



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

STUDIUM PET LAHVÍ Z HLEDISKA OBSAHU RIZIKOVÝCH PRVKŮ

THE STUDY OF PET BOTTLES IN TERMS OF THE CONTENT OF RISK ELEMENTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Petra Kryštofová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1576/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studentka: **Petra Kryštofová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Vedoucí práce: **doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Studium PET lahví z hlediska obsahu rizikových prvků

Zadání bakalářské práce:

1. Vypracování literární rešerše na téma problematiky PET lahví z hlediska obsahu rizikových prvků, jejich výroby, recyklace a možných cest kontaminace.
2. Analýza vybraných PET lahví z obchodní sítě v ČR.
3. Zhodnocení získaných výsledků

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Petra Kryštofová
student(ka)

doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou PET lahví z hlediska možného obsahu rizikových prvků. V obalovém materiálu PET a v nápojích, které jsou v lahvích obsaženy, byly stanovovány obsahy antimonu, mědi a olova. Bylo analyzováno celkem 15 vzorků balených neperlivých a kojeneckých vod dostupných v obchodní síti ČR. PET materiál byl za optimalizovaných podmínek rozložen v kyselém prostředí působením mikrovlnného záření. Ke stanovení vybraných rizikových prvků byly na základě předpokládaných koncentrací analytu použity metody atomové absorpční spektrometrie s atomizací v plameni nebo v grafitové kyvetě.

V obalovém materiálu PET bylo stanoveno od 159,35 do 265,68 mg.kg⁻¹ antimonu, stanovené hodnoty koncentrace olova byly v rozmezí 10,96-20,23 mg.kg⁻¹ a koncentrace mědi v rozsahu 0,11-7,52 mg.kg⁻¹. V balených vodách a v balených kojeneckých vodách byl antimon identifikován pouze ve vzorcích s označením 6a, 8a, 9a a 15a, všechny koncentrace olova byly naměřeny pod LOD_{Pb}, měď byla stanovena pouze ve vzorcích 2a, 6a a 8a. V žádném ze vzorků nedošlo k překročení koncentrací daných platnou legislativou. Limity těchto kovů nejsou v obalových materiálech legislativně stanoveny, definovány jsou pouze specifické migrační limity a k jejich překročení nedošlo. Vysoká koncentrace antimonu v PET však představuje potenciální riziko kontaminace obsahu těchto obalů a následně nápojů, tekutin v nich uchovávaných.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the issue of PET bottles in terms of the possible content of risk elements. The contents of antimony, copper and lead were determined in the PET packaging material and in the beverages contained in the bottles. A total of 15 samples of bottled still and infant water available in the Czech sales network were analyzed. The PET material was decomposed in an acidic medium under the action of microwave radiation under optimized conditions. Atomic absorption spectrometric methods with flame or graphite cuvette atomization were used to determine selected risk elements based on the predicted analyte concentrations.

In the PET packaging material, 159.35 to 265.68 mg.kg⁻¹ of antimony were determined, the determined values of lead concentration were in the range of 10.96-20.23 mg.kg⁻¹ and the copper concentration in the range of 0.11-7.52 mg.kg⁻¹. In bottled water and in bottled infant water, antimony was identified only in samples labeled 6a, 8a, 9a and 15a, all lead concentrations were measured below LOD_{Pb}, copper was determined only in samples 2a, 6a and 8a. In none of the samples did the concentrations given by the valid legislation be exceeded. The limits of these metals are not set in legislation in the packaging materials, only specific migration limits and they have not been exceeded. However, the high concentration of antimony in PET poses a potential risk of contamination of the contents of these packages.

KLÍČOVÁ SLOVA

PET láhve, balená voda, polyethylentereftalát, toxicita, rizikové prvky, antimon, měď, olovo, AAS

KEY WORDS

PET bottles, bottled water, polyethylene terephthalate, toxicity, risk elements, antimony, copper, lead, AAS

KRYŠTOFOVÁ, Petra. *Studium PET lahví z hlediska obsahu rizikových prvků*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/130414>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Renata Komendová.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studentky

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala všem kolegům za technickou podporu a pomoc. Především mé vedoucí práce, doc. Mgr. Renatě Komendové, Ph.D. a Ing. Lucii Šudomové za odborný dohled a vedení v dané problematice.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	POLYMERY	7
2.1.1	Polyethylentereftalát (PET) – výroba a využití	7
2.1.2	Recyklace PET	8
2.2	Legislativa v oblasti problematiky PET lahví, obalového materiálu PET	10
2.2.1	Nařízení Komise (EU) 2020/1245	10
2.2.2	Vyhláška č. 275/2004 Sb.	10
2.3	Antimon.....	13
2.3.1	Toxické vlastnosti antimonu a jeho sloučenin.....	13
2.3.2	Stanovení antimonu metodou AAS.....	13
2.4	Olovo.....	14
2.4.1	Toxické vlastnosti olova	15
2.4.2	Stanovení olova metodou AAS.....	15
2.5	Měď	16
2.5.1	Toxické vlastnosti mědi	16
2.5.2	Stanovení mědi metodou AAS.....	16
2.6	Metody stanovení rizikových prvků v PET obalech	17
2.7	Atomová absorpční spektrometrie	18
3	CÍLE PRÁCE	21
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
4.1	Použité chemikálie.....	22
4.2	Použité přístroje	22
4.3	Analyzované vzorky	23
4.4	Úprava vzorků před analýzou	24
4.4.1	Optimalizace postupu rozkladu vzorků.....	24
4.4.2	Rozklad vzorků pomocí programu PET.....	26
4.5	Podmínky měření Sb, Pb, Cu na AAS	27
4.5.1	Antimon.....	27
4.5.2	Olovo.....	27
4.5.3	Měď	28
4.5.4	Optimalizované podmínky měření Sb, Pb, Cu	28
5	VÝSLEDKY A DISKUSE	29
5.1	Stanovení antimonu v PET lahvích a balených vodách	29
5.2	Stanovení olova	31
5.3	Stanovení mědi	33
6	ZÁVĚR	38
7	LITERATURA.....	40
8	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	43
9	SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ A TABULEK	44
10	PŘÍLOHY.....	45

1 ÚVOD

V současnosti je spousta původně používaných materiálů nahrazena materiály s lepšími vlastnostmi pro každodenní používání. Dříve tak často používané skleněné láhve na nápoje byly nahrazeny láhvemi plastovými. Oproti sklu jsou plasty mnohem lehčí a poskytují tak zejména výhodu při přepravě produktů. Rovněž mohou poskytnout výhodu při skladování, protože oproti mohutným skleněným nádobám jsou tenčí, a přesto produkt udrží v požadované kvalitě. Z komerčního hlediska použití jsou tak v současné době mnohem žádanějším materiálem.

Plasty nalezneme v rozličných podobách a tvarech, poskytují obrovské množství využití ve všech oblastech a oborech průmyslu, v automobilovém průmyslu, ve stavebnictví, v textilním průmyslu. Významnou roli plasty mají také v průmyslu potravinářském ve formě obalového materiálu.

Tato práce se zabývá problematikou PET lahví, které poskytují množství výhod jako je jejich nízká hmotnost, pružnost, recyklovatelnost, velikost atd. Tyto láhve se často, po vypití původního obsahu, používají opakovaně. Tento obalový materiál však není určen pro opakované používání, všechny tyto obaly jsou určeny k dlouhodobému uchovávání nápojů a potravin, ale pouze k jednorázovému kontaktu s těmito potravinami. Na tento typ jednorázového kontaktu jsou i tyto obaly testovány z hlediska jejich bezpečnosti [1]. Při opakovaném používání se mohou začít z lahví uvolňovat škodlivé látky z jejich výroby (oxidy antimonu, změkčovadla plastů, acetaldehyd), nebo látky vzniklé při postupné degradaci. Díky použitému katalyzátoru (Sb_2O_3) každý kilogram této umělé hmoty obsahuje více než 190 mg antimonu [2]. Řada těchto látek je pro člověka nebezpečná a může vykazovat reprotoxické a karcinogenní účinky, způsobovat poškození trávicí soustavy, průjmy, zvracení a mnoho dalších negativních účinků.

Hlavním faktorem v uvolňování těchto látek z obalu do jeho kapalného obsahu je druh nápoje, který je v láhvi obsažen. Nejméně problematická je z tohoto hlediska pitná voda, která většinou při testování nepřekročila povolenou hranici obsahu antimonu ($5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) [2]. Největším problémem jsou nápoje s kyselým pH, obsahující kyselinu fosforečnou, citrónovou nebo jablečnou, protože v kyselém prostředí se zvyšuje rozpustnost sloučenin kovů [3]. Větší rozpustnost látek z obalového materiálu se týká i alkoholických nápojů nebo olejů. Ke zvyšování koncentrace látek uvolnitelných z obalů přispívají také další faktory, jako je teplota, čas a podmínky skladování. PET láhev není určena k uchovávání horkých nebo teplých nápojů, rovněž není vhodné ji skladovat venku na přímém slunečním světle nebo nechávat v létě v rozpáleném autě [1].

V této bakalářské práci se zabývám analýzou pevných vzorků obalových materiálů různých firem a také stanovením obsahu antimonu, olova a mědi v jednotlivých nápojích. Pro analýzy byla využita metoda vysokorozlišovací atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací a kontinuálním zdrojem záření a metoda plamenové atomové absorpční spektrometrie.

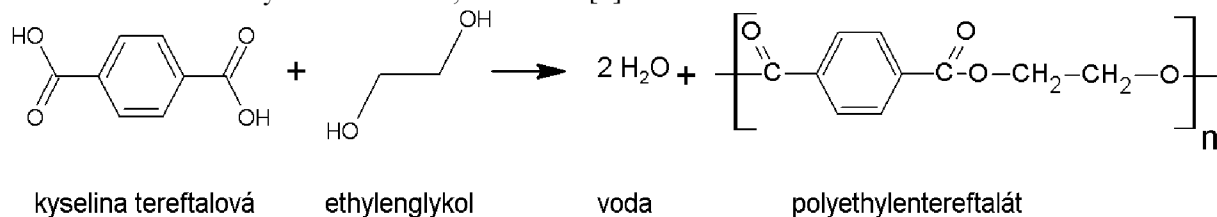
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 POLYMERY

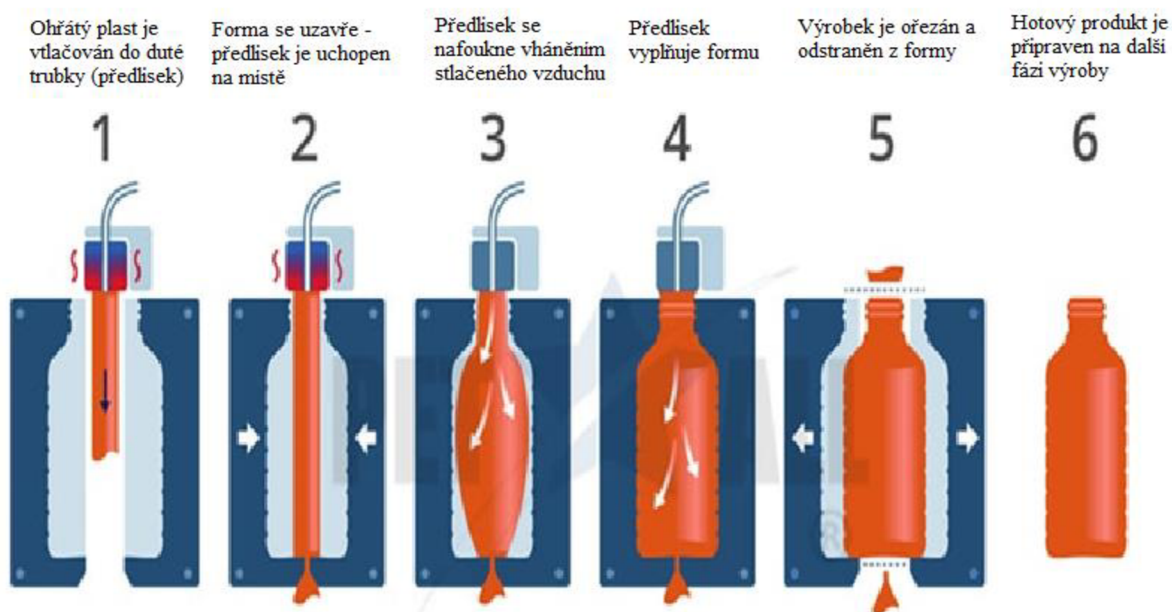
Polymery jsou makromolekulární látky, které jsou složeny z velkého množství chemicky vázaných jednotek (merů) jednoho nebo více druhů. Mají vysokou molekulovou hmotnost, která se pohybuje v tisících až milionech jednotek hmotnosti. Můžeme je dělit na přírodní a syntetické. Mezi přírodní polymery můžeme zařadit proteiny, celulózu, škroby, nukleové kyseliny, kaučuky a další. Syntetické makromolekuly dále můžeme rozdělovat chemicky dle struktury hlavního řetězce (polymery s řetězcem –C–C– a polymery s heteroatomy v řetězci) nebo komerčně podle objemů spotřeby a podle aplikací (velkoobjemové, inženýrské a speciální plasty). Dále je můžeme rozlišovat podle jejich chování při zahřívání na termoplasty, které lze opakovaně roztavit a převést ochlazením zpět do tuhého stavu, a na termosety, které přecházejí do netavitelného a nerozpustného stavu [4; 5; 6].

2.1.1 Polyethyltereftalát (PET) – výroba a využití

PET se řadí mezi polymery s heteroatomy v řetězci, patří mezi termoplasty a polymery obsahující opakující se esterovou skupinu (polyester). Polyethyltereftalát se vyrábí polymerací z etylenglykolu a kyseliny tereftalové, kdy se tyto látky společně zahřívají v přítomnosti katalyzátorů (oxid antimonitý) za vzniku viskózní pryskyřice PET a vody viz *Obr. 1*. Vzniklá pryskyřice se tvaruje do pelet (malé kuličky nebo válce), které se při výrobě PET lahví roztaví a tavenina je vstříknuta do příslušné formy, většinou za účelem výroby preformy. Preforma je umístěna do příslušné formy, kde je pomocí horkého stlačeného vzduchu vyfouknuta láhev, viz *Obr. 2* [7].



Obr. 1: Obecná rovnice přípravy polyethyltereftalátu [7]



Obr. 2: Schéma výroby PET lahví [8]

Polyethylentereftalát má řadu významných vlastností jako plasticitu, lehkost, pružnost, tvárnost, průhlednost, je velmi dobře recyklovatelný a nerozbitný. Díky těmto vlastnostem má PET řadu využití, viz *Obr. 3*. Z polyethylentereftalátu se dá vyrábět vysoce pevné textilní vlákno, odolné proti deformacím, které se dá použít i ve směsích s jinými vlákny (hedvábí, vlna, bavlna), kdy tyto přírodní látky zvyšují přirozené vlastnosti těchto vláken. Z vláken se dá vyrobit izolace do oblečení, nábytek, polštáře, umělé hedvábí, koberce, vyztužení zahradních a požárních hadic, vrchní fólie plen, jednorázové lékařské oděvy atd. Dále se PET vyrábí ve formě vysoce pevného plastu, kdy tento roztavený materiál můžeme formovat do nádob s vysokou pevností a tuhostí [6; 7]. Asi neznámější využití polyethylentereftalátu je ve formě lahví na nápoje.



Obr. 3: Využití polyethylentereftalátu [9]

2.1.2 Recyklace PET

Průměrná doba rozkladu PET lahví za environmentálních podmínek se pohybuje mezi 50–80 lety, proto jejich recyklací a opětovným využitím přispíváme k ochraně životního prostředí a částečně tím předcházíme zahlcení odpadem. PET je nejrozšířenější recyklovatelný plast a tvoří většinu příjmů třídících linek v České republice. PET lahve jsou produkovány v nejrůznějších barvách: čirá, modrá, zelená, hnědá, červená a další, kdy nejcennější jsou PET lahve v čiré podobě bez přidaných barviv. Jedna taková láhev může projít procesem recyklace až 15krát [10; 11].

Každý kontejner na třídění odpadu je vybaven informativní nálepkou s popisem výrobků, které se v daném kontejneru mohou třídit. Jednotlivé nálepky se mohou v různých obcích od sebe mírně lišit, v závislosti na podmínkách a vybavení okolních třídících linek [12]. PET lahve a další plasty se třídí do žlutých kontejnerů nejlépe bez uzávěru, prázdné a sešlápnuté. Sešlápnutím se snižuje jejich objem

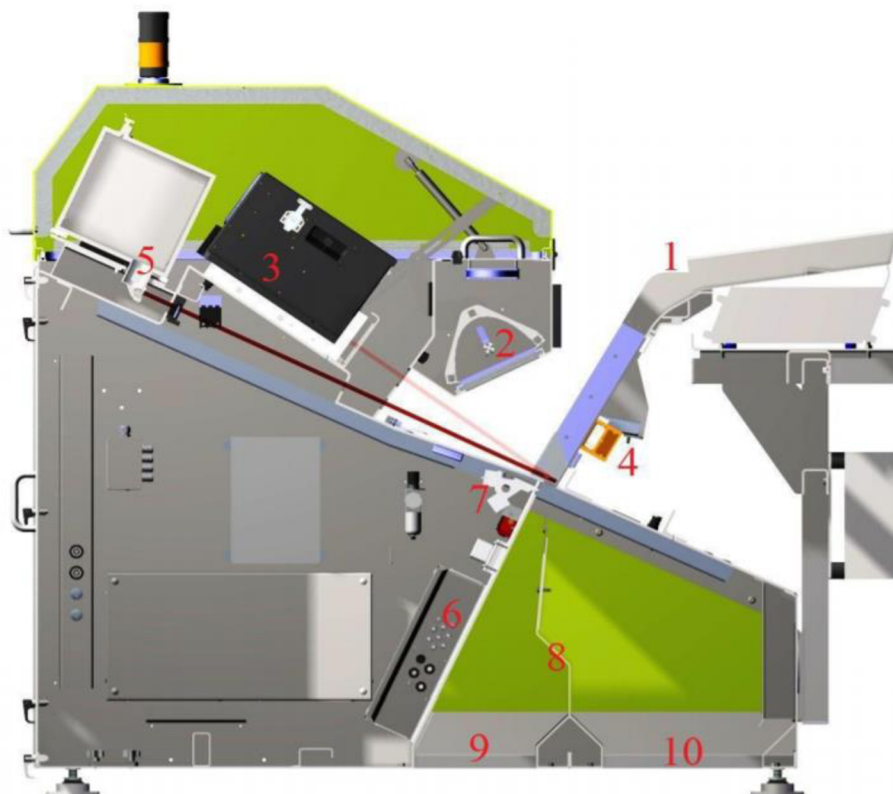
a potřebný počet svozů odpadu. Následně se plast odveze na třídící linky, kde se ručně dotřídí na jednotlivé druhy a oddělí se od nežádoucích složek. Vytríděné plasty se lisují do balíků a odváží se k dalšímu zpracování recyklací [10].

Jednou z firem, zabývajících se recyklací, je se sídlem v Brně v Modřicích firma PETKA CZ, a.s. Firma PETKA CZ, a.s. využívá k recyklaci PET technologii fyzikální recyklace pomocí horkého praní. Metoda horkého praní je účinná a schopná vyčistit PET láhve od etiket i víček. Na recyklační linku jsou přiváženy zakoupené a podle barev vytríděné balíky slisovaných lahví [13].

Podle požadavku na barevnost vzniklého produktu se vybraný balík rozbije a PET láhve putují do systému třídění. Systém třídění se skládá ze dvou částí: třídění pomocí zařízení VARISORT a následného dotřídování pomocí pracovníků vizuální kontroly [13].

Zařízení VARISORT funguje na principu multispektrální analýzy odrazu světla, kdy je na základě nastavených parametrů toto zařízení schopno vytrdit materiály nevhodné k recyklaci. Následuje vizuální kontrola pracovníky výroby, kteří kontrolují čistotu vstupního materiálu do recyklační linky. Recyklační linka je vybavena magnetickými separátory (permanentní magnety) a dvěma mokkými mlýny s výkonem $750 \text{ kg} \cdot \text{hod}^{-1}$ ($\pm 10 \%$). Drtiče jsou vybaveny sítí s průměrem děr 10–14 mm, kdy se velikost výstupní frakce odvíjí od požadavků klientů. Pomocí filtračních okruhů je zajištěna filtrace a vracení technologické vody zpět do oběhu. K oddělování PET vloček od ostatních materiálů na základě rozdílné hustoty dochází ve flotačním tanku. Ve frickční pračce dochází k samotnému horkému praní a mechanickému čištění PET drtě od lepidel z etiket. Vlastní proces je podpořen dávkováním chemikálií. K případnému dočištění PET drtě slouží dopírací tank, následovaný odstředivkou a sušičkou k zajištění požadované vlhkosti drtě nižší než 1 % [13].

Zařízení Polymer Separation System Purifier se využívá ke zkvalitnění výroby a odstranění kontaminace v PET drti, obsahuje multispektrální senzor pro detekci cizích částic a příměsí [13].



Obr. 4: Schéma zařízení *Polymer Separation System Purifier* [13]

- (1) – Přívod materiálu, (2) – Prosvětlovací duté zrcadlo, (3) – Kamerový box, (4) – Senzor kovů,
(5) – Senzor NIR, (6) – Skříňka řízení ventilů, (7) – Vzduchová lišta, (8) – Oddělovací štít,
(9) – Procházející materiál, (10) – Vyřazovaný materiál

Přiváděný materiál se zrychluje a rozřazuje pomocí vibračního žlabu (1), kdy se tyto částice dále pohybují okolo segmentovaného senzoru kovů (4). Pokud dojde k detekování kovové nečistoty, je poloha nečistoty po nastavené době zpoždění hlášena řízením ventilů (6). Částice padají kolem prosvětlovacího dutého zrcadla (2), kde dochází k jejich osvětlování bílým světlem. Bílé světlo je podle barvy částic filtrováno nebo odráženo a míří ke kamerovému boxu (3). V kamerovém boxu dochází k rozložení bílého světla na jeho základní barvy – červenou, zelenou a modrou. Program pro zpracování obrazu v kamerovém boxu provádí klasifikaci ve třídách dobrá a chybná. Případná poloha barevné nečistoty je po nastavené době zpoždění hlášena na řízení ventilů. Následuje senzor blízkého infračerveného záření – NIR (5), který identifikuje druh plastu a opět hlásí polohu nečistoty po nastavené době zpoždění řízením ventilů. Pokud jeden ze senzorů identifikuje nečistotu, vzduchová lišta (7) ji odkloní z její letové dráhy, aby spadla do šachty s vyřazeným materiálem (10). Nastavitelný oddělovací štít (8) zajišťuje správné rozřazování částic do jednotlivých šachet pro požadovaný materiál (9) a pro vyřazovaný materiál [13].

Suché a roztříděné vločky jsou pneumaticky transportovány do plnicího zařízení. V průběhu tohoto procesu dochází k oddělování částic menších než 1 mm. PET vločky jsou plněny do Big Bagů (velkých pytlů na přepravu PET vloček) za použití setřásacího zařízení za účelem snížení objemu a zvýšení hmotnosti každého vaku. Hmotnost Big Bagu nepřesahuje 1 000 kg. Naplněné Big Bagy se dále skladují v netemperovaných skladech na dřevěných paletách [13].

2.2 Legislativa v oblasti problematiky PET lahví, obalového materiálu PET

2.2.1 Nařízení Komise (EU) 2020/1245

Nařízením komise (EU) 2020/1245 se mění a opravuje nařízení (EU) č. 10/2011 o materiálech a předmětech z plastů určených pro styk s potravinami. Toto Nařízení vstoupilo v platnost dne 23. 9. 2020 a dále do 23. 3. 2022 umožňovalo uvádět na trh nové materiály a předměty dle starých pravidel a dále do 23. 9. 2022 umožňuje odzkoušet materiály a předměty uvedené na trh před 23. 3. 2021 podle starých pravidel, kdy tyto výrobky mohou na trhu zůstat do vyčerpání jejich zásob [14].

Toto Nařízení stanovuje v příloze I tohoto nařízení seznam látek, které mohou být použity při výrobě materiálů a předmětů z plastů určených pro styk s potravinami. V příloze I tohoto nařízení jsou uvedeny specifické migrační limity SML pro jednotlivé látky, které se mohou začít uvolňovat z obalového materiálu do potravin. SML se udává v množství kontaminantu na kilogram potravin, nebo simulantu potravin ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Některé vybrané limity týkající se PET lahví, jsou uvedeny v **Tab. 1**. V příloze II tohoto nařízení se stanovují další omezení vztahující se na materiály a předměty z plastů [14].

Tab. 1: Specifické migrační limity vybraných kovů z obalového materiálu do potravin [14]

Název	SML [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]	Poznámka
Hliník	1,00	Rozsah kovů dle znění platného před vstupem platnosti nařízení 2020/1245
Měď	5,00	
Nikl	0,02	
Zinek	5,00	
Antimon	0,04	Stejný limit, přesun z přílohy I do přílohy II
Kadmium	ND = 0,002	Neautorizované těžké kovy (ND = nedetekovatelné)
Olovo	ND = 0,01	

2.2.2 Vyhláška č. 275/2004 Sb.

Vyhláška 275/2004Sb. o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy ze dne 28. 4. 2004 stanovuje mikrobiologické, chemické a fyzikální požadavky na balené přírodní minerální vody, balené pramenité vody, balené kojenecké vody a balené pitné vody a na způsob jejich úpravy, kontroly, hodnocení a označování [15].

S výjimkou balených přírodních minerálních vod, které mohou být nejvýše světle nažloutlé nebo mohou obsahovat slabý sediment, musí balené vody být čiré a bezbarvé. Balené vody nesmí obsahovat cizorodé organické látky ve zjiitelném množství, s výjimkou balené pitné vody. K výrobě balené pramenité vody a balené kojenecké vody může být pouze použit chráněný zdroj podzemní vody. K přepravování vod z vhodných vodních zdrojů lze použít pouze potrubí, které je chrání před poškozením jejich zdravotní nezávadnosti [15].

Podle druhu balené vody rozlišujeme požadavky na označování těchto vod, které se liší v závislosti na druhu balené vody. Na etiketě se například uvádí způsob úpravy balené vody, lokalita, kde se zdroj využívá, název zdroje, podmínky uchovávání a doba spotřeby [15].

Balené přírodní minerální vody lze upravovat pouze odstraněním nestabilních látek (sloučeniny Fe a S, filtrací nebo dekantací), odstraněním sloučenin As, Mn, Fe nebo S pomocí vzduchu obohaceného ozonem, filtrací nebo dekantací, odstraněním nežádoucích složek (sloučeniny Be a Ni) a úplným nebo částečným odstraněním volného CO₂ fyzikálními metodami. Po provedení úprav nebo přidáním oxidu uhličitého nesmí dojít ke změně skladby základních složek a nesmějí vznikat škodlivé látky. Do vody nelze přidávat žádné jiné látky kromě oxidu uhličitého. Balenou kojeneckou vodu lze upravovat pouze ozáření UV paprsky podle vyhlášky č. 133/2004 Sb. [16] (Vyhláška o podmínkách ozařování potravin a surovin, o nejvyšší přípustné dávce záření a způsobu značení ozáření na obalu) a lze do ní přidávat pouze oxid uhličitý, ale pH nesmí být nižší než 5. Pokud se k syčení nebo dosycování balených vody používá oxid uhličitý z jiného než z přírodního zdroje, musí splňovat podmínky podle vyhlášky 319/2010 Sb. [17].

Kontrola jakosti a zdravotní nezávadnosti balených přírodních minerálních vod zajišťována výrobcem se provádí nejméně jednou za rok, u balených pramenitých vod a balených kojeneckých vod se tato kontrola provádí nejméně třikrát ročně a kontrola balené pitné vody se provádí podle zvláštního předpisu (vyhláška 70/2018 Sb.) [18].

U balených vod se dále stanovují jejich organoleptické vlastnosti, jako barva, pach, zákal.

Tab. 2: Mikrobiologické požadavky na jakost balených přírodních minerálních vod a kojeneckých vod [15]

Ukazatel	Limit	Typ limitu
<i>Escherichia coli</i>	0 KTJ·250ml ⁻¹	NMH
kolidformní bakterie	0 KTJ·250ml ⁻¹	NMH
enterokoky	0 KTJ·250ml ⁻¹	NMH
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0 KTJ·250ml ⁻¹	NMH
siřičitany redukující střevní sporulující anaerobní bakterie	0 KTJ·250ml ⁻¹	NMH
počet kolonií při 22 °C	100 KTJ·ml ⁻¹ ¹⁾	MH
počet kolonií při 36 °C	20 KTJ·ml ⁻¹ ¹⁾	MH
mikroskopický obraz – živé organismy	0 jedinci·ml ⁻¹	NMH

KTJ – kolonie tvořící jednotku

NMH – nejvyšší mezní hodnota – hodnota ukazatele zdravotní nezávadnosti, v důsledku jejíhož překročení se potravinu vylučuje z oběhu

MH – mezní hodnota – hodnota jakostního ukazatele, jejímž nedodržením ztrácí voda vyhovující požadavky

¹⁾ Uvedená MH platí pouze pro výrobek, analyzovaný do 12 hodin po naplnění, během nichž musí být voda udržována při 4±1 °C. Balená přírodní minerální voda může obsahovat pouze takové množství schopné druhy mikroorganismů, které nepoukazují na znečištění při exploataci zdroje nebo při výrobě.

Tab. 3: Vybrané fyzikální a chemické požadavky na jakost balených přírodních vod a balených kojeneckých vod [15]

Ukazatel	Balené přírodní vody		Balené kojenecké vody	
	Limit	Typ limitu	Limit	Typ limitu
antimon	0,0050 mg·l ⁻¹	NMH	0,003 mg·l ⁻¹	NMH
arsen	0,010 mg·l ⁻¹	NMH	0,005 mg·l ⁻¹	NMH
baryum	1,0 mg·l ⁻¹	NMH	0,5 mg·l ⁻¹	NMH
chrom	0,05 mg·l ⁻¹	NMH	0,025 mg·l ⁻¹	NMH
kadmium	0,003 mg·l ⁻¹	NMH	0,002 mg·l ⁻¹	NMH
měď	1,0 mg·l ⁻¹	NMH	0,2 mg·l ⁻¹	NMH
nikl	0,020 mg·l ⁻¹	NMH	0,02 mg·l ⁻¹	NMH
olovo	0,010 mg·l ⁻¹	NMH	0,005 mg·l ⁻¹	NMH
rtuť	0,001 mg·l ⁻¹	NMH	0,0005 mg·l ⁻¹	NMH
selen	0,010 mg·l ⁻¹	NMH	0,01 mg·l ⁻¹	NMH
dusičnany	50 mg·l ⁻¹	NMH	10 mg·l ⁻¹	NMH
dusitany	0,1 mg·l ⁻¹	NMH	0,02 mg·l ⁻¹	NMH
fluoridy	5,0 mg·l ⁻¹	NMH	0,7 mg·l ⁻¹	NMH
kyanidy celkové	0,070 mg·l ⁻¹	NMH	0,005 mg·l ⁻¹	NMH
mangan	0,50 mg·l ⁻¹	NMH	500 mg·l ⁻¹	NMH
bromičnany ²⁾	0,003 mg·l ⁻¹	NMH	0,003 mg·l ⁻¹	NMH
ozon ²⁾	0,05 mg·l ⁻¹	NMH	0,05 mg·l ⁻¹	NMH
bromofomy ^{2), 3)}	0,001 mg·l ⁻¹	NMH	0,001 mg·l ⁻¹	NMH

²⁾ stanovuje se pouze v případě použití úpravy pomocí vzduchu obohaceného ozonem

³⁾ suma bromofomu, dibromchlormethanu a dichlorbrommethanu

Tab. 4: Seznam ukazatelů pro denní kontrolu při výrobě balených vod [15]

Kontrolní ukazatele		Poznámka
organoleptické:	pach	-
	chuť	-
	zákal	-
základní:	konduktivita	-
	pH	-
doplňkové:	dusičnany	-
	dusitany	-
	amonné ionty	-
	CHSK – Mn	-
mikrobiologické:	koliformní bakterie	-
	<i>Escherichia coli</i>	-
	enterokoky	-
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	u kojenecké vody a vod určených pro přípravu kojenecké stravy a nápojů
	počet kolonií při 22 °C	-
	počet kolonií při 36 °C	-

2.3 Antimon

Antimon patří mezi prvky 15. skupiny. V přírodě je málo rozšířený a jako ryzí se vyskytuje výjimečně. Zajímavými minerály antimonu jsou antimonit a pyrargyrit. Jeho hodnota standardního oxidačně-redukčního potenciálu je vyšší než u vodíku, díky čemuž se nerozpouští ve vodě a zředěných kyselinách. Antimonité soli ve vodném roztoku podléhají hydrolyze a lze je izolovat pouze z roztoků koncentrovaných kyselin. Mezi významné sloučeniny antimonu můžeme zařadit stiban, oxid antimonitý, oxid antimoničný, oxid antimonitoantimoničný, sulfid antimonitý, chlorid antimonitý. Oxid antimonitý se jen nepatrně rozpouští ve vodě, ale dobře v silných kyselinách za vzniku antimonitých solí a v hydroxidech alkalických kovů na antimonitany [19]. Antimon je stříbrolesklý měkký polokov, vyskytující se ve třech modifikacích (šedý, černý a žlutý). Řadí se mezi těžké kovy [20]. Těžké kovy jsou skupinou kovů s relativně vysokou hustotou, atomovou hmotností. Těžké kovy se nemusí nutně řadit mezi kovy toxické, ale mohou spadat i do kovů esenciálních [21]. Do plastových lahví se antimon dostává v podobě oxidu antimonitého jako katalyzátoru, kdy se z těchto lahví v závislosti na čase, teplotě, době skladování a charakteru nápoje v něm uchovaném může následně začít do tohoto nápoje uvolňovat [2; 22].

Při výzkumu obsahu antimonu při vyšších teplotách byly téměř vždy překročeny limity jeho obsahu [22]. Ve studii, publikované autory Shoyk a Krachler, byla stanovena koncentrace antimonu ve 132 značkách balených vod z 28 zemí. U 14 značek balené vody z Kanady se koncentrace antimonu v průběhu 6 měsíců skladování při pokojové teplotě zvýšila v průměru o 19 %, ale u 48 značek z 11 evropských zemí se tato koncentrace zvýšila v průměru o 90 % [23].

2.3.1 Toxické vlastnosti antimonu a jeho sloučenin

U člověka může po expozici antimonem dojít k žaludečním potížím – zvracení, poškození plic, srdce, k předčasným porodům či potratům. Řadí se mezi reprotoxické látky (látky ohrožující rozmnožování). Při vdechování dochází k podráždění sliznic, očí a dýchacích cest. Po požití kontaminované stravy nebo vody může nastat poškození trávicí soustavy i cévního systému [20].

U pokusných zvířat byl pozorován negativní účinek na plodnost a poškození plicní, srdeční, jaterní a ledvinové tkáně [20].

Materiály a předměty z plastů dle Nařízení Komise (EU) 2020/1245 o materiálech a předmětech z plastů určených pro styk s potravinami nesmí uvolňovat své složky do potravin v množstvích překračujících specifické migrační limity, kdy tyto limity jsou vyjadřovány v mg látky na 1 kg potravin. Specifický migrační limit pro oxid antimonitý činí $0,04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [14]. Z fyziologického hlediska jsou soli antimonu méně toxické než soli arsenu, díky jejich nižší schopnosti transportu skrze stěny žaludku a střev [24].

2.3.2 Stanovení antimonu metodou AAS

Vodné roztoky antimonu by měly být stabilizovány přidáním kyseliny, aby se zabránilo ztrátám při adsorpci na stěny nádob. V přírodních vodách dochází k oxidaci Sb (III) na Sb (V) již po několika hodinách. Této oxidaci lze minimálně po dobu pěti dnů zabránit přidáním kyseliny vinné [24].

Stanovení antimonu lze provést atomovou absorpční spektrometrií v plameni (FAAS) acetylen-vzduch téměř bez interferencí. Pro stanovení lze využít tři analytických čar s velmi podobnou mírou citlivosti, viz **Tab. 5**. Pro většinu stanovení je použita vlnová délka 217,6 nm, ale na této vlnové délce může docházet k mírným spektrálním interferencím, které mohou být způsobeny přítomností železa, mědi a olova. Pro stanovení na této vlnové délce musí být šířka šterbiny nastavena na 0,2 nm, aby nedocházelo k výrazným interferencím. V přítomnosti interferujících prvků a také pro vyšší koncentrace antimonu je pro stanovení doporučena vlnová délka 231,1 nm. Nicméně při této vlnové délce musíme uvažovat možné interference způsobené niklem [24].

Tab. 5: Sb analytické čáry [24]

Vlnová délka [nm]	Šířka štěrby [nm]	Charakteristická koncentrace ¹ [mg·l ⁻¹]	Spektrální interference ²
217,58	0,2	0,55	Cu, Pb, Fe
206,83	0,2	0,85	Bi
231,15	0,7	1,3	Ni
212,74	0,7	12	-

¹plamen vzduch-acetylen, oxidující, charakteristická koncentrace je koncentrace nebo hmotnost analytu, která odpovídá absorbanci 0,0044.

²Závisí na módu BC – background correction

Dále lze stanovení antimonu prakticky bez interferencí provést pomocí metody atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací ETAAS) za podmínek STPF (stabilized temperature platform furnace) a použití Pd-Mg modifikátoru. Koncentrace chloridu sodného až 30 mg/l nemají za těchto podmínek vliv na signál antimonu. Mírné interference v plynné fázi způsobuje pouze koncentrace síranů větší než 20 mg·l⁻¹, kdy ji lze do značné míry eliminovat optimalizací podmínek tepelné předúpravy. Používaný Pd-Mg modifikátor vykazuje mnohem vyšší spolehlivost než dříve používaný modifikátor niklu. Za použitých podmínek je maximální teplota pyrolýzy 1 200 °C a optimální teplota atomizace 2 000 °C [24].

Antimon lze stanovit i pomocí techniky atomové absorpční spektrometrie s generací hydridů (HGAAS), ale atomizační signál je závislý na jeho oxidačním stavu a požitém hydridovém systému, kdy je velikost signálu pro Sb (III) téměř dvakrát větší než pro stejnou hmotnost Sb (V) [24].

Pro stanovení celkového antimonu je nutné provést redukci až na Sb (II). Jako redukční činidlo je doporučen L-cystein, kdy mezi jeho hlavní výhody můžeme zařadit nízkou toxicitu, účinnost a stálost i po dobu několika týdnů. Dosažitelný limit detekce pro antimon v přítomnosti L-cysteinu je 25 pg absolutně, nebo 0,05 µg·l⁻¹, kdy kalibrační křivka dosahuje lineárního charakteru až do 10 µg·l⁻¹ [24].

2.4 Olovo

Olovo je měkký kujný šedý kov s modrým nádechem. Je nepříliš pevný a není dobrým vodičem tepla ani elektřiny. Olovo je konečným produktem několika přirozených rozpadových řad, a proto se řadí mezi nejrozšířenější těžké kovy. Proti další korozi vzdušným kyslíkem se olovo chrání vytvořením ochranné vrstvy jeho nerozpustných sloučenin. Jeho sloučeniny jsou silně toxické. Olovo se využívá k výrobě akumulátorů a jako ochrana proti pronikavému záření. Významnou rudou olova je galenit PbS. Olovo se pokrývá tenkou vrstvičkou jeho nerozpustných sloučenin, která jej chrání před korozi a snižuje jeho reaktivitu. V prostředí kyselin se chová jako ušlechtilý kov [19].

Olovo v zemské kůře tvoří přibližně jen 0,0018 %. Olovo se hojně používá pro výrobu akumulátorů, dále jako tetraethylolovo, pro odlévání forem, pro výrobu slitin a pigmentů. Hlavní zdrojem sloučenin organicky vázaného olova v životním prostředí je jejich použití jako antidetonačního činidla v benzínu, ale v důsledku legislativy v mnoha zemích tato kontaminace životního prostředí klesá. Používání olovnatého benzínu je v ČR zakázáno od 1. 1. 2001 současně nově upraveným zákonem 48/2020 Sb. [25]. Olovo je všudypřítomný prvek znečištění, který je obsažen ve všech složkách biosféry [24].

2.4.1 Toxické vlastnosti olova

Kovové olovo a jeho sloučeniny jsou toxické, mohou se dostat do těla inhalací, přes kůži. Akutní otrava olovem je však méně častá a nepředstavuje takové nebezpečí. Kontinuální asimilace malého množství olova je mnohem nebezpečnější. Olovo je zpočátku volně vázáno na erythrocyty a jen malá část je vylučována močí, přičemž k největší akumulaci dochází v kostech. Všechny sloučeniny organicky vázaného olova, zejména trialkylované, vykazují velmi silné neurotoxické vlastnosti pro savce. Tetraalkylované formy jsou po asimilaci velmi rychle metabolizovány do trialkylovaných forem [24].

Toxikologické projevy otravy olova jsou velmi dobře známy a popsány. K expozici dochází prostřednictvím různých zdrojů, jako je například olovnatý benzín, průmyslové procesy, olovnaté barvy, potrubí ve vodovodních systémech. Vystavení účinkům olova má různé škodlivé účinky na hematopoetický, renální, reprodukční a centrální mozkový systém, ledviny a játra. U olova dochází častěji k chronické toxicitě než k toxicitě akutní. Chronická toxicita se vyskytuje při hladinách olova v krvi asi 40–60 $\mu\text{g}\cdot\text{dl}^{-1}$, pokud není léčena včas, je charakterizována trvalým zvracením, deliriem a kómatem atd. Nervový systém se ve srovnání s jinými systémy jeví jako nejcitlivější. Encefalopatie (progresivní degenerace určitých částí mozku) je přímým důsledkem expozice olovu. Při závažnějších otravách důsledky zahrnují delirium, nedostatečnou koordinaci, křeče, paralýzu a kóma. Plody a malé děti jsou na účinky olova citlivější, protože jejich vyvíjející se nervový systém absorbuje větší podíl olova. Dále olovo ovlivňuje syntézu hemoglobinu inhibicí různých klíčových enzymů, které se podílejí na jeho syntéze. Snižuje životnost erythrocytů, zvýšením křehkosti buněčných membrán. Může způsobovat i anémii. Způsobuje poškození srdce a cév s potenciálně smrtelnými následky. Dále nepříznivě ovlivňuje reprodukční schopnosti u mužů i žen, jako je snížené libido, poškození chromozomů, abnormální funkce prostaty, neplodnosti, potraty a předčasné porody. Během těhotenství byl zjištěn přímý vliv na vývojová stadia plodu [26].

2.4.2 Stanovení olova metodou AAS

Byla zkoumána stabilita roztoků olova za různých podmínek a v různých materiálech. V neokyselených roztocích byly zjištěny ztráty olova 15–40 % během prvních čtyř dnů při uchovávání vzorků jak ve skle, tak v polypropylenu (PP). Ztráty sorpcí na povrchu skla, polyetyleny (PE) nebo polytetrafluoretyleny (PTFE) jsou způsobeny přítomností jiných hlavních kationtových složek nebo vytvořením komplexu. Ztráty lze snížit na minimum v kyselém prostředí 0,1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ kyseliny dusičné. Pro skladování vodných roztoků za těchto podmínek jsou vhodné nádoby z PE i z hnědého skla [24]. Při rozlišení rozpuštěné a nerozpuštěné formy se vzorky neokyselují.

Olovo se řadí mezi nejčastěji stanovené prvky metodou AAS. Nejpoužívanější analytické čáry jsou uvedeny v **Tab. 6**: Pb analytické čáry. Ačkoliv je analytická čára 217,0 nm nápadně citlivější než linie 283,3 nm, tak neposkytuje lepší limity detekce (LOD), kvůli horšímu poměru signálu analytu k šumu pozadí (S/N). Kromě toho při vlnové délce 217,0 nm jsou častější spektrální interference, než při vlnové délce 283,3 nm.

Olovo se stanovuje metodou FAAS (plamen vzduch-acetylen), převážně bez interferencí. Interference způsobené hliníkem, nebo železem mohou být odstraněny přidáním kyseliny askorbové, kyseliny citronové nebo kyseliny etylendiamintetraoctové (EDTA). Vzhledem k tomu, že olovo musí být často stanoveno ve velmi nízkých koncentracích, kdy se LOD pohybuje přibližně okolo 0,01 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, je stanovení pomocí metody FAAS nevhodné. V tomto případě se využije atomizace v grafitové kyvetě (ETAAS) za použití Pd-Mg modifikátoru. Modifikátor umožňuje zvýšit teplotu pyrolýzy na cca 1200–1400 °C, což umožňuje oddělení většiny interferujících látek [24].

Tab. 6: Pb analytické čáry [24]

Vlnová délka [nm]	Charakteristická koncentrace ¹ [mg·l ⁻¹]	Spektrální interference ²
217,00	0,08	AlO, Fe, Cu, Ni, Pt, Sb, fosforečnany
283,31	0,20	BaO, S, Os
205,33	3,50	-
202,20	4,50	-
261,42	5,00	-
363,96	40,00	-

2.5 Měď

Řadí se mezi prvky 11. skupiny, mincovní kovy z hlediska jejího historického použití a kovy ušlechtilé. Nachází se hlavně ve sloučeninách tvořených sírou, ve formě oxidů a hydroxid-uhličitanů. Vyznačuje se velmi dobrou kujností a tažností. Rozpouští se v roztocích alkalických kyanidů [19].

Měď je 25. nejhojněji se vyskytující prvek a tvoří téměř 0,007 % zemské kůry. Více než 40 % roční produkce mědi je využíváno na výrobu slitin. Měď se často používá v elementárním stavu, hlavně v elektroprůmyslu. Vzhledem k tepelné vodivosti se měď využívá k výrobě varných kádí, v pivovarnictví, k výrobě topných a chladících spirál atd. Sloučeniny mědi se díky svým fungicidním účinkům používají k ochraně rostlin a dřeva. Řadí se mezi základní stopové prvky pro člověka, vyšší savce a řadu rostlin [24].

2.5.1 Toxické vlastnosti mědi

Přestože je měď řazena mezi esenciální prvky, může při zvýšené expozici představovat riziko pro lidské zdraví. Hlavním zdrojem expozice kromě, stravy a různých doplňků stravy, je vyluhování mědi z vodovodního potrubí. Požití vysokých hladin rozpustných solí mědi může u citlivých jedinců způsobit akutní gastrointestinální příznaky a vzácně jaterní toxicitu. U savců dochází k absorpci mědi v horní části gastrointestinálního traktu prostřednictvím aktivních a pasivních transportních mechanismů. K absorpci mědi primárně dochází v tenkém střevě a je náchylná ke kompetitivní inhibici s přechodnými kovy, jako je železo nebo zinek. Díky tomu se zinek používá k léčbě Wilsonovy choroby [27].

Měď má v lidském těle nepostradatelnou úlohu a podporuje například tyto funkce těla: tvoří enzymy produkující energii, podporuje budování pojivových tkání a vývoj nových krevních cév, vyrovnává hladiny hormonů, které tvoří nervové buňky, podporuje zdravé fungování imunitního systému a regulaci genové exprese. Podle National Institutes of Health by dospělí lidé neměli denně konzumovat více než 10 mg mědi. Nadměrné množství může vést ke vzniku nepříznivých účinků na zdraví. Mezi hlavní příznaky patří průjem, bolesti hlavy a ve vážných případech může dojít až k selhání ledvin. Některé nemoci snižují schopnost jater odstraňovat přebytečnou měď z těla, a proto je možnost vzniku otravy mědí pravděpodobnější. Mezi tyto nemoci patří Wilsonova choroba, Menkesova choroba, hepatitida, leukémie, cukrovka, rakovina jater, mozku a prsu. Vysoké koncentrace mědi se ukládají v kostech, svalech, mozku, játrech a ledvinách [28].

Mezi příznaky signalizující toxicitu mědi řadíme bolesti břicha, průjem, zvracení, modře nebo zeleně zbarvenou stolici, bolesti hlavy, závrať, extrémní žízeň, neobvyklou srdeční frekvenci, změny chutí, které mohou vést ke snížení chuti k jídlu nebo k anorexii. Jako závažné negativní účinky na zdraví se uvádí selhání srdce, ledvin, ztráta červených krvinek, nemoc jater, poškození mozku a smrt [28].

2.5.2 Stanovení mědi metodou AAS

Byla zkoumána stabilita vodných roztoků mědi v deionizované vodě, roztoku NaCl a v přírodních vodách. Pokud jsou kalibrační roztoky nedostatečně okyseleny, získáváme nelineární kalibrační křivky.

Adsorpční ztráty nastávají již u zředěných roztoků při hodnotách pH 1,5 – 3,5. Stopy Cu se uvolňují z různých materiálů jako je sklo, polytetrafluorethylen (PTFE) a dokonce perfluoroalkoxylované plasty (PFA). Pro konzervaci vzorků mědi, musí být roztoky okyseleny na hodnotu pH <1,5, nejlépe kyselinou dusičnou a uloženy v PE, fluorovaných technických polymerech (FEP) nebo PFA láhvi [24].

Měď patří mezi prvky, které se často stanovují pomocí metody AAS. Může být atomizována velmi snadno a nevykazuje žádné interference v plameni vzduch-acetylen. Vykazuje řadu rezonančních čar, které jsou vhodné pro analýzu. Nejdůležitější analytické čáry s jejich charakteristickými koncentracemi jsou uvedeny viz **Tab. 7**. Výběrem vhodné analytické čáry lze stanovit i vysoké koncentrace Cu bez nadměrného ředění. Pro nižší koncentrace Cu je nejvhodnější analytická čára 324,8 nm s charakteristickou koncentrací 0,03 mg·l⁻¹ [24].

Nízké koncentrace mědi lze úspěšně stanovit metodou ETAAS, protože umožňuje teplotu pyrolýzy 1 100 °C bez použití modifikátoru. S použitím Pd-Mg modifikátoru lze teplotu pyrolýzy zvýšit na 1 300°C. Při studiu interferencí bylo zjištěno, že vhodnější je mírně nižší teplota pyrolýzy 1 100–1 200 °C [24].

Tab. 7: Cu analytické čáry [24]

Vlnová délka [nm]	Šířka štěrbin [nm]	Charakteristická koncentrace ¹ [mg·l ⁻¹]	Spektrální interference ²
324,75	0,7	0,03	Pd, Eu, Ni
327,40	0,7	0,07	Ag, Rh
216,51	0,2	0,2	Fe, Pb, Pt
222,57	0,2	0,5	-
249,22	0,7	2,4	-
202,44	0,2	5,8	-
244,16	0,7	10	-

2.6 Metody stanovení rizikových prvků v PET obalech

Alexandre de Jesus a kol. vyvinuli metodiku pro stanovení antimonu v materiálu PET za použití přímé analýzy v podobě atomové absorpční spektrometrie s grafitovou pecí. Vzorky PET byly vyříznuty z lahví, rozemlety a prosety přes 250 μm síto. Přimo na platformu z grafitové kyvety bylo odváženo 0,14 – 1,0 mg vzorku a přidáno 10 μl roztoku chemického modifikátoru (5 μg Pd + 3 μg Mg + 0,05% Triton X-100). Platforma byla zavedena do grafitové trubice a podrobena teplotnímu programu. Každý vzorek byl měřen šestkrát. Pro kalibrační křivku bylo do pece vloženo 10 μl kalibračního roztoku a 10 μl modifikátoru, hmotnostní rozsah Sb kalibrační křivky byl mezi 10 a 100 ng Sb. Zjištěné koncentrace Sb v pevných vzorcích se pohybovaly v rozmezí 194–323 mg·kg⁻¹ [2].

Tyto postupy jsou také vhodné pro zjištění vyluhování sloučenin antimonu do nápojů a simulačních roztoků. Vyluhovací testy byly provedeny podle evropské normy EN 14233 [29]. Za tímto účelem bylo použito devět bezbarvých lahví. Lahve byly naplněny 3% roztokem kyseliny octové, červeným vínem nebo nealkoholickým nápojem. Naplněné lahve byly umístěny do lázně s nastavenou teplotou na 40 °C na 10 dní. Koncentrace antimonu v kapalinách byla stanovena před a po vyluhovacích experimentech, kdy obsah antimonu nepřekročil maximální povolené množství [2].

Měření byla prováděna pomocí atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací. Jako zdroj záření byla použita výbojka s dutou katodou. Tato metoda umožňuje přímou analýzu bez přípravy vzorků, čímž eliminuje případné ředění a vede k lepším limitům detekce a kvantifikace [2].

Ve studii Marie Kanuchové a kol. byla ke stanovení koncentrace antimonu v PET lahvích použita specifická a citlivá metoda rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS), která je vhodná pro povrchovou analýzu. Tato studie se zaměřuje pouze na zkoumání plastového materiálu. Díky

možnému vlivu barvy PET materiálu na vyluhování antimonu, byly číre a modré láhve analyzovány samostatně a výsledky byly následně porovnány [30].

Vzorky plastových lahví byly rozřezány na kousky 1×1 cm a umístěny do kádinek obsahující kohoutkovou pitnou vodu, minerální uhlíčitou vodu a minerální neperlivou vodu a udržovány při pokojové teplotě až 8 dnů. Polovina lahví byla vystavena dennímu světlu. K porovnání výsledků byly použity láhve, které nebyly v žádném kontaktu s vodou. Měření byla prováděna pomocí přístroje XPS s monochromatickým rentgenovým zdrojem. Zatímco první den při měření modré láhve obsahovaly 44,87 % a číre láhve 41,39 % antimonu, osmý den tyto hodnoty klesly u modré láhve na 24,19 % a u číre láhve na 17,76 %. Z měření vyplývá, že k rychlejšímu uvolňování antimonu dochází u modrého plastu, dále je tento proces urychlovaném působením slunečního záření a v minerální vodě sycené oxidem uhlíčitým. Nejzajímavějším výsledkem této studie bylo potvrzení přítomnosti Sb (III) v PET materiálu a zjištění, že se struktura polyethylen tereftalátu s časem mění a je nestabilní [30].

Ve studii se Ekrem Pehlic a kol. zabývali stanovením těžkých kovů v PET lahvích pitné vody a dále stanovením konduktivity a pH v balené pitné vodě. Bylo zakoupeno celkem 12 balených vod různých výrobců. Pro rozklad bylo použito mikrovlnné zařízení Anton Paar Multiwave 3 000. K rozkladu byla použita směs kyseliny dusičné a peroxidu vodíku. Bylo odváženo vždy cca 0,5 g vzorku a přidán 1 ml peroxidu vodíku a 6 ml kyseliny dusičné. Následně byly vzorky kvantitativně převedeny do odměrné baňky o objemu 50 ml a analyzovány na atomovém absorpčním spektrometru se Zeemanovu korekcí. Kadmium, olovo, kobalt, zinek a železo byly analyzovány na plameni (FAAS). Naměřené koncentrace těžkých kovů v PET obalu byly nízké a nepřekračovaly povolené limity stanovené Směrnici Rady 94/62 [31] o obalech a obalových odpadech. Dále se naměřené hodnoty pH pohybovaly v rozmezí 5,65-8,44 a elektrická vodivost v rozmezí 91,1-1330 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [32].

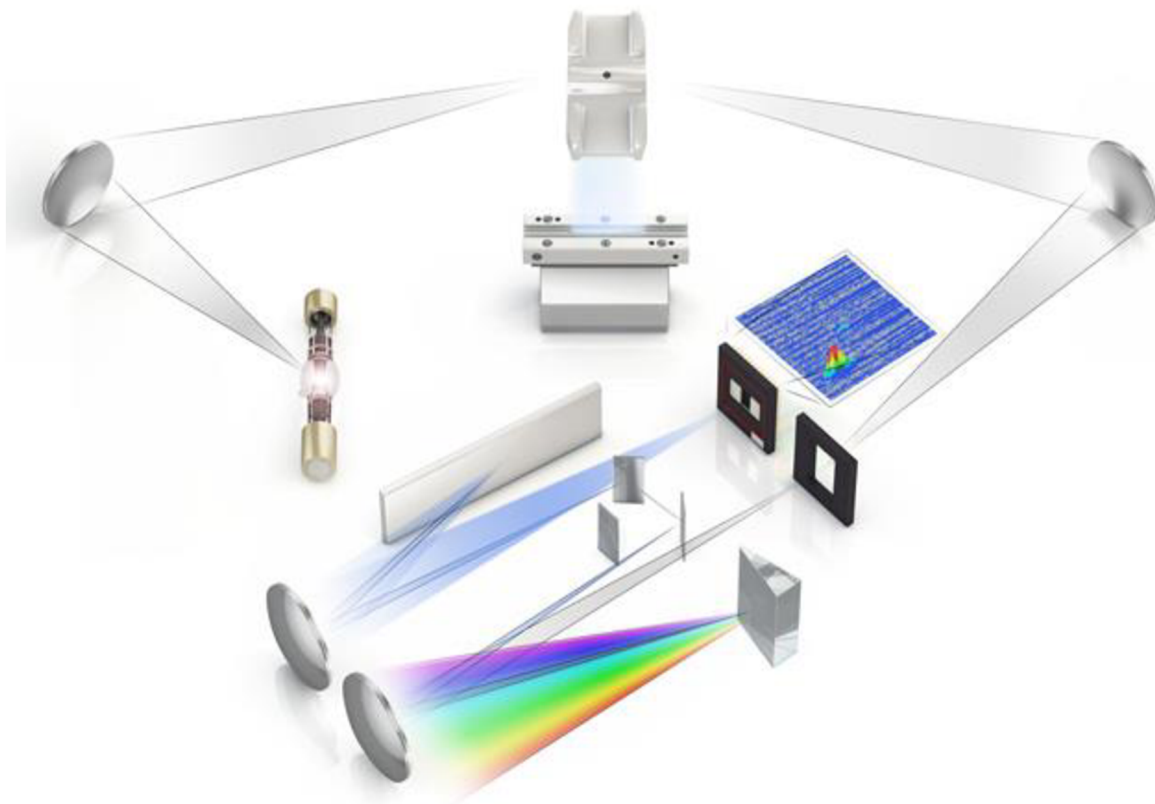
Směrnice rady 94/62 [31] v článku 11 stanovuje hladiny koncentrací těžkých kovů v přítomných obalech nebo jeho součástech tak, aby součet hladin koncentrace olova, kadmia, rtuti a šestimocného chromu, nepřekračoval tyto hodnoty: 600 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ po uplynutí dvou let, hodnotu 250 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ po uplynutí tří let a 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ po uplynutí pěti let ode dne stanoveného v čl. 22 odst. 1. (1. 6. 1996) [31].

Ve studii Elizabeth A. Nunamaker a kol. vyhodnocovali účinky okyselování a autoklavování na sestavy lahví s vodou. Jednotlivé komponenty systému (nerezové odlučovače, gumové zátky, neoprenové zátky a polysulfonové láhve na vody) byly naleptány kyselinou a následně byl v jednotlivých komponentech analyzován obsah kadmia, chromu, mědi, železa, olova, hořčíku, manganu, selenu a zinku pomocí metod emisní spektrometrie. Kromě kadmia a selenu se všechny kovy po jednom týdnu vyluhovaly do vody, zejména po okyselení [33].

2.7 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je analytická metoda využívající se k prvkové analýze až 68 různých prvků. Pro stanovení absorpce záření volnými atomy v plynném stavu platí Lambert-Beerův zákon. Atomový absorpční spektrometr je složen ze zdroje záření, atomizátoru, monochromátoru, detektoru a vyhodnocovacího zařízení, viz *Obr. 5*. Pro atomovou absorpční spektrometrii se využívají čarové zdroje záření vyzařující energii v úzkých spektrálních intervalech, například výbojka s dutou katodou nebo bezelektrodová výbojka. Jako zdroj záření můžeme využít xenonovou výbojku s kontinuálním zdrojem záření, kdy tento zdroj lze využít ke stanovení všech prvků [34].

Kvalita spektrometru je dána poměrem signálu k šumu. Rozsah použitelných vlnových délek závisí na zdroji záření, použitých optických složkách a detektoru. V kontinuálních zdrojích záření je záření distribuováno kontinuálně ve větším rozsahu vlnových délek. V AAS jsou tyto zdroje požívány hlavně pro sekvenční a kvazi-simultánní měření a korekci pozadí. Jako kontinuální zdroj záření se nejčastěji využívá deuteriové a halogenové lampy. Kontinuální zdroje záření vyžadují použití spektrálního aparátu s vysokým rozlišením, jako je Echelle polychromátor [24].



Obr. 5: Schéma atomového absorpčního spektrometru ContrAA [35]

K převedení prvku do plynného stavu se využívá atomizátor. Atomizace může probíhat kontinuálně v ustáleném stavu v plameni (plamenová atomizace), kdy je kapalný vzorek nasán do zmlžovací komory za vzniku aerosolu. Následně je aerosol smísen s palivovou směsí a přiveden do plamene hořáku. V plameni dochází k atomizaci vlivem tepelné disociace vazby prvek-kyslík a reakcí oxidů s radikály. Při elektrotermické atomizaci dochází k atomizaci vzorku v cca 2 cm dlouhé trubičce většinou z krystalického elektrografitu umístěné v hlavici mezi dvěma elektrodami, která je vyhřívána procházejícím elektrickým proudem. Povrch trubičky je před oxidací grafitu vzdušným kyslíkem chráněn omýváním ochrannou atmosférou inertního plynu, argonu. Elektrotermickou atomizací lze stanovat nejen kapalné vzorky, ale i vzorky pevné nebo suspenze [34].

Pro měření této bakalářské práce byl použit přístroj ContrAA 800D Analytik Jena, který je vhodný pro vysoce efektivní a citlivou analýzu. Jedná se o atomový absorpční spektrofotometr s kontinuálním zdrojem záření a s monochromátorem o vysokém rozlišení. ContrAA 800D je duální systém s možností volby atomizace v plameni nebo v elektrotermickém atomizátoru. Jako zdroj kontinuálního záření se zde využívá xenonové výbojky s krátkým obloukem. Díky vysoké intenzitě záření lze analyzovat každý prvek a vlnovou délku. Tento přístroj kombinuje efektivitu AAS a použití ICP technik. Poskytuje vizualizaci absorpčních spekter ve vysokém rozlišení ve 2D i 3D projekci. V jedné metodě a ve stejném vzorku je možné měření ultra stopových a hlavních prvků. Vysoký analytický výkon s dobrou propustností světla a analytickou citlivostí umožňuje stanovení kovů, nekovů a také některých molekul [36].

Xenonová lampa s krátkým obloukem díky spojitému emisnímu spektru umožňuje víceprvkovou analýzu bez změny lampy. Poskytuje výrazně vyšší intenzitu světla, ve srovnání s konvenčními světelnými zdroji, zlepšuje poměr signálu k šumu, vylepšuje detekční limity a poskytuje lepší přesnost. Další výhodou xenonové lampy v tomto přístroji je její dlouhá životnost [35].

CCD (charge-coupled device) detektor je zařízení přeměňující energii dopadajícího záření na elektrický signál. Nad kovovou elektrodou, izolovanou vrstvou oxidu křemičitého, je umístěný

světločivý křemíkový plátek, jehož principem fungování je opakování dvou základních kroků 25krát za sekundu. V prvním kroku fotony dopadají na atomy křemíku uvnitř CCD, kdy na základě fotoefektu jsou z křemíku následně vyráženy záporně nabitě elektrony, které zachycuje kladně nabitá elektroda umístěná pod každým pixelem a oddělená od křemíku izolační vrstvou křemene. V druhém kroku dochází k samotnému čtení obrazu pixelů, čímž vzniká videesignál. V každém sloupci pixelů se vlnivě podél elektrod přesouvá kladný náboj a stahuje elektrony z jednoho pixelu na druhý. Elektrony v nejnižším čidle se přesunují do CCD uspořádaných v řadě za sebou v sadách elektrod. Sady elektrod tlačí postupně skupiny elektronů k terminálu. Proces se opakuje po přečtení celé řady. Tímto principem jsou všechny elektrony zachycené na čidlovém mikroprocesoru přeneseny k terminálu, kde vytvářejí kontinuální signál přímo úměrný intenzitě dopadající energie zařízení [37].

3 CÍLE PRÁCE

Cílem této bakalářské práce je studium problematiky PET lahví z hlediska obsahu rizikových prvků, jejich výroby, recyklace, možných cest kontaminace zjištění používané legislativy spadající do dané problematiky. Dále optimalizace metody rozkladu PET lahví pomocí mikrovlnného rozkladného zařízení, stanovení vybraných rizikových prvků, které se mohou nacházet v obalovém materiálu PET, a posouzení možného uvolňování těchto prvků do nápojů samotných u produktů, které jsou dostupné v obchodní síti ČR.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

KALIBRACE

Kalibrační standard mědi, $c(\text{Cu})=1,000\pm 0,002 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	ASTASOL® (ANALYTIKA, spol. s r.o., ČR)
Kalibrační standard olova, $c(\text{Pb})=100,0\pm 0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$	ASTASOL® (ANALYTIKA, spol. s r.o., ČR)
Kalibrační standard mědi, $c(\text{Cu})=100,0\pm 0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$	ASTASOL® (ANALYTIKA, spol. s r.o., ČR)

ROZKLAD

Kyselina sírová 96% p.a.	PENTA
Kyselina dusičná 65% p.a.	PENTA
Kyselina chlorovodíková 35% p.a.	PENTA
Peroxid vodíku 30% p.a.	PENTA

STANOVENÍ

Modifikátor Pd/Mg(NO₃), připravuje se zředěním 1 ml 1% zásobního roztoku Pd a 1 ml 1% zásobního roztoku Mg na celkový objem 10 ml.

4.2 Použité přístroje

Atomový absorpční spektrometr AAS ContrAA 800 D	Analytik Jena, Německo
Mikrovlnné rozkladné zařízení ETHOS EASY	Milestone, Itálie
Přístroj na přípravu ultra čisté (MQ) vody Mili-Q	Merck, Německo
Ultrapure Water Systems	
Laboratorní váhy	Denver Instrument Co., USA
Další přístroje a pomůcky běžně používané v laboratořích analytické chemie byly ze seznamu vynechány.	



Obr. 6: Atomový absorpční spektrometr contraAA 800D Analytik Jena (vlevo) a mikrovlnné rozkladné zařízení ETHOS Easy (vpravo)

4.3 Analyzované vzorky

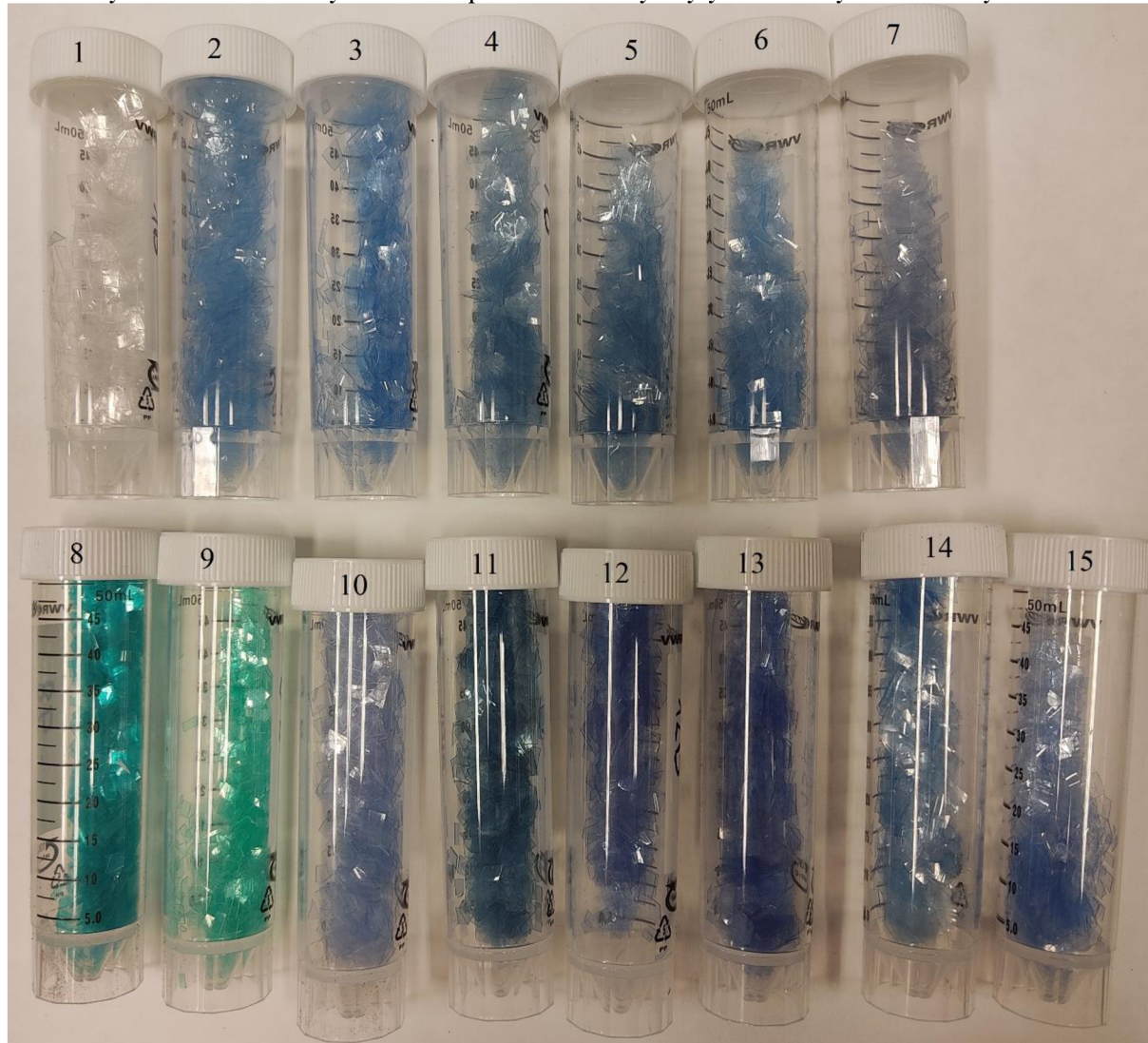
Analyzované vzorky byly zakoupeny v těchto obchodních řetězcích: GLOBUS ČR, v.o.s. Ivanovice, PENNY MARKET s.r.o. Kuřim, Lidl Česká republika v.o.s. Kuřim a BILLA, spol. s.r.o. Kuřim, další informace o jednotlivých vzorcích jsou uvedeny, viz **Tab. 8**. Vybrané plastové láhve byly průhledné, vzorek č. 1. byl čirý, vzorky č. 8 a 9 zelené a ostatní láhve modré.

Tab. 8: Informace o analyzovaných vzorcích

č.v.	název	druh	obsah [dm ³]	datum spotřeby	číslo šarže	výrobce
1	AQUA ANNA	kojenecká	1,5	14.12.2021	není uvedeno	AQUA NOVA s.r.o.
2	AQUILA první voda	Neperlivá kojenecká	1,5	19.01.2022	B19010607	KARLOVARSKÉ MINERÁLNÍ VODY a.s.
3	Aqua Bella	Pramenitá voda nesyčená	1,5	01.03.2022	L103131ZM1	FONTEA a.s.
4	Saguaro – BONNY	Pramenitá voda neperlivá	1,5	30.04.2022	L3 16:38	Lidl Česká republika v.o.s.
5	CLEVER PITNÁ VODA	Neperlivá	2,0	07.04.2022	LK 01:18	VESETA spol. s.r.o.
6	DOBŘÁ VODA	Neperlivá	1,5	24.03.2022	24 04:03	Poděbradka, a.s.
7	evian	Nesyčená	1,5	27.01.2023	27 01 21 16:17	plněno - S.A.E.M.E. v Evian
8	KORUNNÍ	Neperlivá	1,5	28.03.2022	32 1 08311K	Karlovarská Korunní s.r.o.
9	MATTONI	Neperlivá	1,5	27.01.2022	B27012235	Mattoni 1873 a.s.
10	Nartes	kojenecká	1,5	29.03.2022	není uvedeno	NUTREND D.S., a.s.
11	NATURA	neperlivá	1,5	30.03.2022	L 10892/22:46	Coca-Cola HBC
12	Rajec	Pramenitá voda nesyčená	1,5	01.01.2022	34L09912D	Kofola a.s.
13	Rajec	kojenecká	1,5	01.10.2021	39L10003D	Kofola a.s.
14	Tanja	Pramenitá voda neperlivá	1,5	420220 528	L104232ZN5	FONTEA a.s.
15	Vittel	Minerální voda nesyčená	1,5	08. 2022	10333019P	prodejce – LE PATIO GROUP s.r.o.

4.4 Úprava vzorků před analýzou

Z jednotlivých zakoupených vzorků viz **Tab. 8** byly odstraněny etikety a části lahví bez lepidla byly nastříhány na malé kousky. Takto upravené vzorky byly uchovány v označených nádobách.



Obr. 7: Vzhled upravených vzorků PET pro následný rozklad

4.4.1 Optimalizace postupu rozkladu vzorků

Pro optimalizaci postupu rozkladů byl použit vzorek č. 1 AQUA ANNA – kojenecká voda (označení vzorků – ZK1-ZK4). Byly testovány vybrané rozkladné postupy dostupné v knihovně metod přístroje ETHOS Easy viz **Tab. 10** a námi vyvinutý rozkladný postup viz **Tab. 11**. Do patry bylo odváženo požadované množství vzorku a odměřeno požadované množství kyselin podle použitého programu, viz **Tab. 9**. Teflonové patry byly uzavřeny a rovnoměrně rozmístěny do mikrovlnné pece s teplotním čidlem. Po proběhnutí daného programu a dostatečném zchladnutí, byly rozložené vzorky kvantitativně převedeny MQ vodou do připravených odměrných nádob.

Tab. 9: Optimalizace rozkladné metody

Název	m [g]	m _c [g]	Chemikálie	Program	V [ml]
ZK1	0,2452	0,9924	10 ml 65% HNO ₃	Butadiene	50
	0,2502				
	0,2463				
	0,2507				
ZK2	0,2079	0,8142	9 ml 65% HNO ₃ 1 ml 30% H ₂ O ₂	WAX	50
	0,2051				
	0,2005				
	0,2007				
ZK3	0,4993	2,0014	5 ml 65% HNO ₃ 5 ml 35% HCl	Ethylene Vinyl Alcohol	50
	0,4950				
	0,5027				
	0,5044				
ZK4	0,2545	0,5043	5 ml 65% HNO ₃ 4 ml 96% H ₂ SO ₄	PET	25
	0,2498				

m – hmotnost vzorku

m_c- celková hmotnost

V – výsledný objem rozloženého vzorku

**Obr. 8:** Vzhled jednotlivých zkoušek rozkladů, zleva ZK1, ZK2, ZK3 a ZK4

Pro optimalizaci postupu rozkladu ZK1, ZK2, ZK3 byly připraveny 4 stejné patry, pro postup rozkladu ZK4 byly připraveny vlivem nastaveného nižšího výkonu mikrovlnného rozkladného zařízení pouze 2 patry. Takto připravené patry byly podrobeny programu mikrovlnného rozkladného zařízení. Po skončení programu byly patry kvantitativně převedeny do odměrných baněk a doplněny MQ vodou.

Po absolvování postupů rozkladů ZK1 – ZK3 došlo pouze k částečnému rozložení PETu. Po rozkladu ZK1 je kapalina tmavě zelená a uvolňuje páry, po ZK2 je kapalina čirá, po ZK3 je kapalina

žlutá s malým zákalem. V případě rozkladu ZK4 došlo k dokonalému rozložení PET, koncentrovaná kapalina je tmavě zelená a uvolňuje páry.

Na základě výsledků rozkladných postupů rozkladů byl jako optimální vybrán rozklad pomocí 5 ml 65% kyseliny dusičné a 4 ml 96% kyseliny sírové s programem PET.

Tab. 10: Podmínky mikrovlnného rozkladného zařízení programů dostupných v knihovně přístroje ETHOS Easy

Název programu	t [min]	MW [W]	T ₁ [°C]
BUTADIENE	15	1800	200
	15	1800	200
WAX	15	1800	180
	15	1800	180
ETHYLENE	15	1800	200
	15	1800	200

Tab. 11: Podmínky mikrovlnného rozkladného zařízení programu PET

t [min]	MW [W]	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]
20	1500	220	120
15	1500	220	120

4.4.2 Rozklad vzorků pomocí programu PET

Podle návodu rozkladného programu PET se ideální hmotnost navážky jednotlivých vzorků pohybuje okolo 0,25 g. Rozklad byl proveden celkem dvakrát. Pro rozlišení jednotlivých navážek stejného druhu láhve balené vody byla použita písmena c a d, kdy písmeno c značí rozklad s poruchou teplotního čidla.

Vzorek č. 2c nebyl vzhledem k technickým problémům úspěšně rozložen.

Tab. 12: Navážky jednotlivých vzorků

č.v.	m [g]	č.v.	m [g]
1c	0,2490	1d	0,2535
2c	-	2d	0,2494
3c	0,2501	3d	0,2538
4c	0,2518	4d	0,2544
5c	0,252	5d	0,2524
6c	0,2459	6d	0,2499
7c	0,2524	7d	0,2536
8c	0,2585	8d	0,2516
9c	0,2500	9d	0,2537
10c	0,2514	10d	0,2504
11c	0,2518	11d	0,2544
12c	0,2478	12d	0,2510
13c	0,2520	13d	0,2526
14c	0,2510	14d	0,2507
15c	0,2509	15	0,2522

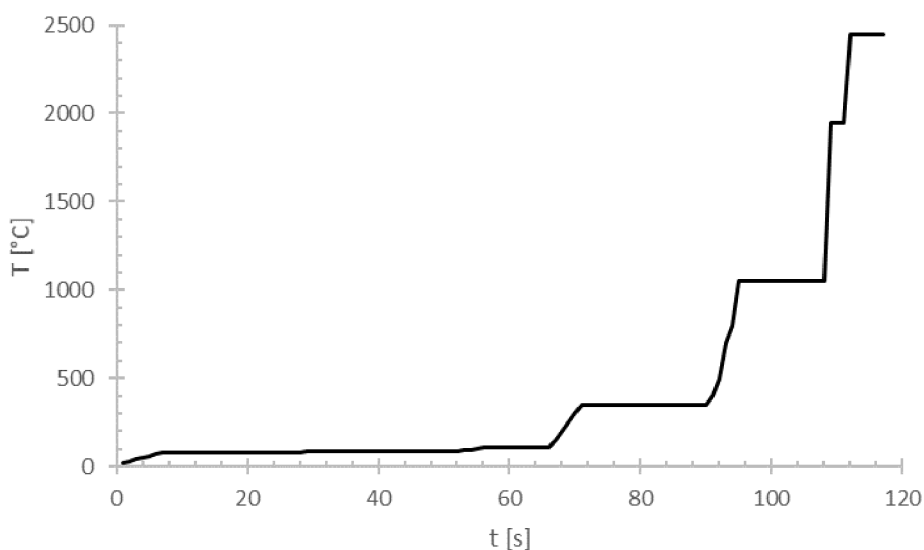
4.5 Podmínky měření Sb, Pb, Cu na AAS

Pro stanovení metodou ETAAS byl použit modifikátor Pd/Mg(NO₃).

4.5.1 Antimon

Pro stanovení antimonu v PET lahvích byl optimalizován postup měření metodou FAAS (vzduch-acetylen). Pro měření byla zvolena analytická čára o vlnové délce 206,8330 nm, rychlost průtoku plynu byla nastavena na 90 dm³·h⁻¹. Čas čtení byl nastaven na 3 s.

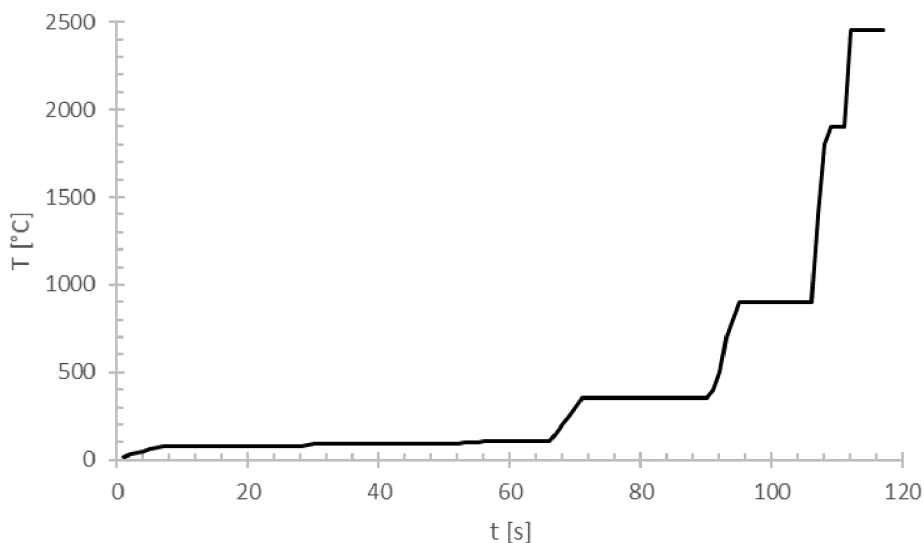
Pro stanovení antimonu v nápojích byl optimalizován postup měření metodou ETAAS. Pro měření byla stejně jako pro FAAS použita vlnová délka 206,8830 nm. Stanovení probíhalo podle optimalizovaného teplotního programu, viz. Obr. 9. Teplotní program se skládá z několika kroků: sušení, pyrolýza, atomizace a čištění. Podrobný teplotní program je uveden v kapitole **Příloha 1**.



Obr. 9: Teplotní program stanovení antimonu metodou ETAAS

4.5.2 Olovo

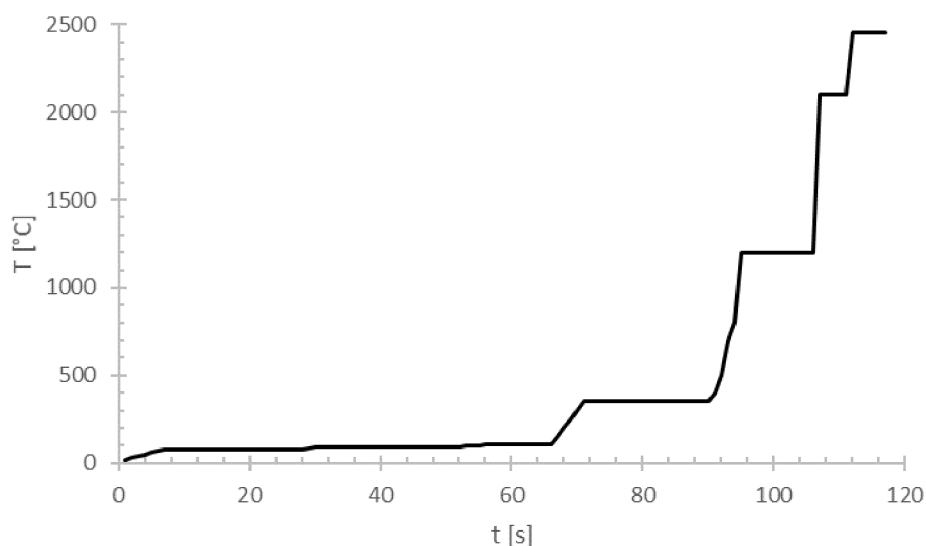
Pro stanovení olova v nápojích a PET lahvích byl optimalizován postup měření metodou ETAAS. Pro měření byla použita vlnová délka 283,3060 nm. Průběh teplotního programu je graficky znázorněn na Obr. 10 a podrobně je uveden v kapitole **Příloha 2**.



Obr. 10: Teplotní program stanovení olova metodou ETAAS

4.5.3 Měď

Pro stanovení mědi v nápojích a PET lahvích byl optimalizován postup měření metodou ETAAS. Pro měření byla použita vlnová délka 324,7540 nm a čas čtení 5 s. Teplotní program je uveden na Obr. 11 a podrobný průběh v kapitole **Příloha 3**.



Obr. 11: Teplotní program stanovení mědi metodou ETAAS

4.5.4 Optimalizované podmínky měření Sb, Pb, Cu

Důležitou charakteristikou analytické metody je limit detekce LOD (limit of detection). Mez detekce je míra koncentrace nebo hmotnosti analytu, která při překročení umožňuje s danou statistickou jistotou rozpoznat, že obsah analytu ve zkušebním vzorku je větší než obsah ve slepém vzorku. Vzhledem k tomu, že měřený signál musí být s určitou jistotou odlišen od signálu pro slepý vzorek je v úzkém vztahu k přesnosti stanovení blanku. Za ideálních podmínek slepý vzorek obsahuje všechny složky s výjimkou stanovovaného analytu. Potíže spočívají v dostupnosti slepého zkušebního vzorku, protože není možné přesně reprodukovat matici zkušebního vzorku a nelze zaručit, že je zcela bez zkoumaného analytu [24]. Dle statistické metody je mez detekce vyjádřena:

$$LOD = \frac{3 \cdot s_B}{S} \quad (1)$$

kde S je citlivost, udána směrnici kalibrační křivky a s_B směrodatná odchylka signálu slepého pokusu [38].

Pod pojmem mez stanovitelnosti LOQ rozumíme nejmenší hmotnost nebo koncentraci analytu, kterou lze kvantitativně vyjádřit z jedné analýzy s rizikem chyby <5 % s požadovanou statistickou jistotou (např. $P = 95 \%$) [24]. Mez stanovitelnosti můžeme vyjádřit pomocí rovnice:

$$LOQ = \frac{10 \cdot s_B}{S} \quad (2)$$

kde S je citlivost udána směrnici kalibrační křivky a s_B směrodatná odchylka signálu slepého pokusu [38].

Hodnoty limitů detekce byly automaticky vypočteny přístrojem ContrAA 800D Jeana podle rovnice (1), kdy pro stanovení limitů detekce byla vždy jedenáctkrát proměřena hodnota blanku.

Tab. 13: Naměřené hodnoty limitů detekce pro jednotlivá stanovení prvků

Metoda stanovení	LOD [$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]	Metoda stanovení	LOD [$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]
Sb – FAAS	0,20	Pb – ETAAS	0,18
Sb – ETAAS	005	Pb – ETAAS	0,18

5 VÝSLEDKY A DISKUSE

Jednotlivé rozložené a předupravené vzorky obalového materiálu PET a balených vod byly přístrojem proměřeny vždy třikrát, výsledné hodnoty uvedené v **Tab. 14** až **Tab. 19** jsou vždy průměrem naměřených hodnot.

5.1 Stanovení antimonu v PET lahvích a balených vodách

Jak je možné vyčíst z **Tab. 14** stanovené hodnoty Sb v PET obalovém materiálu se pohybovaly v rozmezí od 159,35 do 265,68 mg.kg⁻¹. Průměrně nejnižší naměřené hodnoty bylo dosaženo u vzorku č. 15 a průměrně nejvyšší hodnoty bylo dosaženo u vzorku č. 6. V této problematice není možnost stanovené hodnoty porovnat se žádnou legislativou, protože množství antimonu není v PET materiálu nijak definováno – jsou zde stanoveny pouze jeho vlastnosti stanovené pomocí SML, které by měly zajišťovat takovou stálost daného obalu, aby nedocházelo ke kontaminaci. Pro obalové materiály je podle Nařízení Komise (EU)2020/1245 SML [14] pro antimon stanoven SML na 0,04 mg.kg⁻¹.

Ve studii Alexandre de Jesus a kol. [2] stanovovali antimon přímou analýzou pevných vzorků pomocí GFAAS, kdy se hodnoty koncentrací antimonu pohybovaly podobně, v rozmezí od 194 do 323 mg.kg⁻¹. Analýza pomocí GFAAS vykazuje dobrou citlivost a eliminuje případné ředění vzorků.

Tab. 14: Naměřené hodnoty absorbance a vypočtené hodnoty koncentrace Sb v PET lahvích metodou FAAS

č.v.	m[g]	A [-]	c [mg.kg ⁻¹]
1c	0,2490	0,00896	189,77 ± 5,12
3c	0,2501	0,01028	217,16 ± 9,12
4c	0,2518	0,01053	221,01 ± 10,61
5c	0,252	0,01111	233,14 ± 4,43
6c	0,2459	0,01234	265,68 ± 2,13
7c	0,2524	0,01051	220,06 ± 10,56
8c	0,2585	0,00972	198,52 ± 9,13
9c	0,2500	0,01099	232,44 ± 9,29
10c	0,2514	0,01173	246,89 ± 3,95
11c	0,2518	0,01154	242,46 ± 3,39
12c	0,2478	0,00861	183,14 ± 5,31
13c	0,2520	0,00955	200,03 ± 4,60
14c	0,2510	0,01148	241,95 ± 3,15
15c	0,2509	0,00760	159,35 ± 4,30
1d	0,2535	0,00868	180,50 ± 3,97
2d	0,2494	0,01194	253,37 ± 8,87
3d	0,2538	0,01132	235,91 ± 12,27
4d	0,2544	0,01152	239,56 ± 9,82
5d	0,2524	0,00981	205,23 ± 16,00
6d	0,2499	0,01223	259,07 ± 9,32
7d	0,2536	0,01001	208,47 ± 2,08
8d	0,2516	0,00867	181,65 ± 11,08
9d	0,2537	0,01173	244,65 ± 12,72
10d	0,2504	0,01097	231,64 ± 10,66
11d	0,2544	0,01089	226,32 ± 7,47
12d	0,2510	0,00930	195,51 ± 5,47
13d	0,2526	0,00897	187,28 ± 3,93
14d	0,2507	0,01187	250,56 ± 10,27
15d	0,2522	0,00950	198,82 ± 6,36

Jak vyplývá z **Tab. 15** byl antimon detekován ve vzorcích vod pouze u vzorků 6a, 8a, 9a a 15a. U ostatních vzorků vod bylo množství antimonu pod limitem detekce použité analytické techniky. U žádného ze vzorků nebyla podle vyhlášky č. 275/2004 Sb. [15] překročena nejvyšší mezní hodnoty antimonu pro balenou vodu $5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a pro balenou kojeneckou vodu $3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Ve studii Alexander de Jesus a kol. [2] provedli mimo analýzy pevných vzorků rovněž vyluhovací testy. K vyluhování použili kyselinu octovou, červené víno a nealkoholické nápoje. Kapaliny byly v lahvích uchovávány po dobu 10 dnů a temperovány na teplotu $40 \text{ }^\circ\text{C}$, kdy koncentrace antimonu byla stanovena na začátku a na konci vyluhovacích zkoušek. Výsledky této studie naznačují, že PET láhve lze použít ke skladování různých druhů nápojů bez rizika pro konečného spotřebitele, s ohledem na legislativou stanovené limity.

Tab. 15: Naměřené hodnoty absorbance a vypočtené hodnoty koncentrace Sb v jednotlivých nápojích metodou ETAAS

č.v.	A [-]	c [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
1a	0,00780	<LOD _{Sb}
2a	0,01022	<LOD _{Sb}
3a	0,01035	<LOD _{Sb}
4a	0,00932	<LOD _{Sb}
5a	0,00717	<LOD _{Sb}
6a	0,01284	$0,41 \pm 0,04$
7a	0,01072	<LOD _{Sb}
8a	0,01317	$0,49 \pm 0,06$
9a	0,01403	$0,69 \pm 0,05$
10a	0,01031	<LOD _{Sb}
11a	0,00937	<LOD _{Sb}
12a	0,00861	<LOD _{Sb}
13a	0,01007	<LOD _{Sb}
14a	0,01089	<LOD _{Sb}
15a	0,01679	$1,31 \pm 0,11$

5.2 Stanovení olova

Jak je patrné z **Tab. 16**, naměřené koncentrace olova v PET obalovém materiálu se pohybují v rozmezí 10,96-20,23 mg·kg⁻¹, kdy průměrně nejvyšší hodnota byla dosažena u vzorku č. 15 a nejnižší hodnota u vzorku č. 2.

Tab. 16: Naměřené hodnoty absorbance a vypočtené hodnoty koncentrace olova v PET lahvích

č. v.	m [g]	A [-]	c [mg.kg ⁻¹]
1c	0,2490	0,07910	14,48 ± 0,46
3c	0,2501	0,08362	15,36 ± 0,61
4c	0,2518	0,07926	14,36 ± 0,69
5c	0,2520	0,07770	14,02 ± 2,45
6c	0,2459	0,08943	16,86 ± 1,08
7c	0,2524	0,07811	14,08 ± 0,23
8c	0,2585	0,07595	13,32 ± 0,60
9c	0,2500	0,08220	15,07 ± 0,81
10c	0,2514	0,08371	15,30 ± 0,98
11c	0,2518	0,08801	16,17 ± 0,91
12c	0,2478	0,08860	16,56 ± 0,45
13c	0,2520	0,08606	15,75 ± 1,42
14c	0,2510	0,08435	15,46 ± 0,51
15c	0,2509	0,09431	17,54 ± 0,33
1d	0,2535	0,06324	10,96 ± 0,12
2d	0,2494	0,06497	11,50 ± 0,05
3d	0,2538	0,07783	13,95 ± 0,47
4d	0,2544	0,07813	13,98 ± 0,31
5d	0,2524	0,07492	13,42 ± 0,36
6d	0,2499	0,09165	17,05 ± 0,68
7d	0,2536	0,07964	14,33 ± 0,73
8d	0,2516	0,06502	11,41 ± 0,46
9d	0,2537	0,08666	15,77 ± 0,39
10d	0,2504	0,08967	16,61 ± 0,22
11d	0,2544	0,09377	17,19 ± 0,52
12d	0,2510	0,09346	17,36 ± 0,16
13d	0,2526	0,09411	17,38 ± 0,21
14d	0,2507	0,10337	19,44 ± 2,61
15d	0,2522	0,10775	20,23 ± 0,59

Z **Tab. 17** vyplývá, že v balených pitných a kojeneckých vodách byly všechny koncentrace olova naměřeny pod LOD_{Pb} . Podle Vyhlášky č. 275/2004 [15] nebyly v žádném vzorku překročeny limitní hodnoty, které jsou pro balenou vodu $0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a pro balenou kojeneckou vodu $0,005 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Ve studii Elizabeth A. Nunamakerové a kol. bylo studováno vyluhování těžkých kovů z částí lahví do pitné vody hlodavců. Pro kontrolu bakteriální kontaminace se pro hlodavce využívá okyselení vody. Okyselení může navíc způsobit, že se kovy vyluhují ze zátky láhve. V jedné studii okyselená deionizovaná voda vyluhovala ze zátek více kovů z polymerních zátek než neokyselená deionizovaná voda, autoři proto navrhli jiné typy zátek. Cílem této studie bylo identifikovat potenciální kontaminanty těžkých kovů v sestavách lahví (části z pryže, neoprenu atd.) a vyhodnotit vyluhování těchto kovů do pitné vody pomocí metody ICP. Koncentrace olova vyluhovaná do vody po týdenním kontaktu s jednotlivými částmi lahví se pohybovala v rozmezí od $0,034$ do $0,240 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [33].

Na rozdíl od této studie se nám nepodařilo olovo v balených vodách prokázat.

Tab. 17: Naměřené hodnoty absorbance a hodnoty koncentrace Pb v jednotlivých nápojích

č.v.	A [-]	c [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
1a	0,00399	< LOD_{Pb}
2a	0,00501	< LOD_{Pb}
3a	0,00417	< LOD_{Pb}
4a	0,00397	< LOD_{Pb}
5a	0,00431	< LOD_{Pb}
6a	0,00417	< LOD_{Pb}
7a	0,00439	< LOD_{Pb}
8a	0,00483	< LOD_{Pb}
9a	0,00527	< LOD_{Pb}
10a	0,00423	< LOD_{Pb}
11a	0,00444	< LOD_{Pb}
12a	0,00438	< LOD_{Pb}
13a	0,00478	< LOD_{Pb}
14a	0,00403	< LOD_{Pb}
15a	0,00626	< LOD_{Pb}

5.3 Stanovení mědi

Z **Tab. 18** je patrné, že se stanovené hodnoty koncentrace mědi v obalovém materiálu PET pohybují v rozmezí 0,11-7,52 mg·kg⁻¹.

Tab. 18: Naměřené hodnoty absorbance a vypočtené hodnoty koncentrace Cu v PET lahvích

č. v.	m [g]	A [-]	c [mg.kg ⁻¹]
1d	0,2535	0,02803	0,25 ± 0,02
2d	0,2494	0,02624	0,23 ± 0,00
3d	0,2538	0,02354	0,19 ± 0,00
4d	0,2544	0,02036	0,14 ± 0,00
5d	0,2524	0,01953	0,13 ± 0,00
6d	0,2499	0,02646	0,23 ± 0,00
7d	0,2536	0,01811	0,11 ± 0,00
8d	0,2516	0,14055	7,52 ± 0,13
9d	0,2537	0,14716	1,96 ± 0,03
10d	0,2504	0,01914	0,13 ± 0,00
11d	0,2544	0,02383	0,19 ± 0,01
12d	0,2510	0,04728	0,53 ± 0,00
13d	0,2526	0,04044	0,43 ± 0,00
14d	0,2507	0,01833	0,11 ± 0,00
15d	0,2522	0,01950	0,13 ± 0,00

Ve většině vzorků balených vod, jak vyplývá z **Tab. 19**, byla koncentrace mědi stanovena pod limitem detekce. Měď byla stanovenou pouze ve vzorcích 2a, 6a a 8a. Podle Vyhlášky č.275/2004 Sb. [15] nebyla u žádné balené vody překročena nejvyšší mezní hodnota 1,0 mg·l⁻¹ a u žádné balené kojenecké vody nejvyšší mezní hodnota 0,2 mg·l⁻¹.

Ve studii Elizabeth A. Nunamakerové a kol. (jak bylo popsáno výše) se stanovená koncentrace mědi, vyluhovaná do vody po týdenním kontaktu s jednotlivými částmi lahví, pohybovala v rozmezí od 0,003 do 3,250 mg·kg⁻¹ [33].

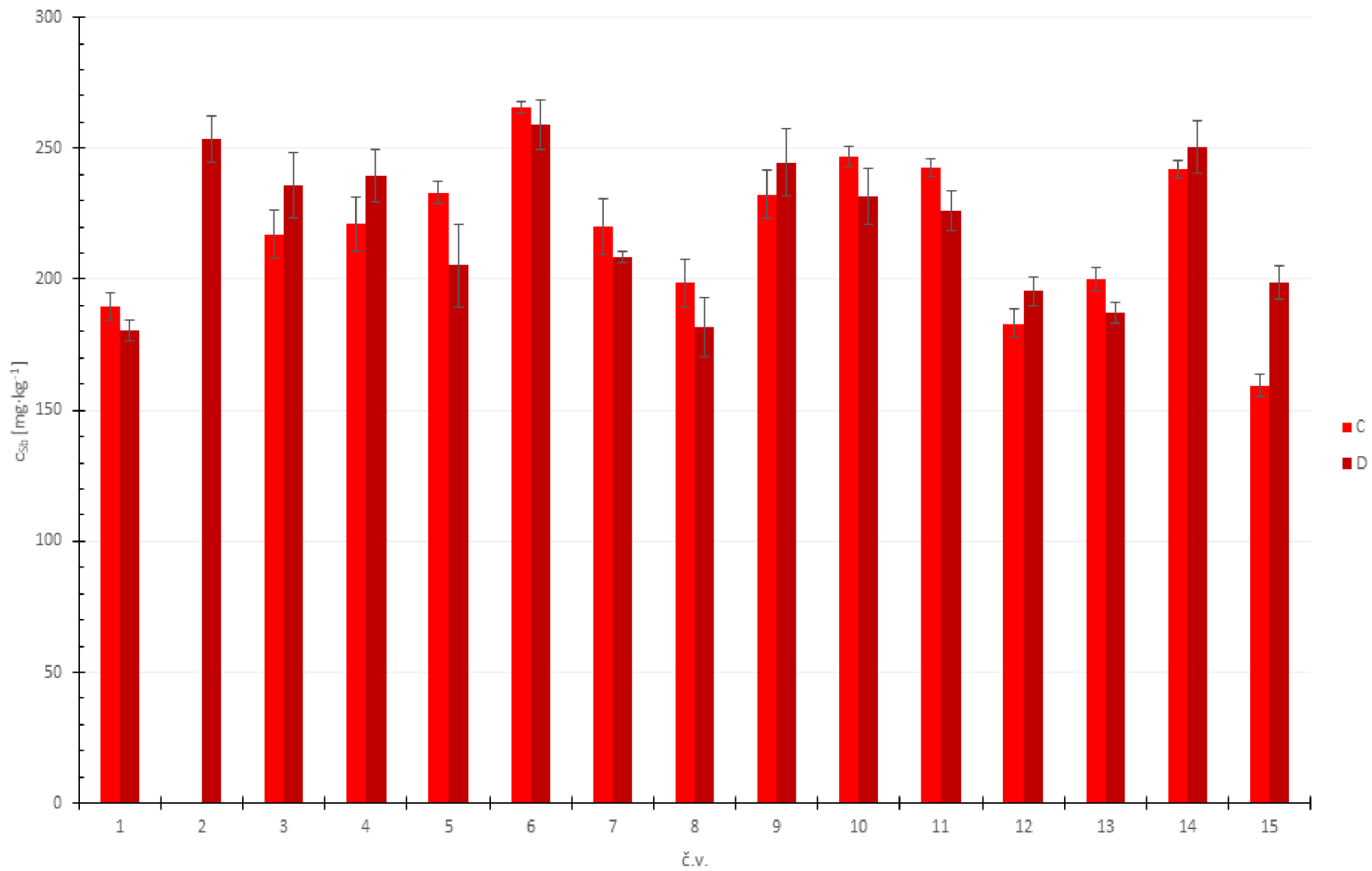
Tab. 19: Naměřené hodnoty absorbance a koncentrace Cu v jednotlivých nápojích

č.v.	A [-]	c [µg.l ⁻¹]
1a	0,00724	<LOD _{Cu}
2a	0,01293	0,09 ± 0,00
3a	0,00642	<LOD _{Cu}
4a	0,00657	<LOD _{Cu}
5a	0,00649	<LOD _{Cu}
6a	0,02971	0,70 ± 0,02
7a	0,00734	<LOD _{Cu}
8a	0,01728	0,25± 0,01
9a	0,00942	<LOD _{Cu}
10a	0,01042	<LOD _{Cu}
11a	0,00759	<LOD _{Cu}
12a	0,00968	<LOD _{Cu}
13a	0,00910	<LOD _{Cu}
14a	0,00797	<LOD _{Cu}
15a	0,00727	<LOD _{Cu}

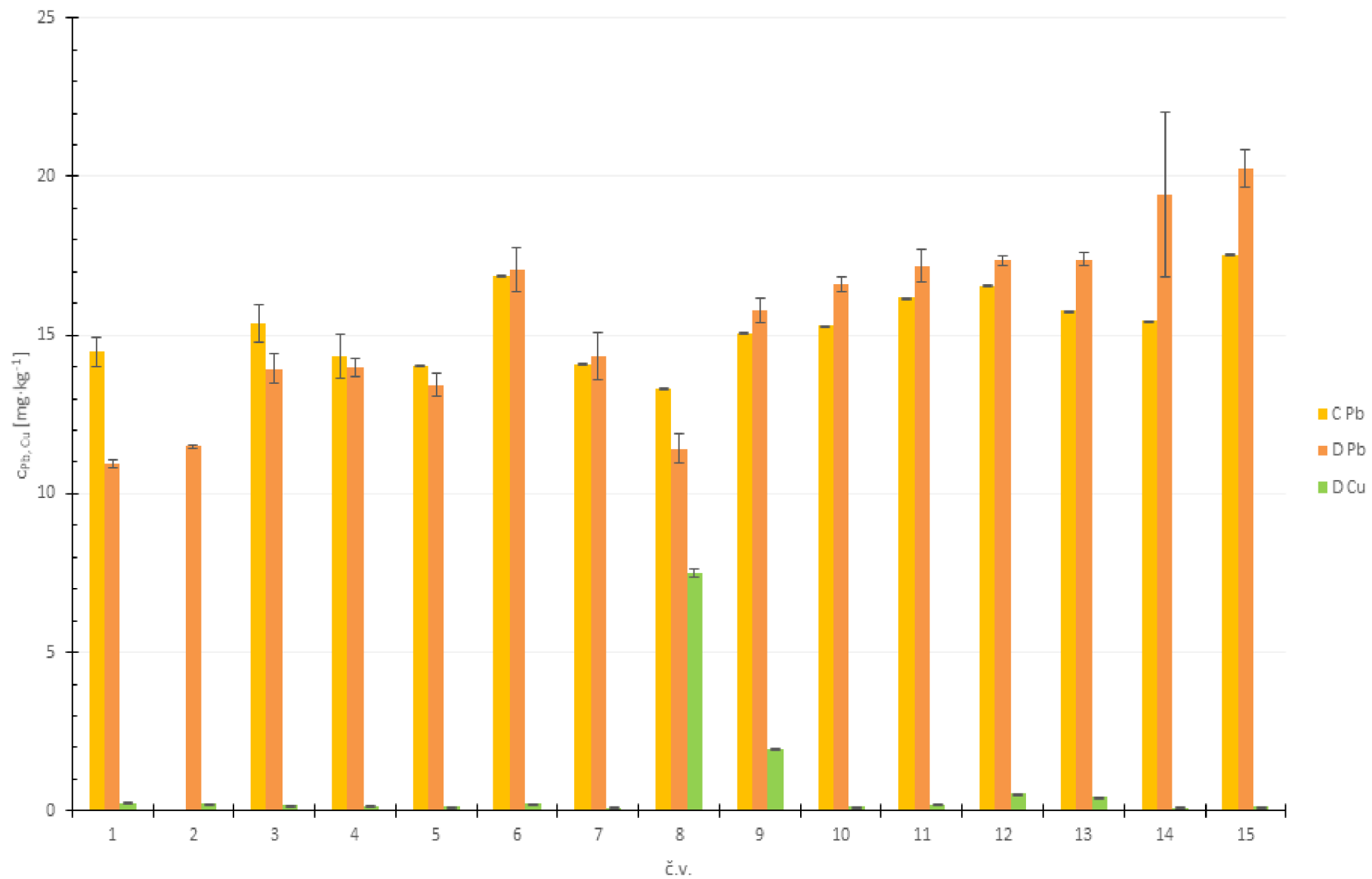
Na **Obr. 12** je možné pozorovat srovnání jednotlivých stanovených hodnot antimonu v obalovém materiálu PET v jednotlivých vzorcích. Nejvyšších hodnot bylo dosaženo ve vzorku č. 6c a 6d. Nejnižší hodnoty vykazuje vzorek č. 15c a 8d.

Na **Obr. 13** je možné pozorovat srovnání stanovených hodnot olova a mědi v jednotlivých vzorcích obalového materiálu PET. Nejvíce olova obsahoval vzorek č. 15. Nejmenší podíl olova byl zjištěn u vzorku č. 2. Měď ve většině lahví dosahovala velmi nízkých hodnot, výjimku však tvořily vzorky č. 8d a 9d, kdy obě tyto láhve, na rozdíl od ostatních měly zelenou barvu.

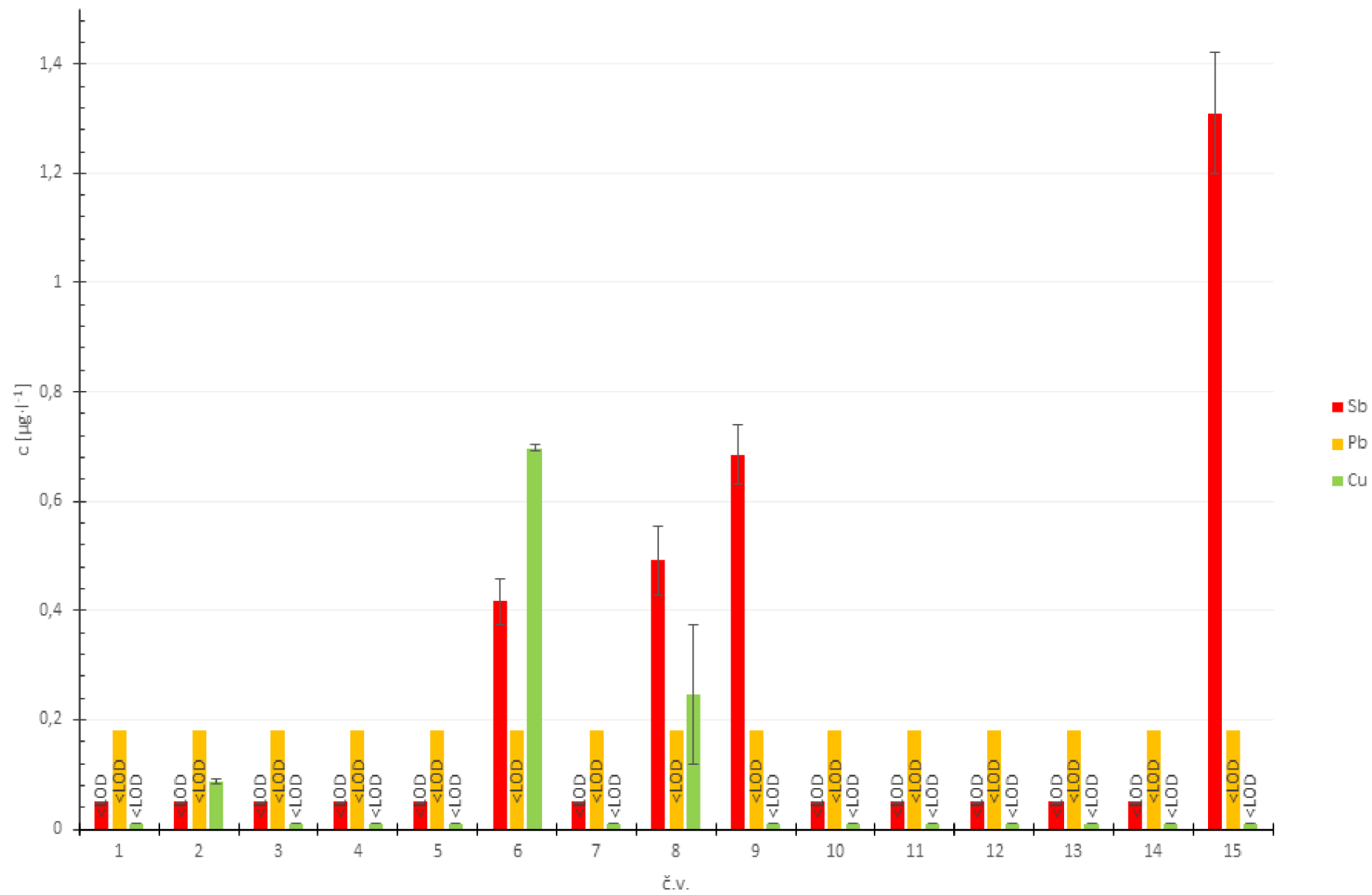
Jak je patrné z **Obr. 14**, ve většině vzorků balených vod a balených kojeneckých vod nebyly zjištěny žádné stopy zkoumaných rizikových prvků. Výjimku, však tvořily vzorky č. 2a, 6a, 8a, 9a a 15a. Ve všech vzorcích bylo olovo stanoveno pod jeho $LOD_{Pb}=0,18 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Měď byla stanovena pouze u vzorků č. 2a, 6a a 8a, kdy tyto hodnoty dosahovaly pro 6a = $0,70 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, pro 8a = $0,13 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a pro 2a = $0,09 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. U ostatních vzorků byla hodnota stanovena pod $LOD_{Cu} = 0,01 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Antimon byl naměřen pouze u vzorků č. 6a, 8a, 9a a 15a, ostatní hodnoty byly pod $LOD_{Sb} = 0,05 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Nejvyšší koncentrace antimonu byla naměřena u vzorku 15a = $1,31 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Všechny stanovené hodnoty nepřekračují NMH pro balené a balené kojenecké vody dané Vyhláškou č. 275/2004 Sb. [15].



Obr. 12: Porovnání obsahu Sb v jednotlivých PET lahvích



Obr. 13: Porovnání obsahu Pb a Cu v jednotlivých PET lahvích



Obr. 14: Porovnání obsahu Sb a Cu v jednotlivých nápojích

6 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá studiem PET lahví z hlediska obsahu rizikových prvků. Byl zde uveden velmi stručný popis výroby polyethylen tereftalátu a jeho následných možností využití, zejména jako obalového materiálu.

Rozklad PET lahví byl proveden pomocí mikrovlnného rozkladného zařízení ETHOS EASY, kdy byly porovnány čtyři teplotní programy za použití různých chemikálií. Na základě vizuálního hodnocení rozložených vzorků byl vybrán optimální postup a teplotní program s názvem PET, za použití 96% kyseliny sírové a 65% kyseliny dusičné. Tento teplotní program a kombinace kyselin dokázala zajistit úplný rozklad PET materiálu.

Pro stanovení jednotlivých rizikových prvků byly na přístroji ContraAA 800D, který umožňuje duální nastavení způsobu atomizace, optimalizovány metody FAAS a ETAAS. Vzhledem k předpokládanému množství antimonu v PET obalovém materiálu byla pro jeho stanovení zvolena metoda FAAS, kdy se stanovené hodnoty koncentrace pohybovaly v rozmezí od 159,35 do 265,68 mg·kg⁻¹. Při výrobě PET lahví se používá jako katalyzátor oxid antimonitý, který je zdrojem obsahu antimonu v materiálu PET. Vzhledem k technologii recyklace dochází u tohoto materiálu k postupnému zakoncentrování antimonu. Množství antimonu v PET materiálu není nijak limitováno v legislativě ČR ani EU. Z tohoto důvodu by bylo vhodné navrhnout legislativní úpravu, která by toto množství omezovala na určitou bezpečnou hodnotu. Ve stávající legislativě, týkající se obalového materiálu přicházejícího do styku s potravinami, jsou stanoveny pouze specifické migrační limity, které definují množství látky, která z tohoto materiálu může přejít do potraviny.

Vzorky balených vod a balených kojeneckých vod nebyly po zakoupení až do úpravy mikrovlnným rozkladem vystaveny žádným extrémním skladovacím podmínkám. Ve vybraných vzorcích balených a balených kojeneckých vod byl antimon zjištěn pouze u vzorků s označením 6a, 8a, 9a a 15a, kdy tyto hodnoty nepřekračovaly povolenou hranici podle Vyhlášky č. 275/2004 Sb. [15] a ani nepřekračují SML pro daný obalový materiál podle Nařízení komise (EU) 2020/1245 Sb. [14].

Pro stanovení olova v obalovém materiálu PET a balených vodách byla vzhledem k předpokládanému množství kontaminantu použita metoda ETAAS. V obalovém materiálu se koncentrace pohybovala v rozmezí od 10,96 do 20,23 mg·kg⁻¹. V balených a balených kojeneckých vodách byly hodnoty pod mezí detekce (0,18 µg·l⁻¹). Balené pitné vody a balené kojenecké vody tedy splňují vyhlášku č. 275/2004 Sb. [15] a Nařízení komise (EU) 2020/1245 Sb [14].

Pro stanovení mědi v obalovém materiálu PET a v balených a v balených kojeneckých vodách byla použita metoda ETAAS. V obalovém materiálu bylo stanoveno množství mědi v rozsahu 0,11-7,52 mg·kg⁻¹. V balených a balených kojeneckých vodách byla nejvyšší koncentrace mědi stanovenou pouze u vzorků 6a a 8a, což může souviset s nazelenalou barvou těchto PET lahví (viz **Obr. 7**). Podle Vyhlášky č. 275/2004 Sb. [15] nebyla u žádné balené vody překročena nejvyšší mezní hodnota 1,0 mg·l⁻¹ a u žádné balené kojenecké vody nejvyšší mezní hodnota 0,2 mg·l⁻¹. Rovněž nebyl překročen SML daný Nařízením komise (EU) 2020/1245 [14].

Chceme-li porovnat jednotlivé vzorky balených vod, nejvyšší hodnoty koncentrace rizikových prvků byly zjištěny v balené vodě s označením 6a, která obsahuje vyšší naměřené koncentrace mědi a antimonu. O něco lépe je na tom voda s označením 8a, ve které byla potvrzena přítomnost rovněž obou prvků. Dále voda 15a obsahuje nejvyšší stanovenou koncentraci antimonu a následuje ji voda s označením 9a. Balená voda 2a obsahuje pouze malé množství mědi. Všechny ostatní vzorky neobsahují studované prvky. Největší množství antimonu v obalovém materiálu bylo stanoveno ve vzorcích 6c a 6d. Nejvíce mědi bylo stanoveno ve vzorku 8d. Souvislost mezi stanovenou koncentrací v obalovém materiálu a nápoji nebyla nalezena.

Ke kontaminaci materiálu lahví dochází zejména v procesu jejich výroby a během recyklace, při které může docházet k zakoncentrování kontaminantů. Jejich koncentrace jsou však tak nízké, že nedochází k ovlivňování uchovávané potraviny.

Celkově lze zhodnotit, že i přes vyšší obsahy rizikových prvků, zejména antimonu, nemají tyto vliv na kvalitu balených pitných a kojeneckých vod. Všechny vzorky vod splňovaly limity dané legislativou. Otázkou ovšem zůstává, jak by fyzikálně chemické vlastnosti uchovávané kapaliny, jako je například nižší hodnota pH, přítomnost organických látek, popřípadě alkoholu, mohly ovlivnit specifické migrační limity, tedy přestup rizikových prvků z obalového materiálu do potravin. Dalším významným faktorem by také mohly být skladovací podmínky, případně opakované použití a způsob používání PET materiálu koncovým uživatelem. V tomto ohledu by bylo vhodné danou problematiku podrobněji prostudovat.

7 LITERATURA

- [1] SEHNÁLKOVÁ, Marie. Používáte pořád stejnou PET láhev? Pozor, může být i zdraví nebezpečná. *IDnes.cz* [online]. [cit. 2020-03-23]. Dostupné z: doi:https://www.idnes.cz/onadnes/zdravi/pet-lahve.A180312_172824_behani_sehn
- [2] DE JESUS, Alexandre, Morgana DESSUY a Charles HUBER. Determination of antimony in pet containers by direct analysis of solid samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and leaching studies. *Microchemical Journal* [online]. 2016, (124), 222-227 [cit. 2020-11-09]. ISSN 0026265X. Dostupné z: doi:[doi:10.1016/j.microc.2015.08.016](https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.08.016)
- [3] HVÍZDALOVÁ, Iva. Znepokojivý obsah antimonu v PET lahvích: Podceňování nebezpečí skladování limonád v zaparkovaných automobilech v horkém letním počasí. *GETRÄNKE INDUSTRIE: Bedenkliche Antimongehalte in PET-Flaschen* [online]. 2011(65), 21 [cit. 2020-03-29]. Dostupné z: <https://www.bezpecnostpotravin.cz/znepokojivy-obsah-antimonu-v-pet-lahvich.aspx>
- [4] STEVENS, Malcolm, George KAUFFMAN, Alan GENT, Gordon BIERWAGEN, J. PRESTON a Ferdinand RODRIGUEZ. Major Industrial polymers: Polyurethanes. *Encyklopedia Britannica* [online]. [cit. 2020-11-09]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/topic/industrial-polymers-468698/Polyurethanes>
- [5] ROGERS, Kara. Polymer: Description, Examples, & Types. *Encyklopedia Britannica* [online]. [cit. 2020-11-09]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/polymer>
- [6] RODRIGUEZ, Ferdinand. Plastic: chemical compound. *Encyklopedia Britannica* [online]. 2005 [cit. 2020-11-09]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/plastic>
- [7] THE EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Polyethylene terephthalate: chemical compound: Structure, Properties, & Uses. *Encyklopedia Britannica* [online]. [cit. 2020-11-08]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/polyethylene-terephthalate>
- [8] Blow Molding. In: *Plastic Technologies, Inc.* [online]. [cit. 2020-03-29]. Dostupné z: <https://plastictechnologiesinc.com/Blow%20Molding.html>
- [9] Polyethylene Terephthalate, PET. In: *Shinadt* [online]. [cit. 2021-03-13]. Dostupné z: [https://shinadt.com/polymer/polyethylene-terephthalate\(pet\).html](https://shinadt.com/polymer/polyethylene-terephthalate(pet).html)
- [10] Vše o třídění a recyklaci PET lahví. *Samosebou.cz* [online]. [cit. 2020-11-09]. Dostupné z: <https://www.samosebou.cz/2017/10/17/vse-o-trideni-recyklaci-pet-lahvi/>
- [11] Zajímavosti. *PETKA CZ* [online]. Copyright © PETKA CZ, a.s. [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: <http://www.petkacz.cz/petkacz.cz/zajímavosti/index.html>
- [12] Plast. *Jaktridit.cz: Má to smysl, třídte odpad!* [online]. [cit. 2020-11-24]. Dostupné z: <https://www.jaktridit.cz/cz/trideni/jak-spravne-tridit---barevne-kontejnery/plast>
- [13] KÁBELÍKOVÁ, Lucie. *Posouzení vhodnosti PET drtě firmy PETKA CZ, a.s. pro výrobu granulátu k potravinářským účelům*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Josef Čáslavský.
- [14] ČESKÁ REPUBLIKA. Nařízení Komise (EU) 2020/1245 o materiálech a předmětech z plastů určených pro styk s potravinami. In: *L 288*. 2020. Dostupné také z: <https://op.europa.eu/cs/publication-detail/-/publication/55eb5fee-edaf-11ea-991b-01aa75ed71a1>
- [15] ČESKÁ REPUBLIKA. *Vyhláška č. 275/2004 Sb.: Vyhláška o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy*. In: . 2004, 88/2004. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2004-275>

- [16] ČESKÁ REPUBLIKA. Vyhláška č. 133/2004 Sb.: Vyhláška o podmínkách ozařování potravin a surovin, o nejvyšší přípustné dávce záření a o způsobu označení ozáření na obalu. In: . 2004, 42/2004. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2004-133/zneni-20040326#p8-1>
- [17] ČESKÁ REPUBLIKA. Vyhláška č. 319/2010 Sb: Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 235/2010 Sb., o stanovení požadavků na čistotu a identifikaci přídatných látek. In: . 2010, 118/2010. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2010-319>
- [18] ČESKÁ REPUBLIKA. Vyhláška č. 70/2018 Sb: Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů. In: . 2018, 35/2018. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2018-70>
- [19] TOUŽÍN, Jiří. *Stručný přehled chemie prvků*. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2003, 225 s. ISBN 80-210-2635-9.
- [20] VÁLEK, Petr. Antimon. *Arnika* [online]. [cit. 2020-11-09]. Dostupné z: <https://arnika.org/antimon>
- [21] TCHOUNWOU, Paul, Clement YEDJOU, Anita PATLOLLA a Dwayne SUTTIN. Heavy Metal Toxicity and the Enviroment. *National Center for Biotechnology Information* [online]. 2012, (101), 133-164 [cit. 2021-02-14]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4144270/>
- [22] REIMANN, Clemens, Manfred BIRKE a Petr FILZMOSER. Temperature-dependent leaching of chemical elements from mineral water bottle materials. *Applied Geochemistry* [online]. , 1492-1498 [cit. 2020-03-27]. ISSN 0883-1498. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.05.003>
- [23] SHOTYK, William a Michael KRACHLER. Contamination of Bottled Waters with Antimony Leaching from Polyethylene Terephthalate (PET) Increases upon Storage. *Enviromental Science and Technology* [online]. 2007, **41**(5), 1560-1563 [cit. 2020-03-29]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es061511+
- [24] WELZ, Bernhard a Michael SPERLING. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3rd rev.Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999, 941 s. ISBN 3-527-28571-7.
- [25] ČESKÁ REPUBLIKA. Zákon č. 48/2020 Sb.: Zákon, kterým se mění zákon č. 311/2006 Sb., o pohonných hmotách a čerpacích stanicích pohonných hmot a o změně některých souvisejících zákonů (zákon o pohonných hmotách), ve znění pozdějších předpisů. In: . 2020, 22/2020. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2020-48>
- [26] Toxicity of lead: A review with recent updates. *National Center for Biotechnology Information* [online]. [cit. 2021-07-12]. Dostupné z: doi:10.2478 / v10102-012-0009-2
- [27] TAYLOR, Alicia A., Joyce S. TSUJI, Michael R. GARRY, Margaret E. MCARDLE a William L. GOODFELLOW. Critical Review of Exposure and Effects: Implications for Setting Regulatory Healt Criteria for Ingested Copper. *National Center for Biotechnology Information* [online]. [cit. 2021-07-12]. Dostupné z: doi:10,1007 / s00267-019-01234-r
- [28] ESKE, Jamie. Copper toxicity: Symptoms and treatment. In: *MedicalNewsToday* [online]. [cit. 2021-07-15]. Dostupné z: <https://www.medicalnewstoday.com/articles/copper-toxicity>
- [29] ČSN EN 14233: *Materiály a předměty určené pro styk s potravinami - Plasty - Stanovení teploty materiálů a předmětů z plastů na rozhraní plast/potravina během ohřevu v mikrovlnné a konvenční troubě pro volbu příslušné teploty při zkoušení migrace*. In: . Dostupné také z: <https://shop.normy.biz/detail/67747>

- [30] MARIA KANUCHOVA, Lubica KOZAKOVA, Tomas BAKALAR a Jiri SKVARLA. Characterization of Antimony Leaching from Polyethylene Terephthalate Bottles by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Analytical Chemistry*. 2020, **75**(10), 1304-1309. ISSN 1061-9348. Dostupné z: doi:10.1134/S106193482010007X
- [31] ČESKÁ REPUBLIKA. *SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 94/62/ES: o obalech a obalových odpadech*. In: . 1994. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:01994L0062-20180704&qid=1534500711602&from=CS>
- [32] PEHLIĆ, Ekrem, Aida ŠAPČANIN, Husein NANIĆ a Adnan ĆEHAIĆ. The Content of Heavy Metals in “PET” Bottles of Drinking Water and Its Electrical Conductivity. *New Technologies, Development and Application* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019, , 552-560 [cit. 2021-07-13]. Lecture Notes in Networks and Systems. ISBN 978-3-319-90892-2. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-90893-9_64
- [33] NUNAMAKER, Elizabeth A., Kevin J. OTTO, James E. ARTWOHL a Jeffrey D. FORTMAN. Leaching of Heavy Metals from Water Bottle Components into the Drinking Water of Rodents. *Journal of the American Association for Laboratory Animal Science: JAALAS* [online]. , 22-27 [cit. 2021-07-13]. PMID: 23562029. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3548197/>
- [34] ZÁRUBA, Kamil. *Analytická chemie*. Vydání první. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. ISBN 978-80-7080-951-8.
- [35] *Atomic Absorption. Redefined. contrAA 800: analytikjena* [online]. [cit. 2021-07-22]. Dostupné z: https://fkv.it/images/files/cataloghi/analytik_jena/contraa800_2019.pdf
- [36] Analytic Jena - and Endress + Hauser Company: contrAA - Model 800 G - High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer. *Expert environmental* [online]. [cit. 2020-11-14]. Dostupné z: <https://www.environmental-expert.com/products/contraa-model-800-g-high-resolution-continuum-source-atomic-absorption-spectrometer-538976>
- [37] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. CCD - základní princip. *Encyklopedie fyziky* [online]. [cit. 2021-03-22]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/748-ccd-zakladni-princip#>
- [38] IUPAC: *Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry, Analytical chemistry*, 52, 2242.

8 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

BC	background correction
Big Bag	pytel na přepravu PET vloček
č.v.	číslo vzorku
EDTA	kyselina etylendiamintetraoctavá
ETAAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
FAAS	plamenová atomová absorpční spektrometrie
FEP	fluorované technické polymery
HGAAS	atomová absorpční spektrometrie s generací hydridů
ICP	indukčně vázané plasma
KTJ	kolonie tvořící jednotku
LOD	limit detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
MH	mezni hodnota
NIR	blízké infračervené záření
NMH	nejvyšší mezní hodnota
PE	polyetylen
PET	polyethylentereftalát
PFA	perfluoroalkoxylované plasty
PP	polypropylen
PTFE	polytetrafluoretylen
S/N	poměr signálu k šumu
SML	specifický migrační limit
STPF	stabilized temperature platform furnace

9 SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ A TABULEK

<i>Obr. 1: Obecná rovnice přípravy polyethyltereftalátu</i>	7
<i>Obr. 2: Schéma výroby PET lahví</i>	7
<i>Obr. 3: Využití polyethyltereftalátu</i>	8
<i>Obr. 4: Schéma zařízení Polymer Separation System Purifier</i>	9
<i>Obr. 5: Schéma atomového absorpčního spektrometru ContraAA</i>	19
<i>Obr. 6: Atomový absorpční spektrometr contraAA 800D Analytik Jeana(vlevo) a mikrovlnné rozkladné zařízení ETHOS Easy (vpravo)</i>	22
<i>Obr. 7: Vzhled upravených vzorků PET pro následný rozklad</i>	24
<i>Obr. 8: Vzhled jednotlivých zkoušek rozkladů, zleva ZK1, ZK2, ZK3 a ZK4</i>	25
<i>Obr. 9: Teplotní program stanovení antimonu metodou ETAAS</i>	27
<i>Obr. 10: Teplotní program stanovení olova metodou ETAAS</i>	27
<i>Obr. 11: Teplotní program stanovení mědi metodou ETAAS</i>	28
<i>Obr. 12: Porovnání obsahu Sb v jednotlivých PET lahvích</i>	35
<i>Obr. 13: Porovnání obsahu Pb a Cu v jednotlivých PET lahvích</i>	36
<i>Obr. 14: Porovnání obsahu Sb a Cu v jednotlivých nápojích</i>	37
Tab. 1: Specifické migrační limity vybraných kovů z obalového materiálu do potravin	10
Tab. 2: Mikrobiologické požadavky na jakost balených přírodních minerálních vod a kojeneckých vod	11
Tab. 3: Vybrané fyzikální a chemické požadavky na jakost balených přírodních vod a balených kojeneckých vod [15]	12
Tab. 4: Seznam ukazatelů pro denní kontrolu při výrobě balených vod [15]	12
Tab. 5: Sb analytické čáry	14
Tab. 6: Pb analytické čáry	16
Tab. 7: Cu analytické čáry	17
Tab. 8: Informace o analyzovaných vzorcích	23
Tab. 9: Optimalizace rozkladné metody	25
Tab. 10: Podmínky mikrovlnného rozkladného zařízení programů dostupných v knihovně přístroje ETHOS Easy	26
Tab. 11: Podmínky mikrovlnného rozkladného zařízení programu PET	26
Tab. 12: Navážky jednotlivých vzorků	26
Tab. 13: Naměřené hodnoty limitů detekce pro jednotlivá stanovení prvků	28
Tab. 14: Naměřené hodnoty absorbance a vypočtené hodnoty koncentrace Sb v PET lahvích metodou FAAS	29
Tab. 15: Naměřené hodnoty absorbance a vypočtené hodnoty koncentrace Sb v jednotlivých nápojích metodou ETAAS	30
Tab. 16: Naměřené hodnoty absorbance a vypočtené hodnoty koncentrace olova v PET lahvích	31
Tab. 17: Naměřené hodnoty absorbance a hodnoty koncentrace Pb v jednotlivých nápojích	32
Tab. 18: Naměřené hodnoty absorbance a vypočtené hodnoty koncentrace Cu v PET lahvích	33
Tab. 19: Naměřené hodnoty absorbance a koncentrace Cu v jednotlivých nápojích	33

10 PŘÍLOHY

Příloha 1: Teplotní program metody ETAAS pro stanovení Sb

Krok	Název	T [°C]	Trvání [s]	t [s]
1	sušení	80	20	28,3
2	sušení	90	20	23,3
3	sušení	110	10	14
4	pyrolýza	350	20	24,8
5	pyrolýza	1050	10	12,3
6	přízpůsobení plynu	1050	5	5
7	atomizace	1950	3	3,6
8	čištění	2450	4	5

Příloha 2: Teplotní program metody ETAAS pro stanovení Pb

Krok	Název	T [°C]	Trvání [s]	t [s]
1	sušení	80	20	28,3
2	sušení	90	20	23,3
3	sušení	110	10	14
4	pyrolýza	350	20	24,8
5	pyrolýza	900	10	11,8
6	přízpůsobení plynu	900	5	5
7	atomizace	1900	4	4,7
8	čištění	2450	4	5,1

Příloha 3: Teplotní program metody ETAAS pro stanovení Cu

Krok	Název	T [°C]	Trvání [s]	t [s]
1	sušení	80	20	28,3
2	sušení	90	20	23,3
3	sušení	110	10	14
4	pyrolýza	350	20	24,8
5	pyrolýza	1200	10	12,8
6	přízpůsobení plynu	1200	5	5
7	atomizace	2100	4	4,6
8	čištění	2450	4	4,7