

Med jako bioindikátor životního prostředí

Bc. Dagmar Šašinková

Diplomová práce
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Dagmar Šašínková**
Osobní číslo: **T17288**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Med jako bioindikátor životního prostředí**

Zásady pro vypracování:

1. **Prostudujte dostupnou literaturu a informační zdroje vztahující se k zadanému tématu.**
2. **Proveďte optimalizaci mineralizace medu.**
3. **Koncentrace kovů především platiny stanovte pomocí ICP-MS.**
4. **Naměřená a vypočtená data zpracuje a dosažené výsledky kriticky zhodnoťte.**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] MADEJCZYK, Maria a Danuta BARALKIEWICZ, 2008. Characterization of Polish rape and honeydew honey according to their mineral contents using ICP-MS and FAAS/AES. *Analytica Chimica Acta. ScienceDirect*, 617(12), 11-17. ISSN 00032670.

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

[3] BERNARD FRAY, Laurent a Martin KUSSMANN, 2010. *Mass spectrometry and nutrition research*. Cambridge: Royal Society of Chemistry. ISBN 978-184-9730-365.

[4] **Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.**

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Lenka Šenkárová, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

1. února 2019

Termín odevzdání diplomové práce:

17. května 2019

Ve Zlíně dne 1. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno:

Obor:

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

.....

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 nahlížení 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).

³¹ 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 přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na výskyt kovů, zejména platiny, ve vzorcích českého medu metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Práce je rozdělena do dvou částí, teoretická část je věnována medu a škodlivým prvkům, jež mohou různými cestami vstupovat ze životního prostředí přes rostliny až do medu. Zmíněné jsou také další instrumentální metody, které jsou používány pro analýzu přítomnosti kovů v environmentálních vzorcích. Praktická část je zaměřena na samotné měření a určování přítomnosti kovů, především platiny, ve vzorcích medu a na základě těchto výsledků je zhodnocen stav životního prostředí lokalit, ze kterých vzorky medu pocházely. Výsledky jsou také srovnány s medem komerčním.

Klíčová slova: med, těžké kovy, platina, bioindikátor, ICP-MS, kontaminanty

ABSTRACT

This master's thesis is focused on honey as bioindicator of metals in environment by inductively coupled plasma mass spectrometry. The thesis is divided into two parts – theoretical and practical. Theoretical part is devoted to honey and heavy metals. Also, there is a chapter about other instrumental methods which are used to analyze the presence of metals in environmental samples. The practical part is focused on measurement and determination the presence of metals in honey. The results of measurement are analysed and compared to commercial honey.

Keywords: honey, heavy metals, platinum, bioindicator, inductively coupled plasma mass spectrometry, contaminants

Poděkování patří vedoucí mé diplomové práce, Ing. Lence Šenkárové, Ph.D., za pomoc, trpělivost a rady nejen při zpracovávání diplomové práce, ale v celém průběhu mého studia na Fakultě technologické. Poděkování patří také Ing. Pavlu Plevovi, Ph.D., za ochotu při shromažďování vzorků. Rovněž bych chtěla poděkovat své rodině a přátelům za podporu, která mi byla projevována po celou dobu studia.

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

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1 MED.....	12
1.1 DRUHY MEDU	12
1.2 SLOŽENÍ MEDU	12
1.3 ZÍSKÁVÁNÍ MEDU	13
1.4 KONTAMINANTY MEDU	14
2 KOVY	18
2.1 BIOAKUMULACE KOVŮ.....	18
2.2 TOXICITA KOVŮ	19
2.3 TĚŽKÉ KOVY	19
2.4 TĚŽKÉ KOVY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ.....	22
3 METODY ANALÝZY KOVŮ V ENVIRONMENTÁLNÍCH VZORCÍCH	24
3.1 ROZKLAD VZORKŮ	24
3.2 METODY VYHODNOCENÍ	24
3.3 ICP-MS.....	25
II PRAKTICKÁ ČÁST	29
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
4.1 MINERALIZACE VZORKŮ	30
4.2 KALIBRACE	31
4.3 HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETR S ICP – THERMO SCIENTIFIC ICAP Q ICP-MS	32
5 ODBĚR VZORKŮ	33
5.1 MED ZÁHOROVICE	33
5.2 MED BOJKOVICE	34
5.3 MED PITÍN.....	34
5.4 MED VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ (KRÁSNO NAD BEČVOU).....	35
5.5 MED VSETÍN	36
5.6 MED ÚSTÍ NAD LABEM.....	36
5.7 MED MÍRKOV – POVRLY	37
5.8 MED CHLUMEC NAD CIDLINOU	37
5.9 MED STRÁŽ POD RALSKEM	38
5.10 ŘECKÝ MED – RHODOS.....	39
6 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	40

6.1	OBSAH KOVOVÝCH PRVKŮ V JEDNOTLIVÝCH VZORCÍCH	40
6.2	OBSAH HLINÍKU V MEDU	51
6.3	OBSAH CHROMU V MEDU	51
6.4	OBSAH MANGANU V MEDU	52
6.5	OBSAH ŽELEZA V MEDU	53
6.6	OBSAH KOBALTU V MEDU	53
6.7	OBSAH NIKLU V MEDU	54
6.8	OBSAH MĚDI V MEDU	55
6.9	OBSAH ZINKU V MEDU	56
6.10	OBSAH KADMIA V MEDU	56
6.11	OBSAH THALLIA V MEDU	57
6.12	OBSAH PLATINY V MEDU	58
6.13	OBSAH OLOVA A RTUTI V MEDU	58
6.14	ZHODNOCENÍ	58
	ZÁVĚR	61
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	63
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	66
	SEZNAM OBRÁZKŮ	67
	SEZNAM TABULEK	68
	SEZNAM PŘÍLOH	69

ÚVOD

Životní prostředí je v současné době znečišťováno antropogenními činnostmi. Tak se do přírody mohou dostávat různé kontaminanty jako rezidua pesticidů, látky patřící mezi perzistentní organické polutanty anebo také kovy. Proto je velmi důležité sledovat množství těchto kontaminantů v prostředí a předcházet tak možnému riziku.

Tato práce se zabývá analýzou přítomnosti kovových prvků v medu. Jedná se o environmentální stopovou analýzu, díky které po vyhodnocení získáme data, jež mohou být následně využity pro zhodnocení znečištění životního prostředí prioritními polutanty – kovy.

Původcem znečištění životního prostředí právě kovy jsou antropogenní činnosti, mezi které patří zejména těžba nerostných surovin, spalování fosilních paliv, ale mohou rovněž pocházet z automobilového průmyslu (platina) či se do prostředí dostávat zemědělskou činností kvůli užití pesticidů (kadmium).

Použitím medu, ale i včel jako bioindikátorů se zabývá řada studií po celém světě. Studie hodnotí koncentraci zejména těžkých kovů, které jsou přítomny v matricích, jež pocházejí z průmyslových či kontaminovaných lokalit. V České republice jsou medy analyzovány většinou z hlediska zdravotní nezávadnosti, použití medu k analýze životního prostředí není příliš časté.

Tato práce srovnává koncentraci stanovovaných prvků v medu pocházejících jak z chráněné krajinné oblasti, tak z oblasti kontaminované těžkými kovy. Cílem práce je tedy stanovit množství vybraných prvků v medu z různých oblastí, data mezi sebou porovnat a vyhodnotit tak stav životního prostředí lokality, ze které med pocházel.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 MED

Med je definován jako hustá, sladká, lepkavá kapalina, vytvořená včelami sběrem a zahušťováním sladkých šťáv – nektaru nebo medovice. Je to přírodní sladidlo, používané především v potravinářství, ale také v lékařství.

Nektar je cukerný vodný roztok organických kyselin a minerálních látek, který je vylučován rostlinnými pletivy. V nektaru je nejvíce zastoupena především fruktóza, glukóza a sacharóza. Medovice je rovněž cukerný roztok, který se vyskytuje na listech a jehličí stromů. Je produkována mšicemi a červci. Nektar a medovice jsou včelami přeměňovány, pomocí výměšků hltanových žláz, na řídkou přírodní šťávu, která postupně mění chemické složení původních surovin tak, až nakonec vznikne stálá hmota = med (Titěra, 2005).

1.1 Druhy medu

Dle vyhlášky č.76/2003 Sb., kterou se stanoví požadavky pro přírodní sladidla, med, cukrovinky, kakaový prášek a směsi kakaa s cukrem, čokoládu a čokoládové bonbony, je med rozdělen:

- a) podle původu:
 - nektarový,
 - medovicový.
- b) podle zpracování:
 - vytočený med,
 - plástečkový med,
 - lisovaný med,
 - vykapaný med,
 - med s plástečky,
 - filtrovaný med,
 - pastový med.

1.2 Složení medu

Med obsahuje zejména cukry a další složky – enzymy, vitamíny, minerály, organické kyseliny a aromatické látky. Složení, vůni a chuť medu ovlivňuje mnoho faktorů: typ květů,

klimatické podmínky dané oblasti, manipulace a skladování medu. (Da Silva *et al.*, 2016). Kromě toho med obsahuje rovněž vodu, která by, dle ČSN, neměla překročit obsah 20 %.

Cukry, především monosacharidy, tvoří 75 % obsahu medu. Tyto látky ovlivňují energetickou hodnotu, viskozitu a krystalizaci medu. Téměř ve všech typech medu dominuje fruktóza, mimo medu pampeliškového a řepkového, které mají větší podíl glukózy. Kromě monosacharidů jsou v medu obsaženy i oligosacharidy, a to disacharidy (sacharóza, maltóza, izomaltóza) a trisacharidy (např. maltotrióza).

Další složkou medu jsou proteiny. Nejvíce zastoupenou aminokyselinou v medu je prolin, který pochází ze slinných žláz včel při přeměně nektaru na med. Prolin tvoří 50-85% obsahu aminokyselin v medu, a proto byl určen jako ukazatel pro kontrolu zrání medu. Kromě prolinu je v medu přítomno mnoho dalších aminokyselin, např. kyselina glutamová, alanin, fenyloalanin nebo tyrosin (Da Silva *et al.*, 2016).

Výsledkem mírné kyselosti medu je přítomnost organických kyselin, které tvoří asi 0,57 % obsahu medu. Tyto kyseliny se do medu dostávají při přeměně nektaru med, pomocí enzymů z těla včely nebo přímo z nektaru. Podle obsahu organických kyselin lze určit zeměpisný i botanický původ medu. Slouží jako ukazatele kyselosti, pH a elektrické vodivosti (Da Silva *et al.*, 2016).

Med je rovněž zdrojem vitamínů, především vitamínů B. Vitamín C se nachází ve všech typech medu. Kromě vitamínů obsahuje také minerální látky, především draslík, vápník a fosfor (Dobrovoda, 1986).

Mezi další složky medu patří látky aromatické. Jde především o alifatické alkoholy, aldehydy a ketony. Téměř ve všech medech jsou obsaženy aldehydy a alkoholy. Obsah těchto látek závisí na botanickém původu medu (Dobrovoda, 1986).

1.3 Získávání medu

Včely patří k čeledi hmyzu, která se živí nektarem a pylem rostlin. Nektar, který obsahuje asi 80 % vody, hledá včela jazýčkem a sosákem a ukládá jej do medového vaku, který je od žaludku oddělen česlem. Slinné žlázy včel produkují enzym zvaný invertáza, který štěpí sacharózu na stejný podíl glukózy a fruktózy, a právě tímto procesem začíná samotná tvorba medu. Přítomnost dalších enzymů (např. amylázy, která štěpí amylozu na sladší a lehce stravitelnější glukózu) ovlivňuje výslednou chuť medu. Po příletu do úlu je nektar předán sosákem jiné včele a dochází k tzv. enzymatickému obohacování medu, kdy dochází

k dalšímu štěpení cukrů a zároveň dochází ke snížení obsahu vody v nektaru. Zahušťování nektaru může probíhat:

- a) aktivně – střídavým vyvrhováním z medového včáku a opětovným nasáváním nektaru sosákem;
- b) pasivně – probíhá až po uskladnění nektaru do plástve.

Kromě toho je med obohacován o další látky, např. o aminokyseliny či vitaminy. Jakmile dosáhne obsah vody v nektaru hodnoty 20 %, je uložen do plástve a dochází k pasivnímu zahuštění nektaru pomocí křídélek včel. Při poklesu obsahu vody pod 20 % jsou plástve zavoskovány a med zraje (Riddle, 2016).

Při sklizni jsou odebírány plné plásty, odstraněna vosková víčka a med je vytáčen v medometu. Teplota plástů je shodná s teplotou v úlu (30–40 °C). Při jeho otevření dojde k vyrovnání teploty s okolní teplotou prostředí a dojde ke krystalizaci medu. Tento způsob získávání odběru je označován jako odběr „za studena“ (Frank, 2010).

Druhým způsobem získání medu je odběr „za tepla“. Kusy plástů jsou rozdrceny a vloženy do nádoby obsahující vodu, která je zahřívána na bod varu a plásty jsou zbaveny vosku (Tomšík, 1953).

1.4 Kontaminanty medu

Organizace pro výživu a zemědělství (FAO) ve spolupráci se Světovou zdravotnickou organizací (WHO) stanovila maximální přípustné limity koncentrací těžkých kovů v medu. Nařízení stanovuje limity pro 4 prvky: arsen, olovo, rtuť a kadmium.

Tab. 1: Limitní koncentrace prvků v medu

prvek	limitní koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]
As	15
Cd	7
Hg	5
Pb	25

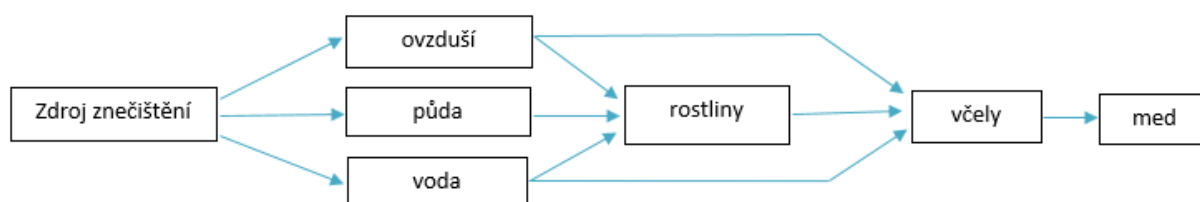
Nařízení Evropského parlamentu a rady 396/2005 stanovuje mezní limity reziduí mj. pro med. Dle tohoto nařízení je každý členský stát povinen zpracovat výroční zprávu o testování potravin. Z výroční zprávy „Rezidua pesticidů v potravinách – zdravotní rizika a aktuální stav“ vyplývá, že v medu jsou nejvíce obsaženy rezidua insekticidů a fungicidů, konkrétně thiaklopid, acetaniprid a azoxystrobin. Koncentraci těžkých kovů považuje výroční zpráva za zanedbatelnou, nicméně koncentrace reziduí nepředstavují žádná zdravotní rizika.

Důvodů kontaminace medu je několik, mezi nejčastější příčiny patří:

- použití neschválených látek,
- použití schválených látek na špatnou plodinu,
- nerespektování správné zemědělské praxe (např. vyšší dávkování, předčasná sklizeň apod.),
- přirozený výskyt kontaminantu v životním prostředí,
- dřívější používání již zakázaných pesticidů,
- jiný zdroj kontaminantu v životním prostředí.

Cesty kontaminace medu

Když včely sbírají nektar, medovici, pyl a další, přicházejí do kontaktu s rostlinami, půdou, ovzduším a vodou. V kontaminovaných oblastech může snadno dojít k distribuci kontaminantů – těžkých kovů – v biosféře. Tyto kontaminanty vstupují do potravinového řetězce mezi rostlinami a živočichy. Pokud je i samotný úl umístěn v kontaminované oblasti, dojde ke zvýšení množství kontaminantů v medu. Látky přítomné v ovzduší ve formě aerosolů či malých polétavých částic mohou ulpívat v blízkosti či přímo na květu, na kterém se nachází pylový váček. Ke kontaminaci květů může docházet rovněž pomocí fytoremediace, kdy kontaminovaná látka, která se dostala do půdy např. splachem z ovzduší, může pronikat v půdním roztoku přes kořeny rostlin až do pylu. Včela, která zpracovává med, současně přijímá látky přítomné v pylu do organismu. Tyto látky se buď zachytí a zůstanou v organismu včely, nebo mohou projít dále až do konečného produktu – medu (Herrero – Lattore, *et al.*, 2017).



Obr. 1: Difuze znečištěných substancí v prostředí a jejich přechod do včel a včelích produktů (upraveno dle Solayman *et al.*, 2016)

Výzkum těžkých kovů v medu neslouží jen jako kontrola jeho jakosti z hlediska potravinářského, ale může být využit i jako indikátor kontaminace životního prostředí – lze jej považovat za důkaz mikropolutantů v prostředí (Ciobanu *et al.*, 2016). Včely létají z květu na květ, přičemž jsou v kontaktu např. s listy, pijí vodu jak z přírodních, tak z antropogenních zdrojů (např. bazény) a při průletu může docházet k zachycení aerosolů ze vzduchu na ochlupeném těle včely. Přitom jsou schopny opylovat rostliny na ploše asi 7 km², což je plocha dost velká na to, abychom byli schopni určit znečištění daného území (F.Erbilir *et al.*, 2005). Analýzou minerálního složení medu lze určit jeho zeměpisný původ. Také může reprezentovat jak kvalitu, tak kvantitu prvků v půdě a rostlinách z lokality, kde je nektar včelami sbírán a koncentrace určitého prvku může odhalit, o jaký typ medu se jedná (Madejczyk, Baralkiewicz, 2008).

Na téma kontaminace medu těžkými kovy bylo provedeno v poslední době mnoho výzkumů. Většina těchto studií zkoumá v medu přítomnost těžkých kovů, ale také přítomnost reziduí pesticidů. Z výzkumů vyplývá, že existuje rozdíl mezi medy z území znečištěných a z území neznečištěných. Med, který byl získán z květů rostoucích v blízkosti znečištěné lokality, obsahoval vyšší koncentrace kadmia. Kontaminace kadmiem byla způsobena průmyslem, množstvím výfukových plynů a těžbou (Erbilir *et al.*, 2005).

Studie na včelách a medu jsou prováděny již od 2. poloviny 20. století. V tehdejším Československu se tímto tématem zabýval Svoboda, 1961 ve svém díle „Průmyslová otrava včel arsenem“ (Herrero-Latorre, *et al.*, 2017). V současné době jsou výzkumy prováděny téměř po celém světě, nejvíce výzkumů však pochází z Evropy – Finsko, Itálie, Nizozemí, Španělsko, Francie, Švýcarsko, Makedonie – právě zde bylo prováděno mnoho výzkumů v různých časových obdobích. Největší znečištění však pochází z Indie, kde došlo k překročení stanovených limitů pro obsah těžkých kovů v medu. Polutanty se rozšiřují do vzdálených míst, proto jsou koncentrace v medu, který byl zkoumán na území Íránu či Turecka, také vysoké. Kromě těžkých kovů jsou v medu sledovány také koncentrace

radionuklidů. Podnět ke mnoha studiím radionuklidů byl dán především havárií v Černobylu v roce 1986, kvůli níž byly v ovzduší přítomny tyto kontaminující prvky (Herrero-Latorre, *et al.*, 2017).

V roce 2012 byla provedena studie obsahu těžkých kovů ve vzorcích medu původem z jižní Moravy. Studie prokázala, že medy obsahovaly rtuť v rozmezí 3,24 – 11,31 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, kadmium v rozmezí 0,95 – 32,35 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, olovo v rozsahu 22,8 – 117,85 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ a arsen, ve většině případů o koncentraci $<0,01 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ a v jednom případě o koncentraci 4,35 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Batelková *et al.*, 2012).

2 KOVY

Kovy jsou takové prvky, které mají schopnost uvolňovat valenční elektrony. Tímto způsobem mohou tvořit kationty a díky tomu se mohou slučovat s elektronegativními prvky, tzn. s nekovy (např. s halogeny, sírou, dusíkem, fosforem nebo kyslíkem...) (Pavliš, 2005).

Podle fyzikálně-chemické podstaty lze rozdělit kovy na kovy ve formě:

a) Anorganické

- elementární kov – M;
- jednoduché ionty – M^+ – kationty (ve vodě, v půdě – přijímány rostlinami);
- sloučeniny – $MxAy$;
- iontové sloučeniny – aniontové – např. CrO_4^{2-} (ve vodách);
- ostatní sloučeniny a anorganické komplexy: kationty kovů se váží s anionty (OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^-).

b) Organické sloučeniny a organokovy

- tvorba organických komplexů – dáno afinitou mnohých organických látek ke kovům;
- přeměna anorganické formy kovu pomocí bakterií na organokov tzv. procesem biomethylace (Loučka, 2014).

2.1 Bioakumulace kovů

Mezi typickou vlastnost kovů patří schopnost bioakumulace. Nejdostupnější jsou především jednoduché ionty (viz tab. 2). Schopnost bioakumulace určité látky lze určit pomocí BCF, což je podíl koncentrace látky v biotě a podíl koncentrace látky a prostředí. Tzv. biodostupnost, tedy dostupnost kovu pro biotu, je ovlivněna několika faktory, především formou kovu, koncentrací kovu a metabolickou aktivitou organismu. Děje se buď difuzí, nebo aktivním transportem (Pavliš, 2005).

Tab. 2: Mobilita a dostupnost kovových prvků (Šebková, 2008)

Forma kovu	Mobilita
Vyměnitelný (rozpuštěný) kation	Vysoká. Změny v hlavním kationtovém složení mohou způsobit uvolnění přímo do výměny iontů.
Kov vázaný s oxidy železa a manganu	Střední. Změny v redoxních podmínkách mohou způsobit uvolnění, ale některé kovy se sráží, jestliže jsou přítomny nerozpustné sulfidické minerály.
Kov vázaný na organické látky	Střední/vysoká. S časem dochází k rozkladu a oxidaci organických látek.
Kov vázaný se sulfidovými materiály	Mobilita je velmi závislá na environmentálních podmínkách. V přítomnosti kyslíku dochází k oxidaci sulfidových minerálů, která vede k uvolnění kovu.
Kov fixovaný v krystalické formě	Nízká. Dostupnost jen při zvětrávání a rozkladu.

2.2 Toxicita kovů

Toxické kovy se váží na $-SH$, $-COOH$ a $-NH_2$ skupiny biomolekul (např. bílkovin) a tím mění jejich strukturu, funkci a působí tak jako enzymatické jedy. Také katalyzují reakce, při nichž dochází ke vzniku volných radikálů, a tak zapříčiňují oxidativní stres. Příčinou toxicity kovů je rovněž kompetice s esenciálními kovy a jejich následná náhrada ve tkáních (např. nahrazení vápníku v kostech olovem) (Pavliš, 2005).

2.3 Těžké kovy

Těžké kovy jsou chemické prvky, jejichž hustota je $> 5 \text{ g/cm}^3$. Tato definice však nezahrnuje některé látky, jako např. metaloidy, proto není přesná. Některé zdroje uvádí, že těžké kovy lze definovat:

- ve smyslu hustoty;
- ve smyslu atomové váhy (relativní atomové hmotnosti);
- ve smyslu atomového čísla;

- ve smyslu dalších chemických vlastností;
- ve smyslu toxicity bez ohledu na jiné parametry, aj. (Duffus, 2002).

Dle Úmluvy o dálkovém přenosu látek znečišťujících ovzduší (Convention on Long Range Transboundary Air Pollution – CLRTAP) patří mezi těžké kovy As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb a Zn. Tyto prvky nebo jejich sloučeniny jsou již ve stopových koncentracích pro různé složky životního prostředí prokazatelně toxické.

Arsen

Arsen patří mezi polokovy, avšak kvůli jeho působení bývá zmiňován spolu s těžkými kovy. Jedná se o nejstarší anorganický jed. Do prostředí se může dostat několika cestami, např. ze zpracování rud, z insekticidů použitých v zemědělství apod. V přírodě se vyskytuje jako doprovodný prvek v rudách mědi, stříbra či olova. Sloučeniny arsenu jsou vysoce toxické, mají schopnost kumulace v organismech – poškozují játra, ledviny, jsou ukládány ve vlasech či nehtech. Anorganické sloučeniny arsenu jsou více toxické, As^{3+} vykazuje asi 20x vyšší toxicitu než forma As^{5+} , ale As^{5+} je více karcinogenní než As^{3+} . Pokud není arsen v půdě sorbován, dochází k jeho biomethylaci a tím k uvolnění arsenu do ovzduší. Je řazen mezi karcinogeny a potenciální mutageny a teratogeny (Loučka, 2014).

Chrom

Chrom je ve formě Cr^{3+} řazen do skupiny esenciálních prvků, avšak Cr^{6+} je silně toxická látka. Sloučeniny Cr^{6+} jsou karcinogenní a vyskytují se především ve vodním prostředí; zde je však, hlavně pro ryby, mnohem více toxická forma Cr^{3+} . Mezi antropogenní zdroje chromu patří úpravny rud, hutě, ale i spalování fosilních paliv (Baird, Cann, 2012).

Kadmium

Kadmium se v přírodě vyskytuje jako příměs zinečnatých rud. Ve vodě se kadmium vyskytuje ve formě iontů Cd^{2+} a komplexů (hydroxy, karbonato, sulfatokomplexy). V průmyslu je kadmium využíváno jako ochrana slitin před korozi, termický stabilizátor plastů (PVC) a také je obsažen ve fosforečnanových hnojivech (Panáček, Balzerová, 2013).

Kadmium je karcinogen. Kromě toho také způsobuje změny v metabolismu vápníku, v důsledku čehož dochází k odvápnění kostí. Poškozuje játra, ledviny, plíce a je příčinou poruchy krvetvorby (Baird, Cann, 2012).

Olovo

Hlavním zdrojem olova v životním prostředí je těžba a úprava železných i neželezných rud (30 %), poté spalování uhlí a topných olejů a použití barev či nátěrů s obsahem olova. Dříve byly hlavním zdrojem olova spalovací motory, pro jejichž pohon byl používán benzín s obsahem olova ve formě tetraethylolova – $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Tetraethylolovo je zařazeno mezi POPs jako organokovová sloučenina. Při spalování tohoto paliva vznikaly halogenidy, které odcházely do životního prostředí ve formě aerosolů. Ty se v prostředí postupně přeměňovaly na oxidy olova či jiné sloučeniny. Výroba benzínu s příměsí tetraethylolova byla celosvětově zakázána 31.12.2008 (Loučka, 2014).

Až 90 % přijatého olova v organismu je kumulováno v kostech, kde nahrazuje vápník, a tak negativně ovlivňuje krvetvorbu. V případě, že je v organismu nedostatek vápníku, začne se olovo z kostí uvolňovat a dochází k poškození dalších orgánů – jater či ledvin. Olovnaté ionty Pb^{2+} jsou karcinogenní (Baird, Cann, 2012).

Platina

Platina je kov stříbrolesklé barvy, vyznačující se dobrou tažností a kujností. Nejčastěji se vyskytuje jako Pt^{2+} a Pt^{4+} . Uplatnění nachází především v automobilovém průmyslu, kde je použita jako katalyzátor při oxidaci organických par ve výfukových plynech automobilů. Dále je využívána ve šperkařství a v chemickém či sklářském průmyslu. V automobilovém průmyslu je platina využívána spolu s dalšími kovy – např. palladium, rhodium pro jejich schopnost katalyzovat. Tyto kovy jsou označovány jako Platinum group elements (PGE), což v překladu znamená „platinové kovy“. Během posledních desetiletí došlo ke zvýšení koncentrací těchto kovů ve složkách životního prostředí. Některé sloučeniny platiny vykazují mutagenní, karcinogenní nebo toxické účinky (Adamec, Ličbinský, Sikorová, 2011).

Rtuť

Rtuť je jediný kov, který je za normální teploty tekutý. Používá se v průmyslových odvětvích elektrochemie (elektrody), do měřících zařízení (teploměry) a v zemědělství (moření osiva). V atmosféře jsou přítomny především těkavé formy rtuti – Hg^0 , dimethylrtuť. Výpary rtuti jsou velmi toxické, po vdechnutí jsou snadno difundovány z plic do krevního systému, odkud jsou dopraveny do cílového orgánu – mozku, kde se rtuť ukládá a ovlivňuje funkci CNS. Methylrtuť ve vodách podléhá bioakumulaci, která závisí na mnoha faktorech (pH, teplota vody, množství rozpuštěné organické matrice). Organické sloučeniny rtuti jsou

vysoce lipofilní a mají vysoký bioakumulační faktor – methylrtuť tvoří více než 95% rtuti v rybách a vodních ekosystémech (Baird, Cann, 2012).

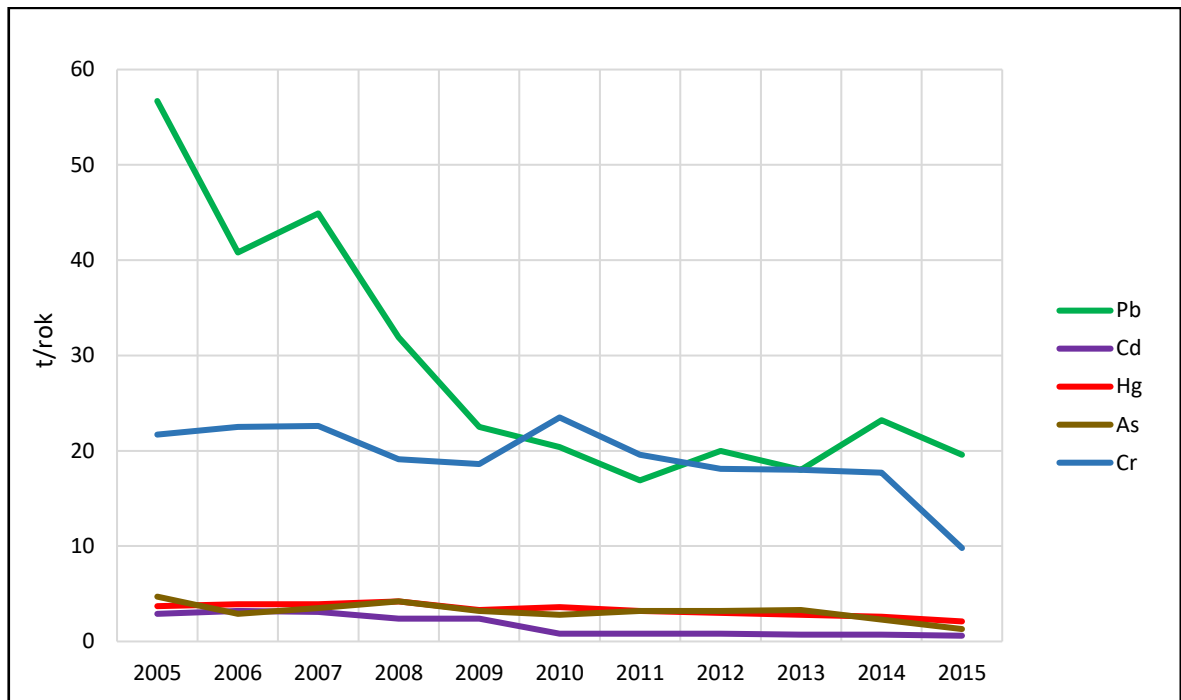
2.4 Těžké kovy v životním prostředí

V životním prostředí se těžké kovy vyskytují přirozeně ve velmi malých dávkách. Ve větších koncentracích se do životního prostředí dostávají antropogenními zdroji, a to především z těžby, metalurgie, výroby barviv a plastů, hnojiv (zejména z pesticidů, např. Cd) a ze spaloven odpadů (Panáček, Balzerová, 2013). Souhrnné údaje o emisích těžkých kovů v ovzduší lze nalézt ve statistických ročenkách životního prostředí České republiky.

Dle Statistické ročenky životního prostředí ČR 2017 jsou hlavními zdroji znečištění těžkými kovy oblasti:

- těžby a zpracování rud;
- spalování fosilních paliv (tepelné elektrárny);
- průmyslu (výroba cementu, skla,);
- odpadů (spalovny);
- automobilové dopravy;
- zemědělství (pesticidy, hnojiva (např. fosfátová – Cd).

Z dlouhodobého hlediska lze říci, že emise těžkých kovů v ovzduší mají klesající trend (viz obr. 2). To je nejvíce znatelné u olova od poloviny roku 2007, kdy došlo k zákazu použití olovnatého benzínu. Klesající trend je dále nejvíce zaznamenán u chromu, další pokles je znatelný od poloviny roku 2009 u kadmia. Emise těžkých kovů jsou nadále monitorovány, zejména v kontaminovaných oblastech.



Obr. 2: Emise těžkých kovů v ovzduší, 2005-2015 (upraveno dle Statistické ročenky životního prostředí České republiky 2017)

3 METODY ANALÝZY KOVŮ V ENVIRONMENTÁLNÍCH VZORCÍCH

Pro kvalitativní i kvantitativní analýzu kovů v environmentálních vzorcích existuje mnoho metod. Tyto metody jsou upraveny pomocí ISO norem, které stanovují přesný pracovní postup při analýze. Některé metody jsou popsány níže.

3.1 Rozklad vzorků

Kovy se v prostředí vyskytují nejčastěji ve formě sloučenin v různých formách a skupenstvích se specifickými vlastnostmi – toxicitou, mobilitou či bioakumulační schopností. Pro přesnou analýzu kovu je potřeba jeho formy, ať už plynné či pevné, převést do formy kapalné, tedy do roztoku. Metody rozkladu lze podle postupu dělit na rozklady na suché cestě a rozklady na mokré cestě.

Rozklad na mokré cestě

Pro rozklad na mokré cestě jsou používány silné kyseliny (většinou dusičné) nebo silné kyseliny ve směsi s oxidačním činidlem (nejčastěji s peroxidem vodíku). Po přidání kyseliny k matrici dochází k hydrolýze a následnému rozkladu, který může probíhat buď v uzavřeném či otevřeném systému. Nevýhodou otevřeného systému je jeho časová a energetická náročnost.

Uzavřený systém je výhodnější, vzorek absorbuje mikrovlnné elektromagnetické záření, které způsobuje ohřev. Výhodou je snížení ztráty těkavých prvků, zamezení kontaminace okolního prostředí a nižší spotřeba reakčních činidel (Mader, Čurdová, 1997).

Rozklad na suché cestě

Postup suchého rozkladu se skládá ze sušení, zuhelnění matrice, zpopelnění a loužení popela. Sušení vzorku probíhá v horkovzdušných sušárnách nebo pomocí topných desek. Ke zuhelnění dochází při teplotách 200–400 °C, zpopelnění probíhá při 450–550 °C. K loužení popela je používána kyselina dusičná a chlorovodíková (Mader, Čurdová, 1997).

3.2 Metody vyhodnocení

Pro vyhodnocení slouží mnoho metod, od elektrochemických až po spektrofotometrické. Z elektrochemických metod se jedná např. o diferenční pulzní anodickou rozpouštěcí voltometrii (DPASV), z ostatních je nejčastější atomová absorpční spektrometrie (AAS)

nebo hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) (viz 4.2) či optickou emisní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) (Baird, Cann, 2012).

Atomová absorpční spektrometrie

Tato optická metoda, určená především pro stanovení přítomnosti kovových prvků ve vzorku, využívá absorpci viditelného či ultrafialového záření volnými atomy prvku. Vzorek je nejprve atomizován při vysoké teplotě, následně jím prochází záření určité vlnové délky. Jako detektor se používá fotonásobič (Štern, 1998).

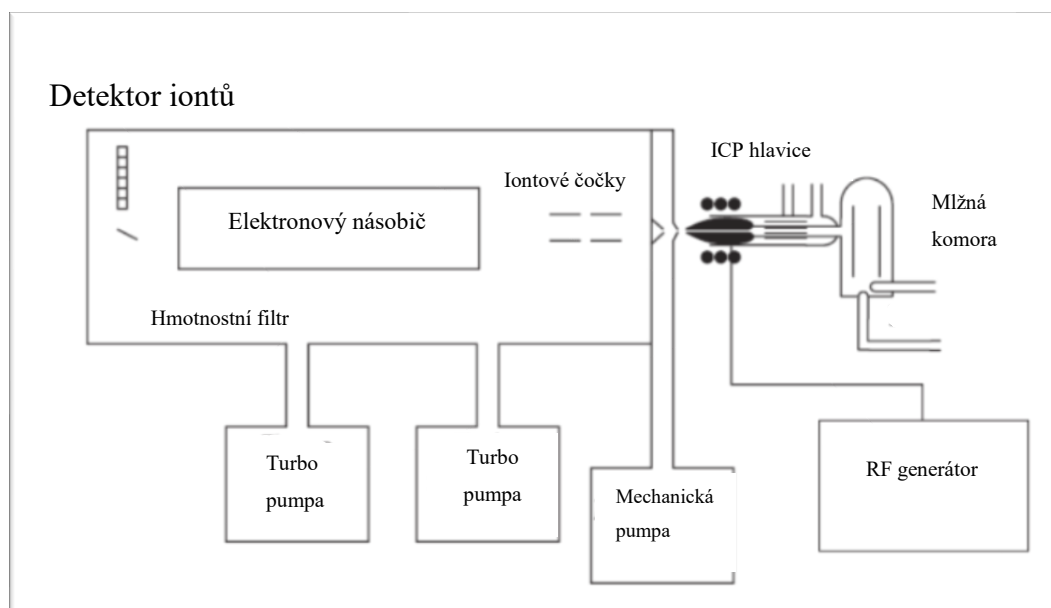
Optická emisní spektrometrie

Metoda optické emisní spektrometrie je využívána ke stanovení obsahu jak stopových, tak významných koncentrací jednotlivých prvků ve vzorku. Touto metodou lze analyzovat téměř všechny prvky periodické tabulky, které je možné převést do roztoku. Roztok je nejprve zmlžen a poté je proudem argonu unášen do hořáku, ve kterém je udržováno argonové plazma. To vzbuzuje excitaci elektronů do vyšších energetických hladin. Tento stav je ale pro elektrony nestabilní, proto se vrací zpět na základní hladinu, přičemž emitují záření o přesně definované vlnové délce, které je určené energetickým rozdílem těchto dvou hladin. Emitované světlo je vedeno přes monochromátor až na detektor (Hou, Jones, 2000).

3.3 ICP-MS

Stanovení obsahu těžkých kovů v medu probíhalo pomocí ICP-MS, tedy metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

Prvky, které jsou obsaženy ve vzorku, jsou ionizovány v indukčně vázaném plazmatu. Ionty jsou pak přes interface vedeny do analyzátoru – iontového filtru. Ve většině případů se jedná o kvadrupól. Prošlé ionty pak pokračují k detektoru iontů – elektronovému násobiči.

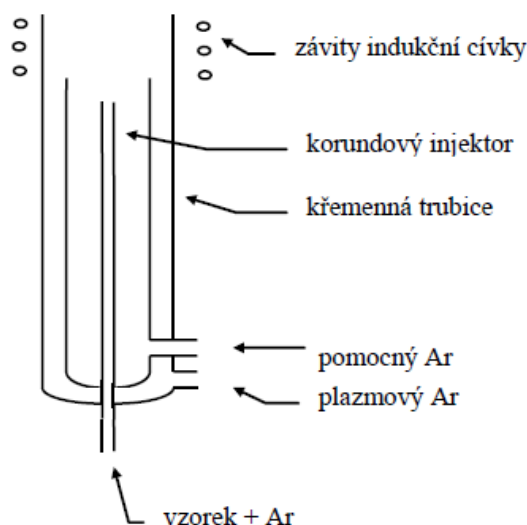


Obr. 3: Instrumentace ICP-MS

Instrumentace

Po nasátí vzorku do injektoru je kapalný vzorek převeden na aerosol ve zmlžovači, a to pomocí kinetické energie pracovního plynu – argonu. Vzniklý aerosol má širokou distribuci velikosti částic a obsahuje mnoho částic s příliš vysokým průměrem. Ideální aerosol by měl obsahovat částice s úzkou distribucí velikosti a průměrem $<10\mu\text{m}$. K získání požadovaného aerosolu se používá mlžná komora, např. dvouplášťová Scottova komora (Mestek, 2010).

Vzorek je křemenným injektorem přiváděn do plazmové hlavice (obr. 4). Vnější pláštěm injektoru proudí tzv. plazmový argon, který chrání stěny trubice a je hlavním zdrojem pro plazma. Vnitřním pláštěm proudí rovněž argon (pomocný), který chrání špičku injektoru před horkým plazmatem. Závity indukční cívky tvoří vysokofrekvenční elektromagnetické pole (24 nebo 40 MHz), které předává energii do plazmatu (Mestek, 2010).



Obr. 4: Schéma plazmové hlavice (Mestek, 2010).

Plazma expanduje z atmosféry přes otvor prvního kónusu do oblasti s nízkým tlakem (řádově 10^2 Pa) – tohoto stupně vakua je dosaženo pomocí mechanické pumpy. Centrální oblast toku iontů prochází otvorem přes druhý kónus do hmotnostního spektrometru. Tok vytvoří iontový paprsek (stupeň vakua řádově 10^{-4} Pa), který je usměrněn pomocí iontové optiky do iontového filtru (Mestek, 2010).

Pro analýzu iontů je použit kvadrupólový analyzátor, který je tvořen čtyřmi kovovými nebo pokovenými tyčemi. Proti sobě ležící páry tyčí jsou navzájem spojeny a je na ně přivedeno střídavé a stejnosměrné napětí. Jako detektor iontů se používá elektronový násobič (Mestek, 2010).

Interference

V průběhu měření může docházet k dějům, které ovlivňují výsledné hodnoty naměřených koncentrací prvků ve vzorku. Tyto děje jsou nazývány jako interference a mohou být spektrální a nespektrální. Mezi spektrální interference patří např. izobarický překryv, tvorba oxidových a hydroxidových iontů a tvorba polyatomických iontů.

Tvorba polyatomických iontů závisí na koncentraci prvků, nastavení parametrů plazmatu a zmlžovače a na geometrii vstupních kónusů. Mezi základní polyatomické ionty patří především sloučeniny argonu, vodíku a kyslíku, nutno však počítat také s přítomností dusíku (Mestek, 2010).

Tyto děje mohou být potlačeny různými způsoby, např. přidavkem dalšího plynu do plazmatu nebo přidavkem pomocného činidla (methanolu, ethanolu) do analytu.

V současnosti je odstranění interferencí zajišťováno kolizní/reakční celou, kterou je spektrometr vybaven. V té se nachází buď další kvadrupól, nebo více elektrodový systém (hexapól, oktapól), který usměrňuje dráhu iontů (Mestek, 2010).

Nespektrální interference jsou způsobeny látkami, které jsou rozpuštěny ve vzorku. Při vysoké koncentraci rozpuštěných látek ve vzorku může dojít k blokaci otvorů vstupních kónusů, proto by množství rozpuštěných látek ve vzorku nemělo překračovat koncentraci 2000 mg/l. Eliminace těchto interferencí je založeno na ředění vzorku nebo např. na použití kalibračních roztoků (Mestek, 2010).

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Analýzu těžkých kovů lze provádět mnoha způsoby. V této práci byla použita metoda hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Výhodou této metody je její vysoká citlivost, díky které je možno stanovovat stopová množství různých prvků. Nejprve však musí dojít k rozkladu vzorků, mineralizaci. Pro toto stanovení byla použita tzv. „mineralizace na mokré cestě“, při které je vzorek smíchán s 65-69% HNO_3 a 30% H_2O_2 a podroben mikrovlnnému rozkladu.

Mineralizace probíhá v šesti teflonových kelímcích a při ní dochází k rozkladu slepého vzorku, čtyř navážených vzorků a referenčního materiálu CRM.

4.1 Mineralizace vzorků

Při mineralizaci vzorků dochází k rozkladu organických látek. Rozklady mohou probíhat jak na suché cestě (sintrací, tavením) tak na mokré cestě – kyselinami nebo zásadami. V tomto experimentu byla provedena mineralizace vzorku na mokré cestě, a to pomocí kyseliny dusičné s přidavkem peroxidu vodíku.

Biologické vzorky byly mineralizovány metodou mikrovlnného rozkladu přidavkem 0,5 ml H_2O_2 a 2,5 ml HNO_3 . S každým stanovením byl proveden rovněž slepý pokus a také kontrolní pokus, kdy byl k H_2O_2 a HNO_3 přidán referenční vzorek – 0,1 g CRM řasy pro kontrolu jakosti.

Použité chemikálie:

- Kyselina dusičná 65 – 69 %, analpure -ultra, Analytika, spol. s.r.o.
- Peroxid vodíku pro ultrastopovou analýzu, obsah min. 30 %, analpure- ultra, Analytika, spol. s.r.o.
- Demineralizovaná voda

Pro navažování vzorků byly použity pouze plastové lžice, aby bylo zamezeno kontaminaci kovy.

Samotná mineralizace probíhá v mikrovlnném laboratorním systému, který umožňuje souběžný rozklad v šesti teflonových mineralizačních kelímcích (1 slepý pokus + 1 rozklad referenčního materiálu + 4 kelímky se vzorky). K mineralizaci byl použit softwarově řízený víceukrokový rozkladný program (viz tab. 3). Po vychladnutí mineralizačních kelímků zhruba na laboratorní teplotu byl zmineralizovaný vzorek kvantitativně převeden do 50 ml

odměrných baněk a doplněn po rysku demineralizovanou vodou, poté může dojít k vlastnímu stanovení pomocí ICP-MS.

Tab. 3: Program při mikrovlnném rozkladu

krok	čas [min]	výkon [W]
1	2	250
2	2	0
3	5	400
4	2	0
5	2	500
6	2	0
7	6	600

4.2 Kalibrace

Ke kalibraci přístroje byly připraveny roztoky kovových prvků. Zásobní roztok byl připraven do 250 ml odměrné baňky, koncentrace jednotlivých prvků v roztoku činila $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Rovněž byly přidány 2 ml HNO_3 . K této přípravě byly použity standardní roztoky jednotlivých kovů o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ v matrici 2% HNO_3 . Tento zásobní roztok byl pak použit k přípravě kalibračních roztoků. Použité kovové prvky jsou uvedeny v následující tabulce.

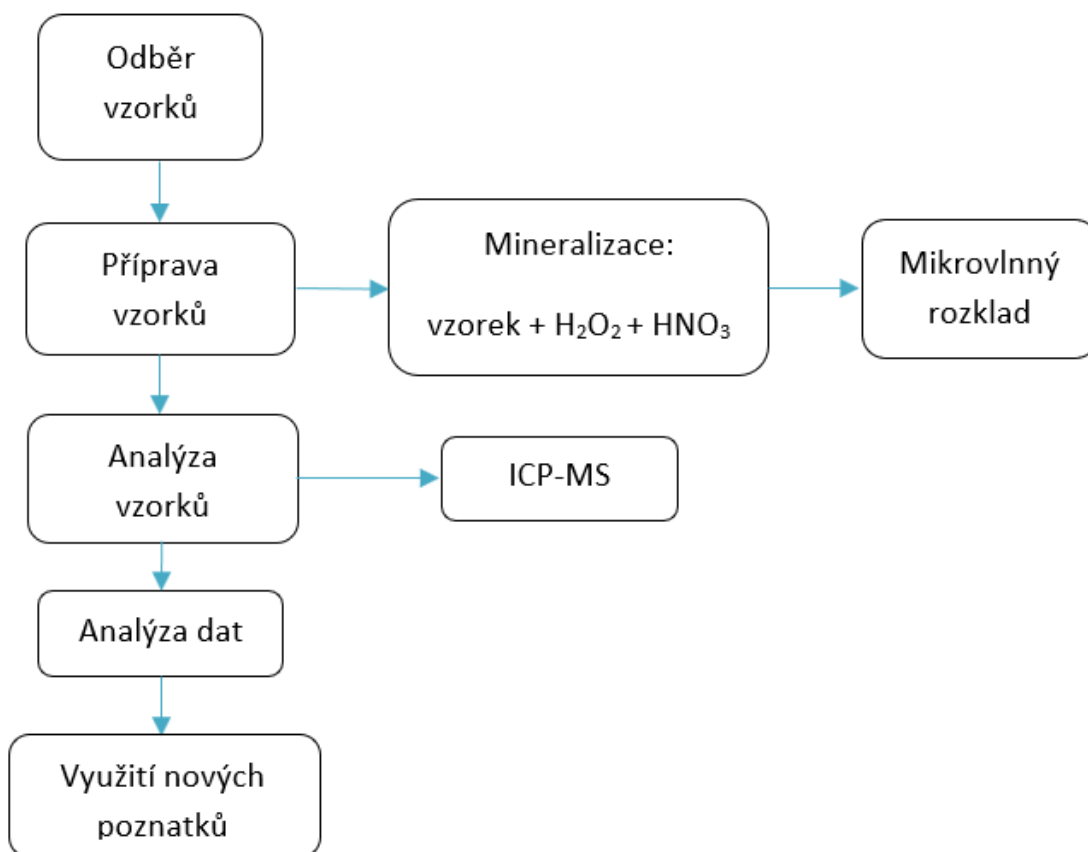
Tab. 4: Přehled měřených prvků

Prvek	Stanovovaný izotop	Prvek	Stanovovaný izotop
Hliník	^{27}Al	Měď	^{63}Cu
Chrom	^{52}Cr	Zinek	^{66}Zn
Mangan	^{55}Mn	Kadmium	^{111}Cd
Železo	^{57}Fe	Platina	^{195}Pt
Kobalt	^{59}Co	Thallium	^{205}Tl
Nikl	^{60}Ni	Olovo	^{208}Pb

4.3 Hmotnostní spektrometr s ICP – Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS

Pro analýzu kovů byl použit spektrometr Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS, který je vybaven patentovanou technologií QCell (Collision cell technology – CCT). Ta je specifická tím, že jako kolizní plyn využívá hélium, které indukuje reakční mechanismus rozpadu molekulárních asociátů a tak technologie QCell vyniká krátkou dobou analýzy a snížením možných interferencí. Přístroj je připojen k počítači USB kabelem a ovládání je řízeno softwarem Qtegra.

Nejdříve byla provedena optimalizace podmínek měření na ICP – MS, automaticky pomocí programu Autotune a Performance Test. Správná optimalizace umožňuje nejvyšší možnou odezvu signálu pro jednotlivé analyzované prvky, zajistí správné podmínky měření a také nejnižší možné detekce.



Obr. 5: Schéma postupu experimentu

5 ODBĚR VZORKŮ

K analýze byly použity vzorky medu, které byly získány přímo od včelařů z různých částí České republiky. Bylo analyzováno celkem 12 vzorků medu, z toho 10 vzorků původem z České republiky, 1 vzorek původem z řeckého ostrovu Rhodos a 1 vzorek komerčního medu původem ze Slovenské republiky. Lokality odběru Českého medu jsou vyznačeny na mapě (viz příloha č.1). Některé vzorky mají původ v oblastech, která jsou zasažena kontaminací těžkých kovů. Konkrétně se jedná o vzorek ze Stráže pod Ralskem.

Předpokládáme, že koncentrace železa, manganu, mědi, zinku a kobaltu budou vyšší. Jedná se totiž o biogenní prvky, které jsou v medu obecně přítomny. Zajímavé však budou koncentrace kadmia a olova, pro které jsou stanoveny limitní koncentrace.

Lokality včelínů byly zaznamenány do map o měřítku 1:60 000. Tyto mapy jsou přiřazeny ke každému vzorku (kromě výjimky medu původem z Rhodosu – zde přesná lokalita není známa). Kruhová plocha jako areál doletu včel byla vytvořena v programu ArcMap pomocí nástroje „buffer“ s poloměrem 2 km.

5.1 Med Záhorovice

Tento vzorek medu pochází z obce Záhorovice, která je součástí CHKO Bílé Karpaty. Včelstvo je umístěno v zahradě rodinného domu a v jeho okolí se nachází především zahrady ostatních obyvatel obce, zemědělsky obdělávaná pole, les a louky (viz obr. 6).



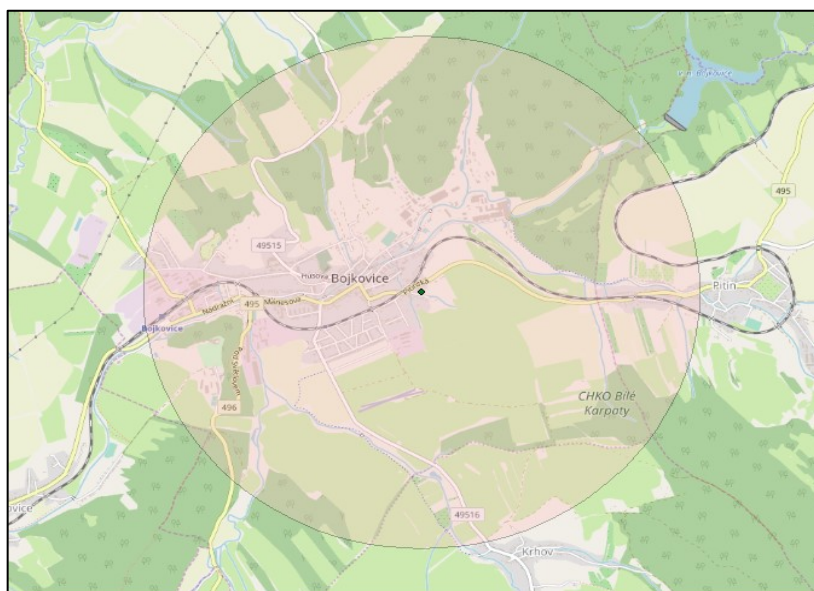
Obr. 6: Umístění včelstva - Záhorovice

Z této lokality byly odebrány 2 vzorky medu, jednalo se o včelí med lipový a med květový. Med květový se získává z prvního medobraní, tudíž jeho sběr včely uskutečňují nejdříve.

Poslední vytočený med je medovicový. Časový rozdíl mezi prvním a posledním medobraním je asi 2 měsíce.

5.2 Med Bojkovice

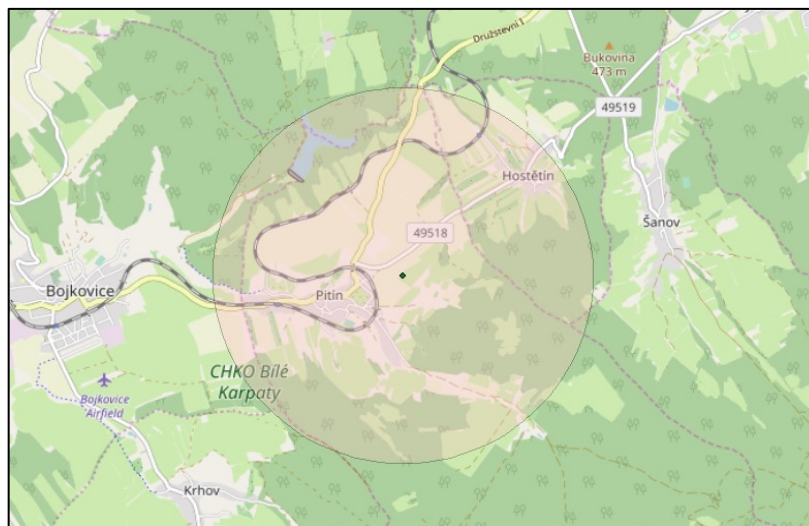
Město Bojkovice je rovněž součástí CHKO Bílé Karpaty. Včelstvo je umístěno na okraji města, v zahradě rodinného domu, ale svým doletem jej zahrnuje téměř celé. V intervalu doletu včelstva se nachází menší průmyslové areály, zemědělské subjekty, část lesa a většinu plochy zabírají louky a zemědělsky obdělávané oblasti. Z této lokality byl odebrán 1 vzorek včelího medu lipového.



Obr. 7: Umístění včelstva – Bojkovice

5.3 Med Pitín

Vzorek medu z obce Pitín pochází ze včelstva, které je umístěno na louce u remízku. Tato oblast se, stejně jako předešlé 2 vzorky, nachází v CHKO Bílé Karpaty. Plochu areálu zabírají lesy, louky, zemědělsky obdělávaná pole ale také vodní nádrž Kolelač.



Obr. 8: Umístění včelstva - Pitín

Výlučně v blízkosti včelstva leží pouze rozsáhlá louka, která v rámci ekologického zemědělství není ošetřována chemickými postřiky. V lokalitě není umístěn žádný průmyslový areál.

5.4 Med Valašské Meziříčí (Krásno nad Bečvou)

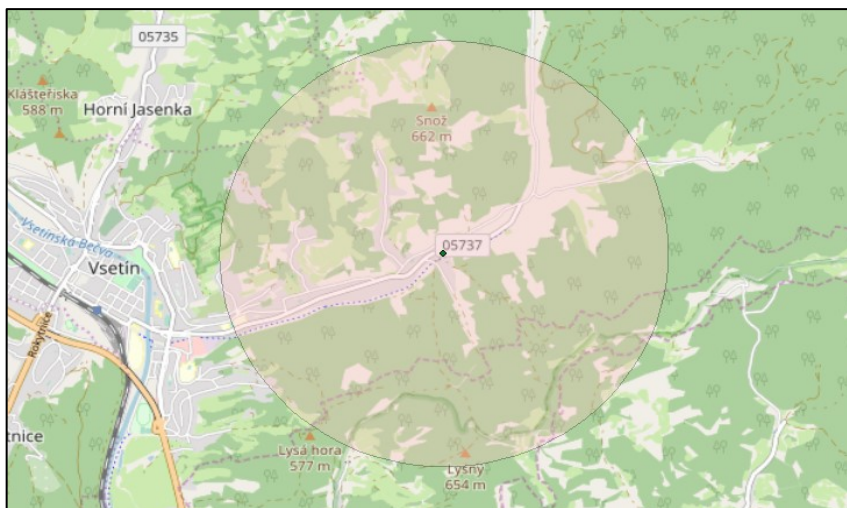
Stanoviště tohoto včelstva je téměř v centru města. Včelstvo je obklopeno městskou zástavbou, v okruhu doletu má však také průmyslovou zónu, ale i louky, sady, zemědělsky obdělávané plochy a v menší míře les. Dále se v okruhu doletu nachází také čistírna odpadních vod. Jednalo se o med smíšený.



Obr. 9: Umístění včelstva – Valašské Meziříčí

5.5 Med Vsetín

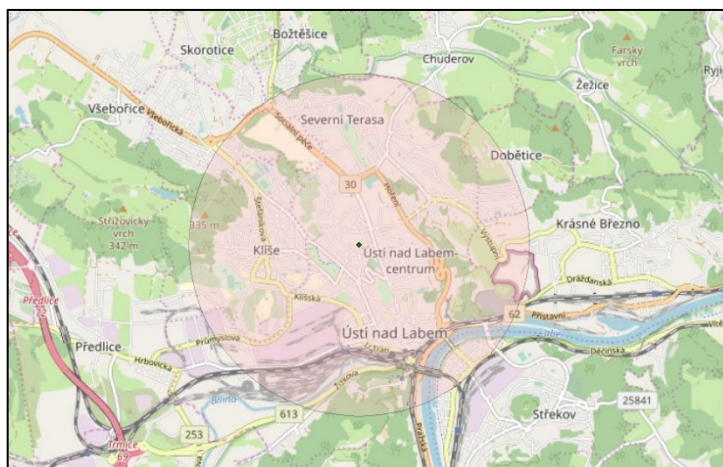
Umístění tohoto včelstva je zcela mimo centrum města. Včelstvo je obklopeno minimální zástavbou (nachází se zde jak obytná zóna, tak zčásti průmyslová), nicméně většinu okruhu doletu tvoří především lesy a louky. Malou částí zasahuje okruh doletu i do CHKO Beskydy. Jednalo se o vzorek medu lipového.



Obr. 10: Umístění včelstva - Vsetín

5.6 Med Ústí nad Labem

Toto včelstvo se nachází v centru města Ústí nad Labem. Je známo, že Ústecký kraj, a i toto město je postiženo vysokými koncentracemi škodlivin v ovzduší především kvůli těžbě fosilních paliv na tomto území.



Obr. 11: Umístění včelstva – Ústí nad Labem

Včelstvo je obklopeno centrem města, tedy zástavbou, ve které se vyskytují především zahrady, ale také parky a z menší části je okruh tvořen i lesy a loukami. V zóně se vyskytují také průmyslové oblasti.

5.7 Med Mírkov – Povrly

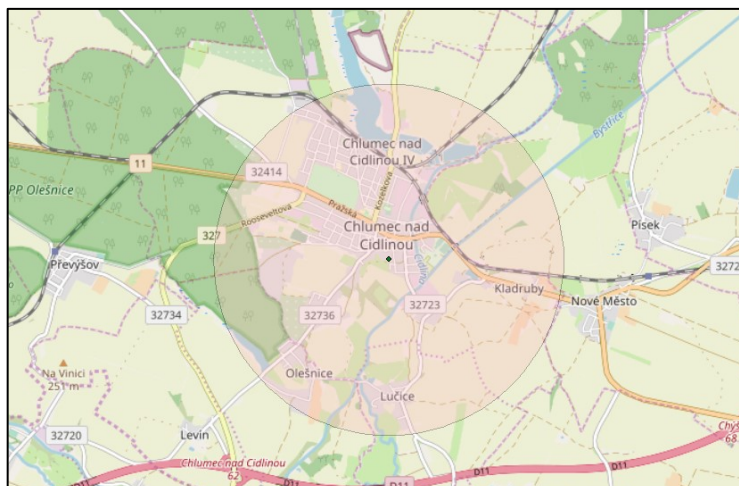
Toto včelstvo je umístěno v obci Povrly, konkrétně v části Mírkov. V jeho bezprostředním okolí se nachází rybník, farma Mírkov, menší obec a většinu této oblasti včelího doletu tvoří především louky a lesy.



Obr. 12: Umístění včelstva – Povrly

5.8 Med Chlumeck nad Cidlinou

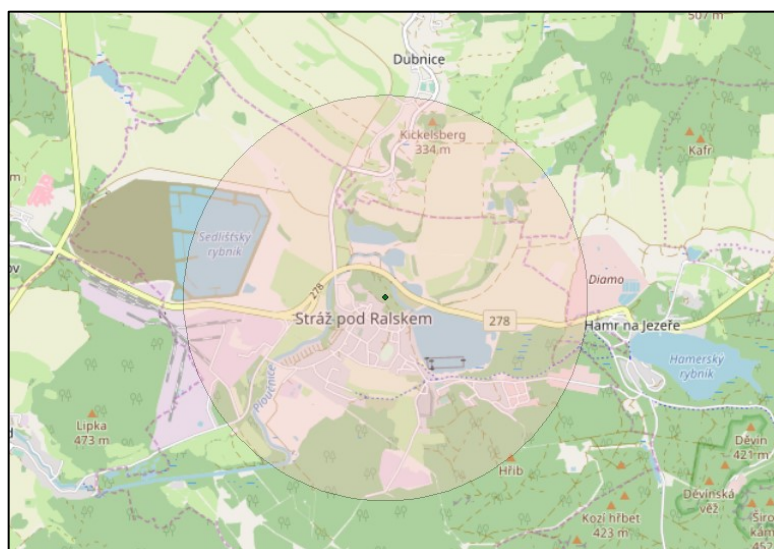
Včelstvo, které vyprodukovalo med pocházející z Chlumce nad Cidlinou je umístěno na okraji zastavené části města a obklopují jej převážně zemědělsky obdělávané plochy. Dále se v areálu doletu nachází Chlumecký rybník a dvě vodní nádrže. Minoritní část je tvořena lesy a loukami.



Obr. 13: Umístění včelstva – Chlumeck nad Cidlinou

5.9 Med Stráž pod Ralskem

Plocha doletu včel od stanoviště včelstva v katastru obce Stráž pod Ralskem zahrnuje veškerou obytnou zónu obce; dále vodní nádrž Stráž pod Ralskem, Sedlišťský rybník, lesy a louky.



Obr. 14: Umístění včelstva – Stráž pod Ralskem

Rovněž zahrnuje areál chemické těžby uranu, kam je zakázán vstup a tato lokalita je kontaminována jak kovy, tak i radionuklidy. V současné době však probíhá sanitace této lokality (SEKM, 2009). Samotné včelstvo je umístěno v lesním porostu, v blízkosti již zmiňované vodní nádrže.

5.10 Řecký med – Rhodos

Dalším vzorkem, který byl analyzován, byl vzorek medu původem z řeckého ostrova Rhodos. Účelem této analýzy bylo zjistit, zda se složení medu původem ze zahraničí liší od medu českého. U tohoto vzorku nebyla známa přesná lokalita včelstva, bylo však známo, že se jednalo o med kaštanový.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Pro zhodnocení výsledků byly vytvořeny tabulky s obsahem kovových prvků u jednotlivých vzorků a grafy koncentrací jednotlivého izotopu ve vzorcích medu. Pro přehlednost byla použita číselná označení vzorků, jejichž legenda je uvedena v tabulce níže.

Tab. 5: Legenda číselných označení
k příslušným vzorkům

číslo	Vzorek
1	Pitín
2	Bojkovice
3	Záhorovice A (lipový)
4	Záhorovice B (květový)
5	Krásno nad Bečvou
6	Chlumeck nad Cidlinou
7	Mírkov - Povrly
8	Stráž pod Ralskem
9	Ústí nad Labem
10	Vsetín
11	Rhodos

6.1 Obsah kovových prvků v jednotlivých vzorcích

Vzorek Záhorovice

Z tabulky (tab.6) vychází, že zastoupení jednotlivých izotopů v obou typech medu je téměř stejné. Vyskytují se zde pouze minimální odchylky. Obecně lze říci, že med květový obsahoval nižší množství Cr, Mn, Ni a Tl a naopak vyšší množství Fe, Co, Cu, Zn a Cd. Tyto rozdíly však nejsou příliš významné.

Největší podíl v zastoupení měly 4 izotopy, konkrétně Mn, Fe, Zn a Cu. Tyto izotopy se v medu běžně vyskytují, proto jejich zastoupení není příliš překvapivé. Z těžkých kovů se zde vyskytuje kadmium, a to v koncentraci asi 2,5 ng/g, což rovněž není významná hodnota.

Stanovený limit pro kadmium je $7\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Tento vzorek obsahoval kadmia 3x méně a tuto hodnotu nepřekračuje. Platina nebyla detekována.

Lze tedy říci, že i když se jedná o různé typy medu, které byly nasbírány ve stejném roce ale v jiném časovém období, prvkové zastoupení izotopů v jednotlivých typech medu se liší minimálně.

Tab. 6: Koncentrace kovových prvků – Záhorovice

Stanovovaný izotop	Koncentrace [ng/g] \pm směrodatná odchylka	
	Med lipový	Med květový
^{27}Al	ND	ND
^{52}Cr	26,30 \pm 1,10	22,7 \pm 1,0
^{55}Mn	767,0 \pm 10	732,0 \pm 9,0
^{57}Fe	511,0 \pm 10	599,0 \pm 8,0
^{59}Co	13,15 \pm 0,80	15,50 \pm 0,30
^{60}Ni	68,30 \pm 1,30	62,90 \pm 1,10
^{63}Cu	138,0 \pm 6,2	153,0 \pm 5,5
^{66}Zn	265,0 \pm 5,4	276,0 \pm 6,5
^{111}Cd	2,438 \pm 0,090	2,635 \pm 0,110
^{195}Pt	ND	ND
^{205}Tl	1,478 \pm 0,100	1,399 \pm 0,300
^{208}Pb	ND	ND

*) ND = pod limitem detekce

Vzorek Bojkovice

Tabulka níže potvrzuje, že nejvyšší koncentrace dosahují prvky biogenní, tedy mangan, železo, zinek, měď a kobalt. Hliník ani olovo nebyly detekovány, platina byla ve vzorku přítomna, a to o koncentraci 0,216 ng/g. Koncentrace ostatních prvků jsou v normě a nepřesahují žádné stanovené limity.

Tab. 7: Koncentrace kovových prvků - Bojkovice

Izotop	Koncentrace [ng/g] ± směrodatná odchylka
²⁷ Al	ND
⁵² Cr	23,4±1,2
⁵⁵ Mn	745±11
⁵⁷ Fe	573±13
⁵⁹ Co	16,45±0,6
⁶⁰ Ni	68,2±1,2
⁶³ Cu	143,8±3,5
⁶⁶ Zn	292±5,3
¹¹¹ Cd	2,438±0,12
¹⁹⁵ Pt	0,216±0,02
²⁰⁵ Tl	1,437±0,1
²⁰⁸ Pb	ND

*) N.D.= pod limitem detekce

Vzorek Pitín

Ze stanovených prvků obsahoval tento vzorek největší množství manganu, železa a zinku. Z rizikových prvků bylo přítomno kadmium, olovo a hliník nebyly ve vzorky detekovány (viz tab.8). Naopak koncentrace platiny zde byla ze všech vzorků nejvyšší.

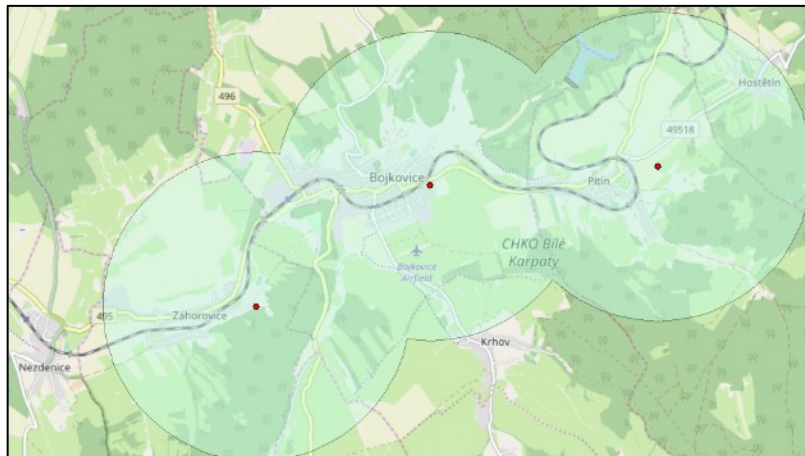
Tab. 8: Koncentrace kovových prvků – Pitín

Izotop	Koncentrace [ng/g] ± směrodatná odchylka
²⁷ Al	ND
⁵² Cr	23,9 ±1,4
⁵⁵ Mn	754 ±13
⁵⁷ Fe	555 ±8
⁵⁹ Co	17,55 ±1,1
⁶⁰ Ni	65,9 ±1,5
⁶³ Cu	132 ±8,1
⁶⁶ Zn	283 ±8,5
¹¹¹ Cd	2,543 ±0,12
¹⁹⁵ Pt	0,232±0,01
²⁰⁵ Tl	1,431 ±0,3
²⁰⁸ Pb	ND

*) N.D.= pod limitem detekce

Z těžkých kovů byl detekován chrom o koncentraci 23,9 ng/g a také bylo detekováno kadmium, jehož koncentrace byla, na rozdíl od chromu, asi 10x nižší. Izotopy kadmia a thallia tvořily spíše minoritní podíl obsahu ve vzorku. Koncentrace chromu je téměř shodná s předešlými vzorky, stejně tak i koncentrace thallia a kadmia.

Na obrázku (obr.15) je vidět, že výše zmíněné lokality 3 vzorků se navzájem protínají. Provedená analýza potvrdila, že medy ze stejné lokality mají shodné prvkové složení. Také bylo prokázáno, že medy z těchto lokalit nepřekračují žádný stanovený limit obsahu kontaminantů v medu – prvky olova a hliníku byly pod limitem detekce. Platina byla obsažena ve vzorcích z Bojkovic a Pitína, vzorek ze Záhorovic platinu neobsahoval.



Obr. 15: Průniky areálů včelstev

Vzorek Krásno nad Bečvou

Zastoupení izotopů v tomto vzorku se již od výše zmíněných vzorků liší především zvýšenou koncentrací hliníku. V předešlých vzorcích nebyl hliník detekován, v tomto vzorku je hliník obsažen v koncentraci 665 ng/g. Tato kontaminace je zřejmě způsobena používáním starších hliníkových nádob, ze kterých se hliník uvolnil do produktu. Výkyv také vykazují koncentrace manganu, jehož koncentrace v tomto vzorku je 2x nižší než v předchozích vzorcích, zato převyšuje koncentrace železa. Zajímavá je rovněž velmi nízká koncentrace kadmia, zato téměř 2x vyšší koncentrace izotopu thallia. Přítomnost olova nebyla v tomto vzorku detekována.

Tab. 9: Koncentrace kovových prvků –Valašské Meziříčí

Izotop	Koncentrace [ng/g] ± směrodatná odchylka
²⁷ Al	665±7
⁵² Cr	11,2±0,6
⁵⁵ Mn	363±12
⁵⁷ Fe	433±7
⁵⁹ Co	5,91±0,2
⁶⁰ Ni	13,2±0,8
⁶³ Cu	59,8±3,2
⁶⁶ Zn	247±3,8
¹¹¹ Cd	0,591±0,02
¹⁹⁵ Pt	0,214±0,01
²⁰⁵ Tl	2,840±0,2
²⁰⁸ Pb	ND

*) N.D.= pod limitem detekce

Vzorek Vsetín

Největší koncentraci zastupoval mangan, dále železo, zinek a měď. Koncentrace chromu, kadmia a thallia byla téměř shodná s koncentracemi vzorků výše. V tomto vzorku byla přítomna i platina, v koncentraci 0,221 ng/g. Ani u tohoto vzorku medu nebyly detekovány izotopy hliníku a olova, vzorek tedy nepřekračuje stanovené limity.

Tab. 10: Koncentrace kovových prvků - Vsetín

Izotop	Koncentrace [ng/g] ± směrodatná odchylka
²⁷ Al	ND
⁵² Cr	26,4±1,2
⁵⁵ Mn	723±11
⁵⁷ Fe	498±10
⁵⁹ Co	12,10±0,9
⁶⁰ Ni	61,1±1,9
⁶³ Cu	168±7,8
⁶⁶ Zn	288±7,9
¹¹¹ Cd	2,523±0,18
¹⁹⁵ Pt	0,221±0,01
²⁰⁵ Tl	1,430±0,1
²⁰⁸ Pb	ND

*) N.D.= pod limitem detekce

Vzorek Ústí nad Labem

V tab. 10 jsou zobrazeny naměřené kovové prvky tohoto medu. Nejvyšší koncentraci zaujímá hliník, to celkem 2480 ng/g. Jedná se o velmi vysokou kontaminaci. Tato kontaminace je zřejmě opět způsobena použitím zastaralých hliníkových nádob k uchovávání medu. Pro tento med je zajímavá koncentrace thallia, která je téměř 2x vyšší než u ostatních vzorků. Naopak koncentrace kadmia dosahuje pouze hodnoty 0,543 ng/g. Olovo ani platina nebyly detekovány.

Tab. 11: Koncentrace kovových prvků – Ústí nad Labem

Izotop	Koncentrace [ng/g] ± směrodatná odchylka
²⁷ Al	2480 ±9
⁵² Cr	10,8±0,7
⁵⁵ Mn	312±11
⁵⁷ Fe	413±9
⁵⁹ Co	6,21±0,3
⁶⁰ Ni	15,8±0,7
⁶³ Cu	65,9±2,8
⁶⁶ Zn	251±3,7
¹¹¹ Cd	0,543±0,01
¹⁹⁵ Pt	ND
²⁰⁵ Tl	2,856±0,2
²⁰⁸ Pb	ND

*) N.D.= pod limitem detekce

Vzorek Mírkov – Povrly

Biogenní prvky, tedy mangan, železo a zinek byly opět zastoupeny nejvíce. Z měřených kovových prvků nebylo detekováno olovo, hliník a ani platina. Hodnoty koncentrací jsou podobné jako u vzorků včelstev umístěných v přírodě.

Tab. 12: Koncentrace kovových prvků – Povrly

Izotop	Koncentrace [ng/g] ± směrodatná odchylka
²⁷ Al	ND
⁵² Cr	24,9±1,4
⁵⁵ Mn	798±18
⁵⁷ Fe	556±8
⁵⁹ Co	17,12±1,1
⁶⁰ Ni	63,1±1,0
⁶³ Cu	168±6,3
⁶⁶ Zn	243±5,9
¹¹¹ Cd	2,57±0,14
¹⁹⁵ Pt	ND
²⁰⁵ Tl	1,451±0,3
²⁰⁸ Pb	ND

*) N.D.= pod limitem detekce

Vzorek Chlumeč nad Cidlinou

Přestože se z lokality zdá, že je včelstvo umístěno v městské zástavbě, prvkovým složením odpovídá vzorkům, jejichž včelstva jsou umístěna přímo v přírodě. Platina v tomto vzorku nebyla detekována, stejně jako hliník a olovo. Koncentrace kobaltu je u toho vzorku nižší než u ostatních – dosáhla hodnoty 6,22 ng/g, zato koncentrace thallia je téměř 2x vyšší než u vzorků „přírodních“.

Tab. 13: Koncentrace kovových prvků – Chlumeck nad Cidlinou

Izotop	Koncentrace [ng/g] ± směrodatná odchylka
²⁷ Al	ND
⁵² Cr	12,8±0,7
⁵⁵ Mn	372±11
⁵⁷ Fe	423±9
⁵⁹ Co	6,22±0,3
⁶⁰ Ni	13,8±0,7
⁶³ Cu	61,9±2,8
⁶⁶ Zn	251±3,7
¹¹¹ Cd	0,583±0,01
¹⁹⁵ Pt	ND
²⁰⁵ Tl	2,756±0,2
²⁰⁸ Pb	ND

*) N.D.= pod limitem detekce

Vzorek Stráž pod Ralskem

V tomto vzorku nebyly detekovány izotopy platiny, olova ani hliníku. Nejvyšší koncentraci zaujímal izotop manganu, železa a zinku. Nejnižší koncentrace dosáhlo kadmium a thallium. Ani tento vzorek nepřekračuje stanovené limitní koncentrace kovů v medu.

Tab. 14: Naměřené koncentrace prvků – Stráž pod Ralskem

Izotop	Koncentrace [ng/g] ± směrodatná odchylka
²⁷ Al	ND
⁵² Cr	22,6±1,0
⁵⁵ Mn	742±9
⁵⁷ Fe	539±3
⁵⁹ Co	12,50±0,3
⁶⁰ Ni	65,9±1,1
⁶³ Cu	156±5,5
⁶⁶ Zn	274±6,5
¹¹¹ Cd	2,335±0,11
¹⁹⁵ Pt	ND
²⁰⁵ Tl	1,393±0,3
²⁰⁸ Pb	ND

*) N.D.= pod limitem detekce

Vzorek medu Rhodos

Koncentrace běžně zastoupených prvků, tedy manganu, železa a zinku se od medu českého příliš nelišily. V tomto vzorku byl však detekován hliník o koncentraci 1090 ng/g. Hodnoty kadmia a thallia jsou srovnatelné s medem českým, proto lze říci, že obsahem kovových prvků se med řecký od českého neliší.

Tab. 15: Koncentrace kovových prvků - Rhodos

Izotop	Koncentrace [ng/g] ± směrodatná odchylka
²⁷ Al	1090±11
⁵² Cr	31,9±1,5
⁵⁵ Mn	783±12
⁵⁷ Fe	653±7
⁵⁹ Co	21,88±1,3
⁶⁰ Ni	58,1±1,3
⁶³ Cu	145±6,1
⁶⁶ Zn	286±8,7
¹¹¹ Cd	2,513±0,16
¹⁹⁵ Pt	ND
²⁰⁵ Tl	1,432±0,2
²⁰⁸ Pb	ND

*) N.D.= pod limitem detekce

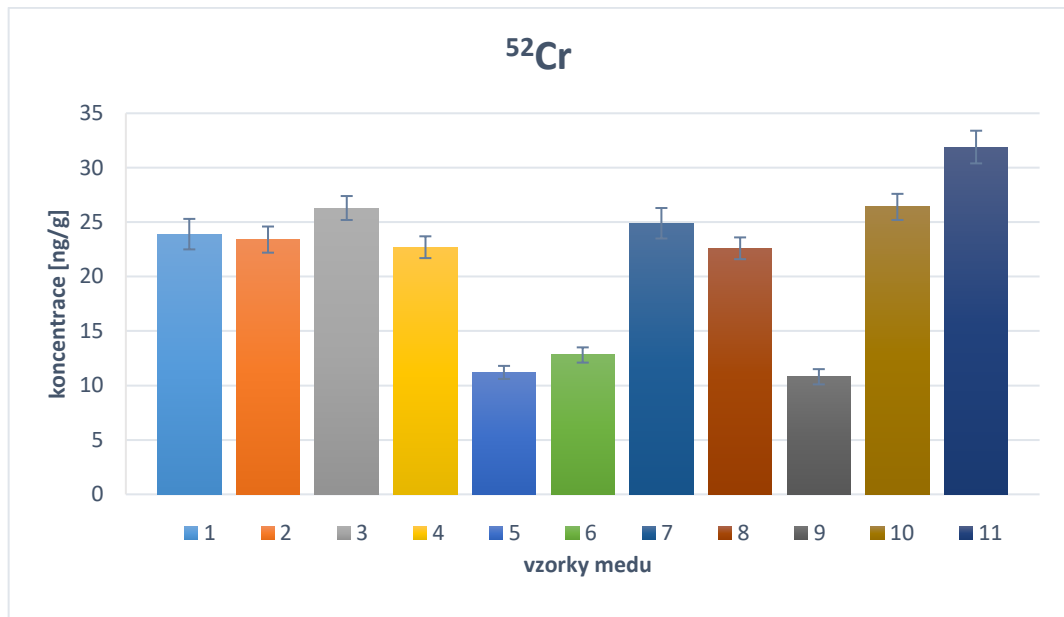
6.2 Obsah hliníku v medu

Hliník byl detekován pouze u 3 vzorků, konkrétně u vzorku z Krásna nad Bečvou, kde jeho koncentrace byla nejnižší a dosahovala hodnoty 0,665 µg/g. Dále u vzorku z Ústí nad Labem – zde dosáhla koncentrace hliníku 2,480 µg/g a také u vzorku původem z Rhodosu, koncentrace zde byla 1,090 µg/g.

6.3 Obsah chromu v medu

V přírodě běžně se vyskytující izotop ⁵²Cr byl stanoven ve vzorcích v rozsahu 11,2 – 31,9 ng/g. Nejvíce chromu, tedy 31,9 ng/g, obsahoval med původem z Rhodosu. Nejnižší hodnoty vykazovaly vzorky č. 5, 6 a 9. U ostatních vzorků byla koncentrace téměř stejná, v rozmezí od 22 do 26 ng/g.

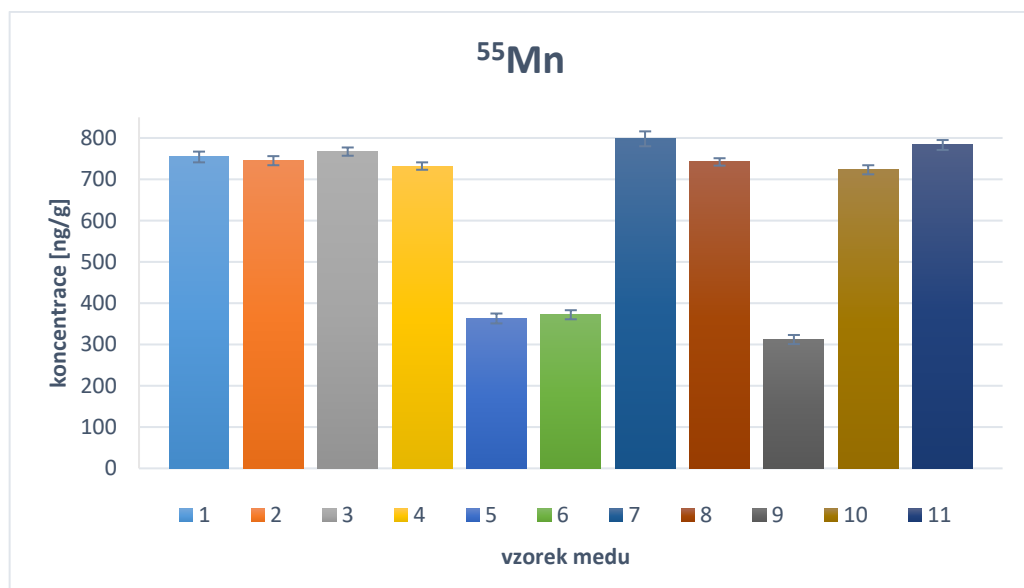
Obecně lze říci, že medy „městské“ obsahují až 2x méně chromu než medy „přírodní“.



Obr. 16: Koncentrace chromu v medu

6.4 Obsah manganu v medu

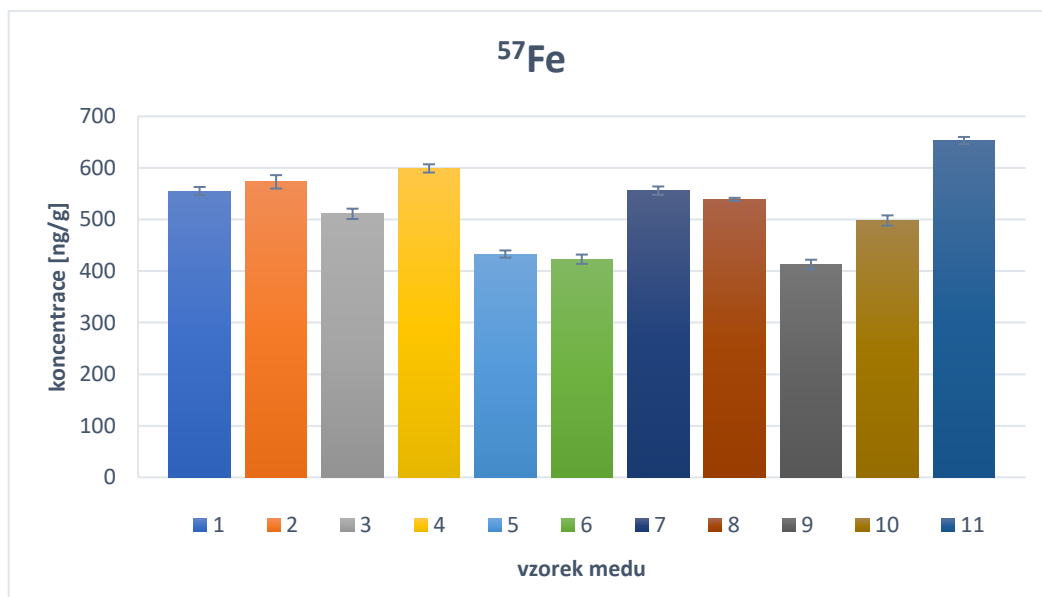
Mangan je běžnou složkou v medu, proto není překvapivá jeho vysoká koncentrace. Zajímavé ale je, že vzorky č. 5, 6 a 9 mají až 2x nižší obsah manganu. To může být způsobeno nižším obsahem manganu v půdě, ale také tím, že tyto vzorky pocházejí ze včelstev umístěných poblíž center měst.



Obr. 17: Koncentrace manganu v medu

6.5 Obsah železa v medu

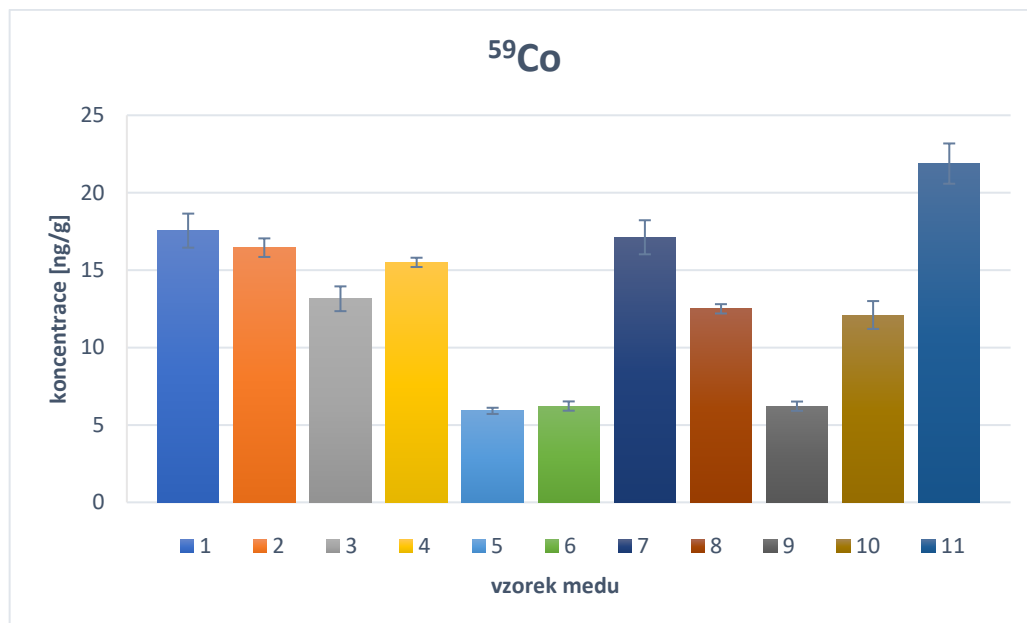
Dalším stanovovaným prvkem bylo železo. To je, stejně jako výše zmíněný mangan, běžnou složkou v medu. Koncentrace ve vzorcích se pohybovaly v rozmezí od 400 do 650 ng/g. Nejvíce železa obsahoval vzorek původem z Rhodosu, nejméně vzorek z Ústí nad Labem.



Obr. 18: Koncentrace železa v medu

6.6 Obsah kobaltu v medu

Izotop ^{59}Co byl rovněž stanovován. Zde se již ve srovnání s výše zmíněnými vzorky pohybuje jeho koncentrace pouze v desítkách ng/g. Nejvyšší koncentrace kobaltu byla analyzována ve vzorku č. 11 (Rhodos) – zde bylo naměřeno přes 20 ng/g. Většina vzorků obsahovala kobalt v rozmezí 10 – 15 ng/g.

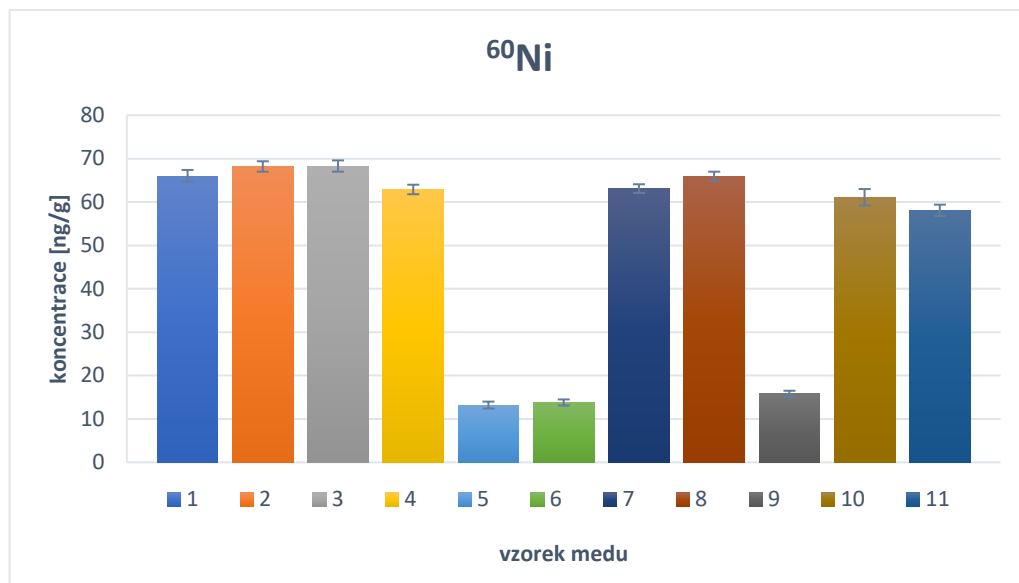


Obr. 19: Koncentrace kobaltu v medu

6.7 Obsah niklu v medu

Koncentrace niklu byla u většiny vzorků (kromě vzorků 5, 6 a 9) stejná a její rozsah je 60 – 70 ng/g. U tří zmiňovaných vzorků je koncentrace ve srovnání s ostatními nízká, ale mezi sebou není výrazně odlišná a pohybuje se v rozmezí mezi 13 – 15 ng/g. Téměř shodná koncentrace je u vzorků 1 – 4, což se dalo předpokládat, protože areál sběru nektaru těchto včel se protíná.

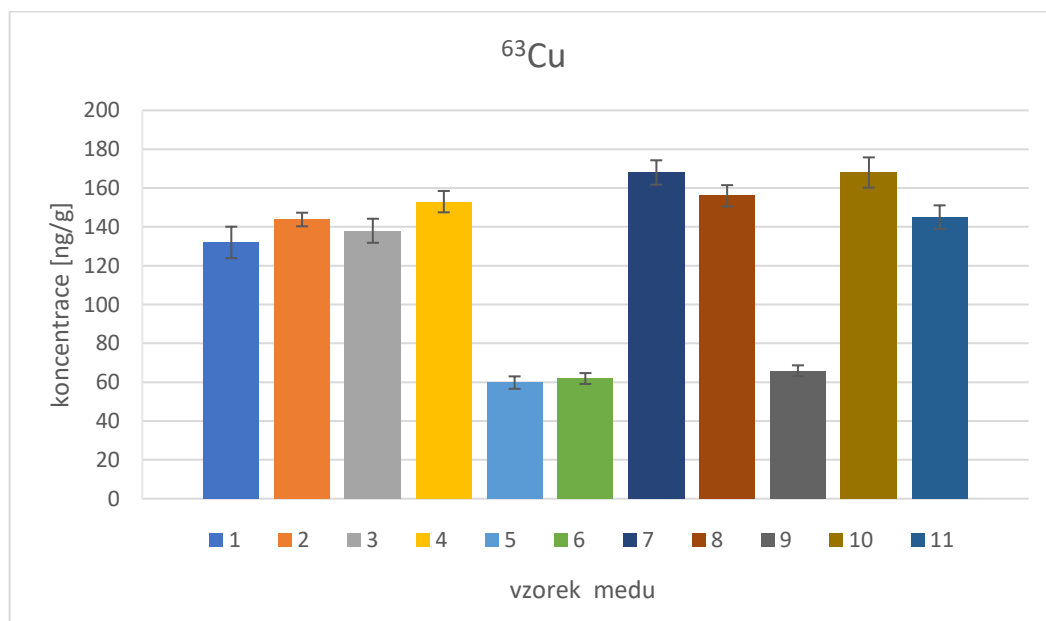
Po rozdělení dat dle lokality bylo zjištěno, že vzorky umístěny poblíž center měst vykazovaly velmi nízkou koncentraci niklu, na rozdíl od vzorků ze včelstev, které byly umístěny v přírodě. U vzorků „městských“ byla koncentrace niklu 13,2 ng/g, 13,8 ng/g a 15,8 ng/g. Vzorky „přírodní“ vykazovaly koncentrace v rozmezí 61,1 – 68,3 ng/g.



Obr. 20: Koncentrace niklu v medu

6.8 Obsah mědi v medu

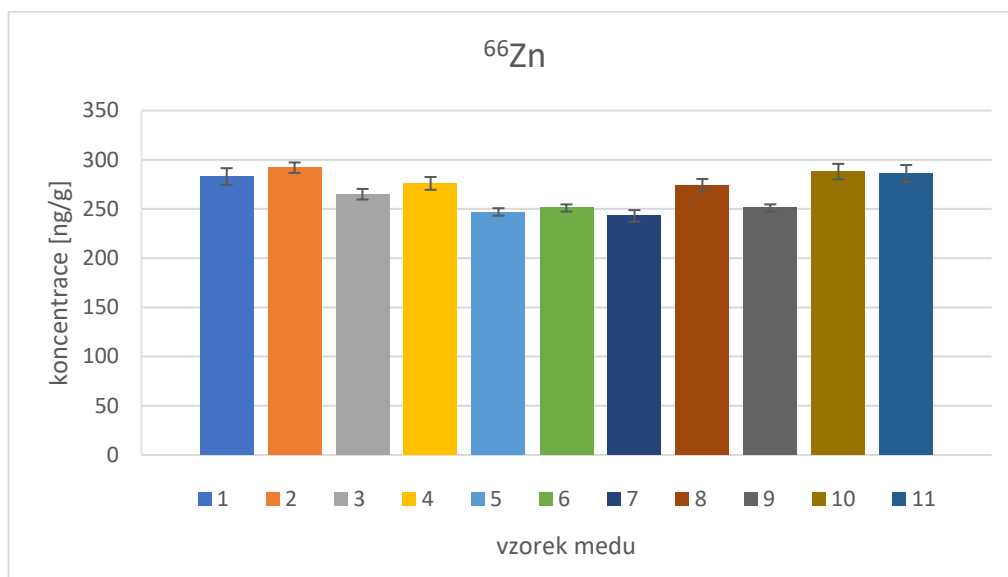
Měď je v medu zastoupena poměrně hojně. U vzorků 5, 6 a 9 jsou opět koncentrace velmi nízké. Ostatní vzorky obsahovaly měď v koncentraci od 130 do 170 ng/g.



Obr. 21: Koncentrace mědi v medu

6.9 Obsah zinku v medu

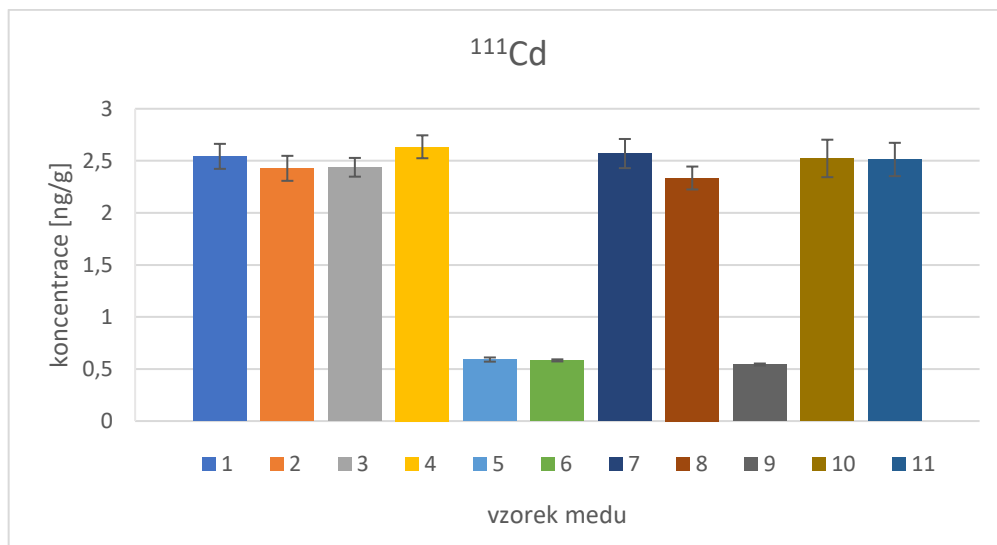
Zinek se ve všech vzorcích medu vyskytoval rovnoměrně. Rozdíly mezi jednotlivými vzorky jsou minimální. Graf ukazuje, že koncentrace zinku nepřesáhla 300 ng/g.



Obr. 22: Koncentrace zinku v medu

6.10 Obsah kadmia v medu

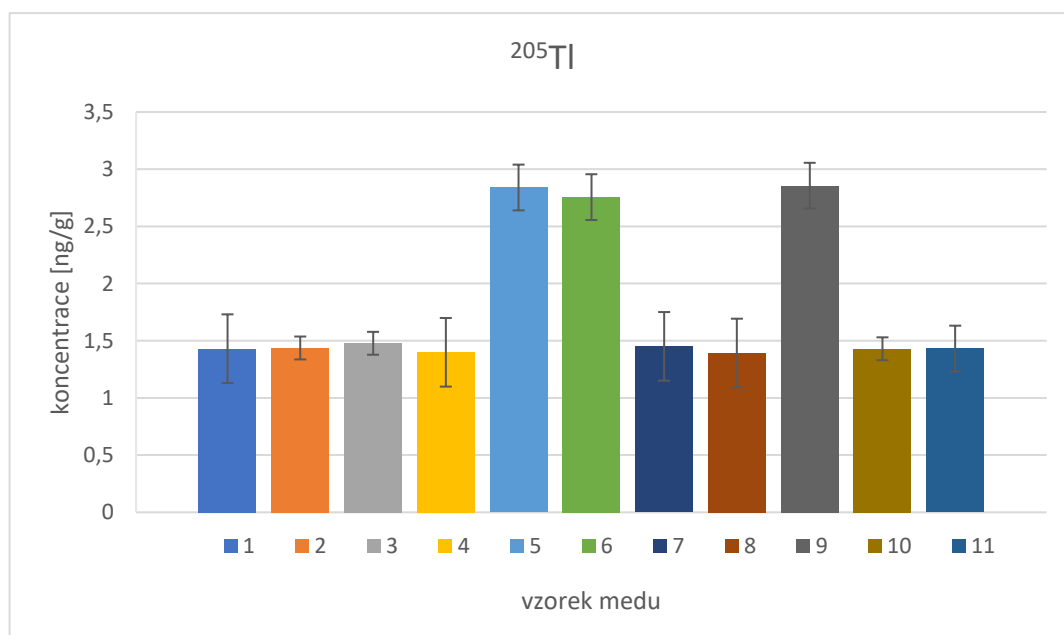
Kontaminace medu kadmiiem je možná především z používání zemědělských pesticidů. Velmi nízkou koncentraci kadmia vykazovaly vzorky č.5, 6 a 9. Na základě toho lze usoudit, že v okolí ostatních vzorků se vyskytuje vyšší obsah kadmia. Podle výzkumu, který byl proveden Státní veterinární správou, byla koncentrace kadmia v medu před 20 lety (tedy v roce 1998) 12,5 ng/g. O 10 let později, tedy v roce 2008, byla tato koncentrace snížena na 10 ng/g (Hornáčková, 2007). Podle analýzy této práce, tedy v roce 2018, dosáhla koncentrace kadmia asi 2,5 ng/g. To naznačuje, že za posledních 30 let koncentrace kadmia v medu klesla.



Obr. 23: Koncentrace kadmia v medu

6.11 Obsah thallia v medu

Thallium bylo stanovováno v mnoha multielementárních studiích medu. Je to kov, který byl dříve obsažen v pesticidech, konkrétně rodenticidech (v jedu na krysy). Nyní je tento jed zakázán. Nejvyšší koncentraci vykazaly vzorky číslo 5, 6 a 9. Ostatní vzorky obsahovaly do 1,5 ng/g thallia. Tyto koncentrace jsou v normě, jelikož thallium se v živočišných produktech vyskytuje v rozmezí 1 – 3 ng/g (Szefer, Nriagu, 2007).



Obr. 24: Koncentrace thallia v medu

6.12 Obsah platiny v medu

Platina byla v uvedených vzorcích detekována pouze čtyřikrát. Jednalo se o vzorek z Bojkovic, Pitína, Krásna nad Bečvou a Vsetína. Koncentrace dosáhly hodnot v rozmezí 0,214 – 0,232 ng/g.

Obsah platiny se v současnosti zvyšuje v závislosti na použití sloučeniny tohoto prvku jako katalyzátorů v automobilovém průmyslu. Hlavním zdrojem emisí je tedy doprava. Přítomnost platiny byla prokázána v rostlinách blízko pozemní komunikace, kdy listy obsahovaly 0,8 – 2,5 ng/g platiny. V půdě byla koncentrace platiny v rozmezí 0,03 – 0,260 ng/g a v medu $\leq 0,002$ ng/g (IAEA, 2005). Podle těchto údajů je obsah platiny v těchto vzorcích shodný s obsahem platiny v půdě.

6.13 Obsah olova a rtuti v medu

Obsah těchto prvků byl v analyzovaných vzorcích medu pod limitem detekce, nebyly tedy obsaženy v žádném ze vzorků. Podle studie Horňáčkové (2007), která se zabývá obsahem těchto prvků v medu, byla koncentrace olova v roce 1998 v medu 80 ng/g, v roce 2008 již jen 10,5 ng/g a tato práce nedetekovala žádný obsah olova. Lze tedy říci, že za posledních 30 let se obsah olova v medu snížil až pod limit detekce.

Obsah rtuti v medu zaznamenal podobný vývoj. Podle výše zmíněné studie obsahoval med v roce 1998 10 ng/g rtuti, o 10 let později již pouze 1,2 ng/g a tato práce nedetekovala obsah rtuti v žádném ze vzorků. Rtuť obsažená v medu je tedy také pod limitem detekce.

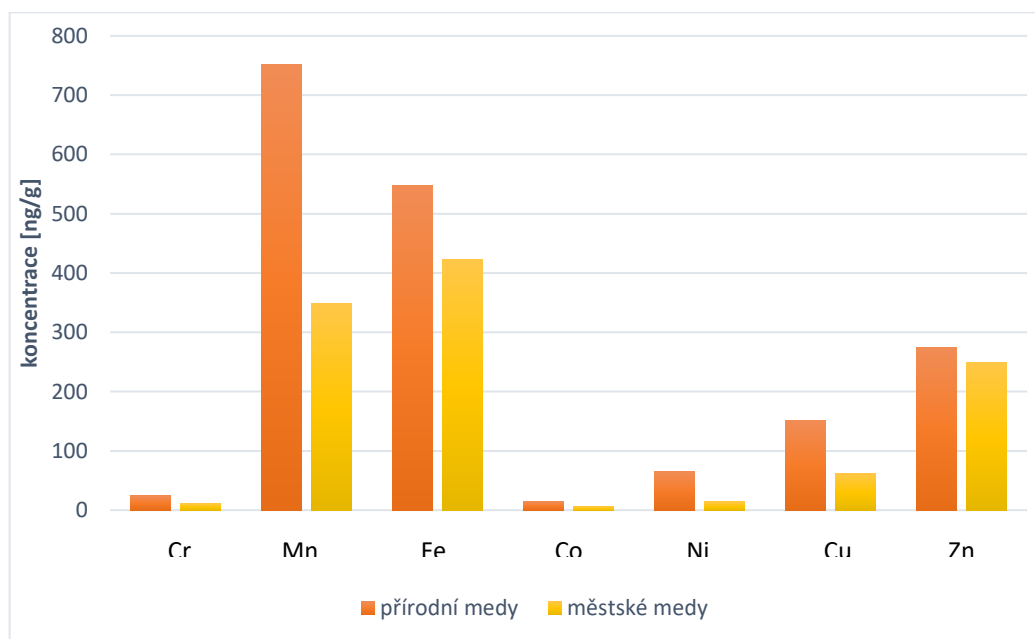
6.14 Zhodnocení

Vzorky byly rozděleny podle toho, co se nachází v přímém sousedství včelínu, na vzorky přírodní a městské. Za vzorky přírodní byly považovány takové vzorky, které mají v bezprostřední blízkosti pouze zahrady, louky, lesy nebo zemědělsky obdělávané plochy. Za vzorky městské byly považovány ty vzorky, jejichž včelín leží přímo v zastavěné oblasti nebo v centru města. Za vzorky městské byly označeny medy č. 5, 6 a 9, za medy přírodní pak všechny ostatní.

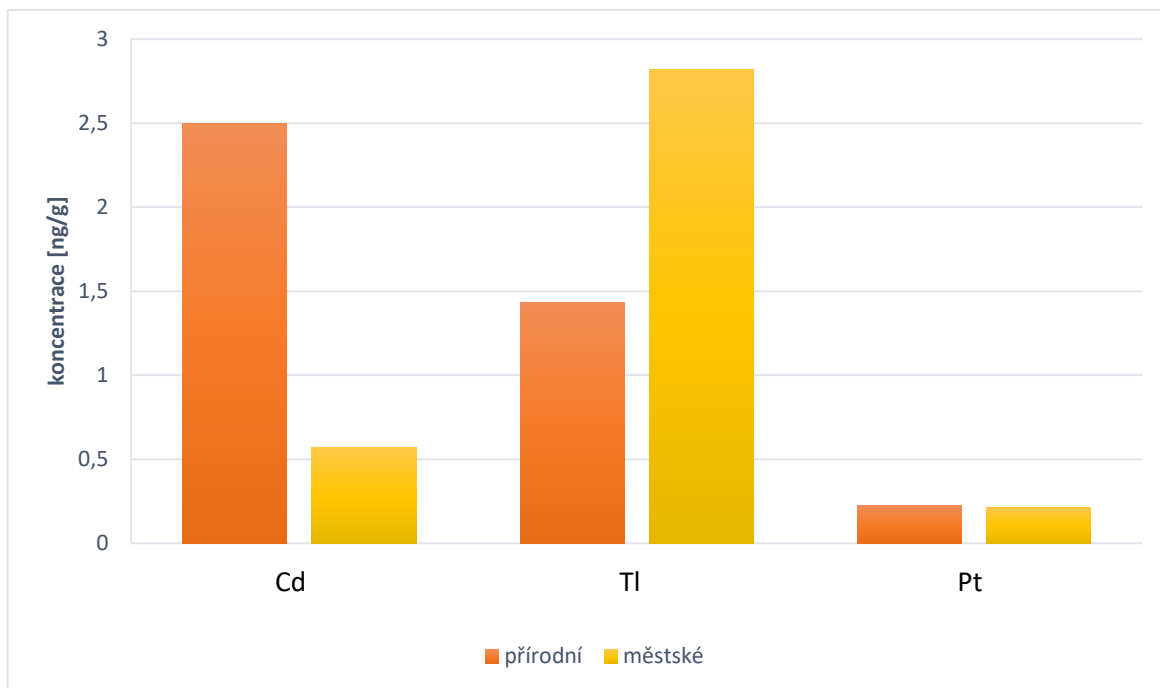
Grafy níže (obr.25, obr. 26) zobrazují rozdíly průměrné koncentrace kovových prvků mezi medy přírodními a městskými. Z prvního grafu vychází, že koncentrace biogenních prvků, tedy železa, manganu zinku a mědi jsou vyšší u vzorků přírodních než u vzorků městských.

Tento rozdíl je nejvíce zaznamenán u manganu, kdy přírodní medy jej obsahují 2,5x více. Stejně je tomu tak i u mědi. Rozdíl koncentrace železa v medech nebyl tak výrazný, ovšem u přírodního medu rovněž převažuje. Obsah zinku je v obou typech medů téměř vyrovnaný, rozdíl mezi koncentracemi je pouze 25 ng. Zajímavé je, že průměrný obsah niklu je u medů městských 4,5x nižší než u medů přírodních.

Druhý graf zobrazuje rozdíly mezi koncentracemi kadmia, thallia a platiny. Zatímco koncentrace u medů přírodních je koncentrace kadmia vyšší, u medů městských je vyšší koncentrace thallia. Zvýšená koncentrace thallia je zřejmě zapříčiněna sběrem nektaru z květů brukve řepky, ve které se thallium koncentruje snadněji a více než v jiných rostlinách. Zdrojem thallia je v tomto případě pravděpodobně nektar brukve řepky (Pavličková, *et al.*, 2006). V koncentraci platiny je mezi těmito medy minimální rozdíl. Průměrný obsah platiny ve vzorcích se pohyboval v rozmezí 0,214 – 0,223 ng/g.



Obr. 25: Srovnání průměrné koncentrace kovových prvků mezi medy



Obr. 26: Srovnání průměrné koncentrace kadmia, thallia a platiny mezi medy

ZÁVĚR

Účelem této diplomové práce bylo stanovit koncentrace kovových prvků, zejména pak platiny, ve vzorcích medu. Jednotlivé vzorky pocházely z různých prostředí. Celkem 4 vzorky pocházely z CHKO Bílé Karpaty, 3 vzorky byly městského typu (včelín byl v těsném sousedství obytné zástavby), 3 vzorky měly včelíny umístěny v přírodě, ale ne v CHKO a jeden vzorek pocházel ze zahraničí, konkrétně z řeckého ostrova Rhodos. Jednalo se nejčastěji o medy lipové (3 vzorky), květové (2 vzorky), analyzován byl 1 vzorek medu kaštanového a zbylé vzorky obsahovaly med smíšený.

Protože se jednalo o vzorky biologické, byly podrobeny mikrovlnnému rozkladu, tedy zmineralizovány. Poté byly stanoveny koncentrace kovových prvků v jednotlivých vzorcích pomocí ICP-MS.

Analýzou bylo zjištěno, že některé kovy jsou kontaminovány hliníkem. Tato kontaminace byla pravděpodobně způsobena použitím zastaralých včelařských nádob, jelikož hliník byl přítomen pouze ve 3 vzorcích, a ve srovnání s ostatními hodnotami byly tyto koncentrace v řádech tisíců ng/g.

Největší koncentrace v medu vykazovaly prvky jako mangan, železo, zinek a měď, které jsou řazeny mezi běžné biogenní prvky hojně se vyskytující v přírodě. Koncentrace manganu se pohybovaly v rozmezí 350 – 800 ng/g, obsah železa 400 – 650 ng/g, zinku 245 – 292 ng/g a mědi 130 – 170 ng/g. Minoritní skupinu tvořil obsah niklu, chromu a kobaltu. Nikl byl zastoupen ve vzorcích medu v rozmezí 13 – 68 ng/g, chrom 11 – 31 ng/g a kobalt 6 – 22 ng/g.

Mezi nejrizikovější kovové prvky, které byly v medu analyzovány, patří kadmium, thallium, platina a olovo. Jedná se o toxické kovy, které jsou ve vyšších koncentracích jak v potravině, tak i v prostředí, nežádoucí. Pro kadmium a olovo jsou stanoveny limitní koncentrace. Pro olovo je stanovena limitní koncentrace v medu na 25 ng/g, nicméně olovo nebylo detekováno ani v jednom ze vzorků, a tak tuto koncentraci samozřejmě nepřesahuje. Pro kadmium je stanovena limitní koncentrace v medu na 7 ng/g. Ve vzorcích bylo stanoveno kadmium v rozsahu 0,5 – 2,5 ng/g, koncentrace kadmia tedy rovněž není nadlimitní. Zajímavý je obsah thallia, který 3 vzorky vykazovaly zvýšený ve srovnání se vzorky ostatními. Důvodem je pravděpodobně obsah nektaru z květu brukve řepky, která thallium akumuluje. Koncentrace thallia ve vzorcích byly v rozmezí 1,4 – 2,9 ng/g. Pro thallium nebyly nalezeny limitní koncentrace v medu.

Stanovení platiny v medech není tak rozšířeno jako stanovení obsahu těžkých kovů. Hlavním zdrojem emisí platiny je automobilový průmysl, který tento prvek společně s dalšími platinovými kovy používá do automobilových katalyzátorů. Obsah platiny byl stanoven pouze ve 4 vzorcích medu a koncentrace byla v rozmezí 0,214 – 0,232 ng/g. Pro platinu nebyla nalezena koncentrace, která by udávala její maximální obsah v medu či jiných potravinách.

Tato práce analyzovala různé typy medu z odlišných lokalit. Výkyvy koncentrací jednotlivých prvků jsou způsobeny právě odlišným životním prostředím. V okolí odebraných prvků nebyl stanoven žádný pevný emisní zdroj, ze kterého by byly uvolňovány kontaminanty do medu. Uvedené med nepřesahovaly stanovené limitní koncentrace kontaminantů v medu. Dle mého názoru by však měly být kontrolovány i obsahy thallia a platiny, pro které v současné době neplatí žádné stanovené limity.

Rozdíly mezi medy z CHKO a medy z nechráněných krajinných oblastí či města nebyly nijak výrazné, a tak lze říci, že pokud bychom použili med jako bioindikátor životního prostředí, není v lokalitách vzorků přílišné zatížení těžkými kovy.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- ADAMEC Vladimír, Roman LIČBINSKÝ a Lucie SIKOROVÁ, 2011. Platinové kovy z automobilových katalyzátorů v životním prostředí. *Chemické listy*. (105), 361-366. Dostupné z: http://www.w.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_05_361-366.pdf
- BAIRD, Colin a Michael CANN. *Environmental chemistry*. 5th ed. New York: W.H. Freeman and Company, 2012, s. 519-569. ISBN 978-1-4292-7704-4.
- BATELKOVÁ, Petra, Ivana BORKOVCOVÁ, Olga ČELECHOVSKÁ, Lenka VORLOVÁ a Klára BARTÁKOVÁ. Polycyclic aromatic hydrocarbons and risk elements in honey from the South Moravian region (Czech Republic). *Acta Veterinaria Brno*. 2012, 81(2), 169-174. DOI: 10.2754/avb201281020169. ISSN 0001-7213. Dostupné z: <https://actavet.vfu.cz/81/2/0169/>.
- CIOBANU, Oana a Hortensia RĂDULESCU, 2016. Monitoring of heavy metals residues in honey. *Research Journal of Agricultural Science*. 48(3), 9-13.
- Codex Alimentarius. International food standards: General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed*, 1995. Food and Agriculture Organization of the United Nations, World Health Organization.
- DA SILVA, Priscila Missio, Cony GAUCHE, Luciano Valdemiro GONZAGA, Ana Carolina Oliveira COSTA a Roseane FETT. Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chemistry*. 2016, 196, 309-323 DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.09.051. ISSN 03088146.
- DOBROVODA, Ivan. *Včelie produkty a zdravie*. Bratislava: Príroda - Bratislava, 1986. ISBN 64-109-86.
- DUFFUS, JH. Heavy Metals"—A Meaningless Term? *Pure and Applied Chemistry*. 2002, 74(5), 793–807.
- ERBILIR, Feryal a Özlem ERDOĞRUL. Determination of Heavy Metals in Honey in Kahramanmaraş City, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2005, 109(1-3), 181-187. DOI: 10.1007/s10661-005-5848-2. ISSN 0167-6369.
- FRANK, R. *Zázračný med*. Líbeznice: Víkend, 2010. 124 s. ISBN 978-80-7433-024-7.
- HERRERO-LATORRE, C., J. BARCIELA-GARCÍA, S. GARCÍA-MARTÍN a R.M. PEÑA-CRECENTE. The use of honeybees and honey as environmental bioindicators for

metals and radionuclides: a review. *Environmental Reviews*. 2017, 25(4), 463-480 DOI: 10.1139/er-2017-0029. ISSN 1181-8700.

HORŇÁČKOVÁ, J., 2007: Výsledky monitoringu cizorodých látek v medu za rok 2006. *Včelařství*, 60, 206-207.

HOU, X. JONES, B.: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. *Encyklopedia of Analytical Chemistry*. 2000, 9468–9485.

LOUČKA, Tomáš. *Chemie životního prostředí*. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí, 2014. ISBN 978-80-7414-751-7.

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*. 617(1-2), 11-17. DOI: 10.1016/j.aca.2008.01.038. ISSN 00032670.

MADER, Pavel a Eva ČURDOVÁ, 1997. Metody rozkladu biologických materiálů pro stanovení stopových prvků. *Chemické listy*. (91), 227-236.

MESTEK, Oto, 2010. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem: pracovní text pro Podzemní výukové středisko JOSEF. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2005. Nuclear Analytical Methods for Platinum Group Elements. Vienna: IAEA. ISBN 92-0-102405-3, 2.

PANÁČEK, Aleš a Anna BALZEROVÁ, 2013. *Základy toxikologie a ekotoxikologie*. Olomouc: UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI. Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikální chemie.

PAVLÍČKOVÁ, J., Zbírál, J., Smetanová, M., Habarta, P., Houserová, P., Kubáň, V., 2006. Uptake of thallium from artificially contaminated soils by kale (*Brassica oleracea* L. var. acephala). *PLANT SOIL ENVIRONMENT*, 52, 544–549.

PAVLIŠ M. Toxické kovy – pomocný studijní materiál k předmětu ekotoxikologie. UPOL, 2005.

Rezidua pesticidů v potravinách – zdravotní rizika a aktuální stav, 2015. *Státní zdravotní ústav*.

RIDDLE, Sharla, 2016. The Chemistry of Honey. *Bee Culture: The Magazine of American Beekeeping*. Dostupné z: <https://www.beeeculture.com/the-chemistry-of-honey/>

SEKM INFO: *Systém evidence kontaminovaných míst*, 2009. Ministerstvo životního prostředí: Odbor environmentálních rizik a ekologických škod. Dostupné z: <http://www.sekm.cz/>

SENGUPTA, AK. *Environmental Separation of Heavy Metals: Engineering Processes; Principles of Heavy Metals Separation*. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 2002. ISBN 1566768845.

SZEFER, Piotr a Jerome O. NRIAGU. *Mineral components in foods*. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, 2007. ISBN 9780849322341, 223.

ŠEBKOVÁ, M. *Koloběh vybraných kovových prvků v životním prostředí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008, 13-14. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.

ŠTERN, Petr, *Základy instrumentální analýzy v klinické biochemii*. In: Schneiderka (Ed): *Vybrané kapitoly z klinické biochemie*, 1998. Dostupné z: <http://www1.lf1.cuni.cz/~kocna/biochem/text11.htm>.

TOMŠÍK, B. *Včelařství*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1953. 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.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

apod.	a podobně
BCF	biokoncentrační faktor
CNS	centrální nervová soustava
FAO	Organizace pro výživu a zemědělství
mj.	mimo jiné
např.	například
POPs	perzistentní organické polutanty
tj.	to je
tzv.	tak zvaný
WHO	Světová zdravotnická organizace

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Difuze znečištěných substancí v prostředí a jejich přechod do včel a včelích produktů (upraveno dle Solyman <i>et al.</i> , 2016)	16
Obr. 2: Emise těžkých kovů v ovzduší, 2005-2015 (upraveno dle Statistické ročenky životního prostředí České republiky 2017)	23
Obr. 3: Instrumentace ICP-MS	26
Obr. 4: Schéma plazmové hlavice (Mestek, 2010).	27
Obr. 5: Schéma postupu experimentu	32
Obr. 6: Umístění včelstva - Záhorovice	33
Obr. 7: Umístění včelstva – Bojkovice	34
Obr. 8: Umístění včelstva - Pitín	35
Obr. 9: Umístění včelstva – Valašské Meziříčí	35
Obr. 10: Umístění včelstva - Vsetín.....	36
Obr. 11: Umístění včelstva – Ústí nad Labem.....	36
Obr. 12: Umístění včelstva – Povrly.....	37
Obr. 13: Umístění včelstva – Chlumeck nad Cidlinou	38
Obr. 14: Umístění včelstva – Stráž pod Ralskem	38
Obr. 15: Průniky areálů včelstev.....	44
Obr. 16: Koncentrace chromu v medu.....	52
Obr. 17: Koncentrace manganu v medu	52
Obr. 18: Koncentrace železa v medu	53
Obr. 19: Koncentrace kobaltu v medu	54
Obr. 20: Koncentrace niklu v medu.....	55
Obr. 21: Koncentrace mědi v medu	55
Obr. 22: Koncentrace zinku v medu	56
Obr. 23: Koncentrace kadmia v medu	57
Obr. 24: Koncentrace thallia v medu	57
Obr. 25: Srovnání průměrné koncentrace kovových prvků mezi medy	59
Obr. 26: Srovnání průměrné koncentrace kadmia, thallia a platiny mezi medy.....	60

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Limitní koncentrace prvků v medu.....	14
Tab. 2: Mobilita a dostupnost kovových prvků (Šebková, 2008).....	19
Tab. 3: Program při mikrovlnném rozkladu	31
Tab. 4: Přehled měřených prvků.....	31
Tab. 5: Legenda číselných označení	40
Tab. 6: Koncentrace kovových prvků – Záhorovice.....	41
Tab. 7: Koncentrace kovových prvků - Bojkovice	42
Tab. 8: Koncentrace kovových prvků – Pitín	43
Tab. 9: Koncentrace kovových prvků –Valašské Meziříčí.....	45
Tab. 10: Koncentrace kovových prvků - Vsetín	46
Tab. 11: Koncentrace kovových prvků – Ústí nad Labem	47
Tab. 12: Koncentrace kovových prvků – Povrly	48
Tab. 13: Koncentrace kovových prvků – Chlumeck nad Cidlinou.....	49
Tab. 14: Naměřené koncentrace prvků –Stráž pod Ralskem.....	50
Tab. 15: Koncentrace kovových prvků - Rhodos	51

SEZNAM PŘÍLOH

P I: Lokality vzorků medu

PŘÍLOHA P I: LOKALITY VZORKŮ ČESKÉHO MEDU

