



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

SLEDOVÁNÍ MIGRACE VYBRANÝCH KOVŮ Z OBALŮ PRO NÁPOJE

STUDY OF THE MIGRATION OF SELECTED METALS FROM BEVERAGES PACKAGING

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Elena Štávová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.

BRNO 2016



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0984/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav chemie potravin a biotechnologií	
Student(ka):	Bc. Elena Šťávo	
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:

Sledování migrace vybraných kovů z obalů pro nápoje

Zadání diplomové práce:

- 1) zpracování literární rešerše k tématu
- 2) analýza vybraných nápojů /ovocné nápoje, energetické nápoje, pivo atd/ balených v kovovém obalu. Stanovení obsahu hliníku, popř. dalších kovů
- 3) analýza podobných nápojů /viz bod 2/ balených ve skleněných popř. plastových obalech
- 4) zpracování naměřených výsledků
- 5) diskuse a formulace závěru práce

Termín odevzdání diplomové práce: 6.5.2016

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. Elena Šťávo
Student(ka)

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

prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

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

ABSTRAKT

Tato diplomová práce navazuje na bakalářskou práci a zabývá se sledováním migrace hliníku a cínu z kovových obalů. V teoretické části je popsána výroba kovových obalů, koroze plechovek, chemické chování cínu a hliníku v potravinách, jejich účinky na zdraví a možnosti stanovení v potravinách a charakteristika optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). V experimentální části bylo analyzováno 30 různých nápojů v plechovkách a ve skle a 6 rajčatových protlaků zakoupených v běžných obchodních řetězcích. Naměřené koncentrace hliníku v nápojích z plechovek a ze skleněných obalů byly porovnány. Bylo zjištěno, že nápoje z plechovek neobsahovaly vyšší koncentrace hliníku než nápoje ze skleněných obalů. To může být způsobeno tím, že hliník je velice stabilní kov, má vysokou korozivní odolnost a je tím pádem velice vhodný pro balení potravin. Naměřené koncentrace cínu v rajčatových protlacích byly porovnány s maximální přípustnou koncentrací cínu v konzervovaných potravinách, kterou uvádí evropská legislativa. Žádná z naměřených koncentrací cínu nepřekročila limit 200 mg/kg. Všechny naměřené koncentrace cínu byly velmi nízké, protože všechny plechovky obsahovaly ochrannou vrstvu laku, která poskytuje plechovce ochranu proti korozi a také účinně brání uvolňování cínu do obsahu plechovky.

ABSTRACT

This master's thesis follows on bachelor's thesis and deals with study of migration of aluminium and tin from metal containers. Manufacture of metal containers, corrosion of cans, chemical behaviour of aluminium and tin in food, its effects on health and possibilities of the determination in food and characterization of inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) are described in theoretical part. In experimental part 30 different beverages in cans and glass and 6 tomato purees purchased at common stores were analysed. Measured concentrations of aluminium in beverages from cans and from glass containers were compared. It was found that beverages from cans didn't contain higher concentrations of aluminium than beverages from glass containers. This could be caused by the fact that the aluminium is very stable metal, it has high corrosive endurance and therefore is very suitable for food packaging. Measured concentrations of tin in tomato purees were compared with the maximum permissible level of tin in canned food determined by European legislation. None of them exceed the 200 mg/kg level. All of the measured concentrations were very low, because all of the cans contained protective layer of lacquer, which gives protection against corrosion and also effectively protects from releasing of tin into the can content.

KLÍČOVÁ SLOVA

ICP-OES, hliník, cín, koroze

KEYWORDS

ICP-OES, aluminium, tin, corrosion

ŠTÁVOVÁ, E. *Sledování migrace vybraných kovů z obalů pro nápoje*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 51 s. Vedoucí diplomové práce doc. 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 poděkovat vedoucímu své diplomové práce doc. Ing. Pavlu Divišovi, Ph.D. za odborné vedení a užitečné rady při řešení problémů. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Pavlu Šilerovi, Ph.D. za pomoc s XRF analýzou.

Práce byla podpořena projekty Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně - udržitelnost a rozvoj, r.č. LO1211, za finanční podpory Národního programu udržitelnosti I (Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy) a FCH-S-16-3614 Vývoj a aplikace progresivních postupů výroby, zpracování a hodnocení bezpečnosti a kvality potravin, potravinářských surovin a jejich složek za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	Kovové obaly	9
2.1.1	Ocelové plechovky	9
2.1.1.1	Výroba surového železa	9
2.1.1.2	Ocelový plech.....	9
2.1.1.3	Cínování	10
2.1.1.4	Lakování.....	11
2.1.1.5	Výroba trojdílných plechovek	12
2.1.1.6	Spojování.....	12
2.1.1.7	Výroba dvojdílných plechovek.....	12
2.1.1.8	Víka	12
2.1.1.9	Otevírání plechovek.....	13
2.1.2	Hliníkové plechovky	13
2.1.2.1	Korodovatelnost	14
2.1.2.2	Obaly z hliníku	14
2.2	Koroze plechovek.....	15
2.2.1	Ocelové plechovky	15
2.2.1.1	Chemická koroze.....	15
2.2.1.2	Elektrochemická koroze	15
2.2.1.3	Koroze lakovaných plechovek	16
2.2.2	Hliníkové plechovky	17
2.2.2.1	Bodová koroze.....	18
2.3	Toxicita.....	18
2.3.1	Cín	18
2.3.1.1	Cín v potravinách	18
2.3.1.2	Účinky na zdraví.....	19

2.3.1.3	Možnosti stanovení cínu.....	19
2.3.2	Hliník.....	20
2.3.2.1	Hliník v potravinách.....	20
2.3.2.2	Účinky na zdraví.....	21
2.3.2.3	Možnosti stanovení hliníku	22
2.4	ICP-OES.....	23
2.4.1	Budící zdroje	24
2.4.2	Zavádění vzorku do plazmatu	24
2.4.2.1	Pneumatické zmlžovače	25
2.4.2.2	Ultrazvukové zmlžovače	25
2.4.2.3	Mlžné komory	25
2.4.3	Optický systém.....	26
2.4.3.1	Hranolové disperzní systémy	26
2.4.3.2	Mřížkové disperzní systémy.....	26
2.4.4	Detektory	26
2.4.4.1	Fotodetektory.....	26
2.4.4.2	CCD detektory (nábojově vázané obvody, charge coupled devices)	27
2.4.5	Výhody, nevýhody, interference	27
3	PRAKTICKÁ ČÁST	28
3.1	Pomůcky, chemikálie, přístroje	28
3.1.1	Seznam použitých pomůcek.....	28
3.1.2	Seznam použitých chemikálií.....	28
3.1.3	Seznam použitých přístrojů	28
3.2	Postup stanovení hliníku	28
3.2.1	Vzorky nápojů	28
3.2.2	Příprava vzorků	30
3.2.3	Příprava kalibračních roztoků.....	30
3.2.4	Analýza vzorků.....	30

3.3	Postup stanovení cínu.....	30
3.3.1	Vzorky protlaků.....	30
3.3.2	Příprava vzorků	31
3.3.3	Příprava kalibračních roztoků.....	31
3.3.4	Analýza vzorků.....	32
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	33
4.1	Analýza vzorků nápojů.....	33
4.2	Analýza vzorků protlaků	37
4.3	Porovnání zjištěného obsahu hliníku s jinými studii	40
4.4	Porovnání zjištěného obsahu cínu s jinými studii.....	42
5	ZÁVĚR.....	44
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	46
7	SEZNAM PŘÍLOH.....	50

1 ÚVOD

Pod pojem balení zahrnujeme operace, při kterých se výrobek dává do obalů a také všechny operace související přípravou a použitím obalů. Účelem balení je především ochrana zboží před chemickým, fyzikálně chemickým a biologickým znehodnocením, a to při skladování, přepravě i distribuci. Balení výrobků má také ekonomické důsledky. Jako zevní součást výrobku se obal uplatňuje velkou mírou na vytváření estetického vzhledu [1].

Od obalu očekáváme v podstatě splnění tří úkolů. V první řadě má chránit výrobek před znehodnocením. Za druhé je úkolem obalu vytvořit racionální manipulační jednotku, přizpůsobenou hmotností, tvarem i konstrukcí požadavkům přepravy, obchodu a spotřebitele. Třetím úkolem obalu je být prostředkem vizuální komunikace mezi výrobcem a zákazníkem [1]. Obalové prostředky můžeme rozdělit do dvou skupin – spotřebitelské a přepravní [2]. U přepravních obalů je kladen důraz na funkci manipulační a ochrannou, u obalů spotřebitelských vystupuje do popředí funkce ochranná a komunikační [1].

Výběr materiálu pro balení závisí na stupni požadované ochrany výrobku. Pro výrobky, které potřebují nižší ochranu, volíme měkké obalové materiály jako celofán, papír nebo plastové fólie. Výrobky, které vyžadují vyšší stupeň ochrany, balíme např. do skleněných, dřevěných či kovových obalů [2].

Nejčastěji používaným kovem k výrobě obalů potravin je železo ve formě oceli. Výhodou kovů je jejich výborná tepelná vodivost, neprodyšnost, pevnost, schopnost chránit potravinu dlouhodobě proti externím vlivům a jsou i ekonomicky výhodné. Jejich hlavními nevýhodami jsou především problémy s opětovným uzavíráním obalů a hlavně potřeba povrchové úpravy pro zamezení interakce se složkami potravin. Povrch kovu se nejčastěji upravuje pomocí vrstvy cínu, chromu, hliníku nebo lakování. Pokud dojde k interakci kovu se složkami potravin, může dojít buď k chemické (kov v kyselém prostředí), nebo elektrochemické korozi (vznik elektrochemického článku), při které se kov uvolňuje z obalu do náplně. Pokud by cín nebo jiná vrstva nechránila ocel a rozpouštělo by se železo, mohla by nastat bodová koroze, chemická bombáž nebo perforace plechovky.

Tato diplomová práce navazuje na bakalářskou práci a zabývá se sledováním koncentrací cínu a hliníku, které mohou do nápojů migrovat z použitých obalových materiálů. Koncentrace cínu a hliníku byla stanovována pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Tato metoda je dostatečně přesná a spolehlivá, má široký dynamický rozsah, vysokou linearitu kalibrací, nízký vliv nespektrálních interferencí, výbornou reprodukovatelnost a dobré detekční limity.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Kovové obaly

Kovy jsou jedním z nejdůležitějších obalových materiálů. Vyrábí se z nich spotřebitelské a přepravní obaly. Mezi používané materiály patří kovové fólie a plechy [3]. Pro balení potravin se běžně používají čtyři kovy – ocel, hliník, cín a chrom [4]. Nejvíce se používá ocel (tj. technické železo s obsahem uhlíku do 1,7 %) a hliník, oba materiály s různorodou povrchovou úpravou [3]. Hliník se používá ve formě čištěných slitin obsahujících malá a pečlivě kontrolovaná množství hořčíku a manganu [4]. Cín se samostatně již nepoužívá. Slouží pouze jako povrchová ochrana ocelových plechů na výrobu konzervových plechovek. Kromě cínu se na úpravu a ochranu povrchu používá i chrom, a v podobě pájek i zinek nebo olovo. Kovové obalové materiály se používají hlavně pro jejich neprodyšnost, pevnost a dobrou tepelnou vodivost. Mezi jejich nevýhody patří koroze způsobovaná náplněmi nebo vlivem atmosférických podmínek [3]. Jen v Evropě se ročně vyrobí asi 25 000 miliónů potravinových plechovek, asi 20 % z nich je nelakovaných [5]. Nápojových plechovek se v Evropě ročně vyrobí kolem 40 000 miliónů. Skoro polovina z nich je z pocínovaného ocelového plechu a všechny obsahují ochrannou vrstvu laku [6].

2.1.1 Ocelové plechovky

Plechovky vyrobené z pocínovaného plechu představují významnou část kovových obalových prostředků. V současné době je čím dál více výrobků baleno do ocelových plechovek [2].

2.1.1.1 Výroba surového železa

Železná ruda, která se běžně používá, je hematit (Fe_2O_3) s příměsí magnetitu (Fe_3O_4). Extrakce železa z jeho rud probíhá ve vysokých pecích. Do té vchází směs železných rud, koksu a tavidel (dolomit a vápenec), která se zahřeje na zhruba 1800 °C. Toto vede k redukci oxidů železa na kovové železo [4].

2.1.1.2 Ocelový plech

Surové železo obsahuje prvky jako je např. uhlík, křemík, mangan, fosfor nebo síra. Tyto musí být odstraněny a děje se tomu tak v kyslíkovém konvertoru. Ocel je pak lita z konvertoru do ingotů [4].

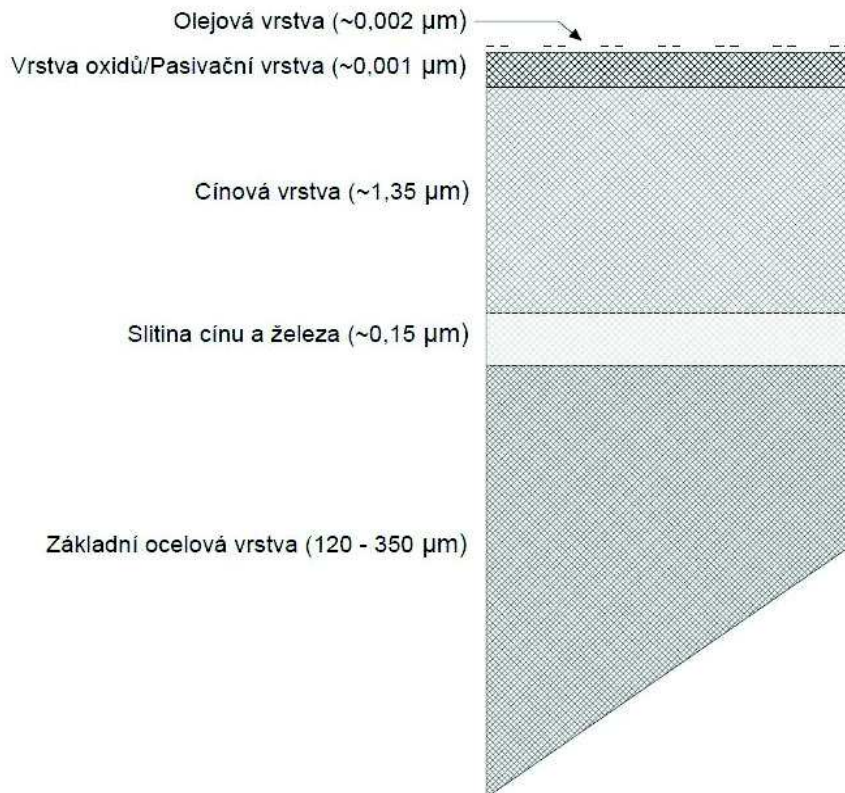
Konzervové plechovky se vyrábí z ocelových plechů o tloušťce 0,20 až 0,32 mm. Tyto plechy se vyrábí buď válcováním v tabulích, nebo kontinuálně na pásech. Ocelový ingot se nejprve zahřeje na teplotu 1200 °C a poté se válcuje nejprve tloušťku 2 mm [3]. Poté je povrch natřen olejem, aby nedošlo k rezivění [4]. V další fázi dojde k válcování za studena na tloušťku odpovídající tloušťce stěny plechovky [3]. Cílem válcování za studena je zvýšit pevnost a tvrdost oceli, ale děje se tak na úkor kujnosti. Nakonec se ocel zahřeje na 600 až 700 °C, což způsobí rekrytalizaci, která vede zase ke zvýšení kujnosti, ale ke snížení pevnosti [4]. Takto vyrobený ocelový plech se označuje jako černý, pocínovaný jako bílý [3].

2.1.1.3 Cínování

Na proces válcování přímo navazuje cínování. Je možné ho provádět buď v roztaveném stavu (z taveniny cínu), nebo elektrolyticky [3].

Při cínování v roztaveném stavu plech prochází koupelí roztaveného cínu [3]. Jde o tradiční způsob cínování [4]. Dostatečná rovnoměrnost povlaku však není zaručena a vrstvy cínu jsou obzvláště silné. Podle tloušťky povlaku cínu se pocínované plechy dělí na plechy normálně cínové, bohatě cínové a zvláště bohatě cínové [3].

Elektrolytické cínování je vykonáváno kontinuálně [3]. Existuje více způsobů elektrolytického pocínování, ale mezi nejdůležitější patří halogenová metoda a metoda vykonávaná pomocí kyselého roztoku síranu cínatého. Cínování předchází čištění povrchu pomocí moření a odmašťování, následované důkladným omytím [4]. Po nanesení se plech ještě zahřívá nad bod tání cínu (232 °C), aby došlo ke slití vrstvy cínu, která je po nanesení matná [3]. Ihned následuje kalení ve vodě [4]. Během tohoto procesu vzniká mezi ocelovým plechem a cínovým povlakem vrstva slitin železa a cínu, která hraje velkou roli pro korozní odolnost [3]. Jelikož by přirozeně vytvořená vrstva oxidů na povrchu cínu snadno rostla v kontaktu s atmosférou, je nevyhnutelná pasivace, aby byl povrch více stabilní a odolný vůči atmosféře. Nejrozšířenější pasivací je elektrolytické ošetření v dichromanu sodném. Po pasivaci je plech olejován. Dříve byl používán bavlníkový olej, který byl nahrazen dioktylsebakátem a acetyltributylcitrátem. Výslednou strukturu celého povlaku ukazuje Obrázek 1 [4].



Obrázek 1: Schematická struktura pocínovaného plechu [4].

Kombinací cínu a oceli vzniká materiál s velmi dobrou pevností a výbornými výrobními vlastnostmi jako je kujnost a tažnost. Dále je plech dobře pájitelný, svařitelný, netoxický, dobře lakovatelný, odolný proti korozi a jeho povrch má lesklý vzhled. Navíc cínování přilne k ocelovému základu tak, že vydrží jakýkoliv stupeň deformace bez toho, aby se vrstva odlupovala [4]. I přes rostoucí užívání nových alternativních materiálů v konzervářském průmyslu jako je např. hliník nebo pochromované ocelové plechy, pocínovaný plech je jeden z nejčastějších obalových materiálů, používá se v 80 % případů [5].

Nakonec jsou pásy stříhány nebo stočeny a zabaleny jako náklad pro výrobce plechovek [4].

2.1.1.4 Lakování

Úprava vnitřního povrchu plechovek lakováním je základní ochranou proti korozi ve vztahu obal – obsah [3]. Hlavní funkcí lakování je zabránit interakcím mezi plechovkou a jejím obsahem. Lakovaný povlak se musí chovat jako inertní bariéra, která odděluje vnitřní obsah od plechovky a zároveň nesmí ovlivnit organoleptické vlastnosti obsahu. Musí odolávat fyzikálním deformacím během výroby plechovky a stále poskytovat požadovanou chemickou ochranu. Nános musí být rovnoměrně rozprostřený, musí úplně pokrýt povrch a držet na plechu [4].

Některé plechy se lakují před výrobou a některé až po výrobě plechovky [4]. Lakování je vykonáváno buď ve válcovnách, nebo ve výrobnách obalů [3]. Je možné ho provádět dvěma metodami a to válcováním nebo sprejováním. Válcování se volí, pokud je možný fyzický kontakt plechu se zařízením, sprejování je vhodné, pokud fyzický kontakt možný není nebo je obtížný [4]. První metoda se provádí navalováním laku na plechové tabule nebo pásy pomocí gumového válce. Následně dojde k vypalování [3]. To se provádí v troubě s nucenou konvekcí pomocí horkého vzduchu [4]. K dosažení vysoké neporušenosti vrstvy se využívá vystřikování a vypalování laku až v hotových plechovkách. Aby došlo ke správné adhezi k podkladu a odolnosti vůči náplni, je důležité dokonalé vypálení laku. Tato mimořádně energeticky náročná operace se vykonává při teplotách nad 200 °C. Na lakování se používají různé druhy laků na bázi olejů [3]. Dříve se používaly laky na olejoprskyřičné bázi, které se někdy používají i teď díky jejich nízké ceně. Dále se používají povlaky na vinylové, fenolické, epoxyfenolické, epoxyaminové nebo polybutadienové bázi nebo laky akrylové [4]. Nejčastěji se používá tzv. zlatolak, zahraniční zn. Herbol nebo univerzální syntetický lak [3]. Zlatolaky mají výbornou rezistenci proti mramorování, měknutí během sterilizačního procesu, efektům síry a kyselin, jsou bez chuti a zápachu, takže neovlivňují konzervovanou potravinu, vykazují vysokou elasticitu a mohou být použity na všechny typy ocelových plechů [2].

Ve vztahu obal – prostředí se také požaduje přiměřená ochrana. Volba laku záleží na způsobu použití plechovky (sterilaci). Alkydové laky se mohou používat, pokud jsou na plechovky kladeny nižší tepelné nároky (do 100 °C). Pro vyšší teploty používání (do 121 °C) se volí tzv. varuvzdorné laky, které jsou většinou na bázi epoxyesterů [3].

2.1.1.5 Výroba trojdílných plechovek

Na výrobu konzervových plechovek se používají tabule plechu normalizovaných velikostí, přičemž požadavky na kvalitu jsou vysoké. Co se týče tloušťky, tolerance je 0,2 mm. Dalšími faktory, na které jsou kladeny vysoké požadavky, jsou pravoúhlost a kvalita cínového povlaku [3].

2.1.1.6 Spojování

Pláště konzervových plechovek se vystřihují z tabulí, stácejí a spojují. Pláště se spojují buď pájkováním, nebo svářením [3].

Systém Bax, kdy se pláště jednoduše přeložily a pájkovaly, se již dnes nepoužívá. Stejně tak se již dnes příliš nepoužívá systém Bliss [3]. Ve vyspělých zemích se dnes používá téměř výhradně systém sváření pláštů. Je to výhodnější, protože sváření šetří materiál oproti pájkování. Navíc je boční šev pevnější. [4]. Plech je rozřezán na jednotlivé kusy a každý kus je pak stočen do válce. Jeho konce se podélně překrývají. Místo, kde se bude nacházet svár, je ponecháno bez laku. Oba konce jsou pak svařeny k sobě [4]. Povrchová ochrana švu je velmi důležitou součástí výroby svářených plechovek. V místě sváru se nachází obnažený ocelový plech se zbytky mědi, okovů a cínu. Takto nechráněný spoj lze použít jen velmi omezeně, např. pro neagresivní výrobky. Pro většinu náplní je třeba svár překrýt lakem. Laky se používají buď práškové, anebo kapalné [3].

2.1.1.7 Výroba dvojdílných plechovek

Kromě trojdílných plechovek se vyrábějí i plechovky dvojdílné [3]. Používá se technika hlubokého tažení. Při výrobě hlubokotažných plechovek lze rozlišit dva technologické postupy. Prvním je tažení s protahováním a druhým je opakované tažení [1].

Tažení s protahováním se uplatňuje pro plechovky s větším poměrem výšky k průměru [3]. Využívá se k tomu plech ve tvaru kruhového disku, který je zformován do mělkého pohárku, který má stejnou tloušťku stěny jako výchozí materiál. Tento pohárek je dále protahován. Výsledkem je snížení tloušťky stěny a výška těla plechovky se úměrně zvýší [4]. Většinou se jedná o plechovky nápojové [1].

Opakované tažení se uplatňuje pro plechovky s poměrem výšky k průměru 1:1 [3]. Při opakovaném tažení zůstává tloušťka stěny stejná jako u výchozího materiálu, průměr plechovky se však zmenšuje, výška plechovky zvětšuje [4]. Většinou se jedná o plechovky na ovoce, zeleninu a hotová jídla [1].

2.1.1.8 Víka

Víka na plechovky se vysekávají z plechových tabulí, profilují se lisováním a okraje vík se zakroužkují, aby bylo možné je zachytit k plášti plechovky. Do vyprofilované drážky po obvodě víka se nanáší roztok gumy v roztaveném stavu, kaučuku ve formě vodní disperze (latex). Ten po čase ztuhne a vysuší se. Poté se dna naválcují na plášť plechovek [3]. Je důležité, aby se víka byla schopna přizpůsobit vnitřním i vnějším tlakům bez toho, aby se permanentně pokřivila [4]. Těsnost se kontroluje pomocí vakua [3].

2.1.1.9 Otevírání plechovek

Jde o poměrně obtížnou operaci a používají se v zásadě tři způsoby otevírání. Prvním je víko s odtrhovacím kroužkem – vhodné na pivo a sycené nápoje. Druhým jsou tzv. víka Presto. Tyto víka jsou z ocele nebo hliníku a otevírají se protlačením kruhového chrániče na vyrovnání tlaku, poté se protlačí druhý chránič a obsah se dá vylévat. Třetím způsobem otevírání jsou uzávěry Scotch Tab, je to odtrhovací typ uzávěru a vyrábí se z polyesterové fólie pokryté hliníkem [3].

2.1.2 Hliníkové plechovky

Hliník je druhým nejpoužívanějším kovem v obalové technice. Vyrábí se elektrolýzou oxidu hlinitého za přítomnosti tavidel, jeho výroba je energeticky vysoce náročná [1].

Z hlediska použití hliníku v obalové technice je velkou výhodou jeho nízká měrná hmotnost a měkkost, která umožňuje vytlačováním a tažením za studena vyrábět plechovky. Mechanická odolnost hliníku je však menší než ocele, podobně jako jeho odolnost v kyselém prostředí [3]. Většina komerčního použití hliníku vyžaduje speciální vlastnosti, které čistý kov nemůže poskytnout. Proto se k hliníku přidávají některé prvky, aby se zvýšila jeho pevnost, tvárnost a zvýšila odolnost vůči korozi. Tu významně zvyšují mangan, hořčík a chrom [4].

Hliník se na povrchu pokrývá vrstvičkou oxidu podle reakce [7]:



Výsledná tloušťka vrstvy závisí na podmínkách prostředí (pH, teplota, přítomnost kationů, aniontů). Vznikem pasivní vrstvy se mění hodnota elektrodového potenciálu na kladnější [7]. Díky této vrstvičce oxidu je hliník odolný vůči dalším vlivům [3]. Bez této oxidové vrstvy se začne objevovat koroze hliníku. Zatímco tato vrstvička oxidu je odolná vůči odlupování i chemickému rozpouštění, její rozpustnost roste při nízkých i vysokých hodnotách pH a se zvýšenou koncentrací NaCl [8]. Kromě pH a přítomnosti Cl⁻ iontů ovlivňuje uvolňování Al do nápoje i teplota, kvalita hliníkové nádoby či přítomnost F⁻ iontů [9]. Z těchto vlastností vyplývá i řízená pasivace povrchu vykonávaná elektrochemickou povrchovou oxidací – eloxovaný hliník. Pro náročnější podmínky je možno eloxovaný povrch ještě lakovat [3].

V současné době se pro lakování hliníku používají zejména epoxidové laky. Hliníkové obaly bez úpravy povrchu lze volit pro náplně zcela neagresivní a pro nepříliš dlouhé doby skladování. V úvahu přicházejí potraviny nepříliš kyselé (pH 5,7 až 7,6) obsahující popř. nějaké stabilizátory koroze (cukr), např. slazené kondenzované mléko, různé mléčné krémy nebo některé druhy ryb v oleji. Také eloxovaný hliník se nehodí pro kyselé potraviny, snese však některé výrobky s obsahem soli (pH 6 až 7), např. ryby, maso, některé sýry, neslazené mléko. Obaly eloxované a lakované snesou náročnější náplně, např. ryby v tomatové šťávě, zeleninu ve slaném nálevu a ovocné kompoty. Lakovaný hliník bez předchozí eloxace je méně odolný [10].

Společnosti, které vyrábějí hliníkové plechovky, mají svoje vlastní specifikace, které rozhodují o tom, jaké množství povlaku bude použito, aby nedošlo ke korozi. Několik faktorů

ovlivňuje typ použitého povlaku, např. čím kyselejší nápoj, tím silnější povlak uvnitř plechovky [11].

Potraviny, které jsou silně kyselé (pH ~ 3) nebo slabě zásadité (pH 7 – 9) obvykle uvolňují nejvíce hliníku z příslušných obalů. Pivo má pH přibližně 4,15 (středně kyselé), což je způsobeno rozpuštěným CO₂. Proto je očekáváno, že se z plechovek bude uvolňovat určité množství hliníku i navzdory přítomnosti povlaku uvnitř plechovky [11].

2.1.2.1 Korodovatelnost

Korodovatelnost hliníku je podmíněna hlavně nízkým standardním potenciálem (-1,66 V) a amfoterním charakterem [1]. Ačkoli hliníkové obaly jsou vyrobeny z jednoho kovu na rozdíl od ocelových pocínovaných plechovek, je třeba i u hliníku počítat s vytvořením mikročlánků, daných potenciálovým rozdílem mezi čistým hliníkem a nečistotami v něm obsaženými. Takovéto mikročlánky mohou vést k bodové korozi (pitting) [10].

Vzhledem k lepším mechanickým vlastnostem se v některých případech, především u silněji namáhaných větších obalů, používají i nízkolegované slitiny hliníku, hlavně typu Al-Mg nebo Al-Mg-Si. Pro potravinářské obaly se většinou uplatňuje hliník čistoty 99,5 %. Použití čistého hliníku (99,99 %), který má relativně nejvyšší korozivní odolnost, má oprávnění pouze ve speciálních případech. Korozivní odolnost slitin hliníku je menší než čistého hliníku, ale většinou je srovnatelná s odolností hliníku čistoty 99,5 % [1].

Odolnost hliníku závisí na oxidovém povlaku. Proto se vliv různých činitelů na korozi posuzuje podle toho, jaký mají účinek na ochranný film. Některé složky potravin mohou oxidovým filmem pronikat a reagovat s kovovou vrstvou nebo povlak rozpouštět. Rychle pronikají např. chloridové ionty. Schopnost aniontů pronikat oxidovým filmem hliníku zpravidla klesá s jejich vzrůstající velikostí. Korozivní působení chloridových aniontů a aniontů organických hydroxykyselin je možno přisoudit jejich depolarizačnímu účinku, v tomto případě na mikroanodách. Jako katodické depolarizátory jsou u hliníku označovány snadno redukovatelné látky [1].

2.1.2.2 Obaly z hliníku

Jako spotřebitelské obaly se z hliníku vyrábějí plechovky, tuby, aerosolové nádoby, fólie a různé druhy polotuhých obalů, hlavně misek. Z hliníku se také zhotovují důležité funkční součásti jiných druhů obalů, hlavně víčka [1].

Hliníkové plechovky pro uskladnění piva a limonád získávají v posledních letech na oblibě a jejich objem výroby roste. Výhodou je možnost dlouhodobého uskladnění a stálá kvalita uskladněného nápoje [7]. Plechovky se vyrábějí z hliníku o čistotě 99,5 % převážně hlubokým tažením. Tyto druhy plechovek představují nejlehčí tuhé neprodyšné obaly pro tekutiny. Méně vhodná je výroba hliníkových plechovek s bočním švem, hliník se totiž nedá letovat a obtížně se svařuje, proto musí být boční šev těsněn latexem, a tím plechovka značně ztrácí na pevnosti [1]. Další metodou výroby obalů z hliníku (hliníkové tuby) je tlakové vymáčknutí. Při tomto způsobu se hliníkový kotouč uloží do speciální formy a na něj dolehne velkou silou píst. Úderem a tlakem pístu hliník „teče“ podél pístu a vytvoří tak bezešvou nádobu [10].

2.2 Koroze plechovek

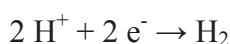
Korozí nazýváme chemickou reakci mezi kovem a prostředím. Je to jedna z hlavních nevýhod kovů. Kovy jsou chemicky velmi reaktivní a mohou být snadno oxidovány kyslíkem nebo jinými činidly na neúčinné produkty. Proto většinu kovů v přírodě nacházíme v kombinaci s kyslíkem v podobě jejich rud. Abychom z rudy získali čistý kov, je potřeba obrovské množství energie [4].

2.2.1 Ocelové plechovky

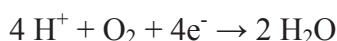
Koroze v plechovkách vzniká při styku kyselých potravin s ocelovými, cínovanými a lakovanými plechy. V konzervové plechovce z pocínovaného plechu může docházet ke dvěma typům koroze – chemické a složitější elektrochemické [3].

2.2.1.1 Chemická koroze

Ocelový plech se podle chemických zákonů v kyselém prostředí rozpouští a při této reakci uvolňuje vodík. Cín jakožto ochranný povlak je i v prostředí organických kyselin odolný, protože je špatným vodičem reakce



Jen pokud je přítomen kyslík a jiné depolarizátory, je umožněn průběh reakce



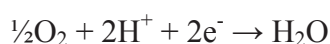
Donorem elektronů pro tuto reakci je kovový cín. Ten díky tomu přechází ve formě iontů do roztoku [3].

2.2.1.2 Elektrochemická koroze

V případě elektrochemické koroze je třeba brát v úvahu, že potravina v nálevu přichází do styku nejen s cínovým povlakem, ale také s ocelovým podkladem. K tomu proniká skrz póry v cínovém povlaku. Potravina v nálevu a konzervová plechovka tvoří v podstatě elektrochemický článek, kde jednou elektrodou je cínový povlak a druhou ocelový podklad, elektrolytem je náplň-nálev. Standardní potenciál železa je přítom: $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+} = -0,441 \text{ V}$ a cínu: $\text{Sn}/\text{Sn}^{2+} = -0,136 \text{ V}$. Z toho vyplývá, že při spojení těchto dvou kovů kyselým nálevem by se mělo rozpouštět méně ušlechtilé železo [3]. Železo se rozpouští podle reakce [4]:

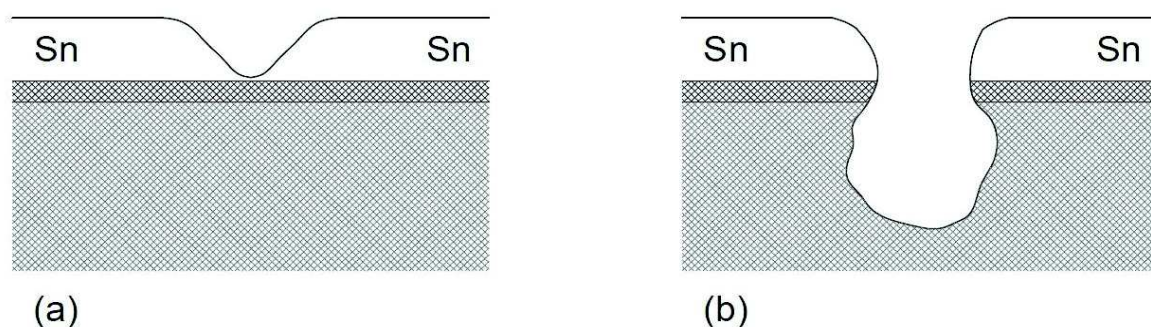


V odvodušněné plechovce s kyselým nálevem je železo opravdu zpočátku méně ušlechtilé, je anodou. Později nastává změna polaritity a cín se stává anodou, chrání tedy ocel [4]. Změna potenciálů nastává vlivem různých složek v potravinovém elektrolytu (např. díky kyselině citrónové, jablečné, vinné, tríslovinám, flavonoidům apod.), které více vážou do komplexů ionty cínu než železa [3]. Aktivita Sn^{2+} iontů je proto značně snížena a cín se stává elektronegativnějším (méně ušlechtilým) než železo. Ve většině kyselých náplní se tedy stává anodou cín a rozpouští se podle rovnice [4]:



Tento jev je výhodnější z pohledu trvanlivosti, protože kdyby se rozpouštělo železo skrz póry, mohlo by to vést k bodové korozi, tvorbě vodíku (chemická bombáž) nebo až k perforaci plechovky [3].

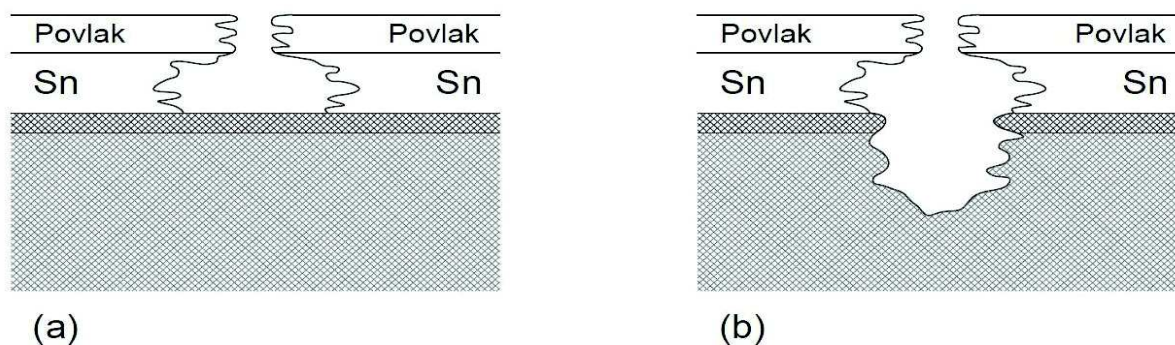
Všechny vlivy, které přispívají k polarizaci elektrod, jsou tedy výhodné. Depolarizátory jsou nežádoucí – jsou jimi např. kyslík, dusičnany, organické peroxidy nebo síra. Tyto urychlují korozi v kyselém prostředí [3]. Mechanismus elektrochemické koroze nelakovaných plechovek je znázorněn na Obrázku 2 [4].



Obrázek 2: Dva možné mechanismy koroze nelakovaného pocínovaného plechu: (a) cín jako anoda; (b) cín jako katoda [4].

2.2.1.3 Koroze lakovaných plechovek

Lakovaná plechovka nezaručuje zabránění koroze, v některých případech ji může dokonce urychlovat [4]. Koroze lakovaných plechovek funguje na podobném principu jako koroze nelakovaných plechovek, ale s tím rozdílem, že laková vrstva by měla oddělit náplň od samotného plechu (resp. od cínování), ale stejně jako v cínové vrstvě musíme předpokládat určitou pórovitost. Kromě toho musíme brát v úvahu i fakt, že při výrobě plechovek a jejich uzavírání dochází k částečnému poškození lakové vrstvy v místě spojů pláště a pláště se dnem a víkem. Dále může dojít k tomu, že dojde ke shodě míst póru cínové a lakové vrstvy. Tím může nastat intenzivní bodová koroze železa. Ta má často větší rozsah než u nelakovaných plechovek. Z tohoto důvodu se často používá kombinace nelakovaného pláště a lakovaného dna a víka [3]. Mechanismus elektrochemické koroze lakovaných plechovek je znázorněn na Obrázku 3 [4].



Obrázek 3: Dva možné mechanismy koroze lakovaného pocínovaného plechu: (a) cín jako anoda; (b) cín jako katoda [4].

Potravin (náplně) byly podle uvedených poznatků rozděleny podle agresivnosti, jak uvádí následující tabulka (Tabulka 1). Toto rozdělení není taxativní, protože schopnost náplně způsobovat korozi může být ovlivněná řadou faktorů, jako je např. odrůda, způsob hnojení, ošetření v průběhu vegetace, technologický postup, ale i vlastnosti plechovky [3].

Tabulka 1: Rozdělení potravin podle agresivnosti [3].

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

2.2.2 Hliníkové plechovky

Hliník je kov neušlechtilý a má dobrou korozní odolnost. Předpokládá se, že ponorem do elektrolytu dochází k anodovému rozpouštění podle reakce [7]:



Současně vzniká i Al^{+} , který reaguje s vodou [7]:



Nejvyšší korozní odolnost má čistý kov, příměsi v technicky čistém hliníku snižují jeho korozní odolnost, protože s výjimkou Mn jsou všechny vůči Al katodou [7].

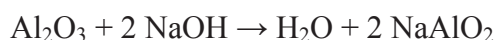
V kyselém prostředí se Al rozpouští podle rovnice [7]:



V alkalickém prostředí se Al rozpouští podle rovnice [7]:



resp. podle rovnice [7]:



Korozní odolnost hliníku je dána stabilitou ochranné oxidové vrstvy. Ta je závislá na řadě faktorů, jako je např. přítomnost kationtů a aniontů v roztoku, množství kyslíku, teplota apod. Z aniontů se rušivě uplatňují halogenidy, zejména Cl^- , protože porušuje celistvost ochranné vrstvy. Aniony oxidačního charakteru naopak podporují pasivaci. Nepříznivě působí kationy podporující vznik mikročlánků, např. Cu^{2+} . Korozí potlačují kationty, které brzdí katodickou korozní reakci tvorbou nerozpustných povrchových vrstev na hliníku. Vliv kyslíku v elektrolytu je příznivý [7].

2.2.2.1 Bodová koroze

Mechanismus bodové koroze souvisí s lokálním porušením oxidické vrstvy. Odolnost vůči bodové korozi je závislá na stabilitě jejího pasivního stavu, což souvisí se složením a obsahem aniontů v elektrolytu, které tuto specifickou formu koroze vyvolávají. Mezi aktivátory patří aniony halogenidů, které pronikají vrstvou přes defektní místa a porušují elektrochemickou homogenitu jejího povrchu. Vznikají tak lokální mikroanody obklopené řádově většími katodami zapasivovaného kovu. Vysoká intenzita anodické reakce způsobí vznik korozních poruch pittingů. Koncentrace hlubokých pittingů je většinou nižší, zatímco koncentrace mělkých pittingů bývá vyšší [7].

2.3 Toxicita

2.3.1 Cín

Tolerovatelný denní příjem cínu je 2 mg/kg tělesné váhy [6]. To odpovídá 120 mg/den pro člověka, který váží 60 kg [12]. Maximální přípustná hladina cínu v konzervovaných potravinách je 200 mg/kg potravin. Pro konzervované nápoje (včetně ovocných a zeleninových džusů) je to 100 mg/kg nápojů [13]. Pokud koncentrace cínu vzroste nad tyto hodnoty, organoleptické vlastnosti potravin mohou být významně ovlivněny [12]. V potravinách pro děti je maximální přípustná hladina cínu 50 mg/kg potravin [14]. Cín se objevuje ve většině potravin v množství větším než 1 mg/kg [15].

Cín existuje v oxidačním stavu 0 jako čistý kov a ve slitinách, v oxidačních stavech +II a +IV v anorganických sloučeninách a dále existují organické sloučeniny čtyřmocného cínu. Některé studie tvrdí, že cín je esenciální stopový prvek, nicméně bylo dokázáno, že organické sloučeniny cínu jsou toxické [12]. Při požití je toxicita cínu malá, částečně v důsledku jeho špatné absorpce a nízké retence v tkáních [16].

2.3.1.1 Cín v potravinách

Cín se může do potravin dostat buď z přírodních nebo antropogenních zdrojů, např. z obalových materiálů nebo z používaných pesticidů [15].

Cín se v konzervovaném ovoci nachází převážně jako dvojmocný. Existuje velký počet různých faktorů, které ovlivní konečnou formu cínu, ve které se cín vyskytuje. Jedním z důležitých faktorů je pH. Ve vodném roztoku, kde je pH větší než 2, tvoří dvojmocný cín $\text{Sn}(\text{OH})_2$, který má velmi nízkou rozpustnost. Nicméně cín v potravinách může být přítomen i v jiných formách, např. v komplexech s kyselinou citrónovou, šťavelovou a vinnou. Dalšími látkami, s kterými by cín mohl tvořit komplexy, jsou alkoholy, estery a vyšší mastné kyseliny. Důležitou vlastností cínu je jeho schopnost adsorbovat se na pevné částice. Toto spojení je pak těžké rozštěpit pomocí žaludečních šťáv, nicméně střevní šťávy dokážou uvolnit 90 % cínu vázaného na pevné částice. Je tedy jasné, že potencionální toxicita cínu v potravinách nebude záležet pouze na pozitivním množství, ale také např. na pH, mocenství, přítomnosti komplexních látek, adsorpci na pevné částice nebo rozpustnosti. Všechny tyto faktory se mění s tím, jak se potravina dostává z plechovky do slin a dále do žaludku a střev [6].

2.3.1.2 Účinky na zdraví

Akutní toxicita anorganického cínu se projevuje podrážděním žaludku, nevolností, zvracením a břišními potížemi. Lidé, kteří konzumovali zejména kyselé ovocné výrobky z pocínovaných plechovek s vysokým obsahem cínu, trpěli především na podráždění žaludku a zvracení [13]. Mohou se objevit i břišní křeče, bolest hlavy nebo horečka [14]. Pokud by se v potravě z plechovek vyskytovala zvýšená hladina chloridu cínatého SnCl_2 , může dojít k nevolnosti, zvracení nebo průjmů [6]. Nebylo však identifikováno žádné spojení mezi pozitivním potravin obsahujícím anorganický cín a riziky v podobě karcinogenity, genotoxicity nebo reprodukční toxicity [16].

Při dlouhodobé konzumaci potravy se zvýšeným obsahem cínu může být ovlivněn metabolismus zinku. Byly provedeny i pokusy na krysách, kterým byly dlouhodobě podávány malé dávky cínu. Ten měl vliv na jejich metabolismus, na hladinu esenciálních prvků v těle (železo, měď, zinek a vápník), objevila se anémie, nepatrné změny ve struktuře ledvin a jater a v aktivitě některých enzymů [6].

Anorganický cín se absorbuje ze zažívacího traktu špatně, což je zřejmě výsledek jeho nízké rozpustnosti. U lidí se více než 90 % požitého anorganického cínu vyloučí stolicí. Absorpce není závislá na velikosti dávek cínu, ovšem nad určitou koncentrací dosáhne absorpční mechanismus svého maxima. I mocenství má vliv na absorpci. Soli dvojmocného cínu jsou absorbovány až čtyřikrát rychleji než odpovídající soli čtyřmocného cínu [6].

Cín se hromadí zejména v kostech, méně pak už v játrech, plicích, jazyku, lymfatických uzlinách a ledvinách [6].

2.3.1.3 Možnosti stanovení cínu

Potraviny a zejména konzervované potraviny představují hlavní způsob, jak lidé mohou přijít do styku s cínem [13]. Cín v potravinách lze stanovit pomocí různých spektroskopických technik. Patří mezi ně např. hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), plamenová atomová absorpční spektrometrie (F-AAS), optická emisní

spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) nebo optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a s generováním hydridů (HG-ICP-OES).

Technika ICP-MS byla použita autory I. Trandafirem a kol. k analýze konzervovaného ovoce, zeleniny a ryb zakoupených v obchodech. Vzorky byly pro analýzu připravovány pomocí uzavřeného mikrovlnného systému, kdy k navážce 2,5 g vzorku bylo přidáno 5 ml HNO_3 a 2 ml H_2O_2 . Limit detekce této metody byl 0,01 $\mu\text{g/l}$ Sn [12].

J. Knápek a kol. použili k analýze konzervovaných potravin techniku F-AAS. Pro rozklad vzorků použili mikrovlnného uzavřeného vysokotlakého systém, ve kterém 1 g vzorku rozkládali pomocí 4 ml HNO_3 a 4 ml HCl . Po rozkladu byl vzorek naředěn vodou s přídatkem KCl jako ionizačního pufru. Pro analýzu byla použita vlnová délka 286,3 nm [13].

L. Perring a M. Basic-Dvorzak použily pro analýzu cínu v potravinách techniku ICP-OES. Ve své práci porovnávaly dva způsoby přípravy vzorku. Vysokotlaký rozklad 0,8 g vzorku s 2 ml HNO_3 a mikrovlnný rozklad 2 g vzorku pomocí HNO_3 , H_2O_2 a HCl . Oba postupy vykazovaly podobné výsledky. Cín byl měřen při vlnové délce 189,927 nm a limit detekce metody byl 0,8 mg/kg [15].

Pro zvýšení citlivosti stanovení cínu pomocí ICP-OES studovaly M. Welna a A. Szymczycha-Madeja možnosti generování hydridů cínu do plazmatu. Metodu použily k analýze čerstvých a konzervovaných rajčat. Vzorky byly připraveny pomocí otevřeného rozkladu na mokré cestě. K 3 g vzorku bylo přidáno 10 ml HNO_3 a po 24 hodinách byl vzorek zahříván až do ukončení rozkladu. Ke vzorku byl ke zlepšení generování hydridu SnH_4 přidáván L-cystein. Pro analýzu byla na základě nízkého šumu a dostatečné citlivosti vybrána vlnová délka 283,9 nm [17].

2.3.2 Hliník

Hliník je třetím nejrozšířenějším prvkem zemské kůry a vyskytuje se pouze ve sloučeninách. Těmito sloučeninami jsou zejména oxidy a hlinitokřemičitany [18].

Hliník je nejhojnějším kovem v litosféře a je rozšířen v celé přírodě, nalézt ho můžeme ve vzduchu, vodě, rostlinách a také v celém potravinovém řetězci [19]. Kyselé deště uvolňují hliník z půd a tím ho uvedou do potravinového řetězce [20]. Hliník je nejčastěji používán v potravinářských technologiích jako součást plechovek, hliníkových folií, kuchyňských nádob a také je obsažen v různých potravinářských aditivech. Je považován za neesenciální stopový prvek s nízkou toxicitou pro lidské zdraví [19].

2.3.2.1 Hliník v potravinách

Strava je nejvýznamnějším zdrojem hliníku. Kyselé prostředí některých potravin jako např. šťávy, víno a ovoce zvyšují migraci kovu z nádob. Bylo prokázáno, že hliník může být efektivně rozpouštěn kyselými šťávami jako např. citrónovou, pomerančovou nebo jablečnou díky jejich obsahu kyseliny citrónové, octové nebo vinné, nebo díky obsahu potravinářských aditiv [19].

Některé rostliny jsou schopny akumulovat hliník z půdy, a proto můžeme nalézt zvýšené koncentrace hliníku v některých druzích zeleniny [18]. Velmi vysoké koncentrace hliníku obsahují čajové listy, vyšší obsah mají některé druhy koření, např. bazalka, tymián, bobkový list. Střední obsah hliníku mají např. cereálie, nižší obsah je v některých druzích zeleniny, mase a rybách. Velmi nízké koncentrace hliníku obsahují mléko, mléčné výrobky a vajíčka. Hliník je také součástí antacid a některých vakcín [21].

Studie ukázaly, že průměrný denní příjem hliníku ze stravy a z prostředí se pohybuje od 1 do 100 mg, přičemž průměrný denní příjem hliníku pouze ze stravy činí 10 až 12 mg [19]. Prozatímní týdenní příjem Al stanovený výborem expertů FAO/WHO pro potravinářská aditiva je relativně vysoký [18]. Činí 7 mg/kg tělesné váhy, což odpovídá 1 mg/kg tělesné váhy za den. Tedy člověk vážící 60 kg může zkonsumovat 60 mg hliníku za den [22].

2.3.2.2 Účinky na zdraví

Akutní toxicita kovového Al a jeho sloučenin je nízká, stanovená orální hodnota LD_{50} se pohybuje od několika stovek do 1000 mg Al/kg lidské hmotnosti za den. Hodnota LD_{50} pro inhalaci ale stanovena nebyla [23].

Byly provedeny studie, které testovaly, zda je hliník rizikovým faktorem pro vznik Alzheimerovy choroby. Nebyl nalezen žádný důkaz, že hliník indukuje vznik této choroby u jakéhokoliv druhu, včetně lidí [23].

Byla prokázána neurotoxicita hliníku u pacientů podstupujících dialýzu, tito pacienti jsou dlouhodobě vystaveni vysokým koncentracím hliníku, zejména kvůli nedostatečně čištěné vodě. Co se týče karcinogenity a mutagenity, hliník je nepravděpodobný karcinogen i mutagen, pokud je podáván v relevantních dávkách [21]. Hliník není považován ani za prvek způsobující genotoxicitu a reprodukční toxicitu [23]. Bylo zjištěno, že u pacientů s ledvinovým selháním mohou i nízké dávky vyvolat toxický efekt. Za příčinu se považuje omezení vylučování Al, zvýšení příjmu a zvýšení absorpce z trávicího ústrojí [19].

Přítomnost či nepřítomnost některých ligandů může buď zvýšit absorpci (citrát, laktát), nebo snížit absorpci hliníku (fosfát, polyfenoly). Po absorpci se hliník distribuuje do všech tkání a v některých z nich se hromadí [21]. To platí zejména pro kosti, mozek, ledviny a játra [24].

Hliník je vylučován močí, v trusu se nachází nevstřebaný hliník po perorálním příjmu, do mléka je vylučováno pouze malé množství [24].

U člověka byly v souvislosti s hliníkem popsány různé choroby, např. encefalopatie, Parkinsonova choroba, osteomalacie, fibróza plic, astma, dermatitida, onemocnění očí. Projevy akutní otravy hliníkem jsou zejména ataxie, mravenčení celého těla, poruchy řeči. Hliník působí škodlivě i na vývoj kostí, způsobuje jejich zvýšenou lámavost, bolesti a proximální myopatii. Hliníkový prach vyvolává iritaci štítné žlázy, dýchacích cest a kašel. U novorozenců zvýšení krevní hladina hliníku způsobuje zpomalení růstu a vývoje [25].

Hliník zvyšuje peroxidaci tuků, což způsobuje degeneraci nervových buněk či Parkinsonovu chorobu. Hliník má také účinky na metabolismus sacharidů. Fosforylace

různých strukturních bílkovin v nervových buňkách se zvyšuje s příjmem hliníku, při Alzheimerově chorobě jsou nervové buňky bohaté na fosforylované a superfosforylované bílkoviny. Nahromaděný hliník v buňkách ničí lysozomy [25].

Příčiny anémie vyvolané hliníkem nejsou zcela objasněné, předpokládá se, že hliník má na orgány krvetvorby jedovaté účinky, brání fungování důležitých enzymů, zabraňuje ukládání železa ve formě feritinu. I přes to, že má hliník rozdílné oxidační číslo, váže se místo hořčiku na transferin a citrát v krevním řečišti [24]. Tím zabraňuje přenosu železa z bílkovin na receptory [25].

2.3.2.3 Možnosti stanovení hliníku

Spektrofotometrické metody pro stanovení hliníku jsou jednoduché a rychlé. Mezi jejich nevýhody patří omezenost rozpětí pH reakce, nestabilita komplexů, nízká selektivita a nízká citlivost. Instrumentální techniky používané pro stanovení hliníku jsou např. plamenová atomová absorpční spektrometrie (F-AAS), optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) nebo atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ET-AAS). ET-AAS je nejpoužívanější technikou pro stanovení hliníku v nízkých koncentracích, ICP-OES zase umožňuje simultánní stanovení více různých prvků s nízkými hodnotami interferencí. ICP může být kombinováno s hmotnostním spektrometrem k dosažení vyšší citlivosti [23].

Magnier a kol. použili ke stanovení hliníku v alkoholických i nealkoholických nápojích adsorpční stripovací voltametrii s kompetitivní výměnou ligandů (CLE-AdSV). Tato technika byla použita pro stanovení elektro-labilního Al. Ke 20 ml přefiltrovaného vzorku bylo přidáno 20 μ l 0,1M acetátového pufru a 20 μ l 0,02M kupferronu sloužícího jako ligand. Limit detekce (LOD) byl stanoven na 0,05 – 0,1 μ M. Magnier a kol. použili i vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem (HR-ICP-MS). Tato technika byla použita pro stanovení celkového rozpuštěného kovu. Pro tuto techniku byl vzorek opět přefiltrován a okyselen na pH \sim 2 pomocí supračisté 1M HNO₃. Limit detekce byl stanoven na 24 nM [20].

Verissimo a kol. stanovovali obsah hliníku v pivu a čaji pomocí F-AAS. Vzorky byly zpopelněny v muflové peci a k popelu byl přidán 1 ml 69% HNO₃. Byl použit plamen skládající se z acetylenu a oxidu dusného a byla vybrána vlnová délka 396,2 nm. Verissimo a kol. také použili ke stanovení hliníku v pivu a čaji UV-VIS spektrofotometrii s barvivem eriochromcyanin R. Vzorky byly připravovány tak, že byly smíseny s 95 – 97% H₂SO₄, kyselinou askorbovou, bezvodým octanem sodným, kyselinou octovou a barvivem eriochromcyanin R. S tímto barvivem tvoří hliník růžovo-červený komplex s maximem absorbance při 535 nm [26].

Šeruga a kol. stanovovali obsah hliníku v nealkoholických nápojích pomocí ET-AAS každý měsíc v průběhu dvanácti měsíců. Vzorky byly upraveny pouze rychlým zahřátím na 40° C a rychlým mícháním, aby byl odstraněn CO₂. Byla použita vlnová délka 309,3 nm [22].

Ščančar a kol. stanovovali obsah hliníku v alkoholických i nealkoholických nápojích pomocí ICP-OES. Vzorky byly degasovány v ultrazvukové lázni po dobu 30 minut, aby byly zbaveny CO₂. Pro měření byla vybrána vlnová délka 396,152 nm. Limit detekce byl stanoven na 0,02 mg/dm³ [18].

Khanhuathon a kol. stanovovali obsah hliníku v nealkoholických nápojích pomocí průtokové analýzy (např. FBSIA – flow-batch sequential injection analysis). Vzorek o objemu 10 ml byl nejprve rozložen v muflové peci a popel byl rozpuštěn v 1 ml koncentrované HNO₃. Limit detekce byl stanoven na 0,0020 mg/l [27].

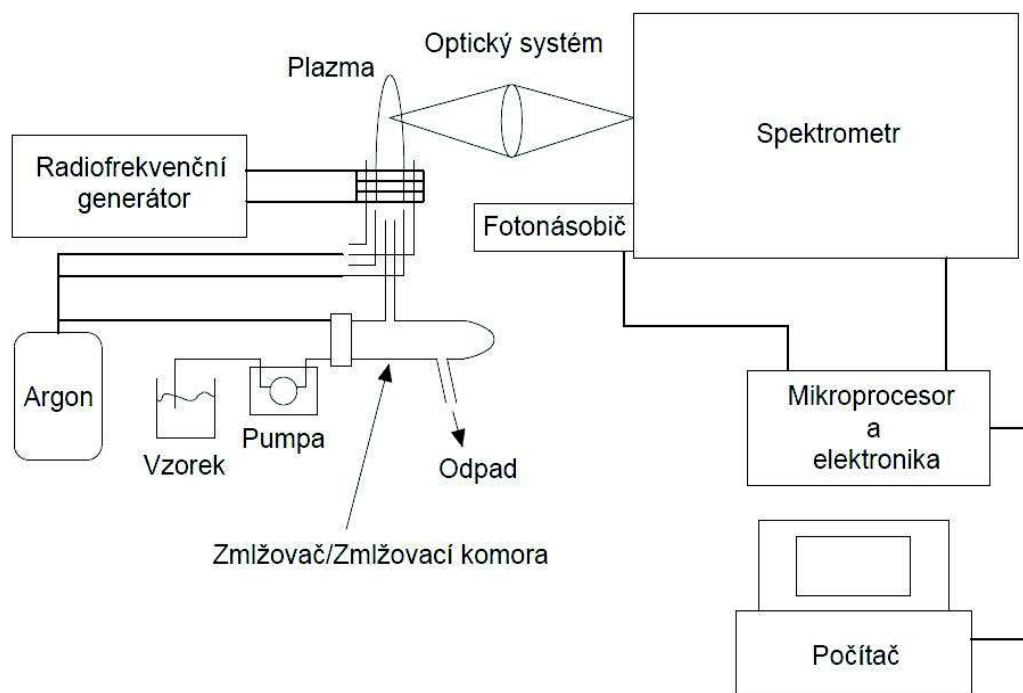
Vela a kol. stanovovali obsah hliníku v pivu pomocí ICP-OES. Vzorek o objemu 25 ml byl smíchán s 5 ml HNO₃ a 10 ml HCl. Vše bylo půl hodiny zahříváno na topné desce, následně byla přidána další HCl a vše bylo refluxováno 15 minut pro kompletní rozklad [11].

2.4 ICP-OES

Optická emisní spektrometrie je založena na registrování fotonů vzniklých přechody valenčních elektronů z vyšších energetických stavů na stavy nižší. Při OES se tedy měří záření emitované atomy nebo ionty v excitovaném stavu, které vzniká jejich zářivou deexcitací. Emisní spektrum má čárový charakter [28]. Vyhodnocují se čáry s vlnovými délkami od 200 do 800 nm [29]. Pokud se v emisním prostředí nachází molekuly nebo radikály v plynném stavu, jsou ve spektru zaznamenány také emisní pásy [28].

Metoda ICP-OES je použitelná pro stanovení 80 % prvků periodické soustavy [30]. Lze ji použít jak pro analýzu kapalných, tak i plynných a tuhých vzorků [29].

Základní schéma ICP-OES je možno vidět na následujícím obrázku (Obrázek 4) [31].



Obrázek 4: Základní schéma ICP-OES [31].

2.4.1 Budící zdroje

Budící zdroje se skládají ze dvou částí – zdroje energie a stativu se zařízením na transport vzorku. Zdroj energie dodává elektrickou nebo tepelnou energii, která je potřeba na přeměnu vzorku z kapalného nebo tuhého skupenství do plynného, na jeho disociaci a atomizaci, resp. ionizaci. Budící zdroje se dělí na elektrické a tepelné. V současnosti se využívají hlavně tyto elektrické zdroje – elektrický oblouk, elektrická jiskra, indukčně vázané, mikrovlnné a radiofrekvenční plazmy nebo elektrické výboje za sníženého tlaku (např. dutá katodová výbojka). Nejčastěji využívané termické budící zdroje jsou chemické plameny a lasery [29].

Výboj ICP vzniká za atmosférického tlaku v proudu plynu [30]. Vzniká v plazmové hlavici, která je tvořena křemennými soustřednými trubicemi [28]. Ty jsou koaxiálně umístěny ve středu indukční cívky. Indukční cívka je měděná a má 2 až 6 závitů, které jsou chlazeny nejčastěji vodou [29]. V plazmové hlavici jsou tři toky plynu. Prostřední trubicí (tzv. injektorem) proudí nosný plyn (argon), který transportuje aerosol vzorku do plazmatu. Mezi injektorem a střední trubicí proudí vnitřní plazmový plyn (nejčastěji se používá snadno ionizovatelný argon) [28]. Na chlazení plazmatu, jehož teplota by roztavila křemenné trubice, se používá chladicí plyn, kterým je opět nejčastěji argon, ale mimo něj se používá i např. vzduch, dusík nebo kyslík [29]. Chladicí plyn je tangenciálně přiváděn do vnějšího mezikruží [28]. Indukční cívka je spojena s vysokofrekvenčním generátorem [29]. Plazma vzniká přenosem vysokofrekvenčního proudu do proudu plynu a první ionizační impuls se plynu dodá z Teslova induktoru [28]. Ten je umístěn v dolní části plazmové hlavice [29]. Vytvořené elektrony jsou urychleny vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem, ionizují nárazem další atomy argonu a vzniká lavinovitá ionizace [30]. Vznikne ionizovaný plyn, který dále postupuje plazmovou hlavici. V prostoru indukční cívky začne vodivý ionizovaný plyn fungovat jako sekundární zkratovaná strana transformátoru. Vzniklý sekundární vysokofrekvenční proud zahřeje proudící plyn na teplotu, kdy přejde na dobře vodivé plazma, které se dále samo udržuje indukovaným vysokofrekvenčním proudem [28].

Velmi důležitý je tvar plazmatu. Vhodnými podmínkami lze dosáhnout prstencového neboli toroidního tvaru plazmatu. V prstenci je nejvyšší teplota (až 10 000 K) a středem prochází relativně chladnější analytický kanál, kam je možné zavádět aerosol vzorku, aniž by se zhoršila stabilita plazmatu. Vzorek se díky tomu nachází v centru plazmatu a vypařuje se do teplejších oblastí, což má za důsledek nízké spojitě pozadí, minimální riziko samoabsorpce, dobré detekční limity a vysokou linearitu kalibrací [28].

V současné době se využívají dva směry měření záření vzhledem k výboji ICP: kolmo k ose výboje, tzv. radiální a podél osy výboje, označovaný jako axiální [32].

2.4.2 Zavádění vzorku do plazmatu

Kapalným vzorkem se přivádí do plazmatu ve formě aerosolu, který je unášen nosným plynem. Aerosol se generuje ve zmlžovači [29]. Poté se vede do injektorové trubice v plazmové hlavici přes mlžnou komoru, kde dojde k odloučení velkých kapek [28]. Nejčastěji se používají pneumatické a ultrazvukové zmlžovače [29].

Do plazmatu lze za určitých podmínek zavádět přímo nebo nepřímo také pevné vzorky [28].

2.4.2.1 Pneumatické zmlžovače

Pneumatické zmlžovače mohou být dvojího typu. U pneumatických zmlžovačů se sacím účinkem se používají nižší průtoky vzorku a vzorek je veden do zmlžovače peristaltickou pumpou [28]. Roztoková a plynová kapilára jsou vzájemně uspořádány buď soustředně, nebo svírají pravý úhel. Jejich vzájemná poloha je nastavitelná, anebo neměnná [30]. Jejich nevýhodou je to, že při vyšším obsahu solí dochází v ústí kapiláry ke krystalizaci soli a ucpání kapiláry [28]. Roztokové kapiláry mají průměr přibližně 200 až 300 μm [30].

U pneumatických zmlžovačů bez sacího účinku vzniká aerosol narušováním filmu, který je tvořen stékající kapalinou přes malý otvor, jímž je přiváděn nosný plyn. Další typ tohoto zmlžovače přivádí roztok na povrch frity, kterou proudí nosný plyn [30]. Tyto zmlžovače se většinou používají pro viskóznější kapaliny nebo pro vzorky s vyšším obsahem solí [28]. Nedochozí zde k ucpávání kapiláry vlivem krystalizace, protože ústí kapiláry je neustále omýváno velkým množstvím roztoku. Roztokové kapiláry mají průměr přibližně 1 mm [30].

2.4.2.2 Ultrazvukové zmlžovače

Ultrazvukové zmlžovače vytvářejí aerosol při styku kapaliny s povrchem kmitající destičky [30]. Destička je vyrobena z monokrystalu vhodného materiálu (např. BaTiO_3) [29]. Používané frekvence kmitání jsou větší než 1 MHz a vzniká tak velmi jemný a dostatečně monodisperzní aerosol [28]. Tyto zmlžovače se vyznačují vysokou účinností (70 až 80 %) a malou spotřebou vzorku. Průměr generovaných kapek aerosolu je v porovnání s pneumatickými zmlžovači malý (méně než 3 μm). Nevýhodou ultrazvukových zmlžovačů je komplikovaná obsluha a vysoká cena [29]. Poskytují ovšem lepší meze detekce v ICP ve srovnání s pneumatickými zmlžovači [30].

2.4.2.3 Mlžné komory

V současné době jsou nejpoužívanější tři druhy komor – Scottova, cyklonová a konická s impaktorem. Jsou k dispozici ve variantách s chladicím pláštěm, který tím umožňuje teplotně stabilizovat tvorbu a transport aerosolu. Tyto komory je vhodné použít např. při zmlžování těkavých organických rozpouštědel. Pro zvýšení stability signálu je ale vhodné mlžnou komoru termostatovat i při zmlžování vodných vzorků [32].

Nejběžnější mlžnou komorou je komora podle Scotta. Umožňuje dvojitý průchod aerosolu se změnou směru proudění o 180° . Větší částice se odstraní převážně gravitační ztrátou, ztrátou v turbulentním proudění nebo setrvačnou ztrátou nárazem na stěnu komory, když proudění mění směr [32].

Do komory cyklonové vstupuje nosný plyn s aerosolem tangenciálně. Ve srovnání se Scottovou komorou má cyklonová komora většinou vyšší účinnost přenosu vzorku a kratší dobu promývání [32].

Konická komora je opatřena kulovitým impaktorem. Na něm se částice aerosolu tříští na menší nebo zde velké částice zanikají nárazem [32].

2.4.3 Optický systém

Optický systém se používá na vymezení spektrální čáry (úzký spektrální interval), protože elektromagnetické záření, které vzniká v důsledku vybuzení vzorku, má polychromatický charakter [29]. Optický systém se skládá ze vstupní a výstupní štěrbin, soustavy čoček nebo dutých zrcadel a disperzního prvku, kterým může být buď hranol, nebo soustava hranolů, disperzní rovinná, anebo dutá mřížka a echelle mřížka [31]. Zařízení, která mají vstupní a výstupní štěrbinu, se nazývají monochromátory, pokud má takovéto zařízení více výstupních štěrbin, nazývá se polychromátor. Záření vstupuje do zařízení vstupní štěrbinou, prochází kolimační čočkou, v které se polychromatické záření uspořádá do rovnoběžných paprsků a ty dopadají na disperzní prvek. Monochromatické paprsky vycházející z disperzního prvku se soustředí na jednu, popř. více výstupních štěrbin, resp. přímo na detektor [29].

2.4.3.1 Hranolové disperzní systémy

Jako disperzní prvek se v hranolových přístrojích používá trojboký hranol s lomovým úhlem 60° [29]. Hranoly se zhotovují buď z křemene, nebo ze skla [31]. Křemen jako optický materiál propouští záření vlnových délek od 185 do 3 500 nm, ale prakticky se dá použít jen v rozmezí 200 až 600 nm. Při větších vlnových délkách je disperze lomu už velmi malá. Ve viditelné oblasti se na zhotovení hranolů používají speciální skla s velkou disperzí. Proto jsou materiály opticky izotropní a hranoly je možné sestavit z jednoho kusu [29]. Ve viditelné oblasti se používá sklo častěji než křemen, protože má větší disperzi indexu lomu [31].

2.4.3.2 Mřížkové disperzní systémy

Disperzním prvkem v těchto systémech je rovinná nebo zakřivená optická mřížka [31]. Ta se skládá z velkého počtu paralelních vrypů na povrchu skleněné, resp. křemenné destičky. Rovinná mřížka poskytuje plynulé a jednoduché nastavení příslušné vlnové délky. Mřížka se nachází na pohyblivém stolečku, jehož pohyb a přesné nastavení vlnové délky řídí počítač. Dutá mřížka má současně dvě funkce – slouží jako zaostřovací i disperzní prvek [29].

2.4.4 Detektory

Detektory zaznamenávají elektromagnetické záření vysílané vybuzenou látkou v oblasti ultrafialového, viditelného a blízkého infračerveného spektra. Detektory existují subjektivní (vizuální detekce) nebo objektivní (fotografická detekce a fotoelektrická detekce) [29].

2.4.4.1 Fotodetektory

Fotodetektory převádí optické záření na elektrický signál [32]. Mezi fotoelektrické detektory patří např. fotodiody, fotonásobič, fotonka nebo fototranzistor. Fotoelektrické detektory bez vnitřního zesílení se nazývají fotonky, detektory s vnitřním zesílením sekundární elektronové emise se nazývají fotonásobiče [29]. Fotonky umožňují detekovat záření na základě fotoelektrického jevu. Při dopadu fotonů na katodu nastává fotoemise

elektronů. Ty vytvářejí fotoproud mezi katodou a anodou. Velikost fotoproudu je úměrná intenzitě dopadajícího záření [31]. Fotonásobiče jsou fotonky s vnitřním proudovým zesílením vnitřních elektronů. Fotonásobič se skládá z katody a soustavy dynod, které jsou z podobného materiálu jako katoda [29]. Záření dopadající na katodu vybudí fotoelektrony, které jsou urychlené a usměrněné elektrostatickým polem a dopadají na první dynodu. Ta vybudí další elektrony. Ty opět dopadají na další dynodu, takže celkový proud elektronů dopadajících na anodu může být 10^4 až 10^8 krát větší [31]. Fotonásobič je umístěný za výstupní štěrbinou monochromátoru [29].

2.4.4.2 CCD detektory (nábojově vázané obvody, charge coupled devices)

CCD obvody jsou složité integrované struktury, které jsou tvořeny fotocitlivými prvky, obvody pro zpracování signálu a pomocnými obvody. CCD pracují na principu, kdy se optický signál zavede do struktury, přemění se na elektrický náboj, ten se zpracuje a převede se na napětí (signál) [32]. Vše musí být uskutečněno v určitém časovém intervalu. Existují řadové CCD detektory, plošné CCD detektory, CID detektory (charge injected device) a intenzifikované CCD detektory [31].

2.4.5 Výhody, nevýhody, interference

ICP-OES je nejlepší technikou pro běžné analýzy díky její přesnosti, spolehlivosti a jednoduchosti používání. Je také výhodnější než ostatní metody z finančního hlediska [14]. Mezi další přednosti ICP-OES patří široký dynamický rozsah, vysoká linearita kalibrací, nízký vliv nespektrálních interferencí, výborná reprodukovatelnost, dlouhodobá stabilita přístrojů, dobré detekční limity, možnost analýzy i nekovových prvků a organických látek. Mezi nevýhody ICP-OES naopak patří značná spotřeba argonu, takže analýza je ekonomická pouze pro větší série vzorků a analýzy multielementárního charakteru [28].

V případě ICP-OES se uplatňují jak spektrální, tak nespektrální interference. Díky vysoké teplotě plazmatu a vysokému tlaku elektronů se nespektrální interference v ICP uplatňují v podstatně menší míře než u AAS. Přesto se některé typy nespektrálních interferencí objevují. Jde především o interference snadno ionizovatelných prvků. Mezi nespektrální interference patří i vliv minerálních kyselin. Oproti tomu spektrální interference představují zásadní problém, zejména pokud se ve vzorku objevují vyšší koncentrace prvků s komplexním emisním spektrem nebo intenzivními emisními čarami. Podstatné však je, že spektrální interference jsou exaktně detekovatelné ze záznamu spektra. ICP-OES je z hlediska interferencí bezpečnější než metoda AAS, kde je detekovatelnost interferencí problematická [28].

3 PRAKTICKÁ ČÁST

3.1 Pomůcky, chemikálie, přístroje

3.1.1 Seznam použitých pomůcek

- pipety (Thermo Scientific; USA)
- filtrační papír Munktell filter 1290 (Munktell & Filtrak GmbH; Německo)
- parafilm M (Bemis flexible packaging; USA)
- běžné laboratorní sklo

3.1.2 Seznam použitých chemikálií

- ultračistá voda
- kyselina dusičná 67 %, p.a. (Analytika spol. s r.o.; Praha, Česká republika)
- peroxid vodíku pro stopovou analýzu min. 30% (Analytika spol. s r.o.; Praha, Česká republika)
- standard hliníku Astasol o koncentraci $1,000 \pm 0,002$ g/l (Analytika spol. s r.o., Praha; Česká republika)
- standard cínu Astasol o koncentraci $1,000 \pm 0,002$ g/l (Analytika spol. s r.o., Praha; Česká republika)

3.1.3 Seznam použitých přístrojů

- optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem Ultima 2 (Jobin Yvon Technology; Francie)
- třepačka, typ 3006 (Gesellschaft für Labortechnik; Německo)
- ultrazvuková čistička, typ PS03000A (Notus – powersonic; Slovensko)
- pH metr, typ pH 3210 (WTW; Německo)
- topná deska (Gerhardt Analytical Systems; Německo)
- přečišťovací stanice na přípravu ultračisté vody ELGA (Veolia water systems, Limited; Velká Británie)

3.2 Postup stanovení hliníku

3.2.1 Vzorky nápojů

Vzorky nápojů byly zakoupeny v běžných obchodních řetězcích. Celkem bylo analyzováno 30 nápojů, z toho 12 energetických nápojů v hliníkových plechovkách, 5 piv v hliníkových plechovkách a ve skleněných lahvích, 2 ovocná piva v hliníkových plechovkách, 2 cidery v hliníkových plechovkách a ve skleněných lahvích, 1 ovocné

nealkoholické pivo v hliníkové plechovce a ve skleněné lahvi. Přehled analyzovaných nápojů je uveden v následující tabulce (Tabulka 2).

Tabulka 2: *Přehled analyzovaných nápojů.*

Číslo vzorku	Druh nápoje	Obal
1	Energetický nápoj 1	Plechovka
2	Energetický nápoj 2	Plechovka
3	Energetický nápoj 3	Plechovka
4	Energetický nápoj 4	Plechovka
5	Energetický nápoj 5	Plechovka
6	Energetický nápoj 6	Plechovka
7	Energetický nápoj 7	Plechovka
8	Energetický nápoj 8	Plechovka
9	Energetický nápoj 9	Plechovka
10	Energetický nápoj 10	Plechovka
11	Energetický nápoj 11	Plechovka
12	Energetický nápoj 12	Plechovka
13	Pivo 1	Plechovka
14	Pivo 2	Plechovka
15	Pivo 3	Plechovka
16	Pivo 4	Plechovka
17	Pivo 5	Plechovka
18	Pivo 1	Sklo
19	Pivo 2	Sklo
20	Pivo 3	Sklo
21	Pivo 4	Sklo
22	Pivo 5	Sklo
23	Ovocné pivo 1	Plechovka
24	Ovocné pivo 2	Plechovka
25	Cider 1	Plechovka
26	Cider 1	Sklo
27	Cider 2	Plechovka
28	Cider 2	Sklo

Tabulka 3: Přehled analyzovaných nápojů (pokračování).

29	Ovocné nealko pivo	Plechovka
30	Ovocné nealko pivo	Sklo

3.2.2 Příprava vzorků

Vzorky byly po několik minut ponechány v ultrazvukové čističce, aby se zbavily CO₂. Následně bylo pipetováno 20 ml vzorku do Erlenmeyerových baněk. Bylo přidáno 5 ml 67% HNO₃ a 2 ml 30% H₂O₂. Baňky byly překryty parafilmem a byly ponechány několik hodin (nejlépe přes noc) na třepačce, aby došlo k dostatečnému rozkladu vzorku. Další den byl obsah baněk kvantitativně převeden do odměrných baněk o objemu 50 ml a baňky byly doplněny destilovanou vodou po rysku. Takto připravené vzorky byly analyzovány pomocí ICP-OES. Celá příprava vzorků a měření probíhalo duplicitně. Blank byl připraven stejně jako vzorky. U nápojů bylo také změřeno pH pomocí pH metru.

3.2.3 Příprava kalibračních roztoků

Kalibrační roztoky byly připraveny postupným ředěním standardu hliníku o koncentraci 1000 mg/l. Finální koncentrace kalibračních roztoků byly 0,1, 1 a 5 mg/l. Roztoky byly připraveny do odměrných baněk o objemu 25 ml. Do baněk bylo pipetováno ekvivalentní množství 67% kyseliny dusičné a 30% peroxidu vodíku dle výsledných koncentrací a vše bylo doplněno destilovanou vodou po rysku.

Limit detekce (LOD) v jednotkách mg/l byl stanoven ze směrodatné odchylky analýzy slepého vzorku pomocí následujícího vztahu:

$$LOD = x_0 + 3 \cdot SD$$

kde:

SD je směrodatná odchylka [mg/kg]

*x*₀ je odezva (signál) slepého vzorku.

3.2.4 Analýza vzorků

Rozložené vzorky byly analyzovány pomocí ICP-OES. Pro měření byla vybrána vlnová délka 396,152 nm.

3.3 Postup stanovení cínu

3.3.1 Vzorky protlaků

Vzorky protlaků byly zakoupeny v běžných obchodních řetězcích. Celkem bylo analyzováno 6 rajčatových protlaků v ocelových plechovkách. Všechny ocelové plechovky obsahovaly ochrannou vrstvu laku. Přehled analyzovaných protlaků je uveden v následující tabulce (Tabulka 3).

Tabulka 1: Rozdělení potravin podle agresivnosti [3].

Číslo vzorku	Rajčatový protlak	Obal
31	Rajčatový protlak 1	Ocelová lakovaná plechovka
32	Rajčatový protlak 2	Ocelová lakovaná plechovka
33	Rajčatový protlak 3	Ocelová lakovaná plechovka
34	Rajčatový protlak 4	Ocelová lakovaná plechovka
35	Rajčatový protlak 5	Ocelová lakovaná plechovka
36	Rajčatový protlak 6	Ocelová lakovaná plechovka

3.3.2 Příprava vzorků

Bylo naváženo cca 5 g vzorku do Erlenmeyerových baněk a přesná hmotnost protlaku byla zaznamenána. Vzorek byl naředěn destilovanou vodou a protlak byl ve vodě co nejvíce rozmíchán. Bylo přidáno 5 ml 67% HNO₃ a 2 ml 30% H₂O₂. Baňky byly překryty parafilmem a byly ponechány přes noc na třepačce, aby došlo k dostatečnému rozkladu vzorku. Další den bylo přidáno dalších 5 ml 67% HNO₃ a baňky byly zahřívány na topné desce. Jelikož vzorky obsahovaly koloidní částice, které by mohly ucpat zmlžovač ICP-OES, byl obsah baněk zfiltrován do odměrných baněk o objemu 50 ml. Baňky byly doplněny destilovanou vodou po rysku. Takto připravené vzorky byly analyzovány pomocí ICP-OES. Celá příprava vzorků a měření probíhalo duplicitně. Blank byl připraven stejně jako vzorky. U protlaků bylo také změřeno pH pomocí pH metru.

3.3.3 Příprava kalibračních roztoků

Kalibrační roztoky byly připraveny postupným ředěním standardu cínu o koncentraci 1000 mg/l. Finální koncentrace kalibračních roztoků byly 0,1, 1 a 5 mg/l. Roztoky byly připraveny do odměrných baněk o objemu 25 ml. Do baněk bylo pipetováno ekvivalentní množství 67% kyseliny dusičné a 30% peroxidu vodíku dle výsledných koncentrací a vše bylo doplněno destilovanou vodou po rysku.

Limit detekce (LOD) v jednotkách mg/kg byl stanoven ze směrodatné odchylky analýzy slepého vzorku pomocí následujícího vztahu:

$$LOD = x_0 + 3 \cdot SD$$

kde:

SD je směrodatná odchylka [mg/kg]

*x*₀ je odezva (signál) slepého vzorku.

3.3.4 Analýza vzorků

Rozložené vzorky byly analyzovány pomocí ICP-OES. Pro měření byla vybrána vlnová délka 189,930 nm. Koncentrace cínu ve vzorku w je uvedena v mg/kg, pro přepočet bylo využito následujícího vztahu:

$$w = \frac{c \cdot V}{m}$$

kde:

c je koncentrace cínu v roztoku vzorku (mg/l)

V je objem roztoku vzorku (l)

m je původní navážka vzorku (kg).

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Analýza vzorků nápojů

Celkem bylo analyzováno 30 nápojů zakoupených v běžných obchodních řetězcích. Výsledné naměřené koncentrace hliníku v nápojích jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 4). Výsledné koncentrace hliníku byly vypočítány jako průměr dvou naměřených hodnot ze dvou duplicitních vzorků. Dále byla stanovena směrodatná odchylka z těchto dvou naměřených koncentrací hliníku. Průměrná koncentrace hliníku naměřená v nápojích byla 1,076 mg/l. Nejvyšší naměřená koncentrace hliníku byla $4,666 \pm 0,006$ mg/l. Tato hodnota byla naměřena v energetickém nápoji v plechovce. Nejnižší naměřená hodnota byla $0,219 \pm 0,004$ mg/l, přičemž tato hodnota byla naměřena v pivu v plechovce. U některých vzorků se nepodařilo změřit přesnou koncentraci hliníku, protože se koncentrace pohybovaly pod limitem detekce použité analytické metody. Limit detekce byl vypočten na 0,085 mg/l.

Průměrné pH nápojů bylo 3,64. Nejvyšší naměřená hodnota pH byla 4,64 (pivo) a nejnižší naměřená hodnota byla 3,07 (cider). Průměrná hodnota pH naměřená u energetických nápojů byla 3,40, podobné to bylo u ovocných piv a ciderů (3,31). Tyto hodnoty pH odpovídají použitému konzervačnímu činidlu, kterým většinou bývá kyselina citronová, jejíž první disociační konstanta pK_{a1} je 3,14 [33]. U piv se kyselina citronová jako konzervační činidlo nepoužívá, proto jsou jejich hodnoty pH vyšší. Průměrná hodnota pH naměřená u piv byla 4,58. Hodnoty pH nápojů, které byly zakoupeny ve skle i v plechovkách, byly shodné v obojím balení.

Nejvyšší koncentrace hliníku byly stanoveny v energetických nápojích (průměrná koncentrace 1,786 mg/l). Energetické nápoje obsahují značné množství kyseliny citronové, cukrů a dalších látek, které mohou podporovat korozi plechovky [3]. Nejnižší koncentrace hliníku byly stanoveny v pivech (průměrná koncentrace 0,261 mg/l). U několika vzorků byla koncentrace hliníku pod limitem detekce použité metody. Piva se řadí mezi slabě kyselé potraviny s hodnotou pH mezi 4 a 5. Korozivní agresivita piv je menší než u kyselých potravin, a proto bylo množství uvolněného hliníku z obalu do potraviny minimální. Koncentrace hliníku naměřené v ovocných pivech a ciderech byly vyšší než u klasických piv (průměrná koncentrace 0,557 mg/l). Ovocná piva a cidery obsahují oproti klasickým pivům i kyselinu citronovou a jiné konzervační látky, které snižují pH výrobku a mění ho na potravinu s větší korozivní agresivitou. Koncentrace hliníku ve všech nápojích byly velmi nízké v porovnání s maximálním týdenním příjmem hliníku stanoveným výborem expertů FAO/WHO pro potravinářská aditiva ($7 \text{ mg/kg tělesné váhy} = 1 \text{ mg/kg tělesné váhy za den}$) [22]. Pokud by měl člověk vážící 60 kg překročit tuto maximální denní dávku, musel by zkonsumovat necelých 13 litrů energetického nápoje č. 9 (nejvyšší naměřená koncentrace hliníku).

Vzhledem k tomu, že ne všechny nápoje se dají zakoupit ve více druzích balení, bylo provedeno srovnání koncentrace hliníku v nápojích pouze u klasických piv, ciderů a ovocného nealkoholického piva. Tyto nápoje byly zakoupeny v plechovkách a ve skle. I když je obsah plechovek kyselý a se snižujícím se pH se zvyšuje koroze plechu [3], tak nápoje z plechovek

neobsahovaly vyšší koncentrace hliníku než nápoje ze skleněných obalů. To může být způsobeno tím, že hliník je velice stabilní kov, má vysokou korozivní odolnost a je tím pádem velice vhodný pro balení potravin [7].

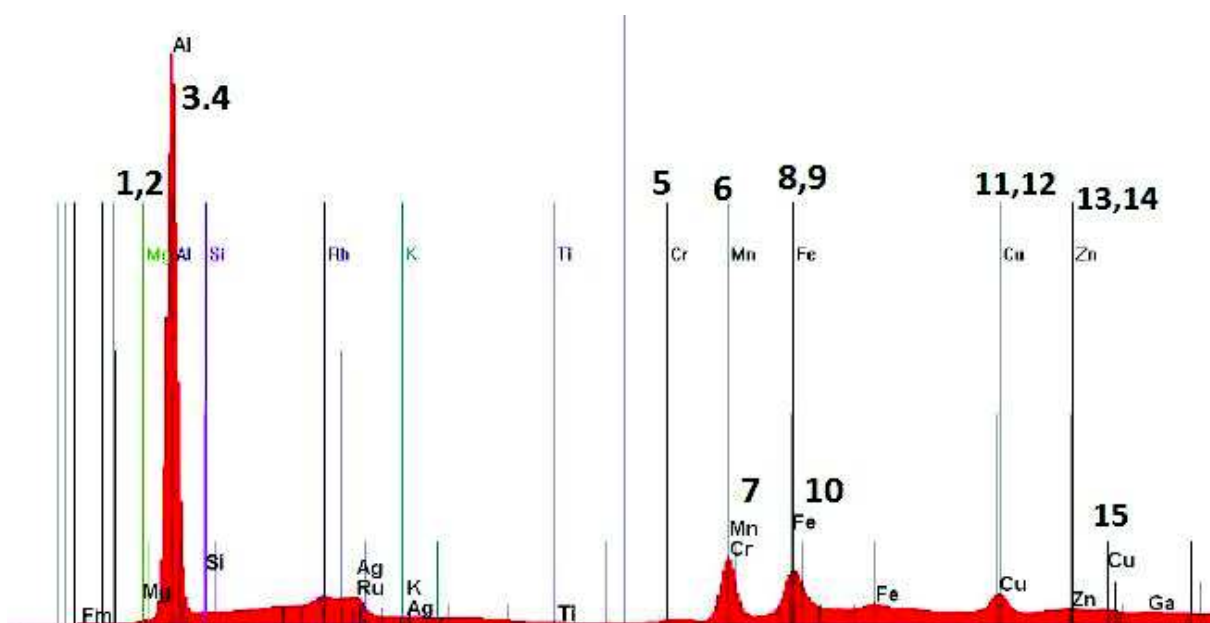
Tabulka 4: *Výsledné koncentrace hliníku v nápojích.*

Číslo vzorku	Druh nápoje	Obal	Koncentrace hliníku [mg/l]	pH
1	Energetický nápoj 1	Plechovka	1,68 ± 0,01	3,45
2	Energetický nápoj 2	Plechovka	0,291 ± 0,004	3,53
3	Energetický nápoj 3	Plechovka	1,68 ± 0,01	3,21
4	Energetický nápoj 4	Plechovka	0,27 ± 0,02	3,23
5	Energetický nápoj 5	Plechovka	0,393 ± 0,003	3,48
6	Energetický nápoj 6	Plechovka	3,57 ± 0,05	3,22
7	Energetický nápoj 7	Plechovka	2,85 ± 0,05	3,35
8	Energetický nápoj 8	Plechovka	1,203	3,52
9	Energetický nápoj 9	Plechovka	4,666 ± 0,006	3,39
10	Energetický nápoj 10	Plechovka	1,818 ± 0,005	3,47
11	Energetický nápoj 11	Plechovka	0,564 ± 0,014	3,56
12	Energetický nápoj 12	Plechovka	2,44 ± 0,02	3,32
13	Pivo 1	Plechovka	< LOD	4,59
14	Pivo 2	Plechovka	0,30 ± 0,02	4,53
15	Pivo 3	Plechovka	0,219 ± 0,004	4,58
16	Pivo 4	Plechovka	< LOD	4,64
17	Pivo 5	Plechovka	< LOD	4,54
18	Pivo 1	Sklo	< LOD	4,60
19	Pivo 2	Sklo	0,25 ± 0,01	4,58
20	Pivo 3	Sklo	0,254 ± 0,009	4,56
21	Pivo 4	Sklo	0,22 ± 0,01	4,69
22	Pivo 5	Sklo	0,324 ± 0,001	4,51
23	Ovocné pivo 1	Plechovka	0,793 ± 0,005	3,63
24	Ovocné pivo 2	Plechovka	0,255 ± 0,003	3,40
25	Cider 1	Plechovka	0,72 ± 0,01	3,07
26	Cider 1	Sklo	0,595 ± 0,015	3,02

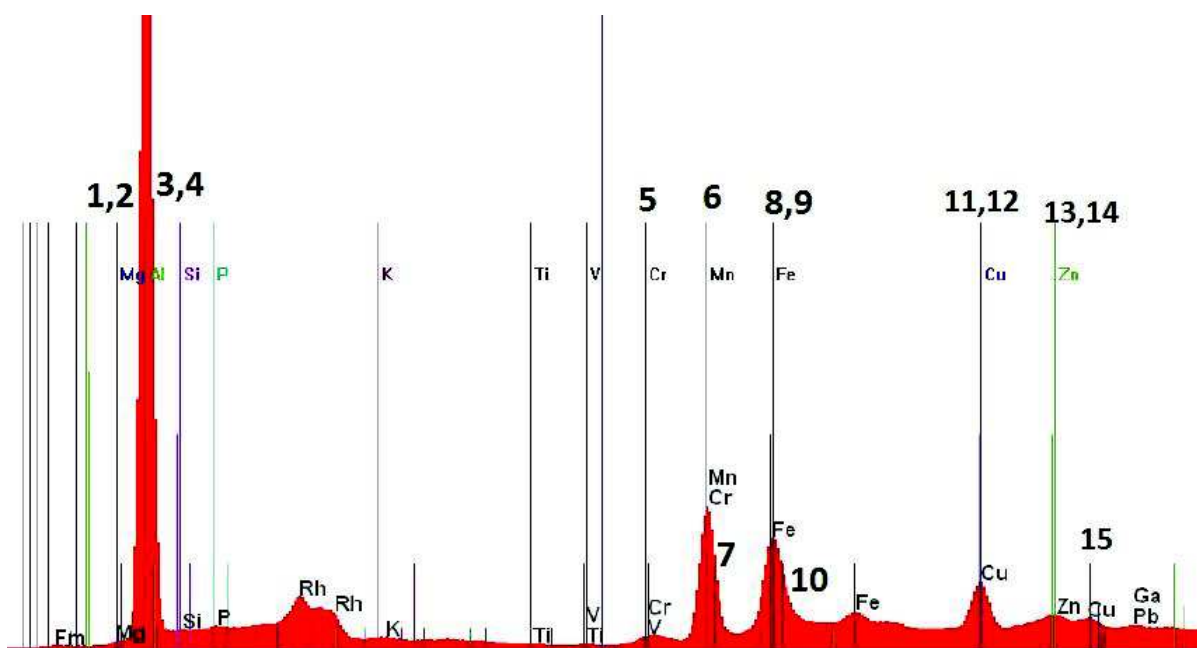
Tabulka 4: Výsledné koncentrace hliníku v nápojích (pokračování).

27	Cider 2	Plechovka	$0,666 \pm 0,004$	3,19
28	Cider 2	Sklo	$0,651 \pm 0,001$	3,22
29	Ovocné nealko pivo	Plechovka	$0,219 \pm 0,009$	3,24
30	Ovocné nealko pivo	Sklo	< LOD	3,27

Byla provedena kvalitativní i kvantitativní analýza hliníkového plechu pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF). Na spektrech (Obrázek 5 a 6) lze vidět píky odpovídající standardním energetickým přechodům ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$ a $K\beta_1$). Ze spekter lze také vyčíst, že majoritním píkem je pík hliníku. Nicméně plechovky se vyrábějí z hliníku o čistotě 95 – 99 %, a proto lze na spektru vidět i nižší píky různých příměsí – zejména hořčíku, manganu, chromu. Tyto prvky se k hliníku přidávají, aby se zvýšila jeho pevnost, tvárnost a zvýšila odolnost vůči korozi [4]. Dále se ve spektru objevují píky nečistot a to hlavně zinku, železa a mědi. Všechny tyto důležité píky byly očíslovány a jejich vyhodnocení je znázorněno v Tabulce 5. Relativní koncentrace jednotlivých prvků jsou uvedeny v Tabulkách 6 a 7. Nejvyšší relativní koncentrace byla zaznamenána u hliníku, ostatní prvky byly detekovány pouze ve stopových koncentracích. Analýzou pomocí XRF bylo zjištěno, že plech použitý pro výrobu plechovek pro energetické nápoje je čistší než plech použitý na plechovky pro piva.



Obrázek 5: Spektrum hliníkového plechu (pivo).



Obrázek 6: Spektrum hliníkového plechu (energetický nápoj).

Tabulka 5: Vyhodnocení XRF spekter, které jsou znázorněny na obr. 5 a 6.

Pík		Energie [keV]
1	$K\alpha_1\text{Mg}$	1,254
1	$K\alpha_2\text{Mg}$	1,253
2	$K\beta_1\text{Mg}$	1,302
3	$K\alpha_1\text{Al}$	1,487
3	$K\alpha_2\text{Al}$	1,486
4	$K\beta_1\text{Al}$	1,557
5	$K\alpha_1\text{Cr}$	5,415
5	$K\alpha_2\text{Cr}$	5,406
6	$K\alpha_1\text{Mn}$	5,899
6	$K\alpha_2\text{Mn}$	5,888
7	$K\beta_1\text{Cr}$	5,947
8	$K\alpha_2\text{Fe}$	6,391
9	$K\alpha_1\text{Fe}$	6,404
10	$K\beta_1\text{Fe}$	7,058
11	$K\alpha_2\text{Cu}$	8,028

Tabulka 5: Vyhodnocení XRF spekter, které jsou znázorněny na obr. 5 a 6 (pokračování).

12	K α_1 Cu	8,048
13	K α_2 Zn	8,616
14	K α_1 Zn	8,639
15	K β_1 Cu	8,905

Tabulka 6: Relativní koncentrace jednotlivých prvků v plechu (energetický nápoj).

Prvek	Relativní koncentrace [%]
Mg	0,303
Zn	0,002
Cu	0,024
Fe	0,070
Mn	0,134
Cr	0,007
Al	99,124

Tabulka 7: Relativní koncentrace jednotlivých prvků v plechu (pivo).

Prvek	Relativní koncentrace [%]
Mg	0,171
Zn	0,027
Cu	0,231
Fe	0,693
Mn	1,294
Cr	0,061
Al	97,224

4.2 Analýza vzorků protlaků

Celkem bylo analyzováno 6 rajčatových protlaků zakoupených v běžných obchodních řetězcích. Výsledné vypočtené koncentrace cínu v protlacích jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 8). Výsledné koncentrace cínu byly vypočítány jako průměr dvou naměřených hodnot ze dvou duplicitních vzorků. Dále byla stanovena směrodatná odchylka z těchto dvou naměřených koncentrací cínu. Průměrná koncentrace cínu naměřená

v protlacích byla 5,486 mg/kg. Nejvyšší naměřená koncentrace cínu byla $14,2 \pm 0,2$ mg/kg. Nejnižší naměřená hodnota byla $0,462 \pm 0,055$ mg/kg. U jednoho vzorku se nepodařilo naměřit přesnou koncentraci uvolněného cínu, protože se tato hodnota pohybovala pod limitem detekce. Limit detekce byl vypočten na 0,014 mg/kg. Žádná z naměřených koncentrací nepřekročila maximální přípustnou hladinu cínu v konzervovaných potravinách, která činí 200 mg/kg potravin [13].

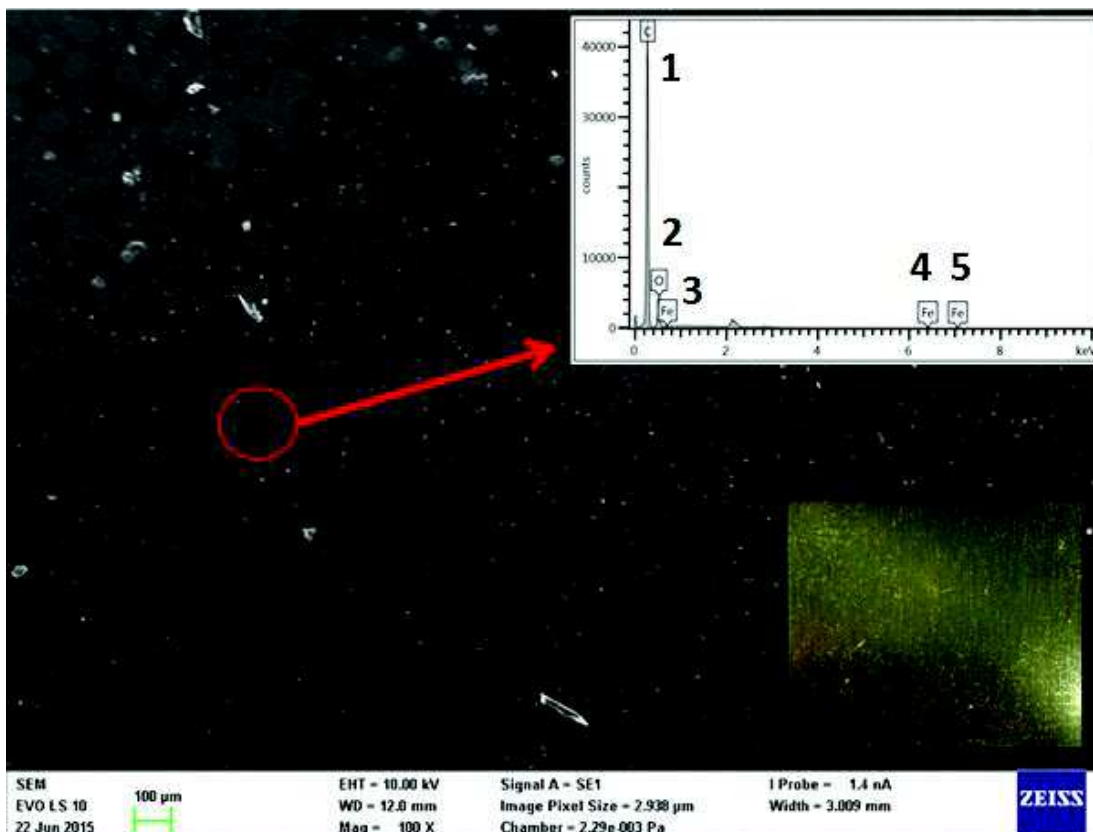
Jelikož výrobky z rajčat se klasifikují jako silně korozivní prostředí [3], obsahovaly všechny plechovky s rajčatovými protlaky ochrannou vrstvu laku. Tato vrstva poskytuje plechovce ochranu proti korozi a také účinně brání uvolňování cínu do obsahu plechovky. Proto byly naměřené koncentrace cínu velmi nízké.

Průměrné pH protlaků bylo 4,20. Nejvyšší naměřená hodnota pH byla 4,28 a nejnižší naměřená hodnota byla 4,09.

Tabulka 8: *Výsledné koncentrace cínu v protlacích.*

Číslo vzorku	Protlak	Obal	Koncentrace cínu [mg/kg]	pH
31	Rajčatový protlak 1	Ocelová lakovaná plechovka	$0,889 \pm 0,001$	4,26
32	Rajčatový protlak 2	Ocelová lakovaná plechovka	2,553	4,24
33	Rajčatový protlak 3	Ocelová lakovaná plechovka	$0,46 \pm 0,05$	4,28
34	Rajčatový protlak 4	Ocelová lakovaná plechovka	< LOD	4,15
35	Rajčatový protlak 5	Ocelová lakovaná plechovka	$9,33 \pm 0,28$	4,15
36	Rajčatový protlak 6	Ocelová lakovaná plechovka	$14,2 \pm 0,2$	4,09

Byla provedena kvalitativní i kvantitativní analýza ocelového plechu pomocí skenovací elektronové mikroskopie s rentgenovým spektrometrem. Na spektru (Obrázek 7) lze vidět píky odpovídající standardním energetickým přechodům ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$ a $L\beta_3$). Na spektru lze vidět jeden majoritní pík uhlíku a menší pík kyslíku. Tyto dva píky odpovídají použitému organickému lakování (epoxidové laky). Dále jsou ve spektru zaznamenány minoritní píky železa, které se ve spektru objevuje zřejmě jako výsledek kontaminace. Všechny tyto důležité píky byly očíslovány a jejich vyhodnocení je znázorněno v Tabulce 9. Relativní koncentrace jednotlivých prvků jsou uvedeny v Tabulce 10. Nejvyšší relativní koncentrace byla zaznamenána u uhlíku a kyslíku, železo bylo detekováno pouze ve stopové koncentraci jako výsledek kontaminace. Z těchto výsledků lze vyvodit, že laková ochranná vrstva poskytuje plechovce ochranu proti korozi a účinně brání uvolňování cínu do obsahu plechovky.



Obrázek 7: Spektrum ocelového plechu s ochrannou vrstvou laku.

Tabulka 9: Vyhodnocení XRF spekter, které jsou znázorněny na obr. 7.

Pík		Energie [keV]
1	$K\alpha_1C$	0,277
2	$K\alpha_1O$	0,525
3	$L\beta_3Fe$	0,792
4	$K\alpha_1Fe$	6,404
4	$K\alpha_2Fe$	6,391
5	$K\beta_1Fe$	7,058

Tabulka 10: Relativní koncentrace jednotlivých prvků v ocelovém plechu.

Prvek	Relativní koncentrace [%]
O	15,82
C	83,42
Fe	0,76

4.3 Porovnání zjištěného obsahu hliníku s jinými studii

Koncentrace hliníku naměřené v nápojích v rámci této diplomové práce byly porovnávány s koncentracemi hliníku naměřených v jiných studiích. Porovnání zobrazuje Tabulka 11. V některých studiích je koncentrace hliníku uváděna pouze jako jedna naměřená hodnota, v jiných studiích je koncentrace hliníku udávána jako průměr či rozpětí, protože studie se zabývala měřením více vzorků jednoho druhu nápoje. Koncentrace hliníku v nápojích naměřené v rámci této diplomové práce jsou srovnatelné s koncentracemi hliníku, které uvádí jiní autoři (viz. Tabulka 11). Zatímco v této diplomové práci nebyly zjištěny vyšší koncentrace hliníku v nápojích z plechovek než v nápojích z jiných obalů, De Amorim a kol. došli k závěru, že koncentrace hliníku v nápojích prodávaných v plechovkách byly vyšší než v nápojích prodávaných v PET lahvích [19]. Podobného závěru dosáhli i Khanhuathon a kol. [27]. Rozdíly v závěrech mohou být způsobeny mnoha faktory, např. rozdílnými podmínkami skladování nápojů, stářím nápojů apod.

Šeruga a kol. zjistili, že dlouhodobé skladování plechovek má za následek zvyšující se obsah hliníku v nápoji [22]. Podobných výsledků dosáhli i Vela a kol. [11].

Lopez a kol. našli nejvyšší koncentrace hliníku v pomerančových a citrónových nápojích z plechovek [34].

Vela a kol. zjistili, že piva skladovaná v chladu obsahovala významně menší množství hliníku, než piva skladovaná při pokojové teplotě. Z toho vyplývá, že nízká teplota zpomaluje migraci hliníku z plechovky do nápoje [11].

Tabulka 11: Porovnání s jinými studii – nápoje.

Nápoj	Koncentrace hliníku [mg/l]	Obal	Technika	Zdroj
Nealkoholický nápoj 1	$0,350 \pm 0,004$	Plechovka	ET-AAS	[19]
Nealkoholický nápoj 2	$0,562 \pm 0,039$	Plechovka	ET-AAS	[19]
Nealkoholický nápoj 3	$0,600 \pm 0,024$	Plechovka	ET-AAS	[19]
Nealkoholický nápoj 4	$0,288 \pm 0,001$	PET láhev	ET-AAS	[19]
Nealkoholický nápoj 5	$0,148 \pm 0,004$	PET láhev	ET-AAS	[19]
Ledový čaj	$17,1 \pm 0,4$	Plechovka	UV-VIS	[26]
Pivo	$0,56 \pm 0,03$	Plechovka	UV-VIS	[26]
Ledový čaj	$17,1 \pm 0,3$	Plechovka	F-AAS	[26]
Pivo	$0,55 \pm 0,03$	Plechovka	F-AAS	[26]
Červené víno	$0,059 - 0,125$	-	ICP-OES	[18]
Bílé víno	$0,283 \pm 0,009$	-	ICP-OES	[18]
Pivo	$0,027 - 0,039$	-	ICP-OES	[18]

Tabulka 11: Porovnání s jinými studii – nápoje (pokračování).

Coca Cola	< LOD	Plechovka	ICP-OES	[18]
Sycený nápoj 1	0,178 ± 0,010	Plechovka	FBSIA	[27]
Sycený nápoj 1	0,130 ± 0,008	Sklo	FBSIA	[27]
Sycený nápoj 2	0,699 ± 0,020	Plechovka	FBSIA	[27]
Sycený nápoj 2	0,196 ± 0,018	Sklo	FBSIA	[27]
Sycený nápoj 3	0,388 ± 0,007	Plechovka	FBSIA	[27]
Sycený nápoj 3	0,219 ± 0,021	Sklo	FBSIA	[27]
Pomerančový nápoj	0,205 – 0,336	Plast	ET-AAS	[34]
Pomerančový nápoj	0,320 – 1,053	Plechovka	ET-AAS	[34]
Pomerančový nápoj	0,220 – 0,470	Sklo	ET-AAS	[34]
Cola	0,061 – 0,302	Plast	ET-AAS	[34]
Cola	0,280 – 0,986	Plechovka	ET-AAS	[34]
Cola	0,191 – 0,310	Sklo	ET-AAS	[34]
Citrónový nápoj	0,121 – 0,274	Plast	ET-AAS	[34]
Citrónový nápoj	0,305 – 1,015	Plechovka	ET-AAS	[34]
Citrónový nápoj	0,315 – 0,420	Sklo	ET-AAS	[34]
Tonik	0,250 – 0,311	Plast	ET-AAS	[34]
Tonik	0,321 – 0,510	Plechovka	ET-AAS	[34]
Tonik	0,301 – 0,421	Sklo	ET-AAS	[34]
Pivo	0,067 – 0,795	-	ET-AAS	[9]
Cider	0,047 – 0,265	-	ET-AAS	[9]
Červené víno	0,072 – 1,254	-	ET-AAS	[9]
Bílé víno	0,189 – 1,683	-	ET-AAS	[9]
Energetické nápoje	0,265 – 4,666	Plechovka	ICP-OES	Tato práce
Piva	0,219 – 0,295	Plechovka	ICP-OES	Tato práce
Piva	0,224 – 0,324	Sklo	ICP-OES	Tato práce
Ovocná piva a cidery	0,219 – 0,793	Plechovka	ICP-OES	Tato práce
Ovocná piva a cidery	0,595 – 0,651	Sklo	ICP-OES	Tato práce

- neuvedeno

4.4 Porovnání zjištěného obsahu cínu s jinými studii

Koncentrace cínu naměřené v rajčatových protlacích v rámci této diplomové práce byly porovnávány s koncentracemi cínu naměřených v jiných studiích (Tabulka 12). Byla publikována i řada dalších studií, které se zabývají stanovením cínu v jiných rajčatových výrobcích. Tyto výsledky lze také vidět v Tabulce 12. V některých studiích je koncentrace cínu uváděna pouze jako jedna naměřená hodnota, v jiných studiích je koncentrace cínu udávána jako rozpětí, protože studie se zabývala měřením více vzorků jednoho druhu protlaku. Koncentrace cínu v rajčatových protlacích naměřené v rámci této diplomové práce jsou srovnatelné s koncentracemi cínu, které uvádí jiní autoři (viz. Tabulka 12).

M. Welna a A. Szymczycha-Madeja došli k závěru, že konzervovaná rajčata obsahovala významně vyšší množství cínu než čerstvá rajčata. Výsledná koncentrace ovšem hodně závisela na vnitřní ochranné vrstvě plechovky. Koncentrace cínu v lakovaných plechovkách byly signifikantně nižší (v průměru 13x) než koncentrace cínu v nelakovaných plechovkách, což potvrzuje tvrzení, že zvýšené koncentrace cínu v konzervovaných potravinách jsou většinou způsobeny korozi plechovky a uvolňováním cínu z nelakovaných plechovek. Výsledky také ukázaly, že konzervovaná rajčata z lakovaných plechovek obsahovala stejné množství cínu jako čerstvá rajčata. Bylo také zjištěno, že množství uvolněného cínu je značně ovlivněno dobou uchování potravin v otevřené plechovce (kvůli nastávající korozi plechovky). Během prvních 24 hodin se uvolnilo nejvyšší množství cínu [17].

Knápek a kol. našli v konzervovaných rajčatech zvýšené koncentrace cínu. Žádná z naměřených koncentrací ale nepřesáhla maximální přípustnou hladinu 200 mg/kg [13]. Podobných výsledků i s jinými konzervovanými rajčatovými výrobky dosáhli ve svých studiích i Blunden a Wallace [6], Trandafir a kol. [12] a Boutakhrit a kol. [14].

Tabulka 12: Porovnání s jinými studii – protlaky.

Rajčatový výrobek	Koncentrace cínu [mg/kg]	Ochrana plechovky	Technika	Zdroj
Rajčatové pyré	< LOD	Lakovaná	F-AAS	[35]
Rajčatové pyré	2,5 ± 0,1	Lakovaná	HG-ICP-OES	[35]
Loupaná cherry rajčata	< LOD	Bílý lak	F-AAS	[35]
Loupaná cherry rajčata	10,9 ± 0,2	Bílý lak	HG-ICP-OES	[35]
Loupaná rajčata	< LOD	-	F-AAS	[36]
Rajčatový protlak 1	< LOD	-	F-AAS	[36]
Rajčatový protlak 2	< LOD	-	F-AAS	[36]
Konzervovaná rajčata 1	< LOD	Lakovaná	HG-ICP-OES	[17]
Konzervovaná rajčata 2	0,362 ± 0,039	Lakovaná	HG-ICP-OES	[17]

Tabulka 12: Porovnání s jinými studii – protlaky (pokračování).

Konzervovaná rajčata 3	4,18 ± 0,30	Nelakovaná	HG-ICP-OES	[17]
Konzervovaná rajčata 4	5,67 ± 0,59	Nelakovaná	HG-ICP-OES	[17]
Konzervovaná rajčata 5	3,71 ± 0,13	Nelakovaná	HG-ICP-OES	[17]
Konzervovaná rajčata 6	4,08 ± 0,37	Nelakovaná	HG-ICP-OES	[17]
Rajčatový protlak 1	237	-	ICP-OES	[14]
Rajčatový protlak 2	225	-	ICP-OES	[14]
Rajčatový protlak 1	< LOD	-	AAS	[37]
Rajčatový protlak 2	< LOD	-	AAS	[37]
Rajčatový protlak 3	< LOD	-	AAS	[37]
Loupaná cherry rajčata v rajčatové šťávě 1	98 – 138	-	AAS	[37]
Loupaná cherry rajčata v rajčatové šťávě 2	103 – 118	-	AAS	[37]
Loupaná cherry rajčata v rajčatové šťávě 3	44 – 58	-	AAS	[37]
Rajčatový protlak	0,462 – 14,199	Lakovaná	ICP-OES	Tato práce

- neuvedeno

5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo sledování migrace hliníku a cínu z kovových obalů. Bylo analyzováno 30 nápojů (12 energetických nápojů, 5 piv, 2 ovocná piva, 2 cidery a 1 ovocné nealkoholické pivo), které byly zakoupeny v běžných obchodních řetězcích. Dále bylo analyzováno 6 rajčatových protlaků taktéž zakoupených v běžných obchodních řetězcích. Všechny tyto plechovky obsahovaly ochrannou vrstvu laku.

Koncentrace hliníku byla stanovována technikou ICP-OES. Průměrná naměřená koncentrace hliníku v nápojích byla 1,076 mg/l. Nejvyšší naměřená koncentrace hliníku byla $4,666 \pm 0,006$ mg/l (energetický nápoj v plechovce), nejnižší naměřená hodnota byla $0,219 \pm 0,004$ mg/l (pivo v plechovce). U některých vzorků se nepodařilo změřit přesnou koncentraci hliníku, protože se koncentrace pohybovaly pod limitem detekce ICP-OES (0,085 mg/l). Nejvyšší koncentrace hliníku byly stanoveny v energetických nápojích, které obsahují kyselinu citronovou, cukry a další látky, které mohou podporovat korozi plechovky [3]. Nejnižší koncentrace hliníku byly stanoveny v pivech. Piva jsou klasifikována jako slabě korozivní potraviny [3], a proto bylo množství uvolněného hliníku minimální. Koncentrace hliníku naměřené v ovocných pivech a ciderech byly vyšší než u klasických piv, pravděpodobně protože obsahují oproti klasickým pivům i kyselinu citronovou a jiné konzervační látky, které mohou podporovat korozi plechovky. Koncentrace hliníku ve všech nápojích byly velmi nízké v porovnání s maximálním týdenním příjmem stanoveným výborem expertů FAO/WHO pro potravinářská aditiva (7 mg/kg tělesné váhy = 1 mg/kg tělesné váhy za den) [22].

Bylo provedeno srovnání koncentrací hliníku v nápojích z plechovek a v nápojích ze skleněných obalů. I když je obsah plechovek kyselý a se snižujícím se pH se zvyšuje koroze plechu [3], tak nápoje z plechovek neobsahovaly vyšší koncentrace hliníku než nápoje ze skleněných obalů. Na rozdíl od jiných studií nebylo tedy jednoznačně prokázáno, že dochází ke korozi a migraci hliníku z obalu do nápoje. To může být způsobeno tím, že hliník je velice stabilní kov, má vysokou korozivní odolnost a je tím pádem velice vhodný pro balení potravin [7].

Koncentrace hliníku naměřené v nápojích v rámci této diplomové práce byly porovnávány s koncentracemi hliníku naměřených v jiných studiích a tyto koncentrace byly srovnatelné.

Technika ICP-OES byla také použita ke stanovení cínu v potravinách balených v kovovém obalu. Průměrná koncentrace cínu naměřená v protlacích byla 5,486 mg/kg. Nejvyšší naměřená koncentrace cínu byla $14,2 \pm 0,2$ mg/kg. Nejnižší naměřená hodnota byla $0,462 \pm 0,055$ mg/kg. U jednoho vzorku se nepodařilo naměřit přesnou koncentraci uvolněného cínu, protože se tato hodnota pohybovala pod limitem detekce (0,014 mg/kg). Žádná z naměřených koncentrací nepřekročila maximální přípustný limit cínu, který je pro konzervované potraviny 200 mg/kg [13]. Všechny plechovky obsahovaly ochrannou vrstvu laku. Tato vrstva poskytuje plechovce ochranu proti korozi a také účinně brání uvolňování cínu do obsahu plechovky. Proto byly naměřené koncentrace cínu velmi nízké.

Koncentrace cínu v rajčatových protlacích naměřené v rámci této diplomové práce byly porovnávány s koncentracemi cínu naměřených v jiných studiích a tyto koncentrace byly porovnatelné. Jen málo dostupných studií se zabývalo přímo analýzou rajčatových protlaků, proto byly koncentrace cínu v rajčatových protlacích porovnávány s koncentracemi cínu naměřených i v jiných rajčatových výrobcích.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ČURDA, Dušan. *Balení potravin*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství techn. lit., 1982, 432 s.
- [2] PETRIŠIĆ, Anton. *Packaging and packaging materials with special reference to the packaging of food*. New York: United nations, 1969, 56 s. Food industry studies, 5.
- [3] KAČEŇÁK, Igor. *Obaly a obalová technika*. 1. vyd. Bratislava: SVŠT, 1990, 178 s. ISBN 80-227-0301-X.
- [4] ROBERTSON, Gordon L. *Food packaging: principles and practice*. 2nd ed. Boca Raton: Taylor, 2006, 550 s. Food science and technology (Taylor & Francis); 152. ISBN 08-493-3775-5.
- [5] BLUNDEN, Steve. Tin in canned food: clinical studies support Codex recommendations. [online]. [cit. 2014-04-23]. Dostupné z: <https://www.itri.co.uk/index.php?option=com_mtree&task=att_download&link_id=7480&cf_id=24>.
- [6] 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. DOI: 10.1016/S0278-6915(03)00217-5.
- [7] MICHNA, Štefan. *Technologie a zpracování hliníkových materiálů*. Vyd. 2., dopl. Ústí nad Labem: Štefan Michna, 2015, 150 s. ISBN 978-80-260-7706-0.
- [8] LAKIND, Judy S. Can coatings for foods and beverages: issues and options. *International Journal of Technology, Policy and Management*. 2013, 13(1), 80-95. DOI: 10.1504/IJTPM.2013.050999. ISSN 1468-4322. Dostupné také z: <http://www.inderscience.com/link.php?id=50999>
- [9] LOPEZ, Francisco F., Carmen CABRERA, M. Luisa LORENZO a M. Carmen LOPEZ. Aluminium levels in wine, beer and other alcoholic beverages consumed in Spain. *The Science of the Total Environment*. 1998, (220), 1-9.
- [10] ČURDA, Dušan. *Obaly a obalová technika v potravinářství*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1963, 170 s.
- [11] VELA, M.M., R.B. TOMA, W. REIBOLDT a A. PIERRI. Detection of aluminum residue in fresh and stored canned beer. *Food Chemistry*. 1998, 63(2), 235-239. DOI: 10.1016/S0308-8146(97)00236-7. ISSN 03088146. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814697002367>
- [12] TRANDAFIR, Ion, Violeta NOUR a Mira Elena IONICA. Determination of tin in canned foods by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2012, roč. 21, č. 3, s. 749-754.
- [13] KNÁPEK, J., V. HERMAN, R. BUCHTOVÁ a D. VOŠMEROVÁ. Determination of tin in canned foods by atomic absorption spectrometry. *Czech Journal of Food Sciences*. 2009, roč. 27, speciální vydání.

- [14] BOUTAKHRIT, K., M. CRISCI, F. BOLLE a J. VAN LOCO. Comparison of four analytical techniques based on atomic spectrometry for the determination of total tin in canned foodstuffs. *Food Additives*. 2011, roč. 28, č. 2, s. 173-179. DOI: 10.1080/19440049.2010.544679. Dostupné z: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19440049.2010.544679>>.
- [15] PERRING, Loïc a Marija BASIC-DVORZAK. Determination of total tin in canned food using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2002, roč. 374, č. 2, s. 235-243. DOI: 10.1007/s00216-002-1420-x. Dostupné z: <<http://link.springer.com/10.1007/s00216-002-1420-x>>.
- [16] MINO, Yoshiki. Determination of Tin in Canned Foods by X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Journal of Health Science*. 2006, roč. 52, č. 1, s. 67-72.
- [17] WELNA, Maja a Anna SZYMCZYCHA-MADEJA. Evaluation of Optimal Conditions for Determination of Low Tin Content in Fresh and Canned Tomato Samples Using Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Food Analytical Methods*. 2014, roč. 7, č. 1, s. 127-134. DOI: 10.1007/s12161-013-9608-6. Dostupné z: <<http://link.springer.com/10.1007/s12161-013-9608-6>>.
- [18] ŠČANČAR, J., V. STIBILJ a R. MILAČIČ. Determination of aluminium in Slovenian foodstuffs and its leachability from aluminium-cookware. *Food Chemistry*. 2004, 85(1), 151-157. DOI: 10.1016/j.foodchem.2003.07.028. ISSN 03088146. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814603003789>
- [19] DE AMORIM, Flávia R., Camilla BOF, Milton B. FRANCO, José Bento B. DA SILVA a Clésia C. NASCENTES. Comparative study of conventional and multivariate methods for aluminum determination in soft drinks by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*. 2006, 82(2), 168-173. DOI: 10.1016/j.microc.2006.01.011. ISSN 0026265x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X06000166>
- [20] MAGNIER, A., V. FEKETE, J. VAN LOCO, F. BOLLE a M. ELSKENS. Speciation study of aluminium in beverages by Competitive Ligand Exchange-Adsorptive Stripping Voltammetry. *Talanta*. 2014, 122, 30-35. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.12.051. ISSN 00399140. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914013010448>
- [21] Scientific Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Food Contact Materials on a request from European Commission on Safety of aluminium from dietary intake. *The EFSA Journal* (2008) 754, 1-34
- [22] ŠERUGA, Marijan, Jerica GRGIĆ a Milena MANDIĆ. Aluminium content of soft drinks from aluminium cans. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*. 1994, 198(4), 313-316. DOI: 10.1007/BF01193181. ISSN 0044-3026. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/BF01193181>

- [23] HABS, H. *Aluminium*. Geneva: World Health Organization, 1997. Environmental health criteria. ISBN 92-415-7194-2.
- [24] MODRÁ, Helena a Zdeňka SVOBODOVÁ. *Speciální veterinární toxikologie: pro posluchače Fakulty veterinární hygieny a ekologie a posluchače Fakulty veterinárního lékařství*. V Tribunu EU vyd. 1. Brno: Tribun EU, 2009, 165 s. ISBN 978-80-7399-882-0.
- [25] GOLIAN, J., J. SOKOL a M. CHOVANEC. *Rizikové faktory potravinového řetězce IV: Toxicita hliníka u lidí a zvířat*. Nitra: SPU Nitra, 2004. Dostupné z: <http://www.toxi.szm.com/Rf2004/013_Golian.pdf>.
- [26] VERÍSSIMO, Marta I.S. a M. Teresa S.R. GOMES. Aluminium migration into beverages: Are dented cans safe? *Science of The Total Environment*. 2008, 405(1-3), 385-388. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.05.045. ISSN 00489697. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969708006220>
- [27] KHANHUATHON, Yaowalak, Watsaka SIRIANGKHAWUT, Piyanete CHANTIRATIKUL a Kate GRUDPAN. Spectrophotometric method for determination of aluminium content in water and beverage samples employing flow-batch sequential injection system. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2015, 41, 45-53. DOI: 10.1016/j.jfca.2015.02.002. ISSN 08891575. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0889157515000629>
- [28] ČERNOHORSKÝ, Tomáš. *Atomová spektroskopie*. 1. vyd. Pardubice: Alfa, 1997, 218 s. ISBN 80-719-4114-X.
- [29] MIERTUŠ, Stanislav. *Atomová a molekulová spektroskopie*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1992, 351 s. ISBN 80-050-0946-1.
- [30] SOMMER, Lumír. *Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech*. 1. vyd. Praha: Academia, 1992, 151 s. ISBN 80-200-0215-4.
- [31] *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*. 2. ed. Editor Steve J Hill. Oxford: Blackwell, c2007, xviii, 427 s. Analytical chemistry. ISBN 978-1-4051-3594-8.
- [32] *6. kurz ICP spektrometrie: Brno 24.-26. května 2011*. Editor Vítězslav Otruba. Brno: Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2011, 308 s. ISBN 978-80-904539-1-3.
- [33] FENNEMA, Owen R. *Food chemistry*. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, c1996, xii, 1069 p. Food science and technology (Marcel Dekker, Inc.), v. 76. ISBN 08-247-9691-8.
- [34] LOPEZ, F, C CABRERA, M LORENZO a M LOPEZ. Aluminium content of drinking waters, fruit juices and soft drinks: contribution to dietary intake. *The Science of The Total Environment*. 2002,292(3), 205-213. DOI: 10.1016/S0048-9697(01)01122-6. ISSN 00489697. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969701011226>

- [35] RONČEVIĆ, Sanda, Anica BENUTIĆ, Ivan NEMET a Buga GABELICA. Tin Content Determination in Canned Fruits and Vegetables by Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry: a review and understanding of occurrence and effect. *International Journal of Analytical Chemistry*. 2012, roč. 2012, č. 12, s. 1651-1662. DOI: 10.1155/2012/376381. Dostupné z: <<http://www.hindawi.com/journals/ijac/2012/376381/>>.
- [36] MUNTEANU, Marilena, Elisabeta CHIRILA, Gabriela STANCIU a Nicoleta MARIN. Tin determination in canned foods. *Ovidius University Annals of Chemistry*. Ovidius University Press, 2010, 21(1), 79-82.
- [37] Tin in canned fruit and vegetables. *Food Safety Information Sheet*. 2002, (29/02).

7 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č. 1: Seznam analyzovaných vzorků.

Číslo vzorku	Název výrobku
1	Big Shock! Original
2	Big Shock! Sporty
3	Rockstar Xdurance Lemon
4	AH Basic energy drink Berries
5	AH Basic energy drink Tropical
6	Oshee vitamin energy
7	Volcaz energy drink
8	Budget energy drink Cranberry
9	Tesco value energy drink light
10	HELL energy drink
11	Tiger energy drink
12	Budget energy drink
13	Radegast originál
14	Starobrno medium
15	Gambrinus originál 10°
16	Velkopopovický Kozel světlý
17	Pilsner Urquell
18	Radegast originál
19	Starobrno medium
20	Gambrinus originál 10°
21	Velkopopovický Kozel světlý
22	Pilsner Urquell
23	Staropramen Cool Grep
24	Gambrinus Šťavnatý grep
25	Strongbow cider Elderflower
26	Strongbow cider Elderflower
27	Strongbow cider Berries
28	Strongbow cider Berries

Příloha č. 1: Seznam analyzovaných vzorků (pokračování).

29	Birell Pomelo & Grep
30	Birell Pomelo & Grep
31	AH Basic rajčatový protlak
32	Albert quality rajčatový protlak
33	Otma rajčatový protlak
34	Tomata original protlak rajčatový
35	Gabriella rajčatový protlak
36	Giana rajčatový protlak