

Veterinární a farmaceutická univerzita Brno

Fakulta veterinární hygieny a ekologie

Ústav biochemie, chemie a biofyziky

Stanovení těžkých kovů v pochutinách

Diplomová práce

Autor práce:

Bc. Klára Bačová

Vedoucí práce:

Doc. Ing. Olga Čelechovská, Ph.D.

Brno, 2011

Prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem předkládanou diplomovou práci vypracovala zcela samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a veškeré podkladové materiály, z nichž jsem vycházela, uvádím v Seznamu literatury.

V Brně 2011.

.....

(podpis studenta)

Poděkování

Ráda bych poděkovala své školitelce Doc. Ing. O. Čelechovské, Ph.D. za její odborné rady a zkušenosti, které mi během zpracování diplomové práce předala. Taktéž bych chtěla poděkovat Ing. A. Lavičkové za pomoc při měření na přístrojích a paní V. Hanákové a paní M. Šancové za pomoc při zpracování vzorků.

Cíl práce

Cílem diplomové práce je stanovení těžkých kovů – rtuti, kadmia a olova v pochutinách z tržní sítě ČR.

Na stanovení těžkých kovů bude použita metoda atomové absorpční spektrometrie (AAS).

Pokusit se zhodnotit výsledky z hlediska negativního působení toxických látek z pochutin na člověka.

Obsah

1. Úvod.....	8
2. Literární přehled.....	9
2.1. Těť ký kov	9
2.1.1. Rtuť.....	10
2.1.1.1. Fyzikálně chemické vlastnosti.....	10
2.1.1.2. Výskyt a výroba.....	10
2.1.1.3. Využití.....	11
2.1.1.4. Zdravotní rizika.....	11
2.1.2. Olovo.....	12
2.1.2.1. Fyzikálně chemické vlastnosti.....	12
2.1.2.2. Výskyt a výroba.....	13
2.1.2.3. Využití olova.....	13
2.1.2.4. Zdravotní rizika.....	14
2.1.2.5. Ekologická rizika.....	15
2.1.3. Kadmium.....	15
2.1.3.1. Fyzikálně chemické vlastnosti.....	15
2.1.3.2. Výskyt a výroba.....	15
2.1.3.3. Využití.....	16
2.1.3.4. Zdravotní rizika.....	16
2.1.4. Tolerované obsahy těť kých kovů v pochutinách.....	18
2.2. Pochutiny.....	19
2.2.1. Ocet.....	19
2.2.2. Kečup.....	22
2.2.3. Hořčice.....	22
2.2.4. Tekuté koření – Maggi	24

2.2.5. Sojová omáčka.....	25
2.2.6. Worcesterová omáčka.....	25
2.3. Atomová spektrometrie.....	25
2.3.1. Atomová spektra.....	25
2.3.2. Atomová emisní spektrometrie.....	26
2.3.3. Atomová absorpční spektrometrie.....	26
2.3.3.1. Princip metody.....	26
2.3.3.2. Instrumentace.....	27
2.3.3.3. Analytické využití.....	29
2.3.4. Spektrometr ContrAA.....	30
2.3.4.1. Dávkování kapalných vzorků.....	31
2.3.5. AMA 254.....	32
2.3.5.1. Dávkování pevných vzorků.....	33
3. Materiál a metodika.....	34
3.1. Vzorky použitých octů.....	34
3.2. Vzorky použitých kečupů.....	37
3.3. Vzorky použitých hořčic	38
3.4. Vzorky použitých sojových omáček, worcestrových omáček a maggi.....	39
3.5. Přístrojové vybavení.....	40
3.6. Laboratorní sklo.....	41
3.7. Použité chemikálie.....	41
3.8. Příprava vzorků pro stanovení rtuti na přístroji AMA 254.....	41
3.9. Příprava vzorků pro stanovení kadmia a olova na přístroji ContrAA 700.....	41

4. Výsledky.....	46
4.1. Stanovení rtuti.....	46
4.2. Stanovení kadmia.....	49
4.3. Stanovení olova.....	53
5. Diskuze.....	59
6. Závěr.....	61
7. Literatura.....	62
8. Abstrakt.....	65
9. Přílohy.....	66
9.1. Obrazová příloha	66
9.1.1. Pochutiny.....	66
9.1.2. Přístroje.....	68

1. Úvod

Pochutiny jsou látky získané různou technologií z přírodních látek. Kontaminace životního prostředí může ovlivňovat kvalitu těchto látek. Dalším možným vstupem xenobiotik do pochutin může být i nedodržení technologického postupu při výrobě, skladování i dopravě těchto přírodních látek. V diplomové práci bych chtěla shrnout negativa těžkých kovů v potravinách a jejich vliv na konzumenta.

Konzumace pochutin je v porovnání se spotřebovaným množstvím základních potravin nepatrná, přesto však může negativně ovlivnit zdraví člověka.

2. Literární přehled

2.1. Těžký kov

Těžké kovy byly používány lidmi po tisíce roků. Ačkoli několik nepříznivých zdravotních účinků těžkých kovů je známo již dlouho, vystavení těžkým kovům pokračuje, a dokonce roste v některých částech světa, zejména v méně rozvinutých zemích, i když emise poklesly ve většině vyspělých zemí v průběhu posledních 100 let (Jirkovský a kol., 1985).

Těžké kovy byly použity v mnoha různých oblastech po tisíce let.

Olovo se používá již nejméně 5000 let, včetně aplikace do stavebních materiálů, pigmenty pro zasklívání keramiky a olovené potrubí pro přepravu vody. Rtuť byla údajně používána Římany jako balzám pro zmírnění bolesti zubů u dětí, a později (od 13. st. až do pozdního 18. st.), použita jako lék na syfilis. Claude Monet používal kadmiové pigmenty v polovině 18. st., ale nedostatek kovu omezil použití v materiálech umělců (Järup, 2002).

Těžké kovy jsou chemické prvky, mezi které patří zejména přechodné kovy, některé polokovy, lanthanoidy a aktinoidy. Těžké kovy jsou kovy, které mají specifickou hmotnost větší než $4,5 \text{ g/cm}^3$. Jiná definice říká, že to jsou kovy, které se nacházejí v periodickém systému za chromem a mají atomové číslo větší než 24. Těžké kovy se ukládají v rostlinných a živočišných tkáních, které jsou součástí potravního řetězce.

Pro shrnutí, obsah těžkých kovů obsažený v běžných potravinách je nižší než přijatelný příjem těchto toxických kovů. Ale jakékoliv zvýšení těchto stopových koncentrací je nežádoucí (Mahaffey et al., 1975).

2.1.1. Rtuť

Latinsky *Hydrargyrum*, chemická značka Hg

2.1.1.1. Fyzikálně-chemické vlastnosti

Rtuť je kapalný kovový prvek stříbřitě bílé barvy. Je nápadně těžká a dobře vede elektrický proud. Patří mezi přechodné prvky, které mají valenční elektrony v d-sféře. Ve sloučeninách se vyskytuje v mocnostech Hg^{+1} (kovalentní vazba rtuť-rtuť) a Hg^{+2} , přičemž vlastnosti sloučenin rtuťných se podobají sloučeninám stříbrným, zatímco rtuťnaté soli připomínají spíše sloučeniny měďnaté (Jirkovský a kol., 1985).

Rtuť může být vázána i v organických sloučeninách, nejčastěji jako methylртуť, dimethylртуť a fenylртуť, které jsou daleko toxičtější než anorganické sloučeniny.

Z minerálních kyselin je rtuť dobře rozpustná v kyselině dusičné za vývoje oxidů dusíku. Na vzduchu se rtuť odpařuje a velmi ochotně reaguje s elementární sírou a halogeny. S některými kovy tvoří kapalné i pevné slitiny – amalgámy. Zvláště snadno vzniká amalgám zlata a rtuť proto vzbuzovala již odedávna zájem alchymistů, kteří věřili, že s její pomocí vytvoří zlato i z jiných prvků pomocí tzv. transmutace (Jirkovský a kol., 1985).

Rtuť, která se dostala do životního prostředí, v něm neustále cirkuluje. V koloběhu rtuti v přírodě hraje důležitou roli atmosféra. Přestup rtuti ze zemského povrchu do atmosféry je několikrát větší než přestup mezi kontinenty a oceány. Do atmosféry přestupuje rtuť především ve formě par. Podle odhadů, se rtuť v atmosféře udržuje asi 6 až 90 dnů podle konkrétních podmínek a podíl rtuti uvolněný lidskou činností podle oblasti 10 až 80 %. Z hlediska zemědělství hraje důležitou roli v koloběhu rtuti i půda, eventuálně sedimenty, které jsou kontaminovány rtutí uniklou z různých technologických postupů (Garrels et al., 1975).

2.1.1.2. Výskyt a výroba

V zemské kůře je rtuť velmi vzácná. Průměrný obsah činí kolem 0,1–0,3 mg/kg. I v mořské vodě je její koncentrace téměř na hranici měřitelnosti – 0,03 mikrogramu v jednom litru. Předpokládá se, že ve vesmíru připadá na jeden atom rtuti přibližně 120 miliard atomů vodíku (Greenwood and Earnshaw, 1993).

V zemské kůře se rtuť vyskytuje poměrně vzácně i jako elementární prvek. Hlavním minerálem a zdrojem pro výrobu je však sulfid rtuťnatý, HgS, česky rumělka neboli cinabarit. Největší světová ložiska tohoto nerostu se nacházejí ve Španělsku, Slovinsku, Itálii, USA a Rusku (Greenwood and Earnshaw, 1993).

Další možností získání elementární rtuti ze sulfidických rud je její redukce kovovým železem nebo pražení rudy s přísadkou oxidu vápenatého, kde probíhá následující reakce:



Vzniklé rtuťové páry jsou ochlazovány, dochází k jejich kondenzaci a produktem je poměrně velmi čistá kovová rtuť. Proces destilace rtuti je i spolehlivým způsobem jejího čištění a rafinace (Greenwood and Earnshaw, 1993).

Průmyslové využití rtuti přináší vážné ekologické, zdravotní a společenské problémy. Evropská unie proto přijala strategii eliminace rtuti, která má zahrnovat snížení emisí rtuti do prostředí, řešení problému dlouhodobých přebytků rtuti, ochranu lidí a podporu mezinárodních akcí týkajících se rtuti.

2.1.1.3. Využití

Nejvýznamnější uplatnění v praxi má rtuť ve formě svých slitin s jinými kovy – amalgámy. Ochotně je vytváří s Au, Ag, Cu, Zn, Cd, Na, naopak s železnými kovy jako jsou Fe, Ni a Co nevznikají vůbec (Greenwood and Earnshaw, 1993).

2.1.1.4. Zdravotní rizika

Populace je primárně vystavena rtuti prostřednictvím potravy. Ryby jsou hlavním zdrojem expozice methylrtuti a této zubní amalgám. Populace nepodléhá významnému zdravotnímu riziku z methylrtuti, i když některé skupiny s vysokou spotřebou ryb, mohou být ohroženy neurologickým poškozením. Velmi významné je riziko pro plod, zejména těhotné ženy by se měly vyvarovat vysokému příjmu některých ryb, např. šalok, mečoun a tuňák. Probíhá debata o bezpečnosti zubních amalgámů a požadavky na výrobky z amalgámu, které mohou způsobit řadu onemocnění. Nicméně, žádné studie nejsou tak daleko, že by byli schopné prokázat jakékoli vztahy mezi amalgámovými výplněmi a špatným zdravotním stavem (Järup, 2002).

Rtuť je kumulativní jed. Z organismu se vylučuje jen velmi pozvolně a obtížně. Nejvíce se kumuluje v ledvinách a v menší míře v játrech a slezině (Svobodová a Hejtmánek, 1979).

Do organismu se rtuť dostává tedy dvěma cestami – potravou a dýcháním. K otravě elementární rtuť může dojít buď inhalací par, nebo požitím rtuti. Při otravě požitím rtuti se objevuje silné slinění, otoky dásní, kovová chuť v ústech, svalová slabost. Zvětší se štítná žláza a zhoršuje se funkce ledvin. Při otravě inhalací se objevují další příznaky jako zánět průdušek, bolest hrudníku, kašel (Svobodová a Hejtmánek, 1979).

Akutní účinek rtuti se projevuje poruchami trávicího ústrojí, poruchami ledvin a centrálního nervového systému.

Chronické působení rtuti má za následek nervové poruchy, vypadávání zubů či poruchy ledvin (Svobodová a Hejtmánek, 1979).

Dle zprávy WHO je uvedeno, že kromě ryb je obecně v potravinách hladina rtuti tak nízká, že pro zjištění jakéhokoli množství rtuti je zapotřebí použití bezplamenové atomové absorpční techniky nebo neutronové aktivační analýzy (Mahaffey et al., 1975).

2.1.2. Olovo

Latinsky *Plumbum*, chemická značka Pb

2.1.2.1. Fyzikálně chemické vlastnosti

Nízkotavitelný, měkký, velmi těžký, toxický kov, používaný člověkem již od starověku. Ve sloučeninách se vyskytuje v mocenství: Pb^{2+} a Pb^{4+} .

Za normálních podmínek je olovo odolné a neomezeně stálé vůči atmosférickým vlivům. V kompaktním stavu se na vlhkém vzduchu příliš nemění, pouze zvolna ztrácí lesk a tvoří se na něm šedobílá vrstva oxidů, hydroxidů a uhličitů (Bencko aj., 1995).

Dobře se rozpouští především v kyselině dusičné, koncentrovaná kyselina sírová jej naopak pasivuje a olovo s ní nereaguje (Bencko aj., 1995).

Kovové olovo velmi dobře pohlcuje rentgenové záření a slouží proto k odstínění zdrojů tohoto záření v chemických a fyzikálních aparaturách a především v lékařství, při

ochraně obsluhy běžných medicínálních rentgenů (Bencko aj., 1995).

Jeho slitiny s cínem, antimonem nebo stříbrem vykazují výborné vlastnosti při mechanickém spojování kovových předmětů pájením a jako pájky jsou doposud široce používány (Bencko aj., 1995).

2.1.2.2. Výskyt a výroba

Olovo je v zemské kůře zastoupeno poměrně řídky, průměrný obsah činí pouze 12 – 16 ppm (mg/kg). Elementární olovo se v přírodě vyskytuje pouze vzácně. Nejběžnějším minerálem a zároveň olověnou rudou je sulfid olovnatý, galenit PbS . Dalšími méně běžnými minerály olova jsou cerusit, uhličitán olovnatý $PbCO_3$ a anglesit, síran olovnatý $PbSO_4$. Dále se olovo často vyskytuje jako doprovodný prvek v rudách zinku a stříbra (Bencko aj., 1995).

Olovo se kumuluje v povrchových vrstvách zemské kůry a přispívá tak ke koloběhu v ekosystémech a tím se podstatně zvyšuje jeho nebezpečí pro člověka. Na sloučeniny olova je nejbohatší vrchní padesátimilimetrová vrstva půdy a s přibývajícím hloubkou obsah olova klesá (Hutchinson, 1972).

Z půdy sloučeniny olova přijímají rostliny. Normální obsah olova v rostlinách je 2-8 mg / kg (Buntenkotter, 1974).

Kontaminace půdy olovem a dalšími toxickými kovy vyvolává nutnost stanovit maximální přípustné obsahy těchto prvků v půdách, aby se zabránilo kontaminaci rostlin – producentů významných druhů potravin pro člověka (Gupta, 1984).

2.1.2.3. Využití olova

V poslední době se projevuje snaha o co největší omezení využívání olova a jeho slitin pro výrobu předmětů praktického použití a to vzhledem k jeho prokázané toxicitě. Avšak ještě v první polovině 20. století bylo olovo velmi běžně užívaným kovem (Bencko aj., 1995).

Jedním z největších zpracovatelů olova je do současné doby průmysl, vyrábějící elektrické akumulátory. Přes svoji vysokou hmotnost a obsah vysoce toxické kyseliny sírové jsou technické parametry olověných akumulátorů natolik dobré, že ve vybavení

automobilů mají stále většinové zastoupení. Pro tyto účely je využívána přibližně polovina světové produkce olova, jejich recyklace je také jedním z nejvýznamnějších zdrojů tohoto kovu (Bencko aj., 1995).

Olovo je stále prevažujícím materiálem pro výrobu střeliva a to především pro svoji vysokou specifickou hmotnost, která poskytuje olověné střele vysokou průraznost. Většina nábojů do lehkých palných zbraní (pistole, revolvery, pušky, samopaly) se skládá z olověného jádra, která je kryto ocelovým nebo měděným pláštěm. Střelivo pro brokové zbraně tvoří obvykle broky z čistého olova, případně slitiny olova s antimonem (Bencko aj., 1995).

2.1.2.4. Zdravotní rizika

Olovo patří zcela jasně mezi toxické prvky. Toxicita olova je zvláště významná pro dětský organismus. Trvalá expozice dětského organismu i nízkými dávkami olova je příčinou zpomalení duševního vývoje a nepříznivých změn v chování (Bencko aj., 1995).

V současné době, díky širokému použití olova při výrobě barev, rozsáhlému použití olova jako aditiva v benzínu a díky jeho ostatnímu využití v průmyslu, je olovo všudypřítomným kontaminantem prostředí. Olovo se po vniknutí do organismu ukládá hlavně v kostech a v určitém množství se nachází v krvi (Bencko aj., 1995).

Typickými příznaky otravy olovem jsou bledost obličeje a rtů, zácpa a nechut k jídlu, kolika, anémie, bolesti hlavy, křeče, chronická nefritida ledvin, poškození mozku a poruchy centrálního mozkového systému. Léčení spočívá v tvorbě komplexu a maskování olova silným chelatačním činidlem. I stopy olova v okolním prostředí a potravě mohou vést při trvalém přísunu do organismu k následným těžkým onemocněním, protože olovo se v těle kumuluje a vylučuje se jen obtížně (Bencko aj., 1995).

2.1.2.5. Ekologická rizika

Těžké kovy jako olovo jsou schopné v atmosféře putovat na velké vzdálenosti, kontaminují půdu i tisíce kilometrů daleko od zdroje znečištění olovem. Díky drastickému omezení obsahu olova v autobenzínech se v Evropě významně podařilo zmenšit rozsah oblastí kriticky zatížených olovem (Bencko aj., 1995).

Přestože obsah olova v benzínu dramaticky poklesl v posledních desetiletích, čímž se snížila i expozice do životního prostředí, je třeba, aby se vyřadilo jakékoliv zbývající použití olova a doplňkových látek v motorových palivech. Z použití olova v barvách by mělo být též upuštěno (Järup, 2002).

2.1.3. Kadmium

Latinsky *Kadmium*, chemická značka Cd

2.1.3.1. Fyzikálně chemické vlastnosti:

Je měkký, lehce tavitelný, toxický kovový prvek. Slouží jako součást různých slitin a k povrchové ochraně jiných kovů před korozí. Patří mezi přechodné prvky, které mají valenční elektrony v d-sféře. Ve sloučeninách se vyskytuje téměř pouze v mocenství Cd^{2+} , sloučeniny Cd^+ jsou silně nestálé (Holzbecher a Churáček, 1974).

V silných minerálních kyselinách je kadmium dobře rozpustný za vývoje plynného vodíku. Na vzduchu je kovové kadmium stálé, ale v atmosféře kyslíku je možné jej zapálit za vzniku oxidu kademnatého CdO (Holzbecher a Churáček, 1974).

Kadmium přechází do ovzduší ve formě těkavých sloučenin již při teplotě 480 °C. Vzhledem k jeho toxicitě je jeho praktické využití omezováno na nejnutnější minimum (Holzbecher a Churáček, 1974).

2.1.3.2. Výskyt a výroba

V zemské kůře je kadmium vzácným prvkem. Průměrný obsah činí kolem 0,1–0,5 mg/kg. I v mořské vodě je jeho koncentrace značně nízká – 0,11 mikrogramu v jednom litru. Předpokládá se, že ve vesmíru připadá na jeden atom kadmia přibližně 36 miliard atomů vodíku (Greenwood and Earnshaw, 1993).

V přírodě se kadmium vyskytuje jako příměs rud zinku a někdy i olova, z nichž se také společně získává. K oddělení kovů se vzhledem k poměrně nízkému bodu varu používá destilace (Greenwood and Earnshaw, 1993).

Bylo prokázáno, že rostliny mají výrazně rozdílnou rezistenci vůči účinku kadmia. Velmi citlivé jsou špenát a sója, zatímco rajčata a brambory jsou značně odolné. Byly prokázány a mezidruhové difference v odolnosti rostlin vůči kadmiu. Obsah kadmia v rostlinách je velmi důležitý vzhledem k tomu, že rostlinné produkty tvoří značnou část naší výživy (Findejsová, 1982).

2.1.3.3. Využití

Díky prokázané toxicitě kadmia převládá v současné době tendence k jeho nahrazování jinými kovy všude tam, kde je to technicky a ekonomicky možné.

Pokrytí povrchu jiného kovu kadmiem bylo dříve velmi často používáno jako antikoroze ochrana především pro železo a jeho slitiny. Galvanické kadmiování různých pracovních nástrojů a železných součástí sloužilo jako vysoce účinná ochrana před atmosférickou korozi (<http://cs.wikipedia.org/wiki/Kadmium>).

Velmi významné využití nachází kadmium doposud při výrobě pájek. Jedná se přitom o slitiny kadmia se stříbrem, cínem a zinkem, které mají velmi dobré mechanické vlastnosti – pevnost a houževnatost sváru, ale i velmi dobře vedou elektrický proud. Díky tomu jsou i přes nepříznivé zdravotní účinky kadmia stále hojně využívány v elektronickém průmyslu. Kadmium je nezbytné pro výrobu nikl-kadmiových akumulátorů, kde slouží jako materiál pro zápornou elektrodu (<http://cs.wikipedia.org/wiki/Kadmium>).

Ze sloučenin kadmia má největší praktický význam sulfid (sirič) kademnatý CdS, intenzivně žlutá sloučenina slouží při výrobě malířských pigmentů jako kadmiová žlut'. Uplatnění se i jako luminofor při výrobě černobílých televizích obrazovek (Greenwood and Earnshaw, 1993).

2.1.3.4. Zdravotní rizika

Kadmium patří mezi několik málo prvků, jejichž vliv na zdravotní stav lidského organismu je jednoznačně negativní. Tento fakt se zdá být kuriózní např. i proto, že je

chemicky velmi podobné zinku, jeť je naopak nezbytnou součástí potravy a má důležitou roli pro správný vývoj a zdravotní stav lidského organismu. Právě vzájemná chemická podobnost těchto prvků však působí problémy, protože kadmium může snadno vstupovat do různých enzymatických reakcí místo zinku a následné biochemické pochody neproběhnou nebo probíhají jiným způsobem. Příkladem je zablokování inzulínového cyklu, které může působit vážné zdravotní komplikace (Bencko aj., 1995).

Dalším rizikovým faktorem u kadmia je skutečnost, že se jedná o mimořádně kumulativní jed. Přijaté kadmium se z organismu vylučuje jen velmi pozvolna a obtížně, jeho většina se přitom koncentruje především v ledvinách a v menší míře i v játrech. Bylo prokázáno, že kadmium může v ledvinách setrvat až desítky let. Právě ty jsou při chronické otravě kadmiem nejvíce ohroženy (Bencko aj., 1995).

Hlavními zdravotními projevy dlouhodobé (chronické) otravy kadmiem jsou kromě poškození ledvin a jater také osteoporóza – lidově řídnutí kostí a anémie neboli chudokrevnost, zvyšuje se i riziko srdečních a cévních onemocnění. Vyšší obsah kadmia totiž působí na metabolismus vápníku a způsobuje jeho zvýšené vylučování z organismu s následkem zeslabení kostní hmoty. Kadmium je také prokazatelně karcinogenní a jeho vysoký obsah v organismu zvyšuje riziko vzniku rakovinného bujení. Při jednorázové vysoké dávce kadmia se dostávají bolesti břicha, průjemy a zvracení (Bencko aj., 1995).

Do organismu se kadmium dostává dvěma cestami – v potravě a dýcháním. Z potravin jsou rizikovým faktorem především vnitřnosti (játra, ledviny) nebo ryby, které byly kontaminovány kadmiem při svém růstu. Rizikové mohou být i zemědělské plodiny, pěstované na kadmiem kontaminované půdě (Bencko aj., 1995).

Kadmium přijímané potravou se vstřebává asi 1 – 5 %, ze vzduchu kolem 50 %. Ukládá se v ledvinách a játrech, kde se váže na protein metalothionein. Poločas jeho vylučování z organismu je až 30 let. Kadmium ohrožuje funkci ledvin. Při pravidelném dlouhotrvajícím příjmu malých množství kadmia dochází ve věku kolem 50 let k poškození ledvin. V moči se objevují malé peptidy a cukr. Nejvážnějším účinkem kadmia je ohrožení reprodukčních orgánů člověka. Kadmium ohrožuje funkčnost a kvalitu spermií. Poškozuje zárodečný epitel varlat. Nachází se také v poševních

hlenech. Negativně působí i na nervovou soustavu a má také karcinogenní účinky. Porušuje metabolismus vápníku – způsobuje měknutí kostí a vypadávání zubů. (Bencko aj., 1995).

2.1.4. Tolerované obsahy těžkých kovů v pochutinách

Dle vyhlášky ministerstva zdravotnictví ČSR svazek č. 61 / 1986:

Obsah olova:

Kečup – 3,0 mg/kg v nativním vzorku

Ocet – 0,4 mg/kg v nativním vzorku

Obsah kadmia:

Ocet – 0,07 mg/kg v nativním vzorku

Obsah rtuti:

Ocet – 0,01 mg/kg v nativním vzorku

Dle vyhlášky ministerstva zdravotnictví č. 53/2002 Sb.

Obsah olova:

Ocet 1,0 mg/kg

Ostatní potraviny 8,0 mg/kg

Obsah kadmia:

Ocet 0,07 mg/kg

Ostatní potraviny 0,5 mg/kg

Obsah rtuti:

Ocet 0,5 mg/kg

Ostatní potraviny 0,5 mg/kg

Dnes platí vyhláška č. 305/2004 Sb. kterou se stanoví druhy kontaminujících a toxikologicky významných látek a jejich přípustné množství v potravinách, která náleží k zákonu č. 110/1997Sb. a dále Nařízení komise (ES) č. 629/2008, kterým se mění nařízení (ES) č. 1881/2006, kterým se stanoví max. limity některých kontaminujících látek v potravinách, ale v této vyhlášce a nařízení nejsou uvedeny hodnoty pro naše sledované pochutiny.

Expoziční limity PTWI dle WHO:

Rtuť: 4 µg/kg / na 1 kg tělesné váhy za týden

Kadmium: 7 µg/kg / na 1 kg tělesné váhy za týden

Olovo: 25 µg/kg / na 1 kg tělesné váhy za týden

2.2. Pochutiny

2.2.1. Ocet

Ocet je jeden z několika fermentovaných potravin připravený a použitý pračlověkem. Jeho první použití bylo jako nápoj, koření, konzervační látka a později jako domácí čisticí a medicínální přípravek (Conner and Allgeier, 1976).

První zmínky o výrobě octa se objevují asi 10 000 let před Kristem. Ve starém Římě byl ocet pokládán nejen za pochutinu, ale byla mu připisována i léčivá moc. Při velkých epidemiích se octa používalo jako dezinfekčního prostředku. Ve starověku a středověku se ocet v domácnostech vyráběl samovolně „octovatěním“ piva nebo vína. Již známý chemik Lavoiser upozornil na příznivý účinek kyslíku při octovatění. Na původce octovatění upozornil v r 1837 Kuetzing a jeho názor byl později potvrzen Pasteurem. Výroba octa se ve světě vyvíjela různě a byla poznamenána dostupností surovin. Tam, kde je dostatek vína se vyrábí vinný ocet, ve Velké Británii jsou oblíbené octy sladové z prokvašených sladů, v USA a ve Švýcarsku se produkují převážně octy ovocné z prokvašených ovocných moštů. Většina evropských států zavedla ve velkém měřítku výrobu octa z lihu vyrobeného z různých surovin. Kromě octa kvasného je možné

připravit ocet zředěním čisté kyseliny octové připravené chemicky (Rychtera, 2002).

Ocet je vedlejší produkt kvašení a správně by se měl dělat z vína (anglický výraz pro ocet – *vinegar*, pochází z francouzského *vin aigre* to znamená kyselé víno). Ocet vzniká během přirozeného procesu, který zahrnuje dvojí kvašení, alkoholové a octové. K prvnímu dochází, když přírodní kvasinky přeměňují cukr na alkohol. Potom výrobce přidá octové kvasinky, které jsou také přírodní (Podhajská, 1996).

Intenzita kyseliny octové je jiná u každého typu octa: vinný ocet je silnější než sladový nebo jablečný a destilované octy jsou nejsilnější.

Na dalším východě se ocet vyrábí z rýžového vína a z ovoce (Podhajská, 1996).

Kvasný lihový ocet

Vyrábí se destilací cukerného roztoku (melasy), při níž se alkohol přeměňuje na kyselinu octovou. Je to ocet bezbarvý, používá se na nakládání (Podhajská, 1996).

Vinný bílý a červený ocet

Nejjemnější vinné octy se vyrábějí v dubových kádích pomalým kvasným procesem, který zvyšuje koncentraci aromatických látek. Existuje několik druhů vinného octa:

- červený
- bílý
- rosé
- sherry

Bílý vinný ocet je nejlepší do majonézy, holandské přílokové omáčky apod. Červený vinný ocet se dává do ďábelské omáčky (Podhajská, 1996).

Vinný ocet je také doporučován především k ochucení všech druhů zeleninových salátů, k marinování masa, drůbeže a ryb. Po naložení dodává masům potřebnou jemnost a křehkost (Podhajská, 1996).

Jablečný ocet

Cukr obsažený v jablečné dužině se kvašením postupně přemění na alkohol a kyselinu

octovou. Doma vyráběný jablečný ocet není nikdy tak křišťálově čistý jako filtrovaný ocet průmyslový. Používá se pro běžné vaření, v čínských a japonských receptech může nahradit méně běžný rýžový ocet. Je dobrý i do salátových dresinků. Jablečný ocet působí pozitivně na metabolismus, pomáhá při obezitě, alergii a únavě. Aktivní složkou jablečného octa je vlastně kombinace minerálů, organické hmoty a kyseliny octové, která mu dodává charakteristickou chuť a vůni. Obsahuje průměrně 5% kyseliny octové, je bohatý na minerály a má nízký obsah přírodního cukru. Obsahuje neobvykle mnoho draslíku, vápníku, fosforu, sodíku a stopových prvků. Ocet má blahodárné účinky. Pomáhá zastavit průjem, zvyšuje okysličování krve, zlepšuje metabolismus, posiluje trávení, zabraňuje kašlání zubů a zvyšuje srážlivost krve (Podhajská, 1996).

Ocet balsamico

V Itálii prakticky nenajdete člověka, který by ve své kuchyni nepoužíval vyhlášenou specialitu své země – balsamický ocet. Nejznámějším místem výroby této pochoutky je italská vinařská oblast Modena, kde se tajemství produkce traduje už téměř 900 let (www.fitlife.cz/balsamikovy-ocet).

Technicky vzato, ocet balsamico není skutečný ocet – jeho výrobní proces se blíží postupu používanému při výrobě sherry a přípravě klasických octů se příliš neliší. Není vyráběn z vína, ale ze šťávy z vylisovaných hroznů Trebbiano, které neprošly procesem kvašení. Tyto sladké šťávy se pomalu zahřívají tak, aby proběhla koncentrace cukru – vznikne tmavý sirup, který se ukládá do sudů (tzv. očetnic), v nichž je malé množství octa s octovým zákvasem. V těchto sudech, které se vyrábí z třešňového, kaštanového, jalovcového, morušového a jasanového dřeva, pak zraje za přísně kontrolovaných podmínek několik let. Všechna tato dřeva dávají octu charakteristické aroma a buket. Během zrání se ocet také vypařuje, houstne a získává koncentrovanou chuť (www.fitlife.cz/balsamikovy-ocet).

Značkové octy z Modeny zrají v sudech nejméně tři roky. Platí pravidlo, čím déle ocet zraje, tím je kvalitnější a pochopitelně i dražší.

Balsamické octy se používají výhradně pro přípravu studených jídel, u teplé kuchyně až na závěr přípravy pokrmu. Octy mají široké použití – ochucují se jimi ryby, zelenina, ovoce, omáčky... (www.fitlife.cz/balsamikovy-ocet).

Přítomnost toxických kovů v octě může být odvozena z reziduí agrochemických produktů (Acosta et al., 2002).

2.2.2. Kečup

Kečupem se rozumí zhruba dvakrát až čtyřikrát zahuštěný protlak z rajčat, jehož chuť je upravená přísadami soli, octa, sladidla a extraktů koření. Z čerstvých rajčat se kečup prakticky nevyrábí. V průmyslovém měřítku se kečup vyrábí ředěním rajčatového protlaku. Stabilitu výrobku je nutné upravit stabilizátory (modifikované škroby, pektin), které brání rozdělování pevného a kapalného podílu a současně upravují konzistenci kečupu, který má být hladký, jemný a lesklý. Po smíchání jednotlivých ingrediencí dle receptury následuje kontinuální sterilace podle pravidel pro kyselé potraviny, a to jak v obalu, tak mimo obal s využitím aseptického plnění. Menší podíl vyrobených kečupů se konzervuje chemicky (přísady kyseliny sorbové a benzoové), většinou při použití obalů, které neumožňují termosterilaci. Hotový kečup by měl obsahovat minimálně 7 % refraktometrické sušiny pocházející z rajčat, celková koncentrace rozpustné sušiny běžně činí cca 28 % (Dobiáš, 2002).

2.2.3. Hořčice

Hořčice je kašovitý výrobek s typickou palčivou chutí používaný jako příloha k masitým pokrmům a k ochucování jídel (Dobiáš, 2002).

Za metropoli výroby hořčice se považuje burgundské město Dijon. Egypťané a Řekové používali hořčici ke konzervaci masa (Borůvková a Štěpánková, 1995).

Hořčice je pikantní chuťová přísada vyráběná ze semen tří druhů rostlin z čeledi brukvovitých (Borůvková a Štěpánková, 1995).

Suroviny pro výrobu hořčice:

- Hořčičné semínko

Ze tlustě kvetoucí hořčice se získávají olejnatá hořčičná semínka. Hořčičná semínka rostou v luscích. Semínka obsahují jako ochuzující látku azylový hořčičný olej (dodává

ostrost).

Hnědé hořčičné semínko (*Brassica juncea*) - známé také jako zelená nebo holandská hořčice. Většinou malá kulatá zrníčka, tmavá a ostrá

Žluté hořčičné semínko (*Leukosinapis alba*) - známé také jako bílá, žlutá nebo anglická hořčice. Kulatá, větší zrnka, světlá.

Dále známe černé hořčičné semínko (*Brassica nigra*) a semena hnědá až černá.

Výběr určitých hořčičných semínek a dobré sladění nejrozličnějších druhů umožňují vytvoření hořčice nejrozličnějších chutí. V zásadě rozlišujeme hořčici vyrobenou ze semínek se slupkou a hořčici z loupavého hořčičného semínka. Více či méně silným prosátím slupek se docílí koncentračního efektu. Použije-li se pouze hnědé hořčičné semínko, získáme velmi ostrou hořčici. Přísadou žlutého hořčičného semínka se ostrost zmírní a výsledkem je hořčice s normální ostroty (Borůvková a Štěpánková, 1995).

- Ocet

Druh octa a koncentrace kyseliny octové jsou pro chuť a trvanlivost hořčice rozhodující.

- Kuchyňská sůl a koření

Koření jako pepř, paprika, koriandr atd. zdokonalí chuť hořčice a dodají jí charakteristickou vůni (Borůvková a Štěpánková, 1995).

Semena hořčice obsahují thioglykosidy (nejvýznamnější je sinalbin a sinigrin). Z nich se za vhodných podmínek působením enzymu myrosinasy hydrolyticky odštěpují palčivé látky isothiokyanatany, které dodávají hořčici pepřnost. Palčivost hořčice se řídí tím, do jaké míry uvedené reakce proběhnou při fermentaci, a do jaké míry proběhně pozvolné hydrolytické štěpení isothiokyanatanů během skladování hotového výrobku (Dobiáš, 2002).

Vlastní technologický postup výroby začíná semíláním hořčičného semene na šrot různé hrubosti. Ten se pak v zámelové kádli smísí za tepla s dalšími přísadami a míchá se po dobu 30 min tak, aby se přiměřeným způsobem uvolnily palčivé silice. Takto připravená směs se homogenizuje opakovaným semíláním na korundových

kotoučových koloidních mlýnech na patřičnou jemnost. Při semílání se hořčice zahřívá, musí se proto ochladit a plní se do zracích kádí, ve kterých se čerstvá hořčice nestejněměrné palčivosti zráním zjemňuje a vyrovnává v chuti a zahušťuje se. Doba zrání je různá podle druhu hořčice od cca 3 dnů do dvou týdnů při teplotách kolem 20 °C. Po ukončení zrání se hořčice přečerpá do zásobní nádrže a plní do obalů (Dobiáš, 2002).

Druhy hořčice:

Plnotučná hořčice: vyrábí se jemným mletím neodtučněných semen

Kremťská hořčice: hruběji mletá hořčice se směsí hnědého a žlutého hořčičného semínka v poměru 1:1 (středně ostrá)

Jemná hořčice: zvaná také lahůdková. Je pikantní, ale ne příliš ostrá. Vyrábí se s octem, do něhož byly přidány bylinky např. Estragonová hořčice

Ostrá hořčice: svojí ostrou chuť získává z alyselového oleje, který se uvolňuje při zapařovacím procesu ze slupek hnědého hořčičného semínka. K tomuto druhu patří anglická hořčice.

Dijonská hořčice: chráněné francouzské označení původu pro zvlášť ostrou hořčici. Musejí být dodrženy určité tradiční předpisy receptů. Používá se výhradně hnědého a černého hořčičného semínka, které se mletím a přesíváním zbavuje slupek.

Grilování hořčice: ze žlutého a hnědého hořčičného semínka s paprikou apod.

Všechny druhy hořčice by se měly uchovávat při teplotách stálých ± 15 °C. Je-li hořčice skladována odpovídajícím způsobem má dle balení trvanlivost 8 - 10 měsíců. Za účelem prodloužení trvanlivosti se provádí chemická konzervace (uvedeno na etiketě). (Borůvková a Štěpánková, 1995).

2.2.4. Tekuté koření – Maggi

Tradiční tekuté koření se objevilo na trhu již roku 1886. Tento výrobek s dlouhou tradicí je vhodný k dochucení polévek, omáček nebo salátů (www.maggi.cz/Katalog-vyroby/Ochucovadla/MAGGI-Tekute_koreni).

2.2.5. Sojová omáčka

Sójová omáčka je řídká tmavě hnědá slaná omáčka ze sójových bobů, fermentovaných pomocí plísní *Aspergillus oryzae* a *Aspergillus soyae* spolu s vodou a solí. Pochází z Číny, kde se jako dochucovadlo používala více než 2500 let a je typická pro asijskou kuchyni, v poslední době se ale čím dál více utívá i v západní kuchyni. Většinou se vyrábí průmyslově a pro použití v domácnostech kupuje hotová. Obsahuje velké množství antioxidantů a může být proto zdraví prospěšná jako prevence proti kardiovaskulárním chorobám. V některých průmyslově vyráběných omáčkách se ale mohou objevit alergenní plísně a někdy i karcinogenní látky (http://cs.wikipedia.org/wiki/Sojová_omáčka).

2.2.6. Worcesterová omáčka

Uplatníme ji při přípravě všech druhů masa. Vhodná je také na dochucení polévek, salátů a omáček (www.heinz.cz/products-dressing-heinz.htm).

2.3. Atomová spektrometrie

2.3.1. Atomová spektra

Atom určitého prvku má elektronovou konfiguraci, která je pro něj charakteristická. Absorpcí vhodné energie může docházet k elektronovým přechodům valenčních i vnitřních elektronů do vyšších energetických stavů nebo k uvolnění elektronu z atomu. Při přechodech elektronů na nižší hladiny může být přebytečná energie vyzařována (Klouda, 2003).

Volný atom může absorbovat energii z této oblasti záření za přechodu valenčního elektronu ze základního excitovaného stavu. Při návratu elektronu na nižší energetickou hladinu může atom uvolnit přebytečnou energii ve formě elektromagnetického záření (Klouda, 2003).

Volné atomy mohou tedy absorbovat z procházejícího polychromatického záření fotony vlnových délek odpovídajících energii pro excitaci elektronů. Tyto vlnové délky budou

zeslabeny. Atomové absorpční spektrum se proto jeví jako tmavé čáry na světlém pozadí a svým charakterem jde o spektrum čárové (Klouda, 2003).

Excitované volné atomy poskytují emisní spektra obsahující jednotlivé vyzařované vlnové délky o různé intenzitě. Atomová emisní spektra se jeví jako jednotlivé zářící čáry na černém pozadí. Jde opět o spektra čárová (Klouda, 2003).

2.3.2. Atomová emisní spektrometrie

Emisní atomová spektrometrie (AES, nebo také optická emisní spektrometrie OES) je založena na sledování emise elektromagnetického záření volnými atomy látek v plynném stavu (Klouda, 2003).

2.3.3. Atomová absorpční spektrometrie

2.3.3.1. Princip metody

Podstatou metody je absorpce vhodného elektromagnetického záření volnými atomy v plynném stavu. Absorbovat se bude záření, které splňuje podmínku:

$$E_1 - E_0 = \frac{hc}{\lambda_1}, E_2 - E_0 = \frac{hc}{\lambda_2} \text{ atd.},$$

E_0 energie základní hladiny

E_1, E_2 ... energie excitovaných hladin

h ... tloušťka vrstvy (cm)

λ ... součinitel tepelné vodivosti

c látková koncentrace

Sleduje se absorbance $A = \log \frac{\phi_0}{\phi}$ (kde $\phi_0 a \phi$ je zářivý tok), která je podle Lambertova-

Beerova zákona přímo úměrná koncentraci stanovovaného prvku. S výhodou je možné

použití metody kalibrační křivky, která je lineární (Klouda, 2003).

Lambert – Beerův zákon:

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d$$

ε_{λ} absorbanční koeficient měřené látky

c koncentrace měřené látky

d délka měřené vrstvy

(Klouda, 2003).

2.3.3.2. Instrumentace

Atomový absorpční spektrometr je složen z:

- Zdroj záření
- Atomizátor
- Monochromátor
- Detektor

(Klouda, 2003).

Zdroj záření

Čárovým zdrojem je výbojka s dutou katodou. Katodou je dutý váleček ze stejného kovu, který se stanovuje, anodou je wolframový nebo molybdenový drát. Lampa obsahuje argon (neon) tlaku do 1 kPa. Vložení napětí 400 V vyvolá doutnavý výboj, při němž vznikají ionizované atomy vzácného plynu, které bombardují kov. Uvolněné atomy kovu se srážkami excitují a při deexcitaci vysílají potřebné záření.

Výbojka může obsahovat i víceprvkovou katodu, složenou až ze tří různých prvků, ačkoliv rozprašování katody vede k časové nestabilitě emisních charakteristik. Náplňový plyn sám také emituje záření (Klouda, 2003).

Atomizátor

Atomizátor slouží k převedení vzorku do stavu volných atomů. Jeho teplota by měla být dostatečná k atomizaci, ale nižší než je třeba k výraznější excitaci atomů. Potřebná teplota je zpravidla 2000 až 3000 °C. Používáme plamenový nebo elektrotermický atomizátor.

- Plamenový atomizátor pracuje na principu pneumatického zmlčování nebo ultrazvukového rozprašování roztoku vzorku. Aerosol vzorku je smíšen s topným plynem a oxidovadlem a je vnášen do plamene, kde se atomizuje. Délka plamene zajišťuje dostatečnou absorpční dráhu. Často se využívají universální hořáky délky 50 mm.
- Elektrotermický atomizátor (ETA) je grafitová trubice vyhřívána elektrickým proudem. Trubicí prochází záření. Vzorek se vnáší pomocí mikropipety na vnitřní stěnu trubice nebo se umístí na nosnou podložku. Pracuje se v ochranné atmosféře tvořené proudem argonu. Teplotní program má tři fáze:

sušení – odpaření rozpouštědla (50-200 °C), tání – rozklad matrice (200-800 °C), atomizace – prudké zahřátí během několika sekund na teplotu atomizace 2000-3000 °C.

Odstraněním rozpouštědla a matrice se zbavíme nepříjemných vlivů, které tyto složky vzorku mají v plamenové atomizaci. Místo grafitu může být použit kov s vysokou teplotou tání, např. wolfram. Zatímco u plamenové atomizace je signál stálý, u elektrotermické atomizace je registrován přechodný signál – pulz (Klouda, 2003).

Monochromátor

Monochromátor slouží k izolaci zvolené vlnové délky analytu od ostatních čar emitovaných zdrojem záření. Kritériem kvality monochromátorů je reciproká lineární disperze a rozlišovací schopnost (Klouda, 2003).

Detektor

Jako detektor slouží fotonásobič napojený na vyhodnocovací zařízení.

Atomové absorpční spektrometry jsou konstruovány nebo pracují jako:

- Jednopaprskové přístroje, které měří sekvenčně nejdříve neabsorbovanou čáru a pak absorbovanou.
- Dvoupaprskové přístroje, které porovnávají 2 paprsky získané dělením zdrojového záření rotujícími zrcadlovými segmenty. Jeden paprsek prochází přes absorbující prostředí a druhý, srovnávací, mimo (Klouda, 2003).

2.3.3.3. Analytické využití

Atomová absorpční spektrometrie slouží k elementární kvantitativní analýze kovových prvků nízkých koncentrací. Lambertův-Beerův zákon bývá dobře splněn pro koncentrace 0,1-100 µg/ml u plamenové atomizace, v jednotkách ng/ml u elektrotermické atomizace. Pracuje se metodou kalibrační křivky nebo standardního přídatku. U elektrotermické atomizace je jako míra obsahu prvku vyhodnocována výška přechodného signálu nebo plocha uzavřená křivkou jeho závislosti na čase (Klouda, 2003).

Další využití:

- Analýza kovů v biologickém materiálu (potravin, krmiva, krev, moč atd.)
- Environmentální analýzy - úroveň jednotlivých prvků v řekách, mořské vodě, pitná voda, ovzduší
- Metalurgie - přítomnost hlavních a doprovodných složek
- Mineralogie

(Levinson, 2003).

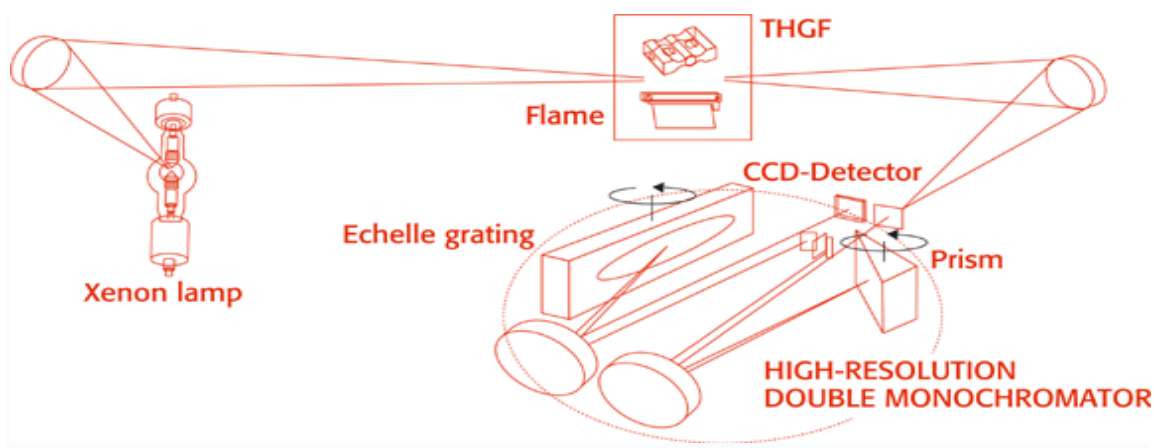
2.3.4. Spektrometr ContrAA

Spektrometr ContrAA má zabudovanou jako výbojku obloukovou lampu z xenonu, která pracuje pod vysokým tlakem. Je to zdroj kontinuálního záření (CS) o vlnové délce v rozmezí 190-900 nm (stačí použít jediný zdroj záření pro všechny elementy). Výbojky se používají ve spojení s vysokorozlišovacím optickým systémem HR (Welz et al., 2005).

Modely ContrAA 700 mají Echelle polychromátory, které i při malých rozměrech dosahují velkou disperzi s využitím vyšších řádů spektra. Zabudovaná Echelle mřížka obsahuje široké ploché vrypky s vysokou přesností a využívá odraz od ploch jednotlivých vrypů. Pracuje ve vysokých řádech spektra ve viditelné ultrafialové oblasti (Welz et al., 2005).

K výhodám optického systému HR-CS-AAS obsáhnutého v modelu ContrAA 700 patří, že nezobrazuje vlnovou délku s odchylkou, ale má kompaktní dvojité monochromátor s aktivní stabilizací vlnové délky. Registruje lepší signál díky vysoké intenzitě zdroje záření, což má za následek lepší fotometrickou preciznost a limity detekce. Spektrální prostředí okolo analytické čáry poskytuje analytikovi trojrozměrnou informaci (závislost absorpce na vlnové délce v časovém průběhu)(Welz et al., 2005).

Ve spektrometrii ContrAA 700 z xenonové výbojky jde fokusované kontinuální záření do atomizátoru. Z atomizátoru vstupuje přes vstupní štěrbinu do monochromátoru. Nejprve záření dopadá na pevné parabolické zrcadlo. Pomocí druhého parabolického zrcadla je záření odražené na prostřední štěrbinu. Roztočený hranol způsobuje, že záření v okolí analytické čáry přechází přes štěrbinu a vstupuje do druhého monochromátoru. Druhé parabolické zrcadlo odrátí záření na Echelle mřížce. Příčně vyhřívaná grafitová pec je nezbytnou podmínkou optimalizace atomizace. Speciální optický sensor sleduje teplotu. Teplotní výkyvy jsou okamžitě kompenzované optimální citlivostí a jsou zárukou dlouhé životnosti uhlíkových trubic (Welz et al., 2005).



(<http://contraa.analytik-jena.com/The-optical-system.11.0.html>)

V modelu ContrAA 700 je zabudovaný CCD detektor, který má více jak 500 pixlů, z nich je 200 určených pro analytickou funkci. Nevýhoda tohoto detektoru je horší časová konstanta a linearita, dokonce byla v některých případech zaznamenána horší citlivost v UV oblasti v porovnání s fotonásobičem (Welz et al., 2005).

Výhody použití ContrAA 700:

- Spolehlivé a přesné měření
- Přípravné fáze měření se snižují na minimum
- Analýza vzorků s vysokým obsahem matrice
- Efektivní a rychlá korekce pozadí
- Úspora chemikálií a času
- Minimální požadavky na obsluhu

(Welz et al., 2005).

2.3.4.1. Dávkování kapalných vzorků

Elektrotermická atomizátor se používá k atomizaci mikrolitrových objemů kapalných vzorků. V současné době se používají automatické dávkovače s teflonovými kapilárami. Umožňují míchání vzorků pomocí dávkovací kapiláry. Všechny parametry dávkovače i způsob kalibrace, dávkované objemy, počet opakování jsou řízené počítačovým programem. Dávkování vzorků do elektrotermického atomizátoru probíhá pomocí aerosolu. Zmltvačem vytvořený aerosol v atomizátoru, přeměněný na suchý aerosol,

který se zachytává na stěnách zařízení. Jemné částice vzorku lehčeji přechází do plynné fáze. Citlivost stanovení se zvyšuje s dobou expozice. Svoje využití má tento depoziční systém s termosprejem. Páry rozpouštědla jsou odsávány z povrchu trubice, aby se zabránilo kondenzaci vodních par a poškození kyvety (Komárek, 2000).

2.3.5. AMA 254

Model AMA 254 (Advanced Mercury Analyser) se používá výhradně pro stanovení nízkých množství rtuti v pevných a kapalných vzorcích. Atomový absorpční spektrometr vykonává rychlé a přesné detekce bez nutnosti předcházející přípravy vzorků (rozkladu, separace). Spalovací analyzátor funguje na principu generování par kovové rtuti tepelným rozkladem vzorku ve spalovací trubici a následným zachycením a zkoncentrováním na zlatém amalgamátoru s opakovaným tepelným vypuděním a následnou detekcí. Tímto způsobem se dosahuje vysoké citlivosti bez závislosti na matici (Jandera a Černohorský, 1995).

Vzorky materiálu se v proudu kyslíku vysuší a rozloží na lodičce při teplotě 850-900 °C. Proud kyslíku vede spaliny spolu s rtutí do katalytické pece, kde při teplotě 650 °C nastává dokončení oxidace a následně se zachytávají oxidy dusíku a síry na bazických slotkách katalyzátoru. Dále jsou spaliny unášeny kyslíkovým proudem do amalgamátoru pokrytého zlatem, kde se zachytí rtuť a ostatní slotky projdou přístrojem dále. Po nahromadění je rtuť vypuzena ohřevem do tzv. Tandemových kyvet. Tam dochází k měření absorpce par rtuti při 254,4 nm. V termostátovém přístroji je umístěn amalgamátor, tandemové kyvety i vedení spalin na teplotu nad bodem varu vody, a tím se zabráňuje kondenzačnímu stavu vodních par v systému (Jandera a Černohorský, 1995).

Termické zpracování vzorku se skládá ze tří kroků: sušení, rozklad a časová výdrž. Potom probíhá vlastní měřicí cyklus. Jako nosný plyn se používá kyslík. Po ukončení analýzy počítačový program vypočítá ze zadané navážky vzorku (v mg) obsah rtuti v měřeném vzorku v mg/kg. Orientační mez detekce je 0,01mg rtuti (Jandera a Černohorský, 1995).

2.3.5.1. Dávkování pevných vzorků

Pevné vzorky materiálů dávkuje zasunutím speciálních lodiček (mikrováženek) se vzorkem. Doba analýzy se zkracuje tím, že již není třeba vzorek rozpouštět. Snižují se ztráty analytu a kontaminace vzorku. Zvyšuje se citlivost stanovení tím, že se vypouští stádium rozpouštění a ředění (Komárek, 2000).

K nevýhodám patří problémy spojené s kalibrací, zvýšením interference a nehomogenitou vzorku. Při přenosu mikrováženky do atomizátoru se musíme vyvarovat sekundární kontaminaci. Vzorek se připravuje ve formě jemného prášku s velikostí částic do 100 nm a jeho homogenizace k získání reprezentativních výsledků, které závisí na typu vzorku. Navážky se pohybují od 0,1-10 mg (Komárek, 2000).

3. Materiál a metodika

Byl sledován obsah těžkých kovů ve vzorcích octa, kečupů, hořčic, sojových omáček, worcestrových omáček a maggi z tržní sítě České republiky (viz. Příloha č. 9.1.1. Pochutiny).

3.1. Vzorky použitých octů

Vzorek A1

Ocet kvasný lihový

8 % kys. octová, 1 l

Kávoviny a.s., Jana Palacha 515, Pardubice 2

Vzorek A2

Ocet PAGUSA, ocet kvasný lihový

8 % kys. octová, 1 l

Lidi Stiftung a Co. KG, D-74167, Neckarsulm

Vzorek A3

Bzenecký ocet, kvasný lihový ochucený

8 g/100 ml kys. octové, 1 l

OKL a.s., U Bzinku 409, 696 81 Bzenec, ČR

Vzorek A4

Bzenecký ocet kvasný, vinný bílý

5 g/100 ml kys. octové, 0,5 l

OKL a.s., U Bzinku 409, 696 81 Bzenec, ČR

Vzorek A5

Bzenecký ocet kvasný, vinný červený

5 g/100 ml kys. octové, 0,5 l

OKL a.s., U Bzinku 409, 696 81 Bzenec, ČR

Vzorek A6

Bzenecký ocet kvasný, jablečný

5 g/100 ml kys. octové, 0,5 l

OKL a.s., U Bzinku 409, 696 81 Bzenec, ČR

Vzorek A7

Ocet kvasný vinný červený, tradiční výrobek
z červeného vína

5 g/100 ml kys. octové, 0,5 l

OKL a.s., U Bzinku 409, 696 81 Bzenec, ČR

Vzorek A8

KUHNE, Exquisit, Aceto di Vino Bianco

White Wine Vinegar

6 g/100 g kys. octové, 250 ml

Carl Kuhne, D-22761 Hamburg SRN

Vzorek A9

KUHNE, Exquisit, Aceto di Vino Rosso

Red Wine Vinegar

6 g/100 g kys. octové, 250 ml

Carl Kuhne, D-22761 Hamburg SRN

Vzorek A10

KUHNE, Exquisit, Aceto di Mele

Apple Vinegar

5 g/100 g kys. octové, 250 ml

Carl Kuhne, D-22761 Hamburg SRN

Vzorek A11

Faltorie Giacobazzi

Aceto Balsamico di Modena

Balzámový ocet z Modény

Ocet kvasný vinný balsamico

6 % kyselost, 250 ml

Faltorie Giacobazzi- Bastiglia (Modena) Itálie

Vzorek A12

Aceto Balsamico Modena

Kvasný ocet vinný z hroznového moštu

Zraje v dubových sudech

6 % kyselost, 0,5 l

Vyrobeno pro: Lidi Stifting a Co. KG, Neckarsulm

Vzorek A13

Carbonell, Red Wine Vinegar

6 % kyselost, 350 ml

SOS CUETARA a.s., Madrid Espana

3.2. Vzorky použitých kečupů

Vzorek B1

Kečup sladký Hamé, 300 g

Hamé, a.s. Babice ČR

Vzorek B2

Jemný kečup Hellmanns, 490 g

Unilever ČR, spol. s r.o., Praha 8 ČR

Vzorek B3

Tomato ketchup Heinz, 460 g

Heinz ČR/SR a.s., Praha 10 ČR

Vzorek B4

Ketchup jemný (gourmet) Spak, 500 g

Spak Foods s.r.o., Sušice ČR

Vzorek B5

Kečup jemný Otma, 490 g

Hamé, a.s. Babice ČR

Vzorek B6

Sriracha Hot Chili sauce phoenix, 525 g

Seafood a Driedfood importexport company

Product of Vietnam

3.3. Vzorky použitých hořčic

Vzorek C1

Hořčice plnotučná Boneco, 260 g

Alima značková potravina a.s., Praha 4, ČR

Vzorek C2

Kremť ská hořčice Alba plus, 200 g

Alba plus, s.r.o., Pardubice, ČR

Vzorek C3

Dijonská hořčice ostrá, 150 g

Unilever France, Francie

Vzorek C4

Heinz – Mustard gourmet

Gurmánská hořčice Heinz, 200 g

H.J.K. Polska S.A. Pudliszki, Poland

Vzorek C5

Hořčice francouzská Snico, 180 g

Snico, s.r.o., Liptovský Mikuláš, SK

3.4. Vzorky použitých sojových omáček, worcestrových omáček a maggi

Vzorek D1

Tekuté koření Maggi, 200 g

Nestlé Česko s.r.o., Praha 4, ČR

Vzorek D2

Polévkové koření Clever, 170 ml

Pěkný-Unimex s.r.o., Praha 2, ČR

Vzorek D3

Sojová omáčka tradiční Vitana, 170 ml

Vitana a.s., Byšice, ČR

Vzorek D4

Soya sauce (sojová omáčka) ABC, 140 ml

P.T. Heinz ABC Indonésia, Diakarta, Indonésie

Vzorek D5

Worcestershire sauce Heinz, 200 ml

H. J. Heinz, Holandsko

Vzorek D6

CHIN-SU sojová omáčka, 250 ml

Dovozce: Dalat s.r.o., Hostivice, ČR

Vyrobeno ve Vietnamu

Vzorek D7

Omáčka sojová CHIN-SU, 250 ml

Vitec Food J.S.C., vyrobeno ve Vietnamu

Vzorek D8

OYSTER Sauce, 150 ml

Product of Thailand

Import: Asia Expres food, NL

Vzorek D9

Thin Soy Sauce, Healthy Soy Brand

Manufactured by: Yan Wal Yun CO., LTD.

Product of Thailand

3.5. Přístrojové vybavení

(viz příloha č. 9.1.2. přístroje)

- Váhy AE 240 (Mettler Toledo – Švýcarsko)
- Analyzátor AMA 254 (Altec, s.r.o., ČR)
- Atomový absorpční spektrofotometr ContrAA 700 (Analytik Jena Německo)
- Sušárna HS 32 A (ZPA Prešov)
- Rozkladné zařízení s mikrovlnným ohřevem ETHOS SEL (Milestone Itálie)

3.6. Laboratorní sklo

- Kádinky (250ml)
- Pipeta (1ml)
- Vátekna
- Lžička
- Stříčka
- Odměrné baňky

3.7. Použité chemikálie

- deionizovaná voda – čistota suprapur - přístroj TKA Wasseraufbereitung systém GmbH, Německo
- kyselina dusičná – čistota analpur (ANALYTIKA s.r.o., ČR)
- peroxid vodíku - čistota suprapur (MERCK, Německo)
- standardy kovů Cd, Pb, Hg (ANALYTIKA s.r.o., ČR)
- referenční standardní materiály (IAEA 331 – špenát, IAEA 0392 – řasy)

3.8. Příprava vzorků pro stanovení rtuti na přístroji AMA 254

Pro analýzu rtuti na přístroji AMA 254 nedošlo k žádné úpravě vzorku před vlastním stanovením. Pouze bylo provedeno promíchání vzorků skleněnou tyčinkou. Hmotnost vzorků pro jedno stanovení byla cca 100 µl (0,100 g). Každý vzorek byl proměřován 3x.

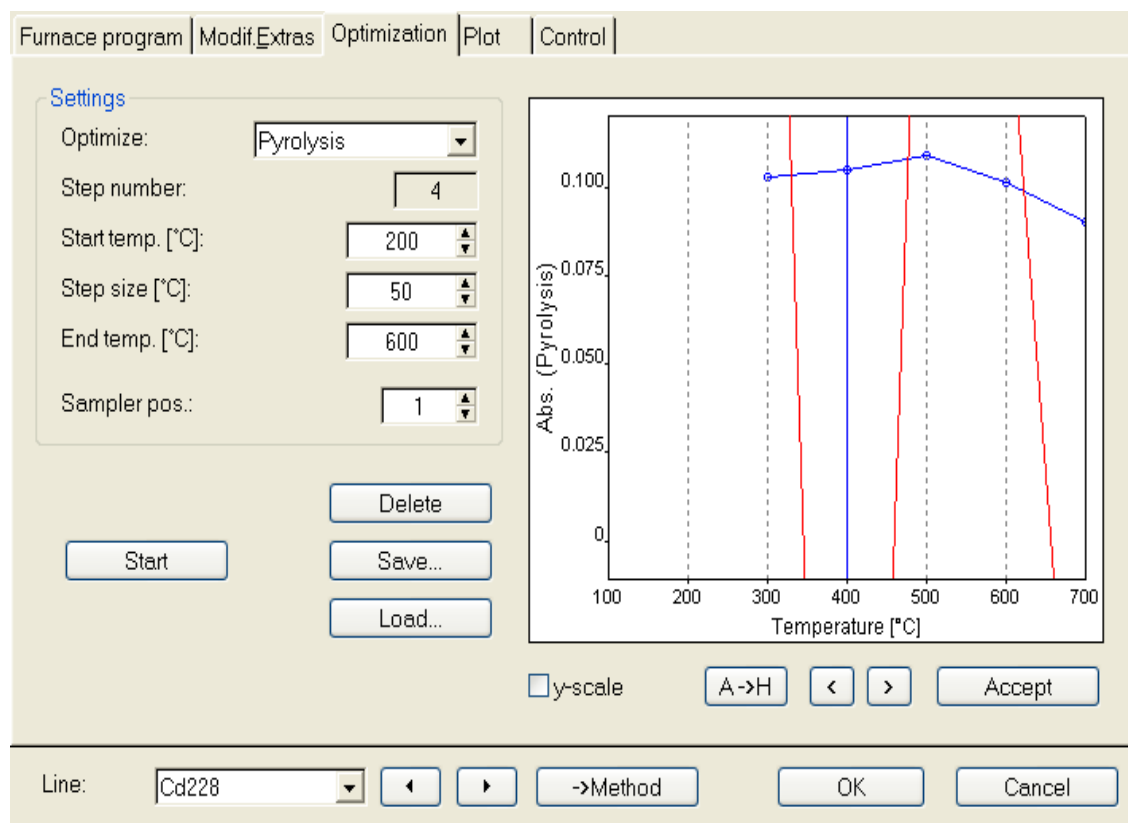
Validace metody pro stanovení rtuti byla ověřena pomocí referenčního materiálu IAEA 331 – špenát. Tento referenční materiál jsem použila při stanovení rtuti v kečupech, hořčicích, sójových omáčkách a maggi. Při stanovení těžkých kovů v octech se referenční materiál nepoužívá, metoda je validována metodou standardního přidavku.

3.9. Příprava vzorků pro stanovení kadmia a olova na přístroji ContrAA 700

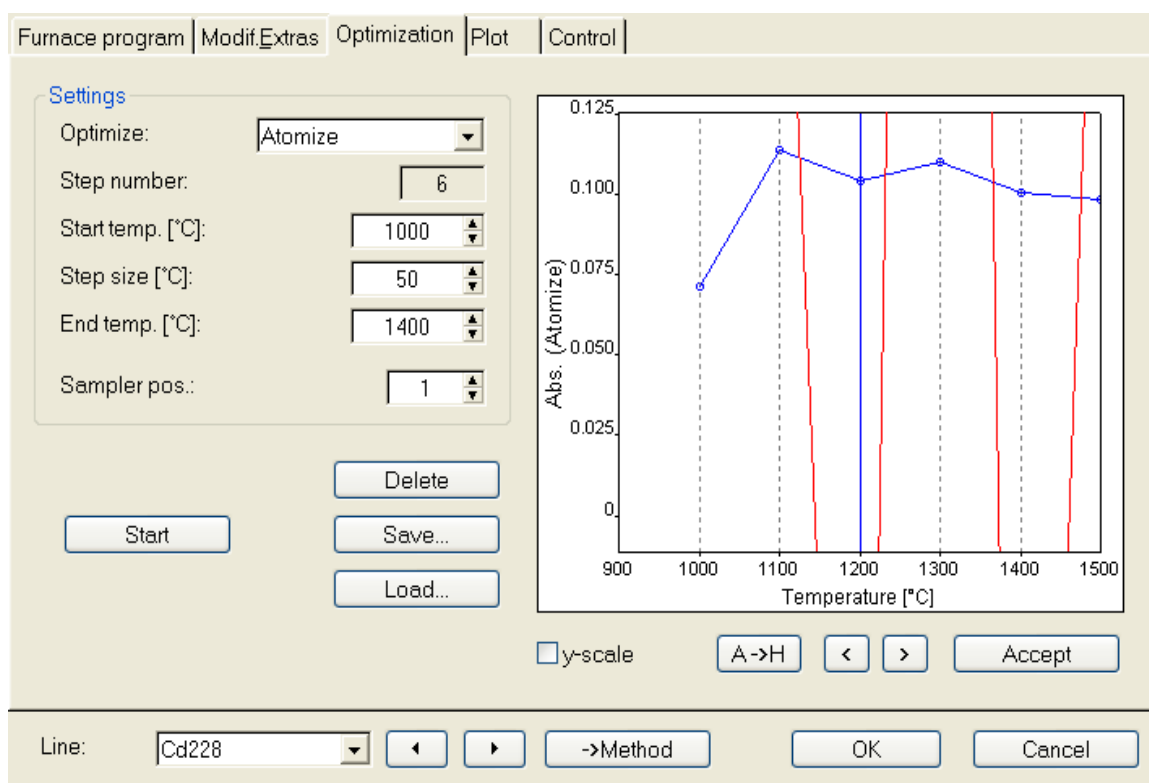
K navážce 0,5 g vzorku v teflonovém kelímku bylo přidáno 6 ml kyseliny dusičné ředěné 1:1 a 1 ml peroxidu vodíku. Tento kelímek byl vložen do laboratorního autoklávků s mikrovlnným ohřevem. Vzorek byl rozložen za dobu cca 10 min a po

vychladnutí byl kvantitativně převeden do odměrné baňky a doplněn na objem 25ml vodou. Tento roztok byl dávkován do grafitové kyvety elektrotermického atomizátoru přístroje ContrAA 700.

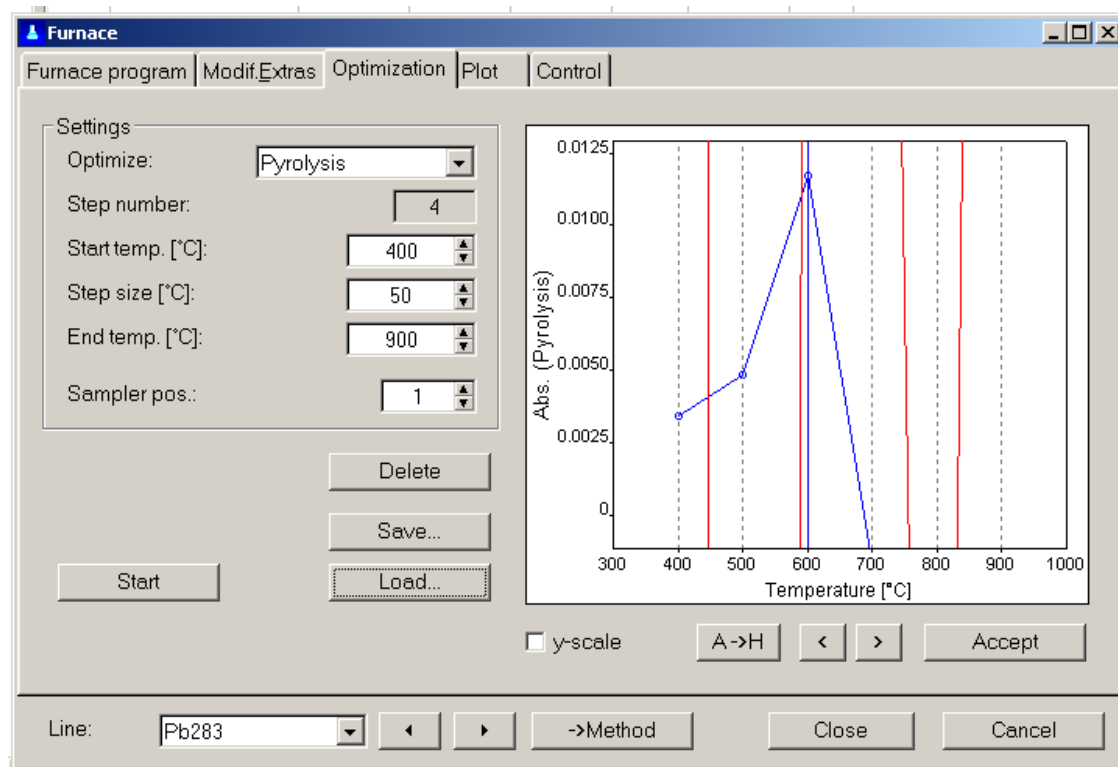
Před stanovením kadmia a olova byla provedena optimalizace teplotního programu: pyrolýza a atomizace kadmia (obr. č. 1 a 2) a olova (obr. č. 3 a 4).



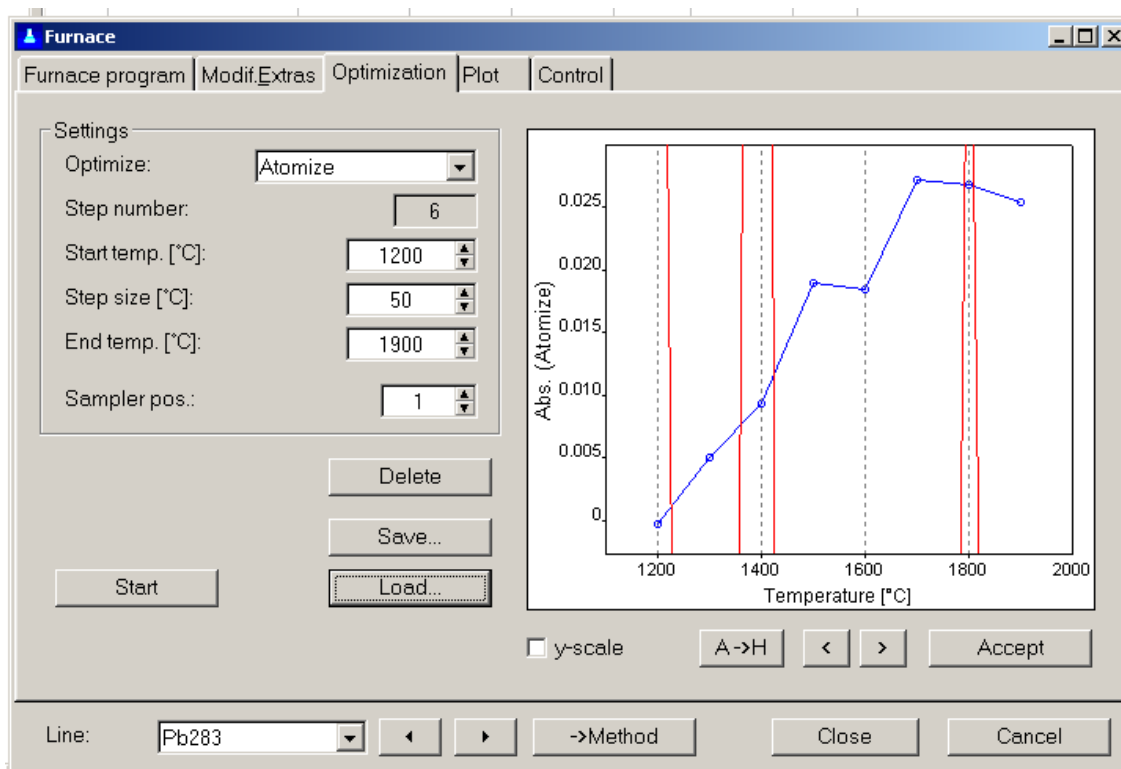
Obr. č. 1: Optimalizace teploty pyrolýzy pro kadmium (Cd)



Obr. č. 2: Teplotní program pro atomizaci kadmia (Cd)



Obr. č. 3: Optimalizace teploty pyrolýzy pro olovo (Pb)



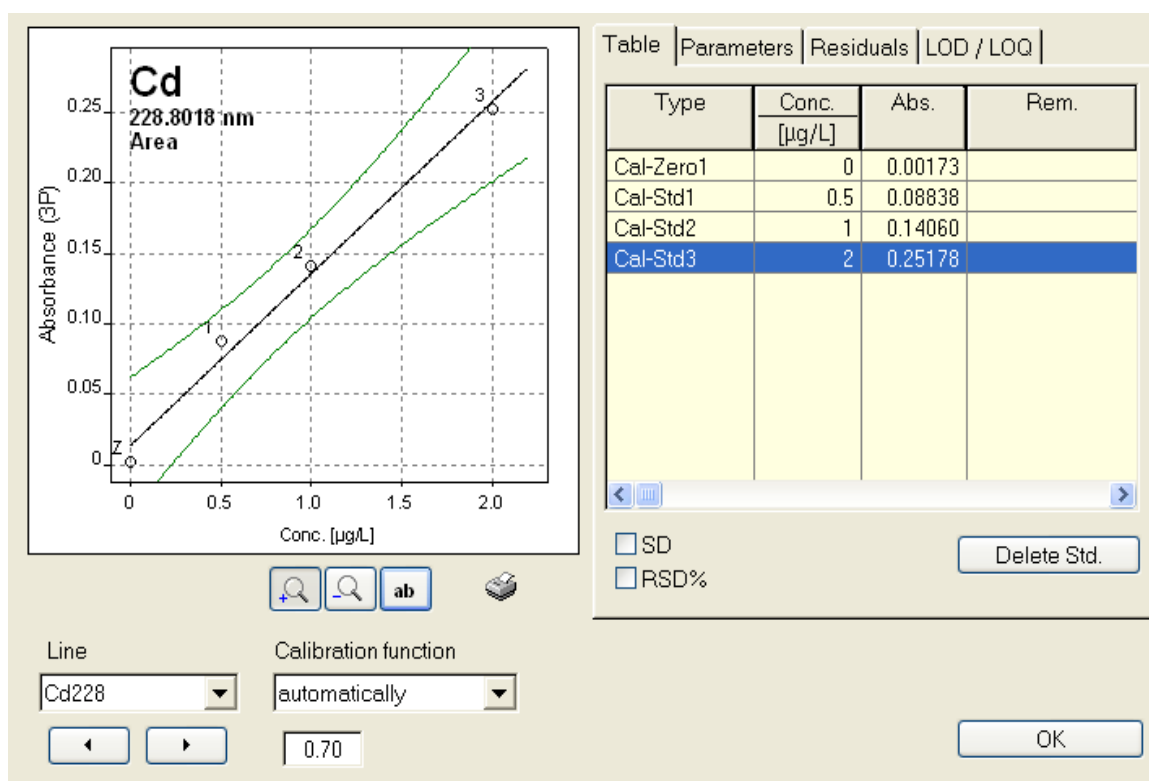
Obr. č. 4: Teplotní program pro atomizaci olova (Pb)

Kalibrace přístroje byla provedena pomocí standardů kadmia (rozsah koncentrací 0,5 - 2 µg/l) (viz obr. 5) a standardů olova (rozsah koncentrací 5-40 µg/l) (viz obr. 6).

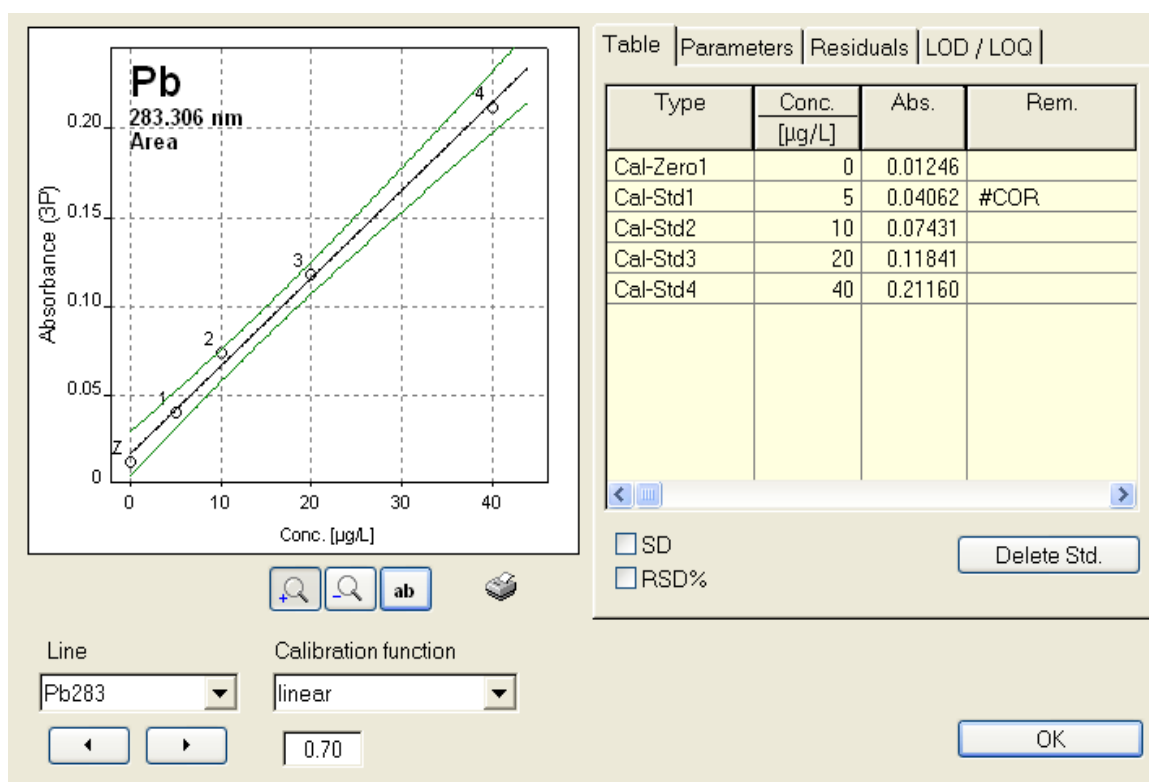
Validace metody pro stanovení kadmia a olova byla ověřena pomocí referenčního materiálu IAEA 0392 – řasy (Algae). Tento referenční materiál byl použit u vzorků kečupů, hořčic, sójových omáček a maggi. Při stanovení těžkých kovů v octech se referenční materiál nepoužívá a metoda se validuje metodou standardního přídatku.

Detekční limity pro stanovení kadmia ve vzorcích: octa 0,24 µg/l, kečupu a hořčice 8,8 µg/kg a ve vzorcích maggi, sojových omáček a worcesteru 0,35 µg/l.

Detekční limity pro stanovení olova ve vzorcích: octa 1,94 µg/l, kečupu a hořčice 48,0 µg/kg a ve vzorcích maggi, sojových omáček a worcesteru 1,15 µg/l.



Obr. č. 5: Kalibrace pro kadmium



Obr. č. 6: Kalibrace pro olovo

4. Výsledky

Validace metod byla provedena pomocí referenčních materiálů. A poté byly stanovovány jednotlivé těžké kovy na příslušných přístrojích.

4.1. Stanovení rtuti

Hodnoty rtuti naměřené ve vzorcích pomocí přístroje AMA 254 uvádím v tabulce č. 1 – č. 4

Tabulka č. 1: Průměrné koncentrace rtuti a směrodatné odchylky ve vzorcích octů

Vzorek	Popis vzorku	Koncentrace rtuti v nativním stavu (µg/l)	Směrodatná odchylka (µg/l)
A1	Ocet kvasný lihový, Kávoviny a.s.	4,10	0,66
A2	Ocet kvasný lihový, PAGUSA	2,40	0,27
A3	Bzenecký ocet, kvasný, lihový ochucený, OKL a.s.	1,82	0,23
A4	Bzenecký ocet kvasný, vinný bílý, OKL a.s.	1,36	0,23
A5	Bzenecký ocet kvasný, vinný červený, OKL a.s.	1,01	0,03
A6	Bzenecký ocet kvasný, jablečný, OKL a.s.	0,87	0,10
A7	Ocet kvasný vinný červený, tradiční výrobek, z červeného vína, OKL a.s.	1,23	0,18
A8	KUHNE, Exquisit, Aceto di Vino Bianco	1,15	0,19
A9	KUHNE, Exquisit, Aceto di Vino Rosso	0,59	0,07
A10	KUHNE, Exquisit, Aceto di Mele	0,68	0,05
A11	Aceto Balsamico di Modena, Faltorie	0,49	0,06
A12	Aceto Balsamico Modena, Lidi Sifting	2,42	0,19

A13	Carbonell, Red Wine Vinegar	1,92	0,22
-----	-----------------------------	------	------

Tabulka č. 2: Průměrné koncentrace rtuti a směrodatné odchylky ve vzorcích kečupů

Vzorek	Popis vzorku	Koncentrace rtuti v nativním stavu (µg/kg)	Směrodatná odchylka (µg/kg)	Koncentrace rtuti v sušině vzorku (µg/kg)
B1	Kečup sladký, Hamé	14,82	0,79	43,35
B2	Jemný kečup, Helmanns	15,75	9,24	41,58
B3	Tomato ketchup, Heinz	17,11	6,14	48,20
B4	Kečup jemný (gourmet), Spak	11,94	1,48	39,48
B5	Kečup jemný, Otma	14,01	4,64	37,86
B6	Schiracha Hot Chili sauce	15,83	9,06	54,21

Tabulka č. 3: Průměrné koncentrace rtuti a směrodatné odchylky ve vzorcích hořčic

Vzorek	Popis vzorku	Koncentrace rtuti v nativním stavu (µg/kg)	Směrodatná odchylka (µg/kg)	Koncentrace rtuti v sušině vzorku (µg/kg)
C1	Hořčice plnotučná, Boneco	1,20	0,14	4,83
C2	Hořčice kremť ská, Alba plus	1,41	0,53	3,53
C3	Dijonská hořčice ostrá, Unilever	14,55	1,42	36,75
C4	Gurmánská hořčice, Heinz	7,36	3,27	24,53
C5	Hořčice francouzská, Snico	6,78	3,00	20,43

Tabulka č. 4: Průměrné koncentrace rtuti a směrodatné odchylky ve vzorcích maggi, sojových omáček a worcestrových omáček

Vzorek	Popis vzorku	Koncentrace rtuti v nativním stavu (µg/kg)	Směrodatná odchylka (µg/kg)
D1	Tekuté koření, Maggi	2,56	2,14
D2	Polévkové koření, Clever	3,63	2,31
D3	Sojová omáčka, Vitana	1,51	0,35
D4	Soya sauce, ABC	1,05	0,26
D5	Worcestershire sauce, Heinz	2,07	0,37
D6	Sojová omáčka, Chin-su, Dalat s.r.o.	1,71	0,63
D7	Sojová omáčka, Chin-su, Vitec Food J.S.C.	1,12	0,49
D8	Oyster sauce, product of Thailand	3,81	1,56
D9	Thin Soy Sauce	6,11	0,57

4.2. Stanovení kadmia

Hodnoty kadmia naměřené ve vzorcích pomocí přístroje ContrAA 700 uvádím v tabulkách č. 5 - č. 8

Tabulka č. 5: Průměrné koncentrace kadmia a směrodatné odchylky ve vzorcích octa (detekční limit = DL pro ocet je 0,24 µg/l)

Vzorek	Popis vzorku	Koncentrace kadmia v nativním vzorku (µg/l)	Směrodatná odchylka (µg/l)
A1	Ocet kvasný lihový, Kávoviny a.s.	0,8335	0,0308
A2	Ocet kvasný lihový, PAGUSA	< 0,24	-
A3	Bzenecký ocet, kvasný, lihový ochucený, OKL a.s.	0,5776	0,0573
A4	Bzenecký ocet kvasný, vinný bílý, OKL a.s.	< 0,24	-
A5	Bzenecký ocet kvasný, vinný červený, OKL a.s.	3,776	0,0346
A6	Bzenecký ocet kvasný, jablečný, OKL a.s.	1,549	0,0621
A7	Ocet kvasný vinný červený, tradiční výrobek, z červeného vína, OKL a.s.	< 0,24	-
A8	KUHNE, Exquisit, Aceto di Vino Bianco	< 0,24	-
A9	KUHNE, Exquisit, Aceto di Vino Rosso	0,4026	0,0940
A10	KUHNE, Exquisit, Aceto di Mele	< 0,24	-
A11	Aceto Balsamico di Modena, Faltorie	0,2528	0,1276
A12	Aceto Balsamico Modena, Lidi Sifting	< 0,24	-
A13	Carbonell, Red Wine Vinegar	< 0,24	-

Tabulka č. 6: Průměrné koncentrace kadmia a směrodatné odchylky ve vzorcích kečupu
(detekční limit = DL je 8,8 µg/kg)

Vzorek	Popis vzorku	Koncentrace kadmia v nativním vzorku (µg/kg)	Směrodatná odchylka (µg/kg)	Koncentrace kadmia v sušině (µg/kg)
B1	Kečup sladký, Hamé	< 8,8	-	-
B2	Jemný kečup, Helmanns	< 8,8	-	-
B3	Tomato ketchup, Heinz	< 8,8	-	-
B4	Kečup jemný (gourmet), Spak	10,31	0,99	34,07
B5	Kečup jemný, Otma	9,95	2,10	26,89
B6	Schiracha Hot Chili sauce	< 8,8	-	-

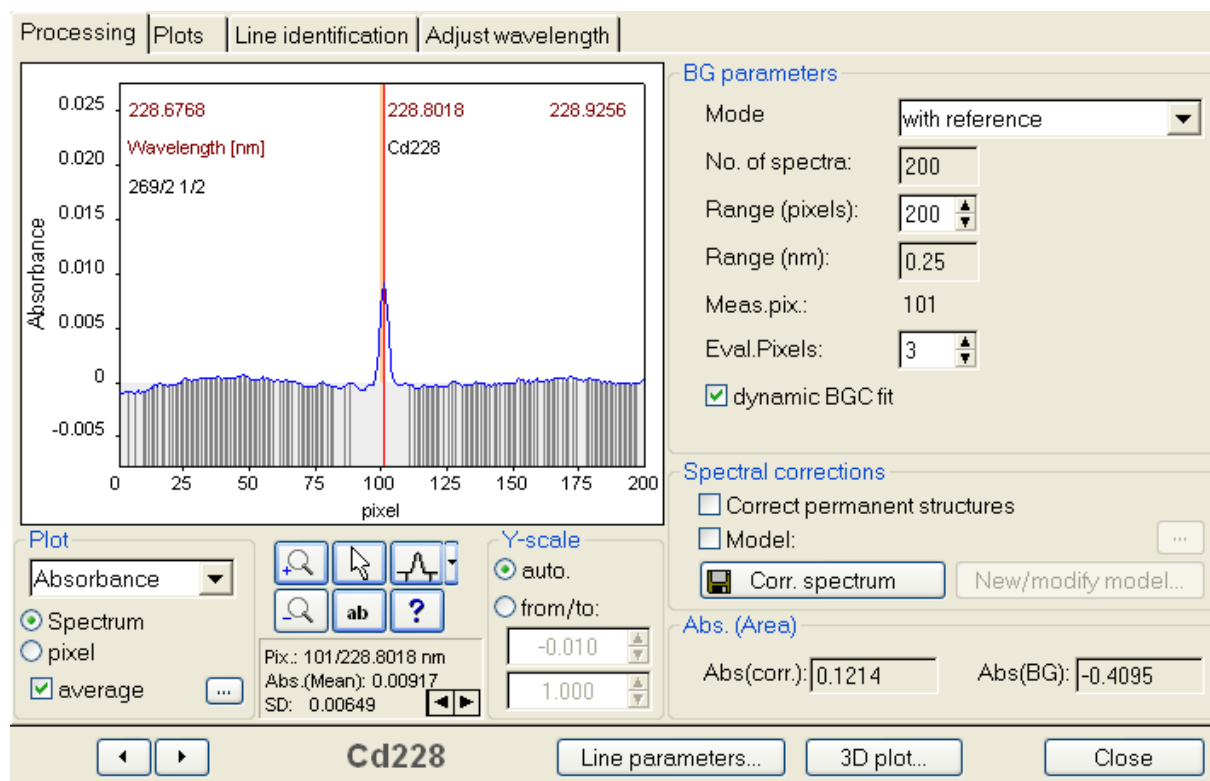
Tabulka č. 7: Průměrné koncentrace kadmia a směrodatné odchylky ve vzorcích hořčice
(detekční limit = DL je 8,8 µg/kg)

Vzorek	Popis vzorku	Koncentrace kadmia v nativním vzorku (µg/kg)	Směrodatná odchylka (µg/kg)	Koncentrace kadmia v sušině (µg/kg)
C1	Hořčice plnotučná, Boneco	20,0	2,8	80,48
C2	Hořčice kremť ská, Alba plus	22,5	1,6	56,26
C3	Dijonská hořčice ostrá, Unilever	60,4	4,1	152,56
C4	Gurmánská hořčice, Heinz	20,9	1,3	69,64
C5	Hořčice francouzská, Snico	37,10	0,8	111,81

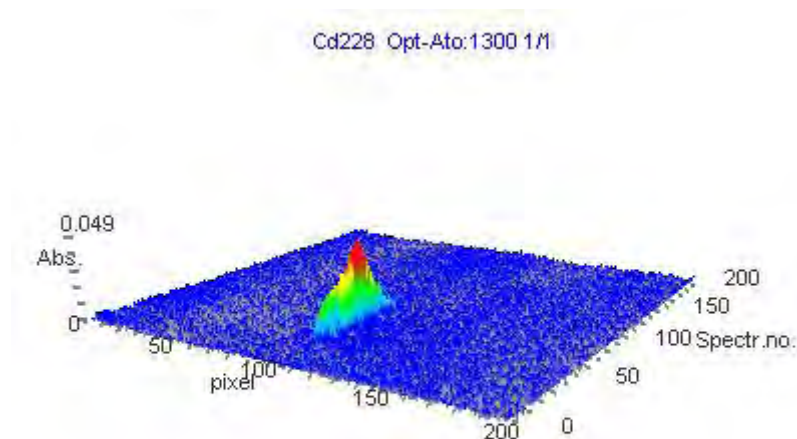
Tabulka č. 8: Průměrné koncentrace kadmia a směrodatné odchylky ve vzorcích maggi, sojových omáček a worcestrových omáček (detekční limit = DL je 0,35 µg / l)

Vzorek	Popis vzorku	Koncentrace kadmia (µg/l)	Směrodatná odchylka (µg/l)
D1	Tekuté koření, Maggi	< 0,35	-
D2	Polévkové koření, Clever	< 0,35	-
D3	Sojová omáčka, Vitana	0,93	0,006
D4	Soya sauce, ABC	1,73	0,027
D5	Worcestershire sauce, Heinz	0,45	0,008
D6	Sojová omáčka, Chin-su, Dalat s.r.o.	< 0,35	-
D7	Sojová omáčka, Chin-su, Vitec Food J.S.C.	< 0,35	-
D8	Oyster sauce, product of Thailand	1,10	0,002
D9	Thin Soy Sauce	< 0,35	-

Pro přiblížení průběhu analýzy kadmia ve vzorku příkládám záznamy spektra v obr. č. 7 a obr. č. 8.



Obr. č. 7: Záznam spektra kadmia



Obr. č. 8: Záznam spektra kadmia 3D

4.3. Stanovení olova

Hodnoty olova naměřené ve vzorcích pomocí přístroje ContrAA 700 uvádím v tabulkách č. 9 - č. 12.

Tabulka č. 9: Průměrné koncentrace olova a směrodatné odchylky ve vzorcích octa (detekční limit = DL pro ocet je 1,94 µg/l)

Vzorek	Popis vzorku	Koncentrace olova (µg/l)	Směrodatná odchylka (µg/l)
A1	Ocet kvasný lihový, Kávoviny a.s.	3,44	0,8041
A2	Ocet kvasný lihový, PAGUSA	18,83	00061
A3	Bzenecký ocet, kvasný, lihový ochucený, OKL a.s.	< 1,94	-
A4	Bzenecký ocet kvasný, vinný bílý, OKL a.s.	13,85	0,2357
A5	Bzenecký ocet kvasný, vinný červený, OKL a.s.	37,88	3,776
A6	Bzenecký ocet kvasný, jablečný, OKL a.s.	2,41	0,2719
A7	Ocet kvasný vinný červený, tradiční výrobek, z červeného vína, OKL a.s.	11,20	0,1572
A8	KUHNE, Exquisit, Aceto di Vino Bianco	4,92	0,6083
A9	KUHNE, Exquisit, Aceto di Vino Rosso	16,51	0,4623
A10	KUHNE, Exquisit, Aceto di Mele	14,94	0,2287
A11	Aceto Balsamico di Modena, Faltorie	41,17	2,1800
A12	Aceto Balsamico Modena, Lidi Sifting	16,41	0,7354

A13	Carbonell, Red Wine Vinegar	5,646	0,0569
-----	-----------------------------	-------	--------

Tabulka č. 10: Průměrné koncentrace olova a směrodatné odchylky ve vzorcích kečupu
(detekční limit = DL je 48,0 µg/kg)

Vzorek	Popis vzorku	Koncentrace olova (µg/kg)	Směrodatná odchylka (µg/kg)	Olovo v sušině vzorku (µg/kg)
B1	Kečup sladký, Hamé	< 48,0	-	-
B2	Jemný kečup, Helmanns	< 48,0	-	-
B3	Tomato ketchup, Heinz	< 48,0	-	-
B4	Kečup jemný (gourmet), Spak	< 48,0	-	-
B5	Kečup jemný, Otma	< 48,0	-	-
B6	Schiracha Hot Chili sauce	< 48,0	-	-

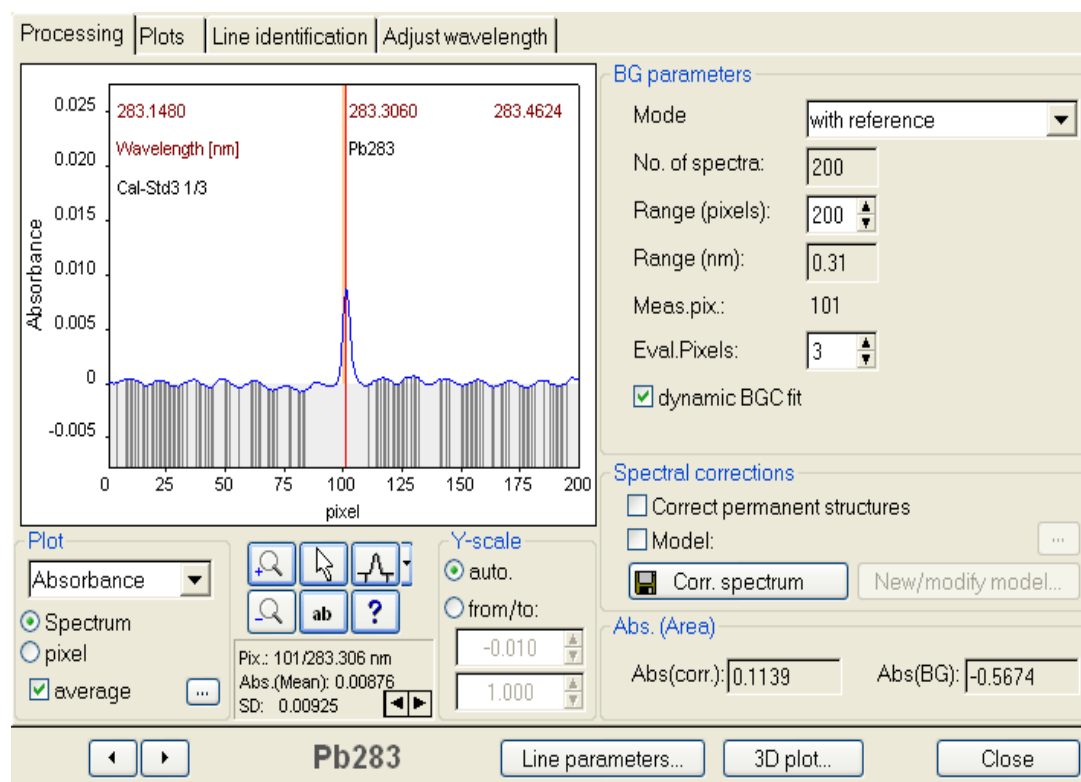
Tabulka č. 11: Průměrné koncentrace olova a směrodatné odchylky ve vzorcích hořčice (detekční limit = DL je 48,0 µg/kg)

Vzorek	Popis vzorku	Koncentrace olova (µg/kg)	Směrodatná odchylka (µg/kg)	Olovo v sušině vzorku (µg/kg)
C1	Hořčice plnotučná, Boneco	< 48,0	-	-
C2	Hořčice kremť ská, Alba plus	< 48,0	-	-
C3	Dijonská hořčice ostrá, Unilever	73,0	24,3	184,39
C4	Gurmánská hořčice, Heinz	< 48,0	-	-
C5	Hořčice francouzská, Snico	< 48,0	-	-

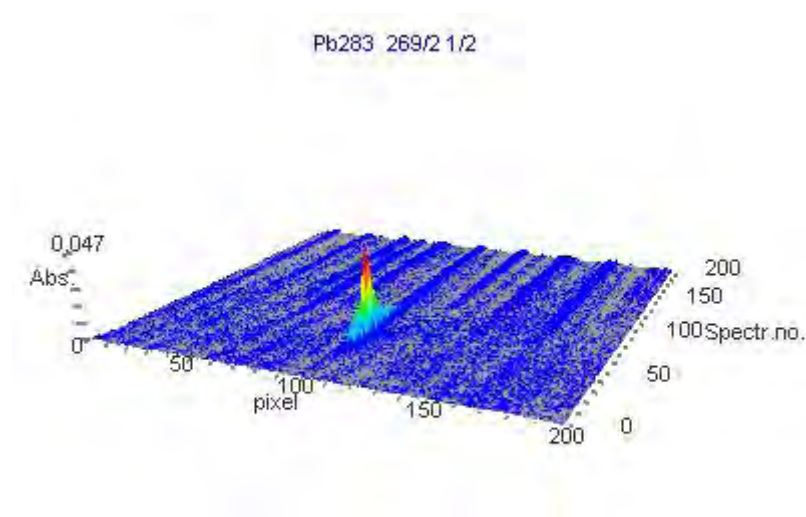
Tabulka č. 12: Průměrné koncentrace olova a směrodatné odchylky ve vzorcích maggi, sojových omáček a worcestrových omáček (detekční limit = DL je 1,15 µg/l)

Vzorek	Popis vzorku	Koncentrace olova (µg/l)	Směrodatná odchylka (µg/l)
D1	Tekuté koření, Maggi	< 1,15	-
D2	Polévkové koření, Clever	1,29	0,005
D3	Sojová omáčka, Vitana	19,01	0,016
D4	Soya sauce, ABC	1,28	0,005
D5	Worcestershire sauce, Heinz	15,75	0,01
D6	Sojová omáčka, Chin-su, Dalat s.r.o.	< 1,15	-
D7	Sojová omáčka, Chin-su, Vitec Food J.S.C.	< 1,15	-
D8	Oyster sauce, product of Thailand	< 1,15	-
D9	Thin Soy Sauce	< 1,15	-

Pro znázornění průběhu analýzy olova příkládám obr. č. 9 a č. 10.



Obr. č. 9: Průběh analýzy olova



Obr. č. 10: Průběh analýzy olova zobrazení 3D

Tabulka č. 13: Porovnání obsahu polutantů ve vzorcích s toxikologickými limity

Polutant	Toxikologické limity Expoziční limit PTWI (WHO)	Vzorek s nejvyšším obsahem polutantů	Obsah polutantů ve vzorku	D D= EL x W (μg)	NTL NTL= D/c
Rtuť	4μg/kg.hm.týden	ocet kvasný lihový, Kávoviny a.s.	4,10 μg/l	280	68,3 l
		Tomato Ketchup Heinz	17,11 μg/kg	280	16,4 kg
		Dijonská hořčice ostrá, Unilever	14,55 μg/kg	280	19,3 kg
		Thin Soy Sauce	6,11 μg/kg	280	45,8 kg
Kadmium	7μg/kg.hm.týden	Bzenecký ocet kvasný, vinný červený	3,776 μg/l	490	129,8 l
		Ketchup jemný (gourmet) SPAK	10,3 μg/kg	490	47,6 kg
		Dijonská hořčice ostrá, Unilever	60,4 μg/kg	490	8,1 kg
		Soya sauce, ABC	1,73 μg/l	490	283,2 l
Olovo	25μg/kg.hm.týden	Faltorie Giacobazzi – Aceto Balsamico di Modena	41,17 μg/l	1750	42,5 l
		Kečup	< DL	1750	-

		Dijonská hořčice ostrá, Unilever	73,0 µg/kg	1750	24,0 kg
		Sojová omáčka tradiční, Vitana	19,01 µg/l	1750	92,1 l

Legenda:

< DL: vzorky se nacházeli pod mezí detekce

D: přijatelný týdenní příjem polutantů (µg)

EL: expoziční limit PTWI dle WHO

W: průměrná tělesná hmotnost člověka (70kg)

NTL: hmotnost vzorku pochutiny, která je možná pro naplnění toxikologického limitu (kg/týden)

c: obsah polutantu ve vzorku

5. Diskuze

Pomocí atomové absorpční spektrometrie byly stanoveny obsahy těžkých kovů (rtuť, kadmium a olovo) v pochutinách z tržní sítě ČR.

Při hodnocení obsahu těžkých kovů v pochutinách byly zjištěné koncentrace těžkých kovů velmi nízké.

Při stanovení rtuti ve vzorcích octa byla nejvyšší koncentrace stanovena u vzorku ocet kvasný lihový, Kávoviny a.s. v množství 4,10 µg/l. U vzorku kečupů byl nejvyšší obsah rtuti stanoven ve vzorku Tomato Ketchup Heinz v množství 17,11 µg/kg. Při hodnocení vzorků hořčic byl stanoven nejvyšší obsah rtuti u vzorku Dijonská hořčice ostrá, Unilever a to v množství 14,55 µg/kg a při stanovení obsahu rtuti u vzorků maggi, sojových a worcestrových omáček ve vzorku Thin Soy Sauce v množství 6,11 µg/kg.

Při stanovení kadmia ve vzorcích octa bylo nejvíce kadmia nalezeno ve vzorku Bzenecký ocet kvasný, vinný červený a to v množství 3,776 µg/l. U vzorků kečupů bylo nejvíce kadmia nalezeno ve vzorku Ketchup jemný (gourmet) SPAK v množství 10,3 µg/kg a u vzorků hořčic jsem nejvyšší obsah kadmia našla ve vzorku Dijonská hořčice ostrá, Unilever v množství 60,4 µg/kg. Při hodnocení vzorků maggi, sojových omáček a worcestrových omáček byl nejvyšší obsah kadmia nalezen ve vzorku Soya sauce, ABC a to v množství 1,73 µg/l.

Při analýze olova ve vzorcích octa byla nejvyšší koncentrace stanovena u vzorku Faltorie Giacobazzi – Aceto Balsamico di Modena v množství 41,17 µg/l. Obsah olova ve vzorcích kečupu byl pod mezí detekce, což odpovídalo hodnotě 48,0 µg/kg. U vzorků hořčice byl pouze jeden vzorek nad mezí detekce a to vzorek Dijonská hořčice ostrá, Unilever a to v množství 73,0 µg/kg. Při hodnocení vzorků maggi, sojových omáček a worcestrových omáček byla nejvyšší hodnota stanovena u vzorku Sojová omáčka tradiční, Vitana v množství 19,01 µg/l.

Dnešní legislativa nezahrnuje pochutiny tohoto typu, proto bylo hodnocení vzorků provedeno dle starší legislativy.

Pokud bychom hodnotili vzorky dle vyhlášky ministerstva zdravotnictví č. 53/2002 Sb. tak limitům pro rtuť, kadmium i olovo odpovídají všechny pochutiny.

Nejvíce citlivou skupinou konzumentů jsou malé děti a nemocní lidé (např. s poruchami jater). Lze ale předpokládat, že tyto skupiny pochutiny nekonzumují nebo jen v malém množství.

V současnosti lze říci, že z pochutin, které byly analyzovány, se nejvíce konzumují kečupy a hořčice, ale množství těžkých kovů vyplývající z tohoto pokusu není nebezpečné pro cílového konzumenta.

Analýzou těžkých kovů se zabýval Ogimoto et al, 2009 ve své studii o přírodních barvivech. V jeho analýze překročily obsahy těžkých kovů limity ve třech případech. Ale když vezmeme v úvahu, jaké množství přírodních barviv člověk týdně zkonsumuje, není toto množství významné pro poškození zdraví konzumentů.

V současné době jsou nálezy nadlimitních koncentrací toxických kovů v produkovaných surovinách a potravinách jen ojedinělé (Voldřich a kol., 2002).

Analýza těžkých kovů pomocí atomové absorpční spektrometrie byla založena na hodnocení vzorků ze stránky anorganické kontaminace těžkými kovy, ale existují i další aspekty, které jsou velmi důležité pro zachování jakosti pochutin a to např. falšování pochutin přísady vyextrahovaných součástí nebo mikrobiologické rozborů či senzorická analýza. V neposlední řadě je důležité sledovat i obsah organických polutantů.

Z tabulky porovnání obsahu polutantů ve vzorcích s toxikologickými limity vyplývá, že k naplnění toxikologického limitu těžkých kovů, by bylo zapotřebí zkonsumovat několika kilogramové dávky těchto pochutin. Obsahy těžkých kovů tedy nepředstavují při běžné konzumaci riziko pro cílového konzumenta, nicméně mohou katalyzovat některé rozkladné reakce a ovlivnit kvalitu a trvanlivost výrobku.

Když vezmeme v úvahu, jaké množství hořčice se zkonsumuje např. k párkům, běžně se pohybujeme v rozmezí 10 – 15 g, či množství kečupu např. na pizzu cca 50 – 100 g nebo konzumace sojových omáček, maggi či worcestrových omáček jsou tato množství zcela zanedbatelná vzhledem k naplnění toxikologického limitu těžkých kovů v pochutinách.

6. Závěr

Cílem této práce bylo stanovit obsah těžkých kovů (rtuti, kadmia a olova) ve vzorcích pochutin (ocet, kečup, hořčice, maggi, sojová omáčka a worcestrová omáčka). Hodnocení obsahu těžkých kovů v pochutinách bylo provedeno dle starší legislativy, protože v dnešní platné legislativě Nařízení komise ES č. 629/2008 nejsou zahrnuty limity těžkých kovů pro analyzované pochutiny. Množství těžkých kovů v pochutinách bylo hluboko pod limitem.

Na základě získaných výsledků mohu konstatovat, že konzumace běžných pochutin v obvyklém množství nepředstavuje riziko negativního zdravotního dopadu na cílové konzumenty.

7. Literatura

ACOSTA, A, et al. Environmental contamination and toxicology: Levels of Cd, Pb and Ni in different types of vinegar. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* [online]. 2002, Volume 51, Number 6, [cit. 2002- decembre]. Dostupný z WWW: <<http://www.springerlink.com>>.

BENCKO, V; CIKRT, M; LENER, J. *Toxické kovy v pracovním i životním prostředí člověka*. Vydání 1. Praha: Avicenum, 1995. 288 s.

BORŮVKOVÁ, V; ŠTĚPÁNKOVÁ, V. *Zbožiznalství - poživatiny, potraviny, pochutiny*. Vydání 1. Praha: Wahlberg, 1995. 126-128 s.

BUNTENKOTTER, S. Blei ubiquitärer Schadstoff. Deutch. Tierarztl. Nachr. Jg.. 1974, 6-8, s. 209-213.

CONNER, H.A. ; ALLGEIER, R.J. *Advances in applied mikrobiology : Vinegar: Its history and development* [online]. Volume 20. London: Academic Press, INC , 1976 [cit. 2008-11-09]. Dostupné z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>.

DOBIÁŠ, J. Zpracování ovoce a zeleniny: Výroba kečupu a hořčice. In KADLEC, P, et al. *Technologie potravin I. : Co by jste měli vědět o výrobě potravin?*. Vydání 1. Ostrava: Key Publishing s.r.o., 2009. s. 141,150.

FINDEJSOVÁ, M., et al. K problematice ovlivnění potravinového řetězce kadmíem a olovem v průmyslových hnojivech. Čsl. Hyg.. 1982, 8-9, s. 440-444.

GARRELS, R.M.; MACKENZIE, R.T.; HUNT, C. Chemical cycles and the global environment : Assessing human influences. California : Wiliam Kaufman, 1975. 365 s.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. *Chemie prvků*. Svazek 2. Praha: Informatorium, 1993. 1490 - 1517 s.

GUPTA, S.K., et al. Interrelation of Cd - Ion concetrations and the growth and activities of microorganismus in two growth media. Toxicol. Environ. Chem.. 1984, 8, s. 173 - 184.

HOLZBECHER, Z; CHURÁČEK, J. *Analytická chemie*. Vydání 1. Praha: SNTL, 1974. 664 s.

HUTSCHINSON, T.C. Accumulation of lead in soil. In International automobile pollution conference. Toronto: Elsevier, 1972. s. 54-71.

JANDERA, P; ČERNOHORSKÝ, T. *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů: Díl A Atomová spektroskopie*.

Pardubice : Univerzita Pardubice, 1995. 218 s.

JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin: Department of Epidemiology and Public Health* [online]. 2002, 68 (1), [cit. 2002-11-12]. Dostupný z WWW: <<http://bmb.oxfordjournals.org>>.

JIRKOVSKÝ, R; TRŤIL, J; MAŤÁRIOVÁ, G. *Abeceda chemických prvkoch*. Vydání 2. Bratislava: Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatury, 1985. 77 - 78, 164 - 165 s.

Joint FAO /WHO. *Expert Committee on Food Additives : JEFCA 72/SC*. Rome: PubMed - indexed for MEDLINE, February 2010. 578 - 584 s.

KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. Vydání 1. Ostrava: Nakladatelství Pavel Klouda, 2003. 67-69 s.

KOMÁREK, J. *Atomová absorpční spektrometrie*. Vydání 1. Brno: Masarykova univerzita Brno, Přírodovědecká fakulta, 2000. 64-65 s.

LEVINSON, R. *More modern chemical techniques : Royal society of chemistry*. London W1J 0BA : Burlington House, Piccadilly, 2003. 1-7 s.

MAHAFFEY, K.R., et al. Environmental health perspectives : Heavy metal exposure from foods. *The AAPS Journal* [online]. Decembre 1975, Volume 12, [cit. 1975-11-01]. Dostupný z WWW: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov>>.

Nařízení komise ES č. 629/2008 ze dne 2. července 2008, kterým se mění nařízení (ES) č. 1881/2006, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách. In *Nařízení*. 2008, s. L 173/6 - 173/9.

OGIMOTO, M, et al. Survey of toxic heavy metal and arsenic in existing food additives (Natural Colors). *Journal of the Food Hygienic Society of Japan* [online]. 2009, Volume 50, [cit. 2009-02-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.jstage.jst.go.jp>>.

PODHÁJSKÁ, Z. *Kuchařské suroviny a přísady*. Vydání 1. Praha: Slovart s.r.o., 1996. 248 s.

RYCHTERA, M. Výroba droždí, výroba octa: Výroba octa. In KADLEC, P, et al. *Technologie potravin I. a II. : Co by jste měli vědět o výrobě potravin?*. Vydání 1. Ostrava: Key Publishing s.r.o., 2009. s. 412-420.

SVOBODOVÁ, Z; HEJTMÁNEK, M. Sledování obsahu rtuti v rybách. In *acta hyg. Epidem. et Mikrobiology*. 1979, Příloha č. 1, s. 76-80.

VOLDŘICH, M; DEMNEROVÁ, K; HAJŠLOVÁ, J. Zdravotní nezávadnost a jakost potravin: Chemická nebezpečí. In KADLEC, P, et al. *Technologie potravin I. : Co by jste měli vědět o výrobě potravin?*. Vydání 1. Ostrava: Key Publishing s.r.o., 2009. s. 89-94.

Vyhláška ministerstva zdravotnictví ČSR: svazek č.61/1986. In *Sbírka zákonů, Česká republika*. 1986, částka 21, s. 450-471.

Vyhláška ministerstva zdravotnictví č. 53/2002 Sb.. In *Sbírka zákonů, Česká republika*. 2002, částka 22, s. 1-2.

Vyhláška č. 305/2004 Sb., kterou se stanoví druhy kontaminujících a toxikologicky významných látek a jejich přípustné množství v potravinách. In *Sbírka zákonů, Česká republika*. 2004, částka 100/2004 Sb., s. 1-3.

WELZ, D, et al. *High - Resolution Continuum Source AAS*. Weinheim: ISAS, 2005. 31-53 s.

Www.contraa.analytik-jena.com [online]. 2007 [cit. 2011-01-04]. Analytik-jena. Dostupné z WWW: <<http://contraa.analytik-jena.com/The-optical-system.11.0.html>>.

Www.fitlife.cz [online]. c 2006-2010 [cit. 2009-04-12]. Fitlife. Dostupné z WWW: <<http://www.fitlife.cz/balsamikovy-ocet>>.

Www.heinz.cz [online]. C2008 [cit. 2010-12-6]. Heinz. Dostupné z WWW: <<http://www.heinz.cz/products-dressing-heinz.htm>>.

Www.maggi.cz [online]. c2008 [cit. 2010-12-6]. Maggi. Dostupné z WWW: <<http://www.maggi.cz/Katalog-vyroby/Ochucovadla.aspx>>.

Www.cs.wikipedia.org [online]. 21.3.2011 [cit. 2010-9-22]. Wikipedia. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Kadmium>>.

Www.cs.wikipedia.org [online]. 18.1.2011 [cit. 2011-04-12]. Wikipedia. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Sojová_omáčka>.

8. Abstrakt

Stanovení těžkých kovů v pochutinách

Bc. Klára Bačová

Fakulta veterinární hygieny a ekologie

Veterinární a farmaceutická univerzita Brno

Abstrakt

Pomocí atomové absorpční spektrometrie byl stanoven obsah těžkých kovů v pochutinách a to konkrétně v octech, kečupech, hořčicích, maggi, sojových omáčkách a worcestrových omáčkách.

Obsahy těžkých kovů v pochutinách se pohybovaly v těchto rozmezích:

rtuť: 0,49 – 17,11 µg/kg

kadmium: 0,25 – 60,4 µg/kg

olovo: 1,28 – 73,0 µg/kg

Obsahy rtuti, kadmia a olova byly velmi nízké, pohybovaly se pod legislativními limity danými vyhláškou ministerstva zdravotnictví č. 53/2002 Sb. Z toho vyplývá, že nalezené obsahy těžkých kovů v pochutinách, nepředstavují zdravotní riziko pro konzumenta.

Klíčová slova: atomová absorpční spektrometrie, rtuť, kadmium, olovo, ocet, kečup, hořčice, maggi, sojová omáčka, worcestrová omáčka

9. Přílohy

9.1. Obrazová příloha

9.1.1. Pochutiny



Obr.č. 11: Vzorky octů



Obr. č. 12: Vzorky kečupů



Obr. č. 13: Vzorky hořčic

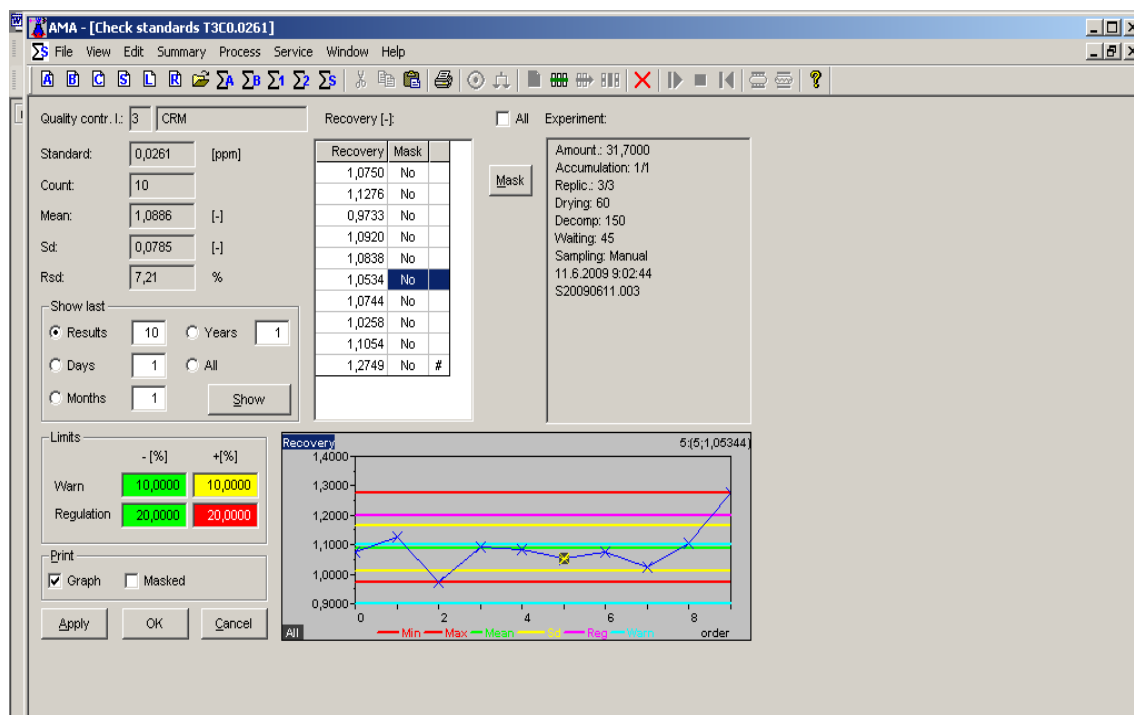


Obr. č. 14: Vzorky maggi, sojových omáček a worcestrových omáček

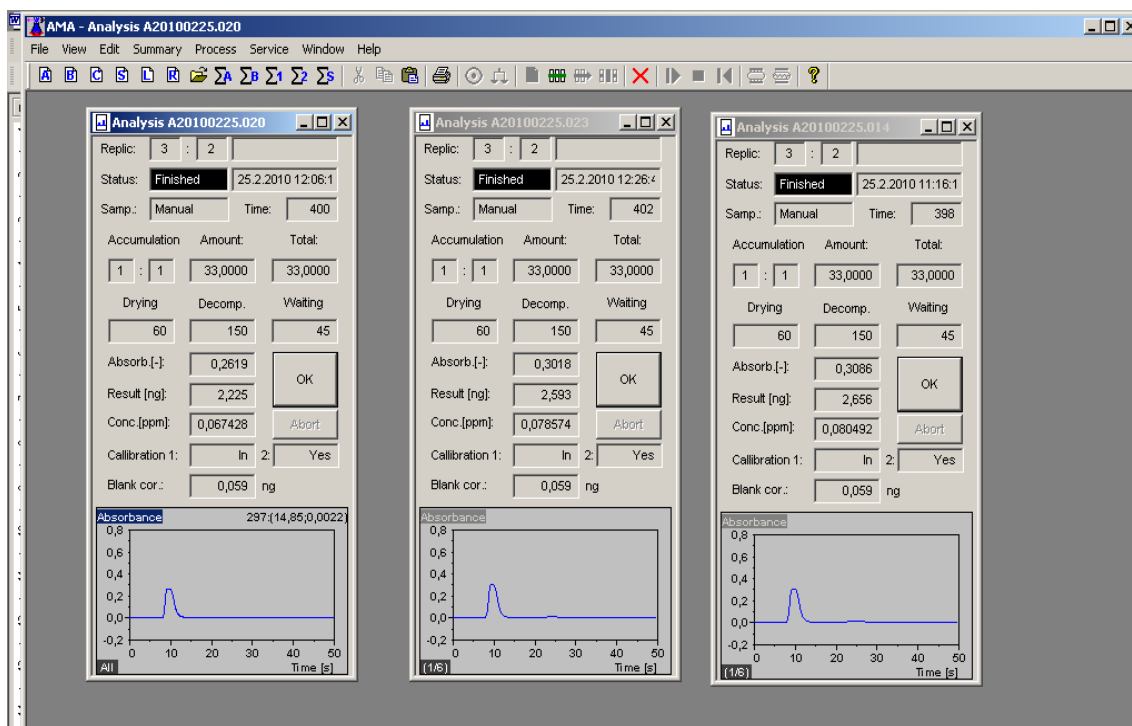
9.1.2. Přístroje



Obr. č. 15: AMA 254



Obr. č. 16: Kontrola správnosti měření pomocí referenčních standardních materiálů



Obr. č. 17: Průběh analýzy na přístroji AMA – ukázka z analýzy jednotlivých vzorků



Obr. č. 18: ContrAA 700



Obr. č. 19: Laboratorní rozkladná mikrovlnná jednotka ETHOS SEL



Obr. č. 20: Průběh spalování ETHOS SEL