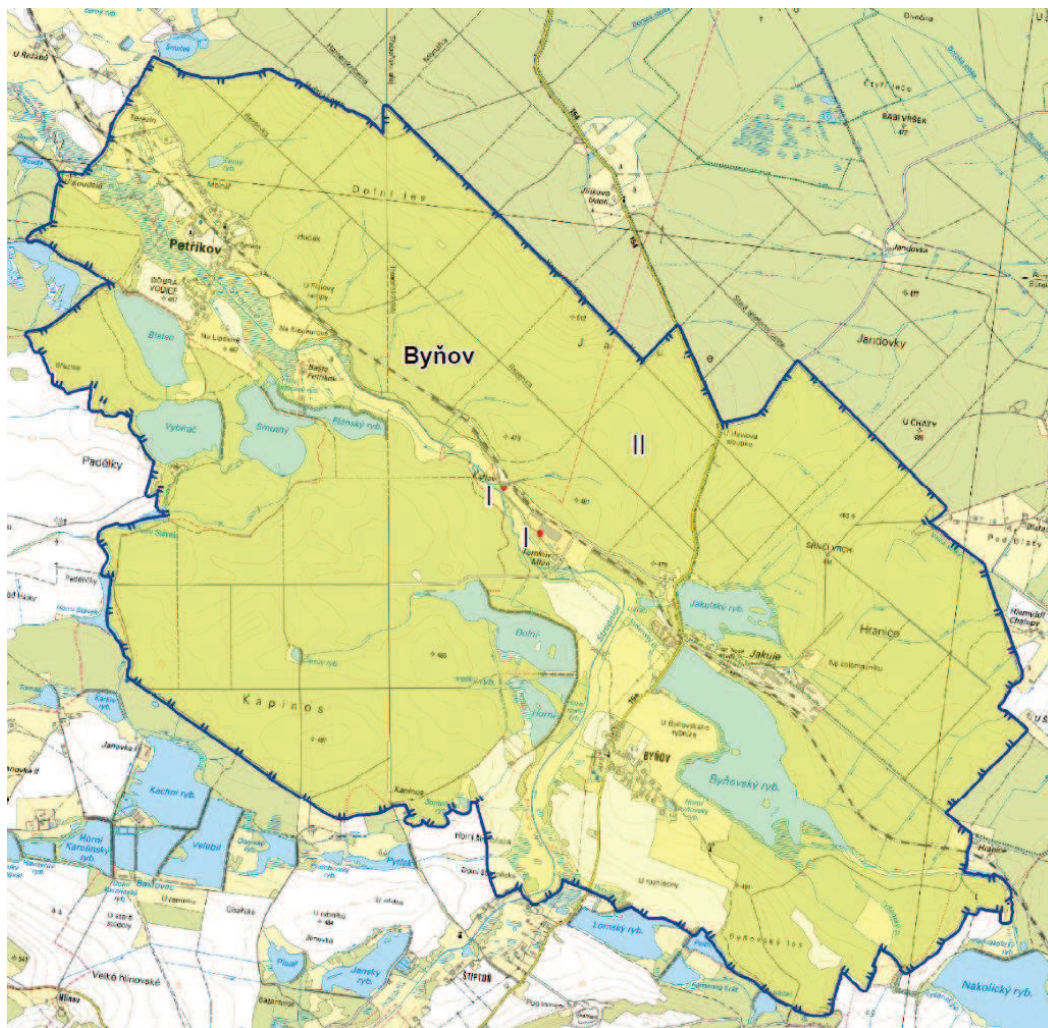
retenční čas z grafu č. 2 vykazují sírany, ale nejvyšší pík vykazují fluoridy, které byly určeny hned na začátku analýzy. Podle etikety by měla tato Dobrá voda obsahovat stopy dusičnanů, ovšem tyto anionty nebyly během analýzy naměřeny. Vidíme, že koncentrace jednotlivých prvků u této balené vody jsou zcela odlišné v porovnání s ostatními balenými vodami. Jedním z důvodů proč tomu tak je, že Byňov se nachází v oblasti s minimálním množstvím minerálních solí.

Tab. 6 Koncentrace kationtů a aniontů Dobrá voda [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]

	složení na etiketě	naměřené hodnoty
Ca^{2+}	6,00	4,041
Na^+	11,30	9,096
K^+	10,70	8,95
Mg^{2+}	8,60	7,91
F^-	0,70	0,61
Cl^-	1,01	0,80
NO_2^-	< 0,01	0,03
NO_3^-	< 0,50	x
SO_4^{2-}	2,03	1,58

Graf 2 Chromatogram - Dobrá voda





Obr. 2 Ochranné pásmo I. stupně – Byňov [18]

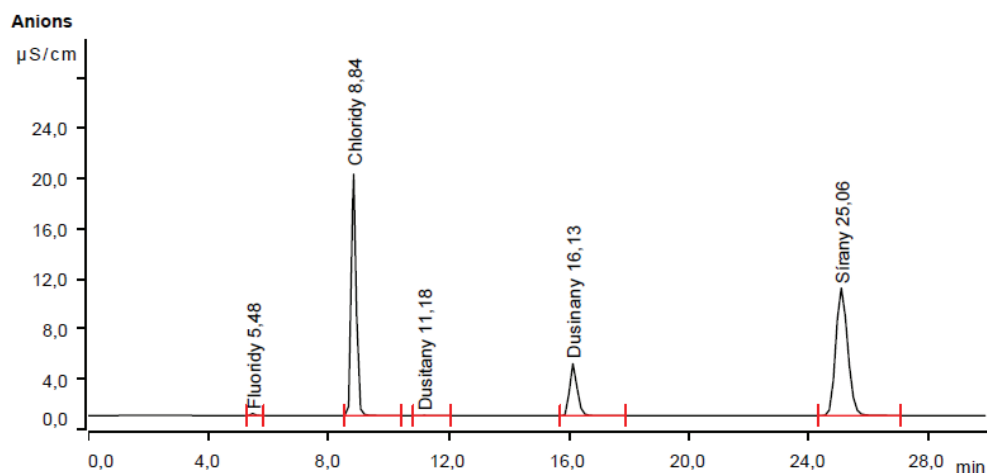
5.3 VODA ALBERT

Balená voda značky Albert byla jediná, u které nebyly uvedeny na etiketě žádné informace ohledně výrobce, zdroje vody, složení, provedené analýzy a proto nelze zkonstatovat, jestli zastoupení prvků a jejich koncentrace souhlasí či nikoliv. Ovšem při pohledu na tabulku č. 7 či graf č. 3 je patrné, že tato balená voda obsahuje přesně ty makro a mikro prvky, které se v balených vodách mají nacházet. Z tabulky č. 7 vidíme, že nejvyšší koncentrace z kationtů vykazuje vápník a z aniontů sírany. Vysoký obsah vápníku by mohl spočívat v tom, že zdroj, ze kterého se tato balená voda připravuje je umístěn v oblasti, kde se nachází hodně vápencových ložisek. Podle grafu č. 3 nejdelší retenční čas vykazují sírany, ale nejvyšší pík byl naměřen u chloridů.

Tab. 7 Koncentrace kationtů a aniontů Voda Albert [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]

	naměřené hodnoty
Ca^{2+}	75,65
Na^+	8,56
K^+	1,25
Mg^{2+}	6,47
F^-	0,081
Cl^-	20,89
NO_2^-	0,045
NO_3^-	13,52
SO_4^{2-}	39,53

Graf 3 Chromatogram - Voda Albert



5.4 AQUILLA AQUAGYM A KOJENECKÁ

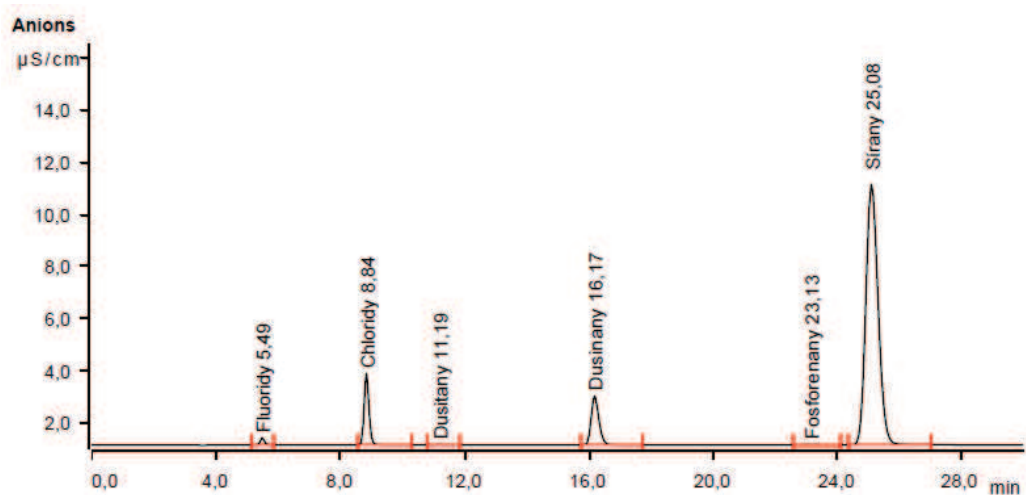
Při porovnání hodnot koncentrací prvků balených vod Aquilla kojenecká a Aquagym na etiketě a po analýze v tabulkách č. 8 a 9 vidíme, že u kojenecké vody byly naměřeny všechny kationty a anionty, které se mají ve vodě vyskytovat. Ovšem při analýze vody Aquagym můžeme vidět, že podle složení na etiketě nemá tato balená voda obsahovat stopy draslíku, fluoridů, chloridů a síranů. Při pohledu na grafy č. 4 a 5 vidíme, že u obou balených vod nejdlejší retenční čas spolu s nejvyšším píkem vykazují síraný. Obě balené vody prošly chemickou analýzou ve společnosti Laborunion ve Františkových Lázních 16.12 2013. Při pohledu na dobu, která uběhla mezi analýzami lze usoudit, že složení vod se mohlo za tu dobu změnit, ale je také potřeba zvážit jaké metody se používaly během analýzy ve Františkových Lázních, kdo tyto analýzy prováděl a za jakých podmínek. Další možností odlišného složení mohou být podmínky zacházení a skladování balených vod. Další zvláštností, která u těchto

balených vod je zjevná, je, že při analýze iontovou chromatografií byly detekovány stopy fosforečnanů, přičemž podle složení na etiketě by je neměly obsahovat. Podle vyhlášky č.275/2004 Sb. mohou být fosforečnany v balených vodách přítomné, takže jejich přítomnost není závažná. Jedním z důvodů proč balené vody značky Aquilla obsahují stopy fosforečnanů, může být to, že zdroj podzemní vody, který se používá pro výrobu těchto vod, se nachází v oblasti, kde je v půdě obsaženo velké množství fosforečnanových hnojiv.

Tab. 8 Koncentrace kationtů a aniontů Aquilla kojenecká [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]

	složení na etiketě	naměřené hodnoty
Ca^{2+}	48,70	38,099
Na^{+}	11,80	10,33
K^{+}	4,16	4,013
Mg^{2+}	13,60	13,95
F^{-}	< 0,20	0,14
Cl^{-}	2,81	3,028
NO_2^{-}	< 0,02	0,034
NO_3^{-}	4,85	6,31
SO_4^{2-}	32,40	38,78

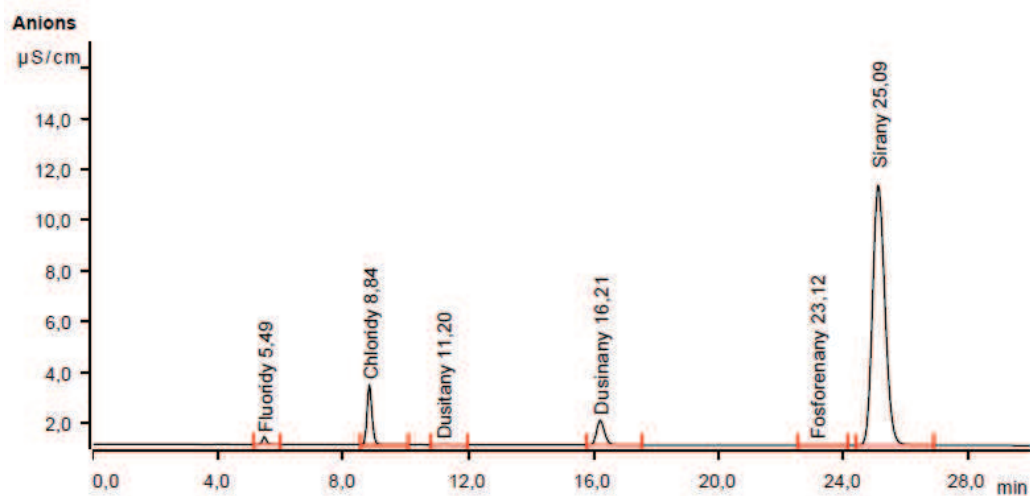
Graf 4 Chromatogram - Aquilla kojenecká



Tab. 9 Koncentrace kationtů a aniontů Aquilla aquagym [$\text{mg}\cdot\text{t}^{-1}$]

	složení na etiketě	naměřené hodnoty
Ca^{2+}	43,60	37,95
Na^{+}	25,70	22,010
K^{+}	x	4,47
Mg^{2+}	14,20	14,81
F^{-}	x	0,16
Cl^{-}	x	2,63
NO_2^{-}	< 0,005	0,034
NO_3^{-}	3,16	3,48
SO_4^{2-}	x	39,75

Graf 5 Chromatogram - Aquilla aquagym



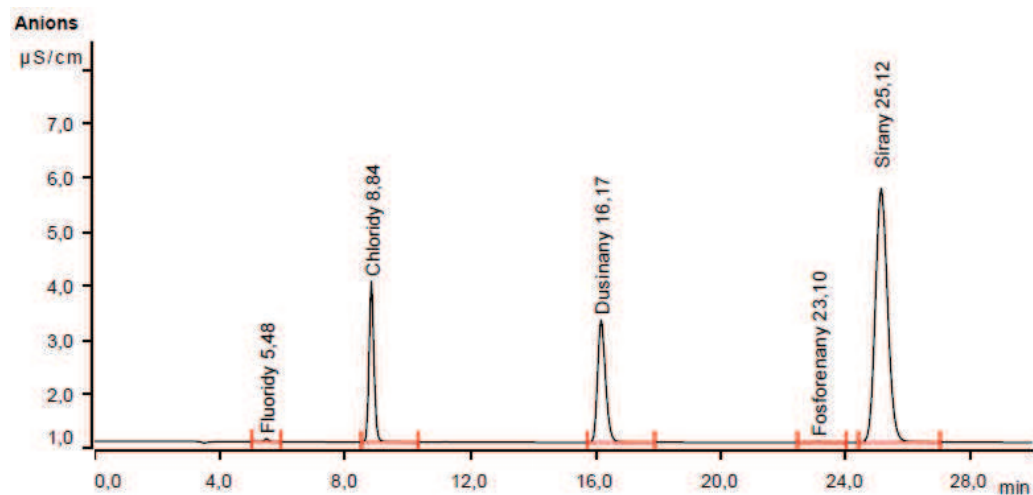
5.5 TOMA NATURA

Veškeré balené vody značky Toma Natura vyrábí společnost Pepsico z přírodního zdroje nacházející se v chráněné krajinné oblasti Adršpašsko- teplické skály. Výhodou této vody je, že nedochází k žádné úpravě. Přímo ze zdroje se voda vede nerezovým potrubím přímo do láhví. Adršpašsko-teplické skály jsou největším a nejdivočejším skalním městem Střední Evropy, které se nacházejí na severu východních Čech. O zdejším zdroji pramenité vody se říká, že dokáže vyléčit slepotu, vyrážky, otoky, nepohyblivost a bolest. O léčivých účincích pramenité vody je spjat příběh ze 13. století o Václavu Richtermüllerovi, kterého zastihla při návratu do vesnice silná bouře, a on se před ní musel ukrýt do jeskyně. Bouře však stále neustávala a Václav se rozhodl, že se vydá do vesnice při bouře. Během cesty ho zasáhl blesk a měl popálené celé tělo. Velmi těžce se odebral k prameni, kde uleh do chladivé vody a druhý den se vzbudil zdravý a plný sil. Ačkoliv nejsou žádné prokazatelné důkazy, že by tato pramenitá voda byla opravdu tak léčivá, právě díky tomu jsou Adršpašské skály vyhledávány mnoha turisty [19]. Stejně jako u vzorků balených vod Aquilla (kojenecká, aquagym) i zde jsou podle výsledků z chromatografie přítomny fosforečnany. Důvodem proč tomu tak je, mohou být stejné jako v případě vod Aquilla – půdy obsahující průmyslová fosforečnanová hnojiva. Poslední analýza byla provedena akreditovanou laboratoří č. 1388 2.2 2011. Podle tabulky č. 10 nejvyšší koncentrace byly naměřeny pro vápník, hořčík, sírany a dusičnany. Z retenčních časů v grafu č. 6 je vidět, že nejdelší retenční čas a zároveň nejvyšší pík je naměřen u síranů, dále pak u chloridů a dusičnanů.

Tab. 10 Koncentrace kationtů a aniontů Toma Natura [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]

	složení na etiketě	naměřené hodnoty
Ca^{2+}	30,10	19,29
Na^+	1,06	0,65
K^+	2,13	1,49
Mg^{2+}	6,63	7,13
F^-	< 0,10	0,031
Cl^-	< 5,00	3,23
NO_2^-	< 0,005	x
NO_3^-	< 5,00	7,58
SO_4^{2-}	< 25,00	17,93

Graf 6 Chromatogram - Toma Natura



5.6 RAJEC

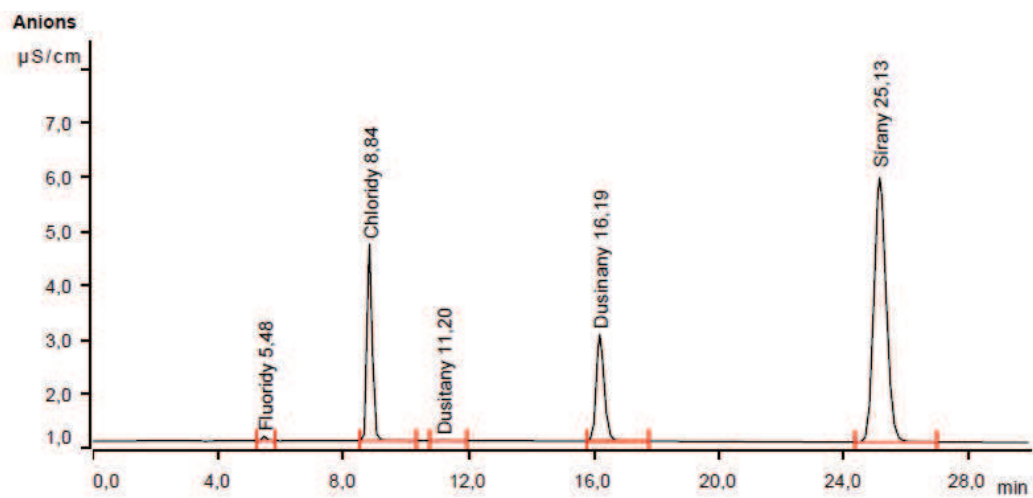
Pramennitá voda Rajec se rodí v panenské přírodě Rajecké doliny, která se nachází u Žiliny na obr. 3. Tato oblast je dodnes minimálně ovlivněna člověkem. Je to oblast kde se snoubí rozmanitost přírody, kultury a krásy. Voda je slabě mineralizovaná a její celková mineralizace je 300 mg minerálů v litru. Je určena pro dlouhodobou a pravidelnou konzumaci a obsahuje vyvážený poměr minerálů, přičemž obsah sodíku je nejmenší a nezatěžuje lidský organismus. Poslední chemická analýza balené vody Rajec byla provedena 28.4 2014 společností Ingeo-Enoilab s.r.o. v Žilině. Nejvyšší koncentrace byly naměřeny u vápníku, hořčíku a síranů. Podle retenčních časů v grafu č. 7 vidíme, že nejdelší retenční čas vykazují síraný. To stejné platí i pro výšku pík.

Při porovnání koncentrací prvků na etiketě a po analýze z tabulky č. 11 je zřejmé, že rozdíl mezi koncentracemi není výrazný a proto se můžeme domnívat, že voda Rajec nejlépe odpovídá složení.

Tab. 11 Koncentrace kationtů a aniontů Rajec [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]

	složení na etiketě	naměřené hodnoty
Ca^{2+}	87,00	67,080
Na^{+}	2,60	2,16
K^{+}	1,10	0,83
Mg^{2+}	19,20	17,44
F^{-}	< 0,10	0,044
Cl^{-}	4,80	4,028
NO_2^{-}	x	0,038
NO_3^{-}	6,90	6,57
SO_4^{2-}	19,00	18,60

Graf 7 Chromatogram - Rajec





Obr. 3 Oblast Rajecká dolina [20]

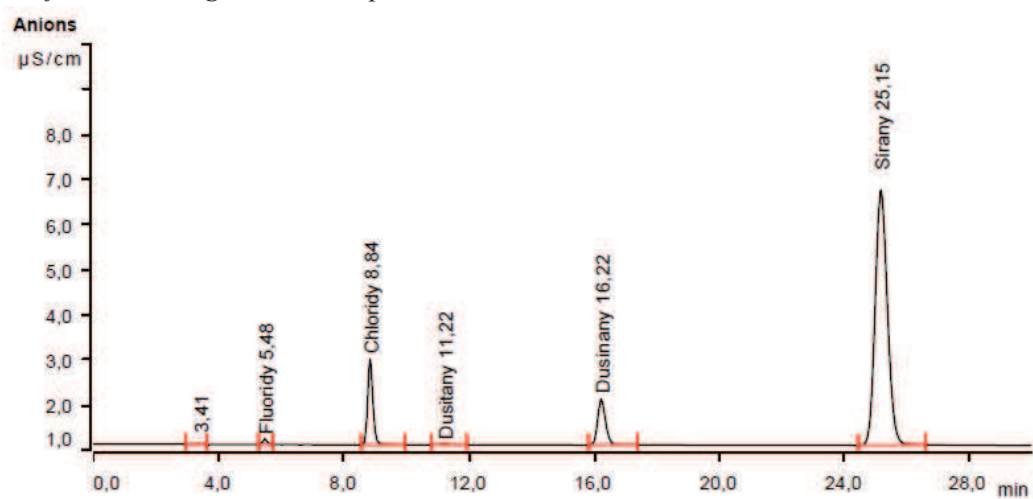
5.7 LUCKA PRAMENITÁ A KOJENECKÁ

Zdroj balené vody Lucka se nachází v pohoří Považský Inovec, ve kterém se nachází celá řada vápencově-dolomitových útrob. Tento zdroj je velmi vzdálený od sídelních aglomerací, železnic či továrenské výroby. Od roku 2009 se pro čerpání pramenité vody využívají nově vybudované vodní zdroje Luc-1 a Luc-2, které se nacházejí v katastrálním území obce Hubina. Vzhledem k celkové mineralizaci $379 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ je voda Lucka ideální pro každodenní konzumaci pro všechny věkové kategorie. Je zde vyvážený poměr vápníku a hořčíku, nízký obsah sodíku, dusitanů a dusičnanů. Během analýzy byly testovány 2 druhy balených vod Lucka- pramenitá a kojenecká (obojí ze stejného zdroje Luc2). Pramenitá voda je významná především díky vysokému obsahu hydrogenuhličitanů a její pH činí 7,5, což napomáhá proti překyselování organismu. Kojenecká voda podléhá přísným kontrolním podmínkám státních úřadů. Poslední analýza na přítomnost makro a mikro prvků byla provedena 15.11 2013 společností Bel/Novamann International s.r.o. v Piešťanech. Složení na etiketě je u obou balených vod stejné. Při porovnání výsledků z tabulek č. 12 a 13 je zřejmé, že došlo k poklesu koncentrací všech prvků u obou balených vod, ale u kojenecké vody je úbytek koncentrací nepatrně menší než u pramenité. Největší koncentraci z kationtů vykazuje vápník a hořčík, což odpovídá tvrzení o vyváženém poměru mezi těmito dvěma prvky. Z aniontů mají největší koncentraci sírany. Grafy č. 8 a 9 potvrzují tvrzení z tabulek.

Tab. 12 Koncentrace kationtů a aniontů Lucka pramenitá [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]

	složení na etiketě	naměřené hodnoty
Ca^{2+}	83,00	65,72
Na^+	2,10	1,71
K^+	0,94	0,74
Mg^{2+}	30,30	32,36
F^-	0,064	0,067
Cl^-	1,93	2,25
NO_2^-	< 0,02	0,047
NO_3^-	3,16	3,55
SO_4^{2-}	19,10	21,53

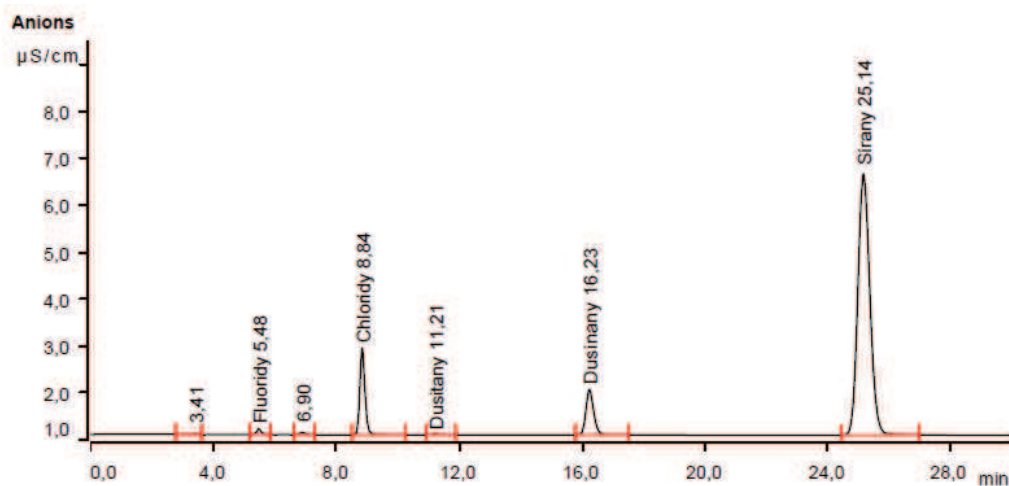
Graf 8 Chromatogram - Lucka pramenitá



Tab. 13 Koncentrace kationtů a aniontů Lucka kojenecká [mg·l⁻¹]

	složení na etiketě	naměřené hodnoty
Ca ²⁺	83,00	68,063
Na ⁺	2,10	1,70
K ⁺	0,94	0,70
Mg ²⁺	30,30	32,31
F ⁻	0,064	0,069
Cl ⁻	1,93	2,19
NO ₂ ⁻	< 0,02	0,029
NO ₃ ⁻	3,16	3,41
SO ₄ ²⁻	19,10	21,26

Graf 9 Chromatogram - Lucka kojenecká



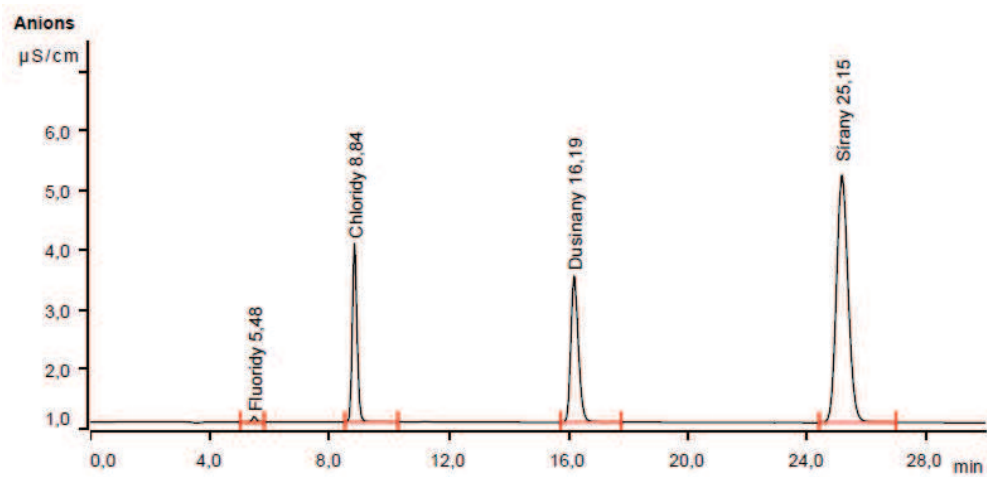
5.8 AQUA ALBERT QUALITY

Pramenní voda Aqua Albert Quality se čerpá ze stejné oblasti jako kojenecká voda Aqua Anna, Radiměř. Z tabulky č. 14 vidíme, že největší koncentraci vykazuje z kationtů vápník, z aniontů sírany. Při pohledu na graf č. 10, že nejdelší retenční časy vykazují sírany a dusičnany, přičemž dusičnany by podle složení na etiketě neměly být v této balené vodě obsaženy. Dále můžeme vidět rozdíl v dusitanech. Na etiketě jsou uvedeny, ale během analýzy nebyly detekovány. U kojenecké vody byl problém s dusitany zcela opačný. Poslední analýza balené vody Aqua Albert Quality byla provedena 4.3 2013 společností Orlická laboratoř s.r.o. se sídlem v České Třebové. Na rozdíl od kojenecké vody byla analýza balené vody Aqua Albert Quality provedena v roce 2013 a proto je změna ve složení mnohem pravděpodobnější než u kojenecké.

Tab. 14 Koncentrace kationtů a aniontů Aqua Albert Quality [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]

	složení na etiketě	naměřené hodnoty
Ca^{2+}	76,40	53,44
Na^+	1,20	0,66
K^+	1,40	0,79
Mg^{2+}	3,73	3,72
F^-	< 0,05	0,048
Cl^-	< 5,00	3,31
NO_2^-	6,10	x
NO_3^-	x	8,16
SO_4^{2-}	12,30	15,78

Graf 10 Chromatogram - Aqua Albert Quality



Na základě chemického složení jsme schopni rozlišit, z jakých vrtů se vyrábějí jednotlivé balené vody. Chemické složení jednotlivých vrtů není stálé díky změnám klimatu a lidskou činností. V této práci je popsáno deset vzorků balených vod, ale pro širší analýzu by bylo potřeba větší počet vzorků a každý z jiného zdroje. V minulosti proběhlo mnoho prací a výzkumů, které měly za úkol zjistit chemické složení balených vod z různých lokalit. Elementární analýza podzemních vod byla provedena např. v Labadole nacházejícím se východním Senegalu. Analýza byla provedena ve dvou obdobích: v období sucha mezi říjnem a dubnem a v období deště od konce dubna do října [21]. Bylo odebráno 26 vzorků vod a jako měřicí metoda byla použita ICP-MS s mezí detekce pod 0,1 ppb.

Další analýza zaměřená na elementární složení vod byla provedena v roce 2011 v Pekingu, kdy se zjišťovalo množství vápníku, sodíku, draslíku, hydrogenuhličitanů, síranů a chloridů v povrchových vodách. Jako měřicí metoda byla použita HR-ICP-MS. Nejvyšší koncentrace byly naměřeny pro sodík a vápník. Z aniontů nejvyšší koncentrace byly naměřeny u hydrogenuhličitanů. Dále bylo odebráno 30 vzorků podzemních vod a stejně jako v případě povrchových vod nejvyšší koncentrace byly stanoveny u sodíku a hydrogenuhličitanů [22].

V oblastech severozápadní Floridy bylo několikrát překročeno povolené množství síranů v pitné vodě ($250 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Proto byla provedena analýza podzemních vod, kdy byly odebrány vzorky vod z 33 studní z oblastí Marion, Sumter a Citrus Counties [23]. Výsledky z analýz ukázaly, že koncentrace síranů byly naměřeny v rozsahu $0,2\text{-}1,4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, přičemž větší koncentrace byly naměřeny u studní ve větší hloubce.

V severozápadním Mongolsku byly provedeny analýzy solných jezer se zaměřením na vápník, sodík, draslík, chloridy, sírany atd. [24]. Dominantním kationtem ve všech jezerech byl sodík a také draslík. Ovšem kromě těchto základních makro prvků byly naměřeny stopy lithia, bromu, boru, stroncia a uranu.

Jednou ze zemí v Evropě kde se za poslední léta provedlo nejvíce analýz balených vod, je Itálie. V roce 2008 byla provedena analýza 371 značek balených vod, které byly rozděleny do 20 skupin podle oblastí, ze kterých byly odebrány. Byly měřeny jejich fyzikálně chemické vlastnosti a chemické složení [25]. Výsledky jednotlivých koncentrací z této analýzy byly porovnány se standardy podle Italských regulí. Z 371 vzorků neprošly podle standardů odpovídající pitným vodám pouze dva. U těchto vzorků byla naměřena zvýšená koncentrace barya a olova. Z přírodních prvků byla u 98 vzorků balených vod, naměřena

zvýšená koncentrace chloru. Další analýza provedena v Itálii porovnávala balené vody zakoupené z italských supermarketů (178 vzorků) [26] s kohoutkovou vodou z domácností a veřejných prostor (157 vzorků) [26,27]. Pro všechny vzorky byla použita metoda ICP-QMS. Při zkoumání výsledků z měření provedené v Itálii se zjistilo, že nejvyšší hodnoty koncentrací byly naměřeny pro vápník a sírany.

Další analýza s ohledem na chemické složení balených vod byla provedena v roce 2014, kde bylo k dispozici 37 vzorků balených vod odebraných z Velké Británie a z různých zemí Evropy - Česká republika, Slovensko, Německo, Francie, Itálie, Finsko a Skotsko. Cílem tohoto experimentu bylo charakterizovat chemické složení oblíbených balených vod dostupných z vybraných zemí a provést statistické vyhodnocení pomocí vícerozměrné analýzy s ohledem na geografickou oblast, ze které tyto balené vody pocházejí [28]. K analýze byly použity ICP-MS a ICP-OES, přičemž makro prvky byly určeny ICP-OES a mikro prvky ICP-MS. Z makra prvků největší koncentrace byla naměřena u vápníku, dále pak u hořčíku, sodíku a nejméně draslíku. Podle země odkud byly vzorky získány, bylo zjištěno, že balené vody z Velké Británie a Skotska obsahují menší množství makro prvků než balené vody z ostatních zemí, přičemž tento fakt může být vysvětlen tím, že Britští zákazníci více preferují balené vody s minimálním množstvím minerálů. U balených vod získaných z Německa byly naměřeny nejvyšší koncentrace pro nikl a mangan. Balené vody z Itálie obsahovaly největší koncentrace stroncia a uranu. V balených vodách z České republiky a Slovenska byly největší koncentrace naměřeny u olova.

Další zemí, ve které se provedla analýza balených vod, je Chorvatsko. V roce 2008 bylo zanalyzováno 14 vzorků půl litrových balených vod zakoupených z obchodů ve městech Záhřeb, Varaždin, Osijek, Split a Gospič [29]. Pro analýzu makro prvků byla použita metoda ICP-OES, pro mikro prvky ICP-QMS a pro anionty iontová chromatografie. Výsledky z analýzy byly porovnány se standardy vod podle chorvatské legislativy a ze standardy vyrobených WHO v roce 2006 a US EPA v roce 2003. Podle těchto údajů žádný ze vzorků balených vod neobsahoval překročené množství žádného prvku. Z makra prvků byly nejvyšší koncentrace naměřeny pro sodík a vápník. Z aniontů byly největší koncentrace naměřeny u síranů. Další analýza provedena v Chorvatsku měla za úkol stanovit obsah arsenu a dalších stopových prvků v balených vodách pomocí HR-ICP-MS. V této práci byly měřeny koncentrace vybraných prvků na 18 značkách balených, minerálních, pramenitých a kohoutkových vod, přičemž pět z nich byla kohoutková voda, po jedné balené vodě z Rijeky a Lourdes a tři balené vody ze Záhřebu.

Cílem bylo stanovit množství prvků v těchto vodách a naměřené hodnoty porovnat s chorvatskými, WHO a EPA standardy [30]. Zajímavostí na této práci je, že kalibrační roztoky byly připraveny z multiprvkového standardního zásobního roztoku ze společnosti Analytika v Praze. Nejmenší koncentrace ($<1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) arsenu byla naměřena u kohoutkové vody. Naopak nejvyšší koncentrace u kohoutkové byly naměřeny pro olovo a hliník. V minerálních vodách byla největší koncentrace naměřena pro hliník.

Velmi rozsáhlé měření balených vod bylo provedeno mezi lety 2007-2008 kdy bylo zakoupeno 1785 balených vod ze 40 zemí Evropy v tuzemských supermarketech [31]. Pro analýzu byly kromě klasických chemických metod jako titrace, použity instrumentální metody jako ICP-OES, ICP-MS a iontová chromatografie. Podle výsledků získaných z této práce, největší koncentrace byly naměřeny stejně jako v předešlých případech pro vápník a sírany. Další široce rozsáhlá analýza balených vod byla provedena v roce 2011, kdy byly vzorky balených vod odebrány z 23 zemí v Evropě, mezi nimiž opět byla zařazena i Česká republika odkud byly brány čtyři vzorky. Jako měřicí metody byly použity ICP-MS a iontová chromatografie. Ve všech balených vodách byly naměřeny nejvyšší koncentrace vápníku a sodíku, z aniontů nejvyšší koncentraci vykazovaly sírany [32].

V Řecku v roce 2005 určovali chemické složení balených vod pomocí radiochemické neutronové aktivační analýzy a zjistili, že tamní balené vody jsou bohaté převážně na vápník a sodík přičemž ostatní prvky byly naměřeny v hodnotách ppb nebo i menších [33].

Ve Slovinsku se porovnávaly koncentrace makro a mikro prvků balených vod z let 2004 a 2008 s ohledem na geochemický původ. V roce 2004 byly vzorky balených měřeny v Kanadě, v roce 2008 v Německu. Podle Evropské legislativy mnoho druhů značek bylo určeno jako přírodní minerální vody [34]. Z makra prvků bylo přímé srovnání koncentrací možné pouze u hořčíku, sodíku a draslíku. Z aniontů bylo možné porovnání pro chloridy, sírany a hydrogenuhličitanu.

V Polsku bylo testováno 47 značek balených vod z obchodního trhu ve dvou různých laboratořích pomocí vícerozměrné analýzy. Pomocí dendogramu bylo 47 značek rozděleno do pěti skupin s ohledem na podobnost chemického složení. První skupina obsahovala nejvyšší koncentraci vápníku, hořčíku a sodíku. Všechny tyto vzorky byly odebrány z jižní části Polska u hranic s Českou republikou a Slovenskem [35]. Ve druhé skupině byly obsaženy balené vody o nízké koncentraci hořčíku a sodíku, ale vysoké koncentrace síranů a chloridů.

Třetí skupina balených vod obsahovala zvýšenou koncentraci chloridů a ve čtvrté skupině byly uvedeny všechny zbývající vzorky balených vod.

V Maďarsku byla pomocí ICP-QMS a statistické analýzy provedena analýza 38 značek komerčně dostupných balených vod. Nejvyšší koncentrace z makra prvků byla naměřena pro vápník. Z aniontů nejvyšší koncentraci vykazovaly hydrogenuhličitan. Hodnoty koncentrací hořčíku a sodíku byly v rovnovážném poměru a koncentrace draslíku byla nejmenší. V maďarských balených vodách byly také naměřeny stopy SiO_2 , který se v balených vodách prodávaných v České republice nevyskytuje [36].

V Německu bylo testováno 907 vzorků balených vod pomocí ICP-QMS a iontové chromatografie. Ze všech vzorků, 43% bylo určeno jako málo minerální a 14% jako vysoce minerální [37]. Při porovnání výsledků z Německa s Evropskými standardními limity bylo zjištěno, že 5% vzorků překročilo limitní hodnotu pro alespoň jeden nebo více prvků. Nejčastěji byly zjištěny zvýšené koncentrace arsenu, manganu, niklu, barya, dusičnanů a dusitanů.

V Turecku se také často provádí analýza balených vod s ohledem na jejich chemické složení. V Izmiru se analyzovalo 30 značek balených vod zakoupených v tamních supermarketech [38]. Tato analýza byla zaměřena na analýzu hliníku, chromu, mědi, arsenu, kadmia a olova. Jako měřicí metoda byla použita ICP-MS. Naměřené výsledky byly srovnány s limitními hodnotami pro pitnou vodu podle tureckého Ministerstva zdravotnictví, WHO a Rady Evropské komise. Po porovnání dat byla zjištěna zvýšená koncentrace arsenu a mědi. Ostatní kovy byly naměřeny pod limitní hodnotou. Další analýza provedena v Turecku byla soustředěna na 70 vzorků balených vod z osmi různých provincií. U všech vzorků byla nejvyšší koncentrace naměřena pro vápník a ostatní makro prvky byly zastoupeny v rovnovážném poměru. Z aniontů nejvyšší koncentrace byly naměřeny pro hydrogenuhličitan a sírany [39].

V Egyptě určovaly chemické složení balené, kohoutkové a dešťové vody v Gíze a Káhiře. K analýze bylo použito pět různých značek balených vod a jako měřicí metody se použily GC-MS, ICP-MS a iontová chromatografie. Z analýzy se zjistilo, že v kohoutkové vodě z Gízy a Káhiry jsou koncentrace vápníku podobné a v balených vodách byly koncentrace vápníku oproti kohoutkové menší. Z dalších makro prvků byl určen sodík. Jeho koncentrace v kohoutkové vodě byly podobné a stejných hodnot dosahovaly i v balených vodách. Z aniontů nejvyšší koncentraci vykazovaly sírany a chloridy. U žádných vzorků

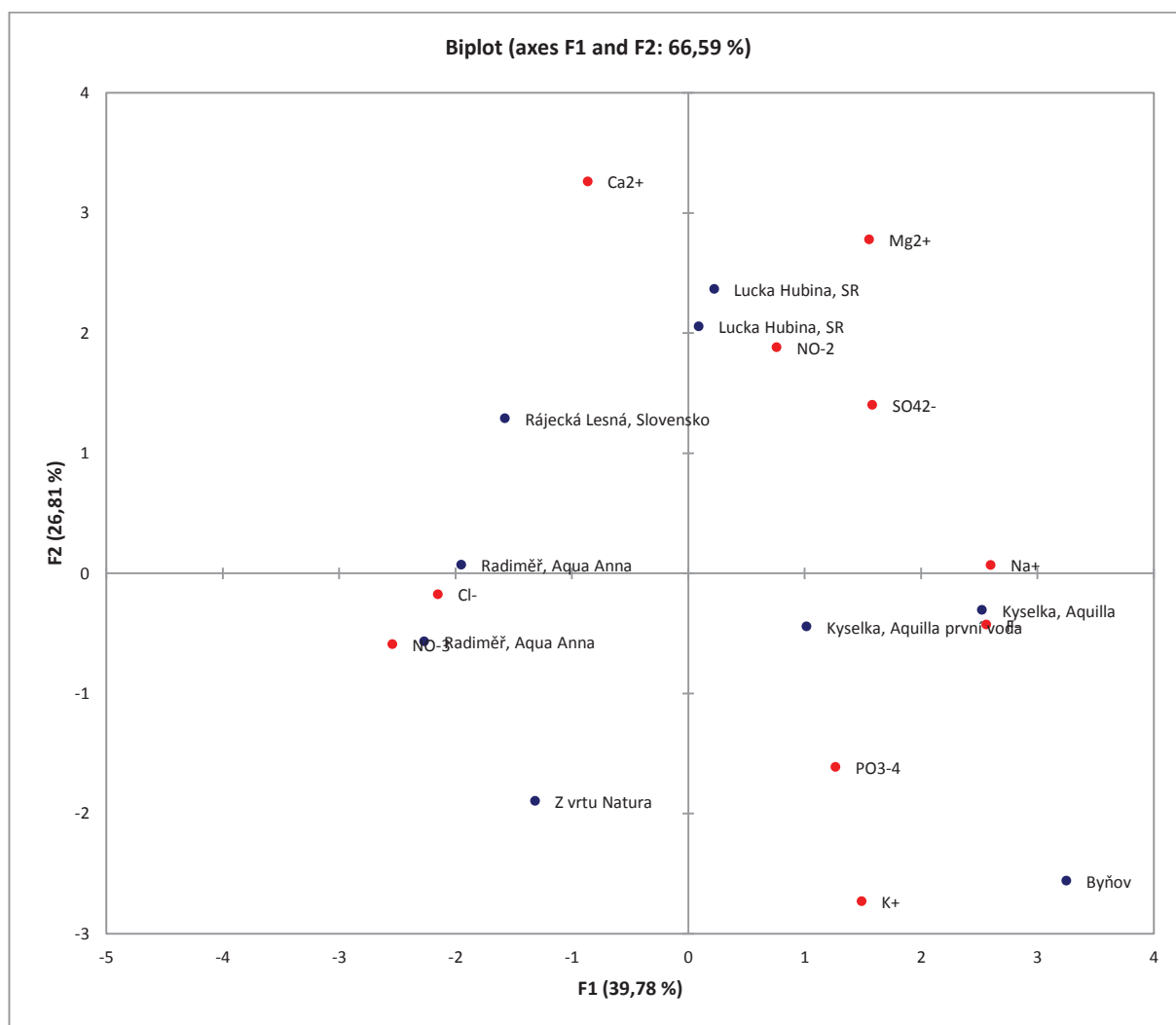
nebyly zjištěny kontaminace z dalších kovů jako např. arsen, selen, stříbro a thalium a všechny vzorky odpovídaly hodnotám podle směrnice WHO [40].

Zjišťování chemického složení pitných vod lze zjistit i pomocí plamenové absorpční spektrometrie. Při použití této metody bychom došli k závěru, že stejně jako u technik ICP-OES, ICP-MS a iontové chromatografie je nejvíce z makra prvků v balených vodách zastoupen vápník [41]. Detekce ostatních prvků by ale byla náročná vzhledem k nastavení citlivosti metody.

Při pohledu na ostatní články, ve kterých došlo k analýze chemického složení balených vod je zjevné, že stejně jako v rámci diplomové práce i v jiných zemích Evropy a ve světě jsou nejvíce zastoupenými makro prvky vápník, sodík, draslík a hořčík, přičemž nejvyšší koncentraci vykazoval vápník. Ostatní prvky byly zastoupeny daleko v menších koncentracích. Z pohledu složení aniontů jsou v balených vodách nejvíce zastoupeny hydrogenuhličitan a sírany. Bohužel vzhledem k tomu, že v našich podmínkách nebyl k dispozici standardní roztok pro hydrogenuhličitan, nebylo možné zjistit jejich koncentraci. Ve všech člancích se jako měřicí metody používaly spektrometrické metody jako ICP-MS, ICP-OES a pro analýzu aniontů iontová chromatografie. V rámci diplomové práce bylo použito deset vzorků balených vod, přičemž v různých člancích se prováděla analýza až několika stovek vzorků balených vod. Pro důkladnější analýzu by bylo lepší získat větší množství balených vod.

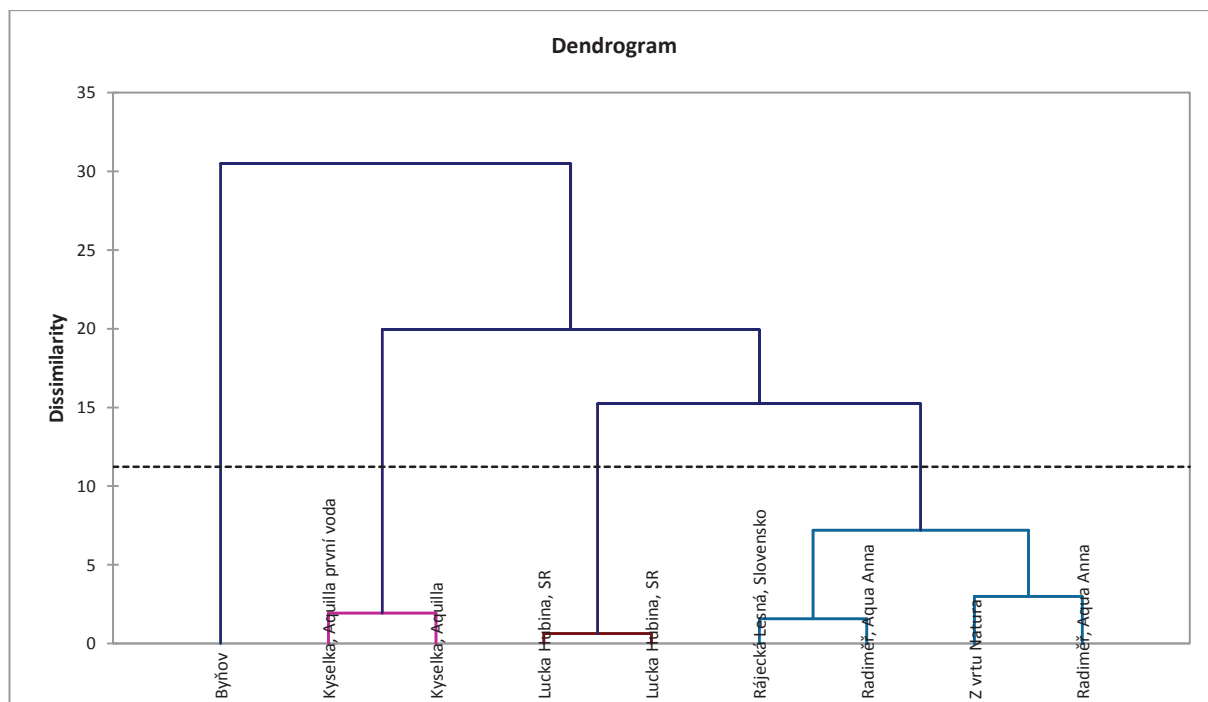
6. VÍCEROZMĚRNÁ ANALÝZA NAMĚŘENÝCH DAT

Na obr. 4 je uveden biplot kde jsou porovnávány jednotlivé vrty z hlediska jejich elementárního složení. Je vidět, že největší podobnost vykazují lokality Hubina, odkud se čerpá podzemní voda pro výrobu balené vody Lucka. Oba vzorky této balené vody (pramenitá, kojenecká) byly čerpány ze stejného vrtu (Luc-2). V těchto vodách největší zastoupení vykazují z kationtů hořčík a z aniontů dusitany a sírany. Další dvojice vrtů, které jsou si svým elementárním složením podobné, jsou vrty Rájecká Lesná pro balenou vodu Rajec a Radiměř pro balenou vodu Aqua Anna a Aqua Albert Quality. Oba dva tyto vrty obsahují nejvíce chloridů a dusičnanů. Jistou podobnost je vidět i mezi vrty Radiměř a Natura. S ohledem na elementární složení daleko větší neshodu vykazují vrty Radiměř a Kyselka. Pouze vrt z Byňova je svým elementárním složením zcela odlišný od ostatních vrtů. Toto tvrzení potvrzuje i dendrogram na obr. 5.



Obr. 4 Biplot vrtů a jejich prvkové zastoupení

Na horizontální ose v dendogramu jsou znázorněny jednotlivé vrty, které se používají pro čerpání vody pro výrobu balených vod. Na svislé ose je znázorněna nepodobnost těchto vrtů podle chemického složení. Při pohledu na dendogram je zjevné, že největší podobnost podle svého složení vykazují vrty z oblasti Hubina. Dále je vidět podobnost mezi vrty Rajecká Lesná-Radiměř, vrty Kyselka Aquilla první voda-Kyselka Aquilla a vrty Natura-Radiměř. Dobrá podobnost je vidět mezi Rajecká Lesná-Radiměř a Natura-Radiměř. Tyto jednotlivé poměry mezi vrty se nacházejí pod čarou, která rozděluje oblast dendogramu na dvě části. Poměry nacházející se pod čarou jsou si podle svého složení nejvíce podobné. Pokud se poměry nacházejí nad čarou, podobnost mezi body na horizontální ose je více odlišná. První poměr nacházející se nad čarou vykazuje poměr vrtů Hubina se společným poměrem Rajecká Lesná-Radiměř a Natura-Radiměř. Ještě větší nepodobnost vykazuje poměr Hubina- Rajecká Lesná-Radiměř a Kyselka Aquilla první voda-Kyselka Aquilla. Jediný vrt, který je podle svého složení zcela odlišný od všech ostatních, je Byňov. Tento vrt vykazuje určitou podobnost až při hodnotě 30 s ostatními vrty. Důvodem proč je zdroj z Byňova výrazně odlišný od ostatních může být způsoben tím, že zdroj podzemní vody, ze kterého se čerpá, obsahuje málo minerálních látek, a proto hodnoty koncentrací nemají vysokou hodnotu jako ostatní. Dalším z důvodů, proč je složení z Byňova odlišné může být lokalita vrtu.



Obr. 5 Dendrogram zdrojů balených vod

7. ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce byla elementární analýza vybraných makro a mikro prvků pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Vzorky vod byly navíc také analyzovány pomocí iontové chromatografie. Pro měření byly zakoupeny balené vody Aqua Anna kojenecká, Dobrá voda, Voda Albert, Aquilla kojenecká, Aquilla aquagym, Toma Natura, Rajec, Lucka pramenitá, Lucka kojenecká a Aqua Albert Quality. Výsledky analýz prokázaly, že chemické složení uváděné na etiketách vod odpovídá skutečnosti. Byly zjištěny pouze drobné odchylky, což může být způsobeno drobnou variabilitou složení podzemních vod, ze kterých jsou balené vody vyráběny. Kvalitu vod určených pro konzumaci udává vyhláška č. 275/2004 Sb. o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a způsobu jejich úpravy. Z výsledků získaných analýzou balených vod lze říci, že všechny vzorky balených vod obsahují sledované látky v povoleném množství a nejsou zdravotně závadné. Výsledky analýz byly statisticky zpracovány a pomocí vícerozměrné analýzy bylo zjištěno, že největší podobnost s ohledem na chemické složení vykazují vrty Hubina a vrty Rájecká Lesná-Radiměř. Vrt z Byňova je svým chemickým složením nejvíce odlišný od všech ostatních. V této diplomové práci bylo pro analýzu použito malé množství vzorků, pro vytvoření modelu zařazující jednotlivé druhy balených vod do kategorií podle chemického složení by bylo potřeba analyzovat více vzorků, získat více proměnných a analýzy provést opakovaně. Model umožňující ověření původu balených vod na základě jejich chemického složení by pomohl odhalit možné falšování balených vod.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

[1] VYHLÁŠKA č. 275/2004 Sb. o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a způsobu jejich úpravy.

Dostupné z:

<http://www.szpi.gov.cz/docDetail.aspx?docid=1006067&docType=ART&nid=11816>

[2] PŘÍLOHA vyhlášky č. 275/2004 Sb.

Dostupné z:

<http://www.szpi.gov.cz/docDetail.aspx?docid=1006067&docType=ART&nid=11816>

[3] Prof. Ing. ZEMAN L., CSc., Dr. Ing. TVRZNIK P.: *Stopové prvky ve výživě zvířat*. Praha, 2005, Výzkumný ústav živočišné výroby, 52 s.

Dostupné z: <http://www.vuzv.cz/sites/File/vybor/tvrznik,%20Zeman-stopove%20prvky.pdf>

[4] TOUŽÍN J.: *Stručný přehled chemie prvků*, 1. vyd. Brno: V Tribunu EU, 2008. 225 s. ISBN 978-80-7399-527-0.

[5] Prof. Ing. VELÍŠEK J., DrSc. *Chemie potravin 2*, 19. pub. Tábor: OSSIS, 2002. ISBN 80-866-5903-8

[6] MUDr. KOŽÍŠEK F., CSc.: *Studna jako zdroj pitné vody*, 2. vyd. Praha: Státní zdravotní ústav, 2003, ISBN 80 - 7071 - 224 – 4.

Dostupné z: <http://www.halenkovice.cz/ruzne/studna.pdf>

[7] KAFKA Z., PUNČUCHÁŘOVÁ J.: *Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita*, Praha, 2002, Chem. listy 96,611-617.

[8] <<http://www.bezpecnostpotravin.cz/az/termin/92060.aspx>>

[9] Prof. Ing. MIERTUŠ S., DrSc a kolektiv, *Atómová a molekulová spektroskopie*, Bratislava, Alfa, 1992. ISBN 80-05-00946-1

[10] HOU X. and JONES T. BRADLEY, *Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry*, Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A Meyers (Ed.) pp. 9468-9485, 2002.

Dostupné z:

http://www.unil.ch/idyst/files/live/sites/idyst/files/shared/Labos/Hou%26Jones_2000.pdf

[11] Ing. ČERNOHORSKÝ T., CSc., Prof. Ing. JANDERA P.DrSc: *Atomová spektroskopie*. I. vyd. Pardubice, 1997. 218 s. ISBN 80-719-4114-X.

[12] OTRUBA V., KANICKÝ V. (ed.): *Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem*. Spektroskopická společnost Jana Marca Marci a Katedra analytické chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v Brně , Brno 1997

[13] STAŽENO z: <<http://lib.convdocs.org/docs/index-124149.html>>

[14] SOMMER L. a kolektiv *Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech*. 1. vyd. Praha: Academia, 1992, 151 s. ISBN 80-200-0215-4.

[15] KANICKÝ V.: studijní materiály z předmětu Optická a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, Brno, jaro 2013.

[16] PROTOKOL O ZKOUŠCE.: Orlická laboratoř s.r.o. Česká Třebová, 2014.

Dostupné z: <http://www.orvos.cz/phocadownload/rozbor.pdf>

[17] VYHLÁŠKA č. 467/2005 Sb. o stanovení ochranného pásma I. stupně zdroje přírodní minerální vody jímané vrtem HV-7 v Nových Hradech – Byňov

Dostupné z: <http://www.zakonyprolidi.cz/cs/2005-467>

[18] Byňov- ochranná pásma zdrojů přírodních minerálních vod stanovená dle zák. č. 164/2001 Sb. Polohopisný odkaz ČÚZK, AKTUÁLNOST 3.10 2013

Dostupné z:

<http://www.mzcr.cz/Odbornik/Soubor.ashx?souborID=22173&typ=application/pdf&nazev=bynov20131003.pdf>.

[19] <<http://www.skaly-adrspach.cz/zazracna-voda.php>>

[20] <<http://www.rajec.com/rajecka-dolina-cz/prostredi>>

[21] IBRAHIMA, M., MOCTAR, D., MAUGUETTE, D.N., DIAKHER, M.H., MALICK, N.P. and SERIGNE, F. Evaluation of Water Resources Quality in Sabodala Gold Mining Region and Its Surrounding Area (Senegal). *Journal of Water Resource and Protection*, 7, 2015, 247-263. Dostupné z:

<http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?paperID=54280#.VToYQvDihCQ>

[22] X.PAN, H.LIU, W.WU., S. YANG and S.YIN. Water chemical composition of reclaimed water irrigation district, China, *European Water* 2013, 41, 3-15.

Dostupné z: http://www.ewra.net/ew/pdf/EW_2013_41_01.pdf

[23] SACKS Laura A.: Geochemical and Isotopic Composition of Ground Water with Emphasis on Sources of Sulfate in the Upper Floridan Aquifer in Parts of Marion, Sumter, and Citrus Counties, Florida, *Water-Resources Investigations* 1996. Report 95–4251

Dostupné z: http://fl.water.usgs.gov/PDF_files/wri95_4251_sacks.pdf

[24] V. P. ISUPOV¹, A. G. VLADIMIROV², S. L. SHVARTSEV³, N. Z. LYAKHOV¹, S. S. SHATSKAYA¹, L. E. CHUPAKHINA¹, L. V. KUYBIDA⁴, M. N. KOLPAKOVA³, A. SODOV⁵ and S. K. KRIGONOV².: Chemical Composition and Hydromineral Resources of Salt Lakes in the North-West Mongolia, *Chemistry for Sustainable Development* 2011, 19, 135-144.

Dostupné z:

<http://www.sibran.ru/upload/iblock/91b/91b1e093f1d3a7595db631d380c711e6.pdf>

[25] V. NADDEO, T. ZARRA, V. BELGIORNO A comparative approach to the variation of natural elements in Italian bottled waters according to the national and international standard limits. *Journal of Food Composition and Analysis* 2008. 21. 505– 514

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889157508000598>

[26] E. DINELLI^a, A. LIMA^b, S. ALBANESE^b, M. BIRKE^c, D. CICCHELLA^d, L. GIACCIO^d, P. VALERA^e, B. De VIVO^b, Comparative study between bottled mineral and tap water in Italy, *Journal of Geochemical Exploration* 2012. 112. 368–389

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375674211002123>

[27] E. DINELLO^a, A. LIMA^b, S. ALBANESE^b, M. BIRKE^c, D. CICCHELLA^d, L. GIACCIO^d, P. VALERA^e, B. De VIVO^b Major and trace elements in tap water from Italy, *Journal of Geochemical Exploration* 2012. 112. 54–75

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375674211001567>

[28] M. FELIPE-SOTEL^{*}, E.R. HENSHALL-BELL, N.D.M. EVANS, D. READ, Comparison of the chemical composition of British and Continental European bottled waters by multivariate analysis, *Journal of Food Composition and Analysis* 2015, 39, 33–42

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889157514001951#>

[29] Z. PEH, A. ŠORŠA, J. HALAMIC.: Composition and variation of major and trace elements in Croatian bottled waters, *Journal of Geochemical Exploration* 2010. 107. 227–237

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375674210000257>

[30] Željka FIKET^{*}, V. ROJE, N. MIKAC, and G. KNIEWALD.: Determination of Arsenic and Other Trace Elements in Bottled Waters by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Croatia Chemica Acta CCACAA* 2007, 80.1. 91–100. ISSN-0011-1643 CCA-3144 Original Scientific Paper

Dostupné z: <http://fulir.irb.hr/850/>

[31] M. BIRKE^a, C. REIMANN^b, A. DEMETRIADES^c, U. RAUCH^d, H. LORENZ^a, B. HARAZIM^a, W. GLATTE^a: Determination of major and trace elements in European bottled mineral water — Analytical methods, *Journal of Geochemical Exploration* 2010. 107. 217–226

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375674210000865>

[32] D. BERTOLDI^{a,*}, L. BONTEMPO^a, R. LARCHER^a, G. NICOLINI^a, S. VOERKELIUS^b, GESINE D. LORENZ^b, H. UECKERMANN^c, H. FROESCHL^d, MALCOLM J. BAXTER^e, J.

HOOGEWERFF^c, P. BRERETON^c Survey of the chemical composition of 571 European bottled mineral waters, *Journal of Food Composition and Analysis* 2011, 24, 376–385

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889157510002723>

[33] M. J. SOUPIONI^{*}, B. D. SYMEOPOULO, H. V. PAPAFTHYMIOU.: Determination of trace elements in bottled water in Greece by instrumental and radiochemical neutron activation analyses, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2006, Vol. 268, No.3. 441–444 Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10967-006-0188-4>

[34] M. BRENČIČ^{a,b}, T. FERJAN^b, M. GOSAR^b .: Geochemical survey of Slovenian bottled waters, *Journal of Geochemical Exploration* 107. 2010. 400–409.

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375674210001391>

[35] A. ASTEL^a, R. MICHALSKI^b, A. ŁYKO^b, M. JABLONSKA-CZAPLA^b, K. BIGUS^a, S. SZOPA^b, A. KWIECINSKÁ^a .: Characterization of bottled mineral waters marketed in Poland using hierarchical cluster analysis, *Journal of Geochemical Exploration* 2014. 143. 136–145

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375674214001344>

[36] U. FUGEDI, L. KUTI, Gy. JORDAN, B. KEREK, Investigation of the hydrogeochemistry of some bottled mineral waters in Hungary, *Journal of Geochemical Exploration* 2010. 107 305–316

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375674210001573>

[37] M. BIRKE^a, U. RAUCH^b, B. HARAZIM^a, H. LORENZ^a, W. GLATTE^a Major and trace elements in German bottled water, their regional distribution, and accordance with national and international standards, *Journal of Geochemical Exploration* 2010. 107. 245–271

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375674210000889>

[38] M.YABANLI.: Evaluation of Trace Metals Found in Bottled Waters Sold in Izmir Turkey, *Ekoloji* 2012, 21, 83, 84-88. doi: 10.5053/ekoloji.2012.8310.

Dostupné z: <https://www.ekoloji.com.tr/resimler/83-10.pdf>

[39] Cu neyt GU LER*, Musa ALPASLAN Mineral content of 70 bottled water brands sold on the Turkish market: Assessment of their compliance with current regulations, *Journal of Food Composition and Analysis* 2009. 22. 728–737

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889157509001240>

[40] M.A. SALEHL, E. EWANE, J. JONES, and B. L. WILSON.: Chemical Evaluation of Commercial Bottled Drinking Water from Egypt, *Journal of Food Composition and Analysis* 2001. 14, 127d152

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889157500908585>

[41] C. P. BOSNAK and Z. A. GROSSER.: The Analysis of Drinking Water and Bottled Water by Flame AA and GFAA, *Atomic Spectroscopy* 1996, Vol. 17(6), Nov./Dec.

Dostupné z: <http://perkinelmer.co.kr/files/AP00053.pdf>