

Český med a jeho stopové prvkové složení

Veronika Poledníková

Bakalářská práce
2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav technologie potravin

akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Veronika Poledníková**
Osobní číslo: **T15820**
Studijní program: **B2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Chemie a technologie potravin**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Český med a jeho stopové prvkové složení**

Zásady pro vypracování:

I. Teoretická část

1. **Prostudujte dostupnou literaturu a informační zdroje vztahující se k zadanému tématu.**

II. Praktická část

1. **Provedte optimalizaci mineralizace medu.**
2. **Koncentrace kovů především platiny stanovte pomocí ICP-MS.**
3. **Naměřená a vypočtená data zpracuje a dosažené výsledky kriticky zhodnoťte.**

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

[1] SILVA, Priscila Missio da et al., 2016. Honey: Chemical composition, stability and authenticity. Food Chemistry. ScienceDirect, 196, 309–323. ISSN 0308–8146.

[2] MADEJCZYK, Maria a Danuta BARALKIEWICZ, 2008. Characterization of Polish rape and honeydew honey according to their mineral contents using ICP–MS and F–AAS/AES. Analytica Chimica Acta. ScienceDirect, 617(12), 11–17. ISSN 0003–2670.

[3] KRAKOVSKÁ, Erika a Heinz–Martin KUSS, 2001. Rozklady v analytickej chémii: súčasný stav a trendy. Košice: Viena. ISBN 80–889–2248–8.

[4] SCHLOSSMAN, Mitchell L., 2002. The chemistry and manufacture of cosmetics. Third edition. Carol Stream, IL: Allured Publishing Corporation. ISBN 09–317–1077–4.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Lenka Šenkárová, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

2. února 2018

Termín odevzdání bakalářské práce:

3. května 2018

Ve Zlíně dne 2. února 2018



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: POLEDNÍKOVÁ VERONIKA

Obor: CHEMIE A TECHNOLOGIE POTRAVINY

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 17.5.2018


.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlázení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na stopové prvkové složení v Českém medu. V teoretické části je popsána historie, definice, využití medu v potravinářství a také jeho chemické složení. Dále jsou uvedeny analytické metody pro určení prvků. V praktické části je proveden mikrovlnný rozklad medu a měření vzorků na ICP-MS. V poslední části práce jsou dosažené výsledky zhodnoceny.

Klíčová slova: med, stopové prvky, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

ABSTRACT

The bachelor thesis is focused on trace elemental composition in Czech honey. The theoretical part describes history, definition, utilization of honey in food industry as well as chemical composition of honey. Furthermore there are presented analytical methods for determination of trace elements in honey. The practical part consists of microwave decomposition of honey and measurement of samples using ICP-MS.

Keywords: honey, trace elements, mass spectrometry with inductively coupled plasma.

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucí bakalářské práce Ing. Lence Šenkárové, PhD. za odbornou pomoc a rady, které mi poskytla v průběhu zpracování této práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 MED	12
1.1 VYUŽITÍ V POTRAVINÁŘSTVÍ.....	12
1.2 CHEMICKÉ SLOŽENÍ MEDU.....	13
1.2.1 Voda.....	13
1.2.2 Sacharidy.....	13
1.2.3 Dusíkaté látky.....	13
1.2.4 Organické kyseliny.....	13
1.2.5 Vitaminy, barviva.....	14
1.2.6 Minerální látky.....	14
1.3 TĚŽKÉ KOVY.....	15
1.3.1 Olovo.....	15
1.3.2 Rtuť.....	15
1.3.3 Kadmium.....	15
1.3.4 Arsen.....	16
2 METODY ROZKLADU VZORKU	18
2.1 SUCHÝ ROZKLAD.....	18
2.2 MOKRÝ ROZKLAD.....	19
3 ANALYTICKÉ METODY	21
3.1 HMOTNOSTÍ SPEKTROMETRIE.....	21
3.2 ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE (AAS).....	21
3.2.1 Plamenová atomizace.....	22
3.2.2 Elektrotermická atomizace.....	22
3.3 ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE (AES).....	22
3.3.1 Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES).....	22
3.4 PLYNOVÁ CHROMATOGRFIE (GC).....	22
3.5 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE (IR).....	23
3.6 NUKLEÁRNÍ MAGNETICKÁ REZONANCE (NMR).....	23
3.7 HMOTNOSTÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM (ICP-MS).....	23
3.7.1 Princip instrumentace.....	24
3.7.2 Interference.....	25
II PRAKTICKÁ ČÁST	26
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
4.1 CHARAKTERISTIKA A ÚPRAVA VZORKŮ.....	27
4.1.1 Původ vzorků.....	27
4.1.2 Mikrovlnný rozklad vzorků.....	29
4.2 ANALÝZA VZORKŮ.....	30
5 VÝSLEDKY A DISKUZE	31
ZÁVĚR	36
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	37

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	40
SEZNAM OBRÁZKŮ	41
SEZNAM TABULEK.....	42

ÚVOD

Podle archeologických nálezů lze říci, že první zmínky o medu se datují kolem roku 4500 před naším letopočtem. Mezi první včelaře byli považováni staří Egypťané. Podle Egypťanů byl med součástí medicíny a byl používán jako obětní dar bohům.

Med je potravina přírodního charakteru vzniklá sběrem sladkých šťáv květů pomocí včel. Podle původu se dělí na nektarový (květový) a medovicový (lesní). Med hraje významnou roli pro lidské zdraví a dnes je hojně využíván v potravinářském průmyslu jako ochucující složka.

Cílem této bakalářské práce je stanovení stopových prvků ve vzorcích medu, které byly odebírány z míst lesů, polí a vinohradu. Bylo zjištěno, že obsah těžkých kovů je dán geografickým původem a podle tohoto obsahu lze určit, zda se jedná o květový nebo lesní med. Vyšší obsah těžkých kovů je ovlivněn výskytem včelami navštěvovaných rostlin v blízkosti silnic, průmyslových zón a celkovým znečištěním životního prostředí. Pro sledování těžkých kovů ve vzorcích medu byla v této práci použita metoda hmotností spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Tato metoda je schopná detekovat stopové koncentrace prvků.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 MED

První zmínky o medu byly již od starověkého Egypta, kde se používal především jako léčivý přípravek. Med je považován za nejvydatnější potravinu, tudíž za zdroj výživy pro člověka. Tato potravina vzniká díky včelám při jejich sběru sladkých šťáv květů rostlin. [18,23]

V mezinárodním kodexu se med uvádí jako sladká šťáva neboli potravina přírodního charakteru, která je vytvořena včelami ze sesbíraných sladkých šťáv květů rostlin (nektar), ze sekretů živých částí rostlin nebo na živých částech rostlin (medovice), kterou včely sbírají a pomocí svých specifických látek sladkou šťávu uskladňují a nechávají dozrát v plástech. [5]

Definicí medu se zabývá vyhláška č. 76/2003, kterou se stanoví požadavky pro přírodní sladidla, med, cukrovinky, kakaový prášek a směsi kakaa s cukrem, čokoládu a čokoládové bonbóny. Je to potravina přírodního charakteru. [3]

Podle původu lze med rozdělit do dvou skupin a to na med květový či nektarový a med medovicový či lesní. Květový med pochází z nektarů květů. Nektar je odváděn speciálním žláznatým pletivem, které vytvářejí tzv. nektaria. Medovicový med se získává z výměšků hmyzu, kde jejich trávicím traktem prochází rostlinná šťáva z jícnu do konečnickového vaku a tím je vylučována ven na květy rostlin, kterou pak včely sesbírají a zpracují na med. [5,33]

1.1 Využití v potravinářství

V dávných dobách byl med vedle ovoce jedinou sladkostí, kterou člověk znal. V průběhu 19. století byl právě med jediným sladidlem, než došlo k rozvoji cukrovarnictví. Med jako přírodní sladidlo je využíváno v potravinářství a to při výrobě perníků až po různé cukrářské výrobky (medovník). Při výrobě pekařských výrobků med obecně přispívá k vláčnosti a prodloužení trvanlivosti daného výrobku. Dnes je med hojně využíván jako ochucující složka do různých druhů omáček, dresinků, marinád na maso, do salátových zálivek, limonád nebo sirupů. Med není uplatňován jen při výrobě pokrmů, ale také při výrobě alkoholických nápojů (likéry, pivo). Mezi ně patří již známá medovina, která se řadí k nejstarším alkoholickým nápojům. Při výrobě medového piva se v průběhu dozrávání přidává med, kdy při dokvašení se vyskytující cukry mění na alkohol a oxid uhličitý. Med pivu dodává jemnější a sladší chuť. [31,32]

1.2 Chemické složení medu

Chemické složení medu rozlišujeme podle původu, a to na nektarové nebo medovicové. Med je složen převážně z vody a cukru, který tvoří velkou část sušiny. Dalšími složkami jsou dusíkaté látky a organické kyseliny. V medu se vyskytují také vitaminy a barviva, aromatické látky, látky hormonální povahy, enzymy, minerální látky a těžké kovy. [1]

1.2.1 Voda

Množství vody v medu závisí především na typu a kvalitě medu. Obsah vody je totiž jedním ze základních charakteristik jakosti medu. Optimální obsah vody se pohybuje v rozmezí 15 až 19 %. Podle normy na Český med se udává maximálně 18 % vody a evropská norma do 20 %. Pokud je obsah vody vyšší než 19 %, ztrácí svou čerstvost a může docházet ke kvašení medu. [2,3,4]

1.2.2 Sacharidy

Obecně sacharidy patří k nejvíce rozšířené složce potravy. Jak už bylo zmíněno, med je tvořen ze sušiny, která obsahuje 95 % sacharidů. Cukernou sušinu tvoří především monosacharidy, ke kterým patří hlavně fruktosa a glukosa. Tyto jednoduché cukry medu přispívají k nasládlé chuti. Dále se zde řadí disacharidy, kde patří sacharosa, maltosa. Mezi trisacharid patří melecitosa, která způsobuje krystalizaci. [5,6]

1.2.3 Dusíkaté látky

Rozsah dusíkatých látek je v medu 0,1-3,2 %. Řadí se zde aminokyseliny, bílkoviny a peptidy. Aminokyseliny se podílejí na vlastnosti chuti. Jako zástupci AMK se uvádí prolin, leucin, alanin, treonin a kyselina asparagová. Prostřednictvím včelích žláz se bílkoviny dostávají do medu. [5,7]

1.2.4 Organické kyseliny

Organické kyseliny vytvářejí chuť a způsobují kyselou reakci. Do této skupiny řadíme kyselinu jablečnou, vinnou, citronovou a glukonovou, která patří do základních kyselin a vzniká enzymatickou oxidací z glukózy. Celková kyselost medu se vyjadřuje hodnotou pH. Nektarové medy jsou kyselejší a mají pH 3,4, kdežto medovicové medy dosahují až pH 6,1. Důvod menší kyselosti je dán vysokým obsahem minerálních látek. [6]

1.2.5 Vitaminy, barviva

V medu se vyskytuje také řada významných vitaminů. Zejména vitaminy skupiny B (thiamin, riboflavin, kyselina pantotenová) a vitamin C. Barviva obsažena v medu mají rostlinný původ a způsobují různé odstíny medu. Patří zde flavonoidní barviva (kvercin a rutin). Medovicový med má tmavší barvu, což je zapříčiněno vyšším obsahem minerálních látek a také nízkou kyselostí. [6]

1.2.6 Minerální látky

Minerální látky se dělí do tří skupin, tedy podle původu, nutričního a biologického významu a účinku ve stravě. Zpravidla je tedy lze dělit na látky majoritní, které se vyskytují ve stovkách až desetitisících v mg.kg^{-1} , Druhou skupinou jsou látky minoritní, které jsou v potravinách obsaženy v desítkách až stovkách mg.kg^{-1} . Třetí skupinou jsou stopové látky neboli mikroelementy a jsou zastoupeny v desítkách mg.kg^{-1} . [24] Minerální látky se celkově v potravinách vyskytují v minimálním množství do rozsahu 1 %. Med obsahuje až 11 minerálních látek a 17 stopových prvků. K nejčastějším minerálním látkám se řadí draslík (převládající prvek), chlór, síra, sodík, vápník, hořčík, fosfor, křemík, železo, mangan a měď. Stopové prvky včetně minerálních látek jsou součástí potravin živočišného a rostlinného původu. Pro náš organismus hrají důležitou roli, avšak mohou být i toxické, jestliže jsou užívány ve větší míře než doporučená hodnota. Jako stopový prvek se uvádí, jestliže jeho celkový obsah nepřesahuje 50 mg.kg^{-1} . [6,8,9,10] Mezi nejvýznamnější stopové prvky lze zařadit platinu, železo, zinek, měď, fluor a mangan. [11]

Tab. č. 1 Průměrný obsah minerálních látek v medu [8]

Minerální látka	Květový med (mg.kg^{-1})	Medovicový med (mg.kg^{-1})
Draslík	205,0	1676,0
Sodík	18,0	76,0
Vápník	49,0	51,0
Hořčík	19,0	35,0
Železo	2,4	9,4
Mangan	0,3	0,6
Měď	0,3	0,6

1.3 Těžké kovy

Těžké kovy patří k nejvýznamnějším toxickým látkám, které se dokážou kumulovat v životním prostředí, v živých organismech a potravinách rostlinného či živočišného původu. S výskytem kovů souvisí rozpustnost sloučenin ve vodě, ale také v kyselině dusičné a sírové. Toxicita těžkých kovů se vztahuje k dané koncentraci. Jako těžké kovy lze definovat kovy, jejichž specifická hmotnost je rovna nebo vyšší než 5 g.cm^{-3} . Mezi nejčastější prvky se řadí olovo, rtuť, kadmium a polokovový prvek arsen.

Těžké kovy vznikají při zpracovávání rud, spalování fosilních paliv a zemědělské výrobě, např. použití průmyslových hnojiv, především fosfátových, kdy po jejich použití se dostávají do půd. [11]

1.3.1 Olovo

Olovo patří k nejvýznamnějším těžkým kovům. Tento prvek spadá do skupiny IV.a periodického systému se specifickou hmotností $11,34 \text{ g.cm}^{-3}$. V krystalické formě se vyznačuje modrobílou barvou. V lidském organismu se olovo dokáže ukládat v kostech, ovlivňovat krvetvorbu, nervový systém a může způsobovat poškození jater a ledvin. Hlavním zdrojem kontaminace při stanovení olova ve vzorcích může nastat během odběru či analýzy vzorku. Analytické metody před stanovením prvků vyžadují úpravy vzorků a to mineralizací suchou i mokrou cestou a spalováním vzorků při nízkých teplotách. [13]

1.3.2 Rtuť

Jako nejvýznamnější toxický prvek lze uvést rtuť, která se nachází ve skupině II.b. periodického systému se specifickou hmotností $13,6 \text{ g.cm}^{-3}$. Rtuť má stříbřitě bílou barvu a při vystavení laboratorní teploty se stává kapalná. Do životního prostředí se dostává při jeho zpracování, při spalování fosilních paliv, zemědělské a průmyslové výrobě. Po vstřebání do lidského organismu způsobuje poškození jater, ledvin. Jeho účinek se projevuje poruchou trávicího a centrálního nervového systému. [13,14]

1.3.3 Kadmium

Jedná se o velmi toxický prvek, má stříbrný lesk a spadá do skupiny II.b. periodického systému. Je vysoce odolný vůči korozi a slouží jako ochrana plechů v mnoha průmyslech. Kadmium dokáže kontaminovat životní prostředí. Příčina kontaminace spočívá ve výrobě plastů, akumulátorů, barviv, spalování pohonných hmot a v zemědělství jako přídavek do

fosfátů. Jeho emise se dostávají do půd a vod, díky tomu se dostávají do potravinového řetězce. Kadmium se také hromadí v lidském organismu a může vyvolat rakovinu plic, poškození ledvin, destrukci červených krvinek. [12,13]

1.3.4 Arsen

Arsen, šedý polokov, se nachází ve skupině V.a periodického systému. Jeho specifická hmotnost je $5,727 \text{ g.cm}^{-3}$. V přírodě se vyskytuje ve formě sulfidů. V životním prostředí se nachází v půdě, ve vodách. Důvodem výskytu v rostlinách je používání pesticidů. Arsen má vysokou schopnost dostávat se do potravinového řetězce. Tento prvek sám o sobě není jedovatý, ale jeho sloučeniny jsou vysoce toxické. Dokážou se kumulovat v lidském organismu, zasahovat zejména játra, ledviny a hromadit se ve vlasech a kůži. [12]

Během studií v květovém a medovicovém medu bylo zjištěno rozdílné chemické složení minerálních prvků (draslík, hořčík, vápník, sodík, mangan, zinek, měď, baryum) a těžkých kovů (arsen, kadmium olovo, rtuť). Obsah minerálních látek se u květových medů pohybuje od 0,04 % až po 0,2 % u medovicového medu. Minerální složení a jejich koncentrace závisí na místě odběru a botanickém původu. Také v průmyslových oblastech a okolí silnic může být zvýšená koncentrace prvků, proto je důležitá kvantifikace minerálních látek, především těžkých kovů pro účinky biomonitoringu na lidské zdraví, životní prostředí a bezpečnost. Ukazatelem znečištění životního prostředí mohou být právě některé prvky. Jak už bylo zmíněno výše, draslík patří mezi nejrozšířenější minerální prvky, a rovněž je to u medu, kdy jeho obsah činí až 33 %. Zbylé prvky se vyskytují v menším množství. Mezi těžké kovy se tedy řadí olovo, rtuť, kadmium a arsen a při překročení maximálního limitu jsou toxické. Podle Světová zdravotnická organizace (WHO) a Organizace pro výživu a zemědělství (FAO) společně navrhly přijatelnou úroveň pro tyto těžké kovy. Pro arsen je limit $15 \mu\text{g.kg}^{-1}$, pro olovo $25 \mu\text{g.kg}^{-1}$, pro rtuť $5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ a pro kadmium je limit $7 \mu\text{g.kg}^{-1}$. [21]

Podle studie Madejczyk a Baralkiewicz, 2008 jsou zkoumány vzorky květového a medovicového medu a jeho minerální zastoupení pomocí ICP-MS. Draslík se v medu vyskytuje ve značné míře. V květovém medu je jeho průměrný obsah asi 1233 mg.kg^{-1} a v medovicovém medu je obsah dvojnásobný. Také u sodíku a hořčíku je jejich zastoupení v medovicovém medu vyšší než u květového medu, ale u vápníku je to naopak. Koncentrace sodíku se pohybuje v rozmezí $0,38 - 89,6 \text{ mg.kg}^{-1}$, hořčíku $0,07 - 19,83 \text{ mg.kg}^{-1}$ a koncentrace vápníku je v rozmezí $3,3 - 159,2 \text{ mg.kg}^{-1}$. V medovicovém medu je větší koncent-

race mědi a to od 0,26 do 1,82 mg.kg⁻¹, protože tento med má větší schopnost akumulace mědi. Bylo zjištěno, že medovicový med měl vyšší minerální zastoupení než květový med. Obsahy koncentrací jednotlivých minerálních látek (hliník, bor, mangan, nikl, chrom) jsou uvedeny v tabulce č. 2. [19]

Tab. č. 2 Rozmezí obsahu minerálních látek v medu^[19]

Minerální látka	Květový med (koncentrace) [mg.kg ⁻¹]	Medovicový med (koncentrace) [mg.kg ⁻¹]
Hliník	0,29 - 11,00	5,14 - 36,30
Bor	2,69 - 15,90	1,03 - 6,80
Mangan	0,17 - 0,90	1,77 - 7,37
Nikl	0,023 - 0,377	0,346 - 1,326
Chrom	0,0051 - 0,0930	0,0120 - 0,0450

2 METODY ROZKLADU VZORKU

Jeden z moderního způsobu rozkladu analyzovaných vzorků je mikrovlnný rozklad. Probíhá v uzavřeném i otevřeném systému. Tento rozklad se rozděluje na dvě metody. První metodou je mokrý rozklad a druhou metodou je suchý rozklad. K mokrému rozkladu lze zahrnout rozklad ultrazvukem, vysokotlakovou mineralizaci, fotolýzu UV zářením. Naopak k suchému rozkladu patří oxidační plyny. Nejpoužívanější je mikrovlnný mineralizátor s rozptýleným nebo s fokusovaným mikrovlnným zářením. Mikrovlny s fokusovaným mikrovlnným zářením působí na vzorek přímo v určité rozkladné nádobce, ve které pak dochází ke změně energie na teplo.

Použití mikrovlnného rozkladu má mnoho výhod. Je zde minimální kontaminace vzorků z vnějších zdrojů, protože při této metodě dochází k zabránění úniku těkavým látkám. Mezi další výhody patří např. vysoká účinnost, menší časová náročnost, jednodušší postupy, snížení množství činidel a kyselin. Tyto mikrovlnné rozklady se používají k rozložení různých vzorků za zvýšené teploty. Za časté materiály lze považovat organické, anorganické, ale také i biologické materiály a potravinářské vzorky. Prostřednictvím mikrovlnného záření se dodává energie, která je potřebná k ohřevu vzorku. V uzavřeném systému rozklad probíhá v nádobě, který je vyroben z teflonu, za zvýšeného tlaku. Energie ohřívající vzorek se přeměňuje na tepelnou energii. U moderních mikrovlnných zařízení se může rozkládat i více vzorků najednou. K rozkladu se používají silné minerální kyseliny a oxidační činidla, např. kyselina dusičná, kyselina chlorovodíková, kyselina fluorovodíková a peroxid vodíku. Abychom zabránili dekompoziční reakce či explozi, musí se dbát na postupné zvyšování intenzity mikrovlnného záření. Pro úspěšný produkt mikrovlnného rozkladu neboli mineralizace musí být roztok homogenní a čirý. [15,20]

2.1 Suchý rozklad

Suchý rozklad probíhá tavením, slinováním (sintrací), rozkladem v proudu plynu a tlakovými rozklady. Tavení lze rozdělit podle charakteru přidaných činidel a to na kyselé, alkalické, oxidační a redukční.

K nejvíce používaným látkám k rozpouštění tavenin patří kyselina chlorovodíková. Za tavení se předpokládá tepelná operace, jež probíhá v kelímcích vyrobených z platiny a převedením vzorku na formu, která je rozpustná ve vodě nebo v roztocích.

Další operací suchého rozkladu je sintrace, což je zahřátí dané směsi vzorku s činidlem. Sintrace je vhodná pro rozklad silikátu.

Rozkladem v proudu plynu se používá chlór a kyslík. Dochází ke spalování uhlíku v kyslíku, který se převede na oxid uhličitý, síru a oxid siřičitý. Prvky (As, S, Hg, Se), které obsahují analyzovaný vzorek, se můžou rozkládat za zvýšené teploty suchým plynným chlorem.

Tlakové rozklady probíhají spolu s kyselinami za zvýšeného tlaku v hliníkových nebo ocelových autoklávech. Díky tomu je možné do roztoku převést i takové materiály, které se za normálního tlaku kyselinami nerozloží. Tyto rozklady slouží k rozložení silikátů, slitin cenných kovů. Za nejčastější a nejpoužívanější rozkladnou kyselinou se používá kyselina chlorovodíková a fluorovodíková. Někdy také směsi s kyselinou dusičnou nebo sírovou. [15,17]

2.2 Mokrý rozklad

Jedná se o klasický způsob rozkladu. Tento rozklad probíhá za působení kyselin či zásad. Při rozkladu kyselinami se daný vzorek převádí do roztoku nahrazením- aniont s nerozpustnou solí vyměníme za jiný aniont. Použití kyselin je výhodné, pokud je nadbytek, lze jej odstranit odpařením. Tyto rozklady se provádí v otevřeném i uzavřeném systému. Otevřený systém probíhá v kádinkách, ve vodních lázních a v uzavřeném systému lze použít tlakové nádoby, které jsou k tomuto rozkladu specializované. Zvláštním případem jsou velmi rozšířené mikrovlnné mineralizátory s teflonovými nádobkami sloužící jako izolátor.

Nejčastější kyselinou při rozkladech v mikrovlnných mineralizátorech se používá kyselina dusičná. Lze ji použít k rozkladu organických látek, některých rud, slitin a to koncentrovanou či zředěnou ve směsi s dalšími minerálními kyselinami.

Kyselina chlorovodíková se využívá při uhličitanových, křemičitanových rozkladech rud a hornin, zejména také i k rozpouštění kovů a slitin. Používá se jak zředěná tak koncentrovaná.

Za velmi účinné činidlo se považuje směs kyseliny dusičné a kyseliny chloristé. Lze jej použít k rozkladu organických látek, legované oceli a kovových karbidů. Za další látky používané k rozkladu můžeme použít kyselinu sírovou nebo kyselinu fluorovodíkovou.

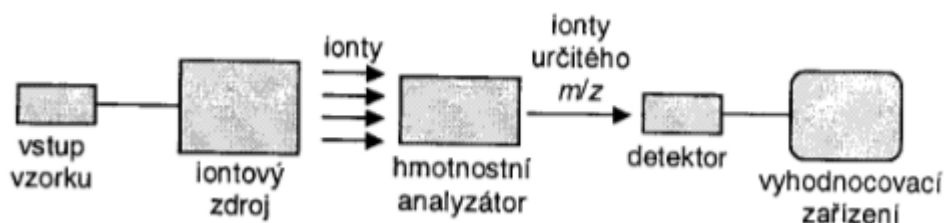
K rozpouštění lehkých slitin, kam lze zařadit slitinu hliníku a zinku, je možné použít hydroxid sodný, který ve směsi s peroxidem vodíku rozloží arsen, antimon a cín. [15,17]

3 ANALYTICKÉ METODY

Analytické metody slouží ke stanovení obsahu prvků ve zkoumaném vzorku. Ke vhodným metodám se řadí atomová absorpční spektrometrie, atomová emisní spektrometrie, atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a také hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, která je rovněž v této práci využita pro prvkovou analýzu ve vzorcích medu.

3.1 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie (MS) je metoda, která se využívá pro analýzu anorganických materiálů. Spektrometr byl původně sestaven pro potřebu geologických a ekologických laboratoří, ale dnes se přístroj využívá ke stanovení obsahu prvků ve zkoumaném vzorku, tudíž umožňuje analyzovat prvky platinových kovů, vzácných zemin, stopových a ultrastopových koncentrací prvků a jiných kovů v potravinách. [16] Tato metoda slouží k určení hmotnostních částic či stanovení prvků, které jsou obsaženy v analyzovaném vzorku. Jedná se o velmi rychlou a citlivou analytickou metodu. Hmotnostní spektrometr se využívá v chemické analýze. Díky této univerzální metodě, můžeme dosáhnout potřebných informací o zkoumaném vzorku a jeho složení. V dnešních dobách MS se řadí k jedné nejrozšířenější technologii identifikace pro potravinářské laboratoře. K základním krokům této techniky patří odpaření vzorku, ionizace, akcelerace iontů do hmotnostního analyzátoru, separace iontů hmotnostním filtrem a detekce iontů. [22]



Obr. 1: Schéma hmotnostního spektrometru^[22]

3.2 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

AAS je metoda, která slouží ke stanovení množství stopových prvků v analyzovaných roztocích. Stanovení stopových prvků v potravinách rostlinného či živočišného původu je dů-

ležitě pro lidský organismus. Některé prvky mohou vykazovat toxicitu a naopak některé prvky mají pozitivní význam. Tato metoda se používá především ke stanovení těžkých kovů. [26]

3.2.1 Plamenová atomizace

Palivem této metody je acetylen a oxidovadlem je vzduch nebo oxid dusný, avšak záleží na požadavcích. Používá se předem promíchaná směs plynů. Vzorek, který atomizujeme, musí projít změnou na jemný aerosol. Vzorek s palivem a oxidovadlem se zavádí kontinuálně do plamene. Nejčastěji se využívá pneumatický zamlžovač. [27]

3.2.2 Elektrotermická atomizace

Metoda probíhá pomocí elektrotermického atomizátoru, což jsou zařízení, která jsou vyhřívána na určitou teplotu k atomizaci analytu elektrickým proudem. Je nutné dbát i na chlazení atomizátoru. Toto zařízení musí pracovat v inertní atmosféře, z důvodu vzduchu, který je v květě nežádoucí. [27]

3.3 Atomová emisní spektrometrie (AES)

Atomová emisní spektrometrie neboli optická emisní spektrometrie spočívá ve sledování emisí elektromagnetického záření volných atomů látek, které jsou v plynném stavu. [27]

Nejčastějšími metodami jsou plameny a plazma, které jsou užitečné pro vzorky kapaliny nebo roztoku. Pevné vzorky mohou být analyzovány rozpuštěním v rozpouštědle a použitím plamenového nebo plazmového rozprašovače. [28]

3.3.1 Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES)

ICP-AES metoda se používá především pro analýzu stopových prvků půd, vod, odpadních vod, kalů, absorbovaných aerosolů, ale také pro potraviny a tkáň živočišného a rostlinného původu. [29]

3.4 Plynová chromatografie (GC)

Plynová chromatografie je separační metoda užívána v oblasti potravin, kdy její princip spočívá v rovnovážné distribuci složek mezi dvěma fázemi. Jedná se o plynnou a kapalnou fázi. GC metoda je vhodná pro analýzu tuků, aditiv, pesticidů, anorganických a organických látek. Slouží jako rychlá, jednoduchá a účinná analýza vzorků. [27]

3.5 Infračervená spektroskopie (IR)

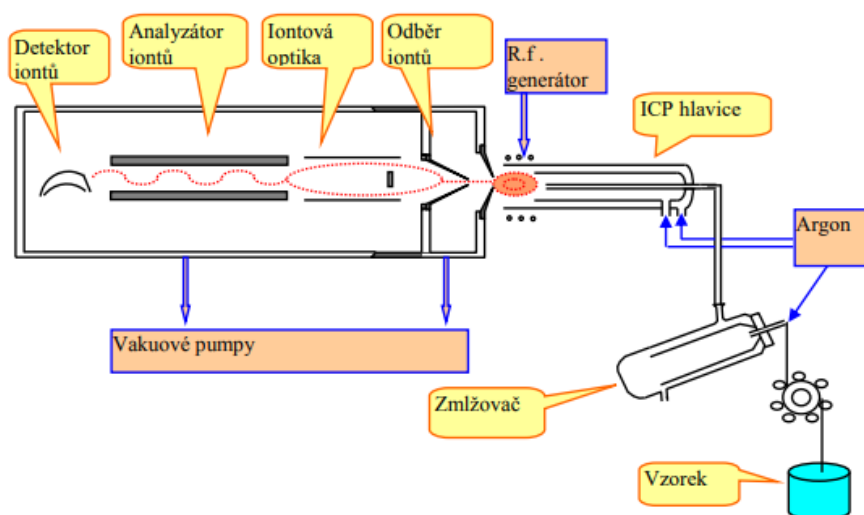
Infračervená spektroskopie je metoda pro identifikaci a charakterizaci struktury organických sloučenin a stanovení anorganických látek. Princip spočívá v absorpci infračerveného záření, které prochází analyzovaným vzorkem. Metoda se využívá především ke stanovení látek v potravinách. [26]

3.6 Nukleární magnetická rezonance (NMR)

Nukleární magnetická rezonance je založena na absorpci radiofrekvenčního záření jádru atomů s nenulovou rotací v magnetickém poli. Absorpce je ovlivňována atomy a její účinek je založen na získávání potřebných informací o struktuře látky, která je zkoumána. [26]

3.7 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) je analytická metoda, která byla představena v 80. letech pro elementární analýzu. Metoda ICP-MS během svého vývoje dosáhla lepších poměrů při stanovení elementárního složení a stabilních izotopových indikátorů. [25]



Obr. 2: Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem^[30]

ICP ionizace je vhodná pro použití vzorků v pevné i kapalně či roztokové fázi. Pevné neboli tuhé vzorky se zavádějí laserovou ablací a roztokové vzorky se zavádějí pomocí nebulizátoru. Jedná se o rozprašovací techniku, která vytváří mlhu za použití argonu. Vzniklý aerosol následně přechází do rozstříkovací komory, dochází k tvorbě kapiček a v plazmovém hořáku se odpaří za využití proudu argonu. V plazmatu o teplotě 6 000-10 000 K dochází k rozkladu vzorku aerosolu, vytvoří se atomy analytu a pak jsou ionizovány. Vzniklé a výsledné ionty se odebírají z plazmy a přenášejí do hmotnostního spektrometru. [25]

3.7.1 Princip instrumentace

ICP-MS je analytická metoda, která zahrnuje indukčně vázané plazma jako zdroj kladně nabitých částic. K hlavní části přístroje patří plazmový zdroj a přechodná část, která tvoří expanzní komoru. Plazmový zdroj se skládá z radiofrekvenčního (RF) generátoru, indukční cívky, plazmového hořáku, mlžné komory a zmlžovačem. Hmotnostní spektrometr zahrnuje iontovou optiku, kvadrupól a detektor. Tyto části jsou zbaveny vzduchu kvůli snadnému pohybu iontů z plazmy do analyzátoru. Díky RF generátoru a indukční cívce vzniká v plazmovém hořáku v proudu argonu plazma. Za pomoci argonu a zmlžovače vzniká v mlžné komoře z kapalného vzorku aerosol. Kvadrupól, složený ze čtyř kovových tyčí, slouží k umožnění pohybu iontu směrem k detektoru. [16]

Zmlžovač je významnou součástí ICP-MS a patří k přídavným zařízením. Zmlžovač (nebulizátor) je zdrojem aerosolu v kombinaci s mlžnou komorou. Zmlžovače mohou mít různý typ konstrukce. Mezi nejběžnější a nejpoužívanější patří koncentrický, avšak záleží na charakteru aerosolu, vlastnostech roztoku. Z trysky dochází k odchodu nosného plynu argonu. Má vyšší rychlost než kapalina, která je dopravována do ústí sacím efektem nebo nuceně. Mlžné komory slouží k roztržení velkých částic na menší částice a to nárazem na konečné komory. [30]

Ionty, které projdou přes kvadrupól dopadají tedy na detektor a jejich signál je zesilován v elektronovém násobiči. Při dopadu jednoho iontu vzniká kaskádový tok elektronů, rovněž je zaznamenáván jako výsledný signál. [16]

3.7.2 Interference

Interference se dělí na dva typy. Prvním typem je spektrální interference, která je dána překryvem izobarických iontů. Druhou interferencí je nespektrální, která je způsobena složením matrice.

Při spektrální interferenci jsou některé částice v rozsáhlém množství vyskytovány v argonovém plazmatu. Tato interference vzniká, jestliže jsou dva izotopy jiných prvků se stejnou hmotností. Interference izobarického překryvu lze eliminovat, a to jiným vhodným izotopem. Za vhodný izotop se považuje ten, který nevykazuje žádné interference, anebo jsou minimální. Aby se předcházelo nežádoucím interferencím, je možné použít roztok HNO_3 (1 - 5 %). Roztok se podílí na stabilitě iontů a v přítomnosti dusíku nedochází ke vzniku nežádoucím interferencím.

Při nespektrální interferenci dochází k ovlivnění ionizačních rovnovah vlivem matričních prvků neboli dochází ke snížení intenzity signálu. Signál izotopově lehkého analytu v těžké matrici je potlačen více, než signál izotopově těžkého analytu v lehké matrici. Vysoké množství matričních prvků lze eliminovat. K eliminaci může dojít použitím vhodného vnitřního standardu, modelačních roztoků nebo ředěním vzorku. [16,30]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V praktické části této bakalářské práce byly dodrženy zásady, které jsou nutné během práce v laboratoři při stopové analýze. Pracovalo se s chemikáliemi, vhodným nádobím a pomůckami, které byly louhovány v 10 % kyselině dusičné, následně byly opláchnuty ultra destilovanou vodou, vysušeny v sušárně a poté vloženy do polyethylenových sáčků z důvodu neznečištění. Z chemikálií byla použita kyselina dusičná o koncentraci 65-69 % a peroxid vodíků od firmy PENTA. Veškeré pomůcky a chemikálie při stopové analýze musely vykazovat čistotu, aby finální výsledek analýzy nebyl znehodnocen. K rozkladu vzorků a stanovení prvků byl použit rozkladný mikrovlnný systém a hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem.

4.1 Charakteristika a úprava vzorků

4.1.1 Původ vzorků

V bakalářské práci byly sledovány tři druhy medu z různých míst a to konkrétně z okolí lesa, louky a vinohradu. Vzorky medu byly odebírány z místa obce Osvětimany, Ořechov a Boršice, okr. Uherské Hradiště (Zlínský kraj). Vzorek medu č. 1 byl odebrán v obci Osvětimany z okolí lesů a louk, tedy z míst bez intenzivního zemědělství. Vzorek medu č. 2 pochází ze zemědělské krajiny obce Ořechova z okolí vinic. Jedná se o med květový. Posledním druhem, vzorek č. 3, je med pocházející z obce Boršice, který je ze sběru směsi květů akátu, lesa, zahrady a vinic. Místa odběru jsou znázorněny na obrázcích č. 3 a 4.



Obr. 3: Odběr z obce Osvětimany



Obr. 4: Odběr z obce Ořechov



Obr. 3: Odběr z obce Boršice

4.1.2 Mikrovlnný rozklad vzorků

Mikrovlnný rozklad je metoda používána k úpravě vzorků při stopové analýze. Před měřením vzorků medů pomocí ICP-MS byl tento rozklad proveden. U každého rozkladu bylo použito 6 mineralizačních (teflonových) kelímků. Ve čtyřech kelímcích byl vždy rozkládán vzorek. Tyto kelímky obsahovaly 0,2 g medu, 2,5 ml HNO_3 a 0,5 ml H_2O_2 . Pátý kelímek sloužil jako slepý pokus, kdy směs obsahovala 2,5 ml HNO_3 a 0,5 ml H_2O_2 . Slepý pokus (SP) sloužil pro kontrolu, zda používané chemikálie čisté. Poslední kelímek sloužil jako certifikovaný materiál, do kterého bylo naváženo 0,1 g zelené řasy zn. METRANAL a opět bylo přidáno pomocí automatické pepity 2,5 ml HNO_3 a 0,5 ml H_2O_2 . Referenční materiál byl proveden z důvodu kontroly mineralizačního rozkladu.

Připravené vzorky byly rozloženy v rozkladném mikrovlnném systému. Mineralizace probíhala podle předem navoleného programu, kdy po ukončení vzniklé mineralizáty byly kvantitativně převedeny do 25 ml odměrných baněk a doplněny po rysku ultra destilovanou H_2O . Mineralizované vzorky byly uchovávány v lednici do doby provedení analýzy prvků.

4.2 Analýza vzorků

Ve vzorcích, které byly upraveny mineralizací, bylo měřeno pomocí ICP-MS 13 kovových prvků. Přehled měřených prvků je uveden v tabulce č. 3.

Tab. č. 3 Přehled měřených prvků

Prvek	Měřený izotop
Hořčík	Mg
Draslík	K
Hliník	Al
Vápník	Ca
Mangan	Mn
Nikl	Ni
Měď	Cu
Zinek	Zn
Kadmium	Cd
Chrom	Cr
Železo	Fe
Olovo	Pb

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

U jednotlivých vzorků medu po mineralizaci a optimalizaci přístroje ICP-MS byl udělán rozbor.

Pro analýzu byly použity tři různé druhy medu. Celkem bylo provedeno šest měření. Tedy u každého druhu medu měření proběhlo dvakrát a to z důvodu, aby jednotlivé výsledné koncentrace prvků mohly být porovnány mezi sebou a také s hodnotami, které již už byly naměřeny a stanoveny ve studiích Madejczyk a Baralkiewicz, 2008.

Výsledné koncentrace byly naměřeny v jednotkách ppb. Výsledky měření byly vyhodnoceny prostřednictvím přístroje ICP-MS. Naměřené koncentrace stanovených prvků byly přepočítány na navážku medu a jsou v jednotkách $[\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}]$. Tyto výsledky jsou uvedeny níže v tabulkách č. 4 – 9.

Vzorek č. 1 (medovicový med)- oblast lesů a louk (bez intenzivního zemědělství).

Vzorek č. 2 (květový med)- oblast vinic (intenzivní zemědělství).

Vzorek č. 3 (květový med)- oblast lesů, zahrad, vinic, akátů (směs květů).

Tab. č. 4 Naměřené koncentrace prvků vzorku č. 1

Vzorek	Popis medu	Mg	K	Al	Ca	Mn	Ni
		ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g
Med 1	krajina bez intenzivního zemědělství, louky, lesy	2830	7290	2600	1130	2290	154
Med 2		2370	7150	2340	1680	2150	182
Med 3		2330	7550	2380	1480	2550	184
Med 4		2290	7740	2715	1680	2740	166
Med 1-1		2480	7810	1890	1640	2810	189
Med 1-2		2680	7900	2130	1830	2900	232
Med 1-3		2830	7410	2380	1700	2410	179
Med 1-4		2200	7550	2130	1770	2550	178
SL průměr z 6	ng/g vzorku pro navážky hmotnosti 1g.	34,1	273	592	199	7,24	10,2

Tab. č. 5 Naměřené koncentrace prvků vzorku č. 1

Vzorek	Popis medu	Cu	Zn	Cd	Cr	Fe	Pb
		ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g
Med 1	krajina bez intenzivního zemědělství, louky, lesy	262	611	4,02	N/A	1440	N/A
Med 2		248	562	4,13	N/A	1480	N/A
Med 3		267	606	3,61	N/A	1650	N/A
Med 4		245	657	4,53	N/A	1400	N/A
Med 1-1		269	602	4,16	N/A	1300	N/A
Med 1-2		259	625	4,06	N/A	1090	N/A
Med 1-3		253	671	4	N/A	1160	N/A
Med 1-4		266	614	7,45	N/A	1450	N/A
SL průměr z 6	ng/g vzorku pro navážky hmotnosti 1g.	7,97	47,9	0,126	7,88	168	4,62

Tab. č. 6 Naměřené koncentrace prvků vzorku č. 2

Vzorek	Popis medu	Mg	K	Al	Ca	Mn	Ni
		ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g
Med Krab 1	květový, zemědělská krajina, vinice	245	4840	N/A	2680	170	44,4
Med Krab 2		199	4400	N/A	2240	201	39,2
Med Krab 3		219	4300	N/A	2830	169	41,5
Med Krab 4		248	4020	N/A	2200	197	42,9
Med Krab1-1		213	4840	N/A	2200	194	40,2
Med Krab1-2		267	4020	N/A	2890	196	44,6
Med Krab1-3		248	4840	N/A	2130	228	41,5
Med Krab1-4		245	4840	N/A	2680	209	42,9
SL průměr z 6	ng/g vzorku pro navážky hmotnosti 1g.	34,1	273	592	199	7,24	10,2

Tab. č. 7 Naměřené koncentrace prvků vzorku č. 2

Vzorek	Popis medu	Cu	Zn	Cd	Cr	Fe	Pb
		ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g
Med Krab 1	květový, zemědělská krajina, vinice	45,5	217	0,412	N/A	456	N/A
Med Krab 2		46,8	201	0,443	N/A	479	N/A
Med Krab 3		45,4	202	0,453	N/A	579	N/A
Med Krab 4		47,5	187	0,481	N/A	542	N/A
Med Krab1-1		44,2	188	0,479	N/A	451	N/A
Med Krab1-2		43,1	164	0,397	N/A	542	N/A
Med Krab1-3		49,2	172	0,392	N/A	579	N/A
Med Krab1-4		47,5	194	0,48	N/A	451	N/A
SL průměr z 6	ng/g vzorku pro navážky hmotnosti 1g.	7,97	47,9	0,126	7,88	168	4,62

Tab. č. 8 Naměřené koncentrace prvků vzorku č. 3

Vzorek	Popis medu	Mg	K	Al	Ca	Mn	Ni
		ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g
Med Boršice 1	směs květů - zahrady, les, akát, vinice	267	4940	N/A	2480	553	21,5
Med Boršice 2		248	4840	N/A	2680	593	22,5
Med Boršice 3		245	4400	N/A	2240	485	19,5
Med Boršice 4		199	4300	N/A	2830	507	19,8
Med Boršice 1-1		219	4090	N/A	2200	536	18,8
Med Boršice 1-2		213	4620	N/A	2890	467	20,4
Med Boršice 1-3		266	4020	N/A	2130	485	22,5
Med Boršice 1-4		245	4840	N/A	2240	507	19,5
SL průměr z 6	ng/g vzorku pro navážky hmotnosti 1g.	34,1	273	592	199	7,24	10,2

Tab. č. 9 Naměřené koncentrace prvků vzorku č. 3

Vzorek	Popis medu	Cu	Zn	Cd	Cr	Fe	Pb
		ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g
Med Boršice 1	směs květů - zahrady, les, akát, vinice	169	285	0,211	N/A	456	N/A
Med Boršice 2		162	247	0,263	N/A	479	N/A
Med Boršice 3		178	188	0,224	N/A	423	N/A
Med Boršice 4		167	294	0,219	N/A	451	N/A
Med Boršice 1-1		168	281	0,238	N/A	411	N/A
Med Boršice 1-2		169	297	0,205	N/A	443	N/A
Med Boršice 1-3		167	298	0,285	N/A	395	N/A
Med Boršice 1-4		168	267	0,219	N/A	451	N/A
SL průměr z 6	ng/g vzorku pro navážky hmotnosti 1g.	7,97	47,9	0,126	7,88	168	4,62

Obsah minerálního složení ve zkoumaných vzorcích medu byl nejvíce ze všech prvků zastoupen draslík a to v koncentraci od 4 020 do 7 900 ng.g⁻¹. Uvádí se, že medovicové medy obsahují vyšší koncentraci draslíku než medy květové, tudíž námi stanovený obsah byl potvrzen.

Podle studie Madejczyk a Baralkiewicz, 2008 bylo zjištěno, že květové medy mají vyšší koncentraci vápníku, ale medovicové medy mají naopak zase vyšší koncentraci hořčíku. Námi stanovené množství vápníku v medu květovém (vzorek č. 2, 3) bylo v rozmezí 2130-2890 ng.g⁻¹ a množství hořčíku bylo v rozmezí 4020-4940 ng.g⁻¹. U medovicového medu byla koncentrace vápníku 1130-1830 ng.g⁻¹ a koncentrace hořčíku byla 2200-2830 ng.g⁻¹. V našem případě se vyšší neboli nižší obsah prvků v daném druhu medu shodoval. Vyšší výskyt těchto dvou prvků je dán půdou, protože jsou v ní hojně zastoupeny. U medovicového medu byly zjištěny vyšší koncentrace prvků mědi a manganu než v medu květovém. Jak uvádí Madejczyk a Baralkiewicz, 2008, v medovicovém medu je koncentrace mědi v rozmezí 0,26-1,82 mg.kg⁻¹ a koncentrace manganu od 1,77-7,36 mg.kg⁻¹. Ve srovnání s našimi naměřenými hodnotami se výsledky shodovaly. Bylo potvrzeno, že medovicový med má vyšší kumulaci mědi. Jestliže srovnáme koncentrace vzorku č. 2 a 3., můžeme vidět v tabulkách č. 7 a 9 značný rozdíl koncentrací téměř o 75 %. Vzorky, které byly odebrány z okolí lesů, mohou být příčinou vyššího obsahu mědi v medu.

Prvky olovo a chrom, které jsou považovány za těžké a toxické kovy nebyly detekovány ve zkoumaných medech. Za těžký kov považujeme také i kadmium, který byl v medech obsažen jen ve stopovém množství a tedy toto minimální množství nemá vliv na lidské zdraví. K dalším zkoumaným prvkům patří hliník. Koncentrace hliníku se pohybuje v květovém medu kolem 0,29-11,00 mg.kg⁻¹ a v medovicovém medu je koncentrace o něco vyšší, v rozmezí 5,14-36,30 mg.kg⁻¹. Námi stanovené koncentrace toho prvku se výrazně lišily. U květového medu vzorku č. 2 a 3 nebyla koncentrace detekována a u medovicového medu to bylo podobně. Koncentrace hliníku byla zjištěna, avšak poměrně v malém množství než se uvádí. Množství hliníku dosahovalo hodnot od 1890-2715 ng.g⁻¹, což je 1,890-2,715 mg.kg⁻¹. Koncentrace železa v obou typech medu je odlišná. Tmavé neboli medovicové medy mají vyšší množství (9,4 mg.kg⁻¹) než květové (2,4 mg.kg⁻¹). Z naší analýzy byly zjištěny koncentrace tohoto prvku, avšak výsledky se neshodovaly. V našem případě koncentrace byly o hodně menší než naměřené ve výše jmenované studii. Medovicový med obsahoval 1090 až 1650 ng.g⁻¹ a květové medy měly menší podíl a to v rozmezí 395-579 ng.g⁻¹.

ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo provést mineralizaci a optimalizaci vzorku medu a následně stanovit koncentrace kovových prvků pomocí multimediální analytické metody hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Vzorky byly odebírány z místa lesů, louk a vinic, konkrétně z obce Osvětimany, Ořechova a Boršice. V místech, kde byly medy pro výzkum odebrány, se zkoumal výskyt těchto prvků, a to hořčík, draslík, hliník, vápník, mangan, nikl, měď, zinek, kadmium, chrom, železo a olovo.

Celkový obsah minerálních látek je v medu obsažen do 1 %. Množství minerálních látek mají v přípustných a akceptovatelných koncentracích pozitivní vliv na lidský organismus. Např. železo nebo mangan svým obsahem zvyšuje krevní barvivo a napomáhá tak ke krve-tvorbě. Bylo zjištěno, že medovicové medy mají vyšší minerální zastoupení než medy kvě-tové. Obsah prvků je dán především místem sběru či odběru, znečištěním životního pro-středí, ale také klimatickými podmínkami.

Potvrdilo se, že množství koncentrace minerálních látek je dán místem odběru. V oblastech průmyslových zón, silnic a výskytu dopravních prostředků bude vyšší koncentrace prvků než z míst zahrad, louk a vinic. Neměly bychom opomenout, že výskyt těžkých kovů je dán také chemickými přípravky ke hnojení půdy nebo k hubení hmyzu a odstranění pleve-le.

Ve všech vzorcích medu se vyskytoval draslík. Tento prvek patří k nejvíce zastoupeným minerálním látkám. Dalšími prvky byly vápník, hořčík a mangan. K nejméně zastoupeným prvkům se řadí kadmium. Prvky, jako je chrom a olovo, nebyly detekovány. Podobně byl na tom hliník, který byl detekován pouze v medovicovém medu.

Koncentrace analyzovaných medů se téměř shodovaly s výsledky, které byly už naměřeny. Naměřené hodnoty zkoumaných prvků byly posouzeny z hlediska zdravotního. Z pohledu výskytu těžkých kovů můžeme říci, že výsledné koncentrace rizikových prvků byly v normě, pod limitem nebo nebyly detekovány vůbec. Med nevykazoval žádnou toxicitu a podobné škodlivé účinky, které by jakýmkoliv způsobem mohly ohrozit člověka.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VESELÝ, Vladimír, 2003. *Včelařství*. Praha: Brázda. ISBN 80-209-0320-8.
- [2] VELÍŠEK, Jan, 2014. *The chemistry of food*. Chichester, West Sussex, UK: Wiley Blackwell. ISBN 978-1-118-38384-1.
- [3] Vyhláška č. 76/2003 Sb., kterou se stanoví požadavky pro přírodní sladidla, med, cukrovinky, kakaový prášek a směsi kakaa s cukrem, čokoládu a čokoládové bonbony.
- [4] *Svazová norma ČESKÝ MED: Norma jakosti č. ČSV 1/1997* [online], 1997. Praha: Český svaz včelařů [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: <http://www.vcelarstvi.cz/dokumenty-cms/smernicemed.pdf>
- [5] HRABĚ, Jan a Aleš KOMÁR, 2003. *Technologie, zbožiznalství a hygiena potravin*. Vyškov: VVŠ PV. ISBN 80-723-1107-7.
- [6] VESELÝ, Vladimír a Aleš KOMÁR, 2003. *Včelařství*. Praha: Brázda. ISBN 80-209-0320-8.
- [7] ČERMÁKOVÁ, Tatiana, Róbert CHLEBO a Milena HUSÁRIKOVÁ. *Kniha o medu: historie, léčitelství, kosmetika, gastronomie, tradice, produkty*. Bratislava: Eastone, 2010, 278 s. ISBN 978-80-8109-132-2
- [8] FRANK, Renate, 2010. *Zázračný med*. Líbeznice: Víkend. ISBN 978-80-7433-024-7.
- [9] SHAH, Afzal et al., 2014. Spectrophotometric Determination of Trace Elements in various Honey Samples, Collected from different Environments. *Journal of Food and Nutrition Research*. **2(9)**, 532-538. DOI: 10.12691/jfnr-2-9-1. ISBN 10.12691/jfnr-2-9-1. Dostupné také z: <http://pubs.sciepub.com/jfnr/2/9/1/index.html>
- [10] DAVÍDEK, Jiří, Gustav JANÍČEK a Jan POKORNÝ. *Chemie potravin*. Praha: SNTL, 1983, 629 s.
- [11] *Stopové prvky* [online], 2011. celostnimedica.cz [cit. 2017-08-03]. Dostupné z: <https://www.celostnimedica.cz/stopove-prvky.html>
- [12] KAFKA Z., PUNČOCHÁŘOVÁ J. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy* [online]. Praha: Česká společnost chemická, roč. 96, č. 1, s. 611 – 617 [cit. 2017-7-25]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2002_07_05.pdf
- [13] BENCKO, Vladimír, Miroslav CIKRT a Jaroslav LENER, 1995. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí*. Praha: GRADA Publishing. ISBN 80-7169-150-X.

- [14] PRUGAR, Jaroslav a kol., 2008. *Kvalita rostlinných produktů na prahu 3. tisíciletí*. Praha: Výzkumný ústav pivovarský a sladařský. ISBN 978-80-86576-28-2.
- [15] MADERA, Pavel a Eva ČURDOVÁ, 1997. Metody rozkladu biologických materiálů pro stanovení stopových prvků. *Chemické listy* [online]. Praha: Česká společnost chemická, (91), 227-236 [cit. 2017-07-25]. Dostupné z: http://chemicke-listy.cz/docs/full/1997_04_227-236.pdf
- [16] MICHALJEVIČ, Martin, Ladislav STRNAD a Ondřej ŠEBEK, Využití hmotností spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy* [online]. Praha: Česká společnost chemická, (98), 123-130 [cit. 2017-07-26]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2004_03_02.pdf
- [17] 2004. BARTOŠ, Martin et al. *Analytická chemie I.* [online]. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, katedra analytické chemie [cit. 2017-07-25]. Dostupné z: <https://meloun.upce.cz/docs/analchem1/skripta.pdf>
- [18] SCHLOSSMAN, Mitchell L., 2002. *The chemistry and manufacture of cosmetics*. Third edition. Carol Stream, IL: Allured Publishing Corporation. ISBN 09-317-1077-4.
- [19] MADEJCZYK, Maria a Danuta BARALKIEWICZ, 2008. Characterization of Polish rape and honeydew honey according to their mineral contents using ICP-MS and F-AAS/AES. *Analytica Chimica Acta*. ScienceDirect, 617(12), 11-17. ISSN 00032670.
- [20] KRAKOVSKÁ, Erika a Heinz-Martin KUSS, 2001. *Rozklady v analytickej chémii: súčasný stav a trendy*. Košice: Vienala. ISBN 80-889-2248-8.
- [21] SILVA, Priscila Missio da et al., 2016. Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chemistry*. ScienceDirect, 196, 309-323. ISSN 0308-8146.
- [22] KLOUDA, Pavel, 2003. *Moderní analytické metody: učebnice základů instrumentálních analytických metod. 2., upr. a dopl. vyd.* Ostrava: Pavel Klouda. ISBN 80-863-6907-2.
- [23] *Med*, 2010. Praha: Sun. Užitečné rady. ISBN 978-80-7371-342-3.
- [24] VELÍŠEK, Jan, 1999. *Chemie potravin 2*. Tábor: OSSIS. ISBN 80-902391-4-5.
- [25] BERNARD FRAY, Laurent a Martin KUSSMANN, 2010. *Mass spectrometry and nutrition research*. Cambridge: Royal Society of Chemistry. ISBN 978-184-9730-365.

- [26] IBANEZ, E., CIFUENTES, A. New analytical techniques in food science. *Critical reviews in food science and nutrition*. 2001, 41 (6): s. 413 - 450.
- [27] KRÍŽENECKÁ, S. *Základy analytické chemie*. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí [online]. 2007 [cit. 2018-02-03]. Dostupné z: <http://www.sos-veseli.cz/download/zach.pdf>.
- [28] HARVEY, David, *Atomic Emission Spectroscopy*. *Chemistry LibreTexts* [online]. [cit. 2018-02-02]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Analytical_Chemistry_2.0_\(Harvey\)/10_Spectroscopic_Methods/10.7%3A_Atomic_Emission_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Analytical_Chemistry_2.0_(Harvey)/10_Spectroscopic_Methods/10.7%3A_Atomic_Emission_Spectroscopy)
- [29] PLŠKO, Eduard, 1994. *Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserovou ablací v analýze skel*. Český Těšín: 2 THETA Český Těšín.
- [30] MESTEK, O., *Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem – pracovní text*, Vysoká škola chemicko – technologická v Praze, Ústav analytické chemie, Praha.
- [31] PŘIDAL, Antonín. *Včelí produkty*. V Brně: Mendlova zemědělská a lesnická univerzita, 2003, 95 s. ISBN 80-7157-717-0.
- [32] HANKEOVÁ E. *Med: sladký pomocník, ideální léčitel, přírodní kosmetikum*. 1.vyd., Praha: Železný, 2001, 124 s. ISBN 80-240-1846-2.
- [33] CRAMP, David, 2014. *Včelářství: obrazový průvodce: od pořízení včelstev po medobraní : více než 400 návodných fotografií*. 2. vyd. Čestlice: Rebo. ISBN 978-80-255-0831-2.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Tzv.	Takzvaně
AMK	Aminokyselina
MS	Hmotnostní spektrometrie
ICP	Indukčně vázané plazma
K	Kelvin
AES	Atomová emisní spektrometrie
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
HNO ₃	Kyselina dusičná
H ₂ O ₂	Peroxid vodíku
H ₂ O	Voda
SP	Slepý pokus
Zn.	Značka
RF	Radiofrekvenční
Ppb	Parts per billion
Okr.	Okres
N/A	Nebylo analyzováno

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Schéma hmotnostního spektrometru

Obr. 2: Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem

Obr. 4: Odběr z obce Osvětimany

Obr. 4: Odběr z obce Ořechov

Obr. 5: Odběr z obce Boršice

SEZNAM TABULEK

Tab. č. 1 Průměrný obsah minerálních látek v medu

Tab. č. 2 Rozmezí obsahu minerálních látek v medu

Tab. č. 3 Přehled měřených prvků

Tab. č. 4 Naměřené koncentrace prvků vzorku č. 1

Tab. č. 5 Naměřené koncentrace prvků vzorku č. 1

Tab. č. 6 Naměřené koncentrace prvků vzorku č. 2

Tab. č. 7 Naměřené koncentrace prvků vzorku č. 2

Tab. č. 8 Naměřené koncentrace prvků vzorku č. 3

Tab. č. 9 Naměřené koncentrace prvků vzorku č. 3