

Stanovení poměrů Cd a Zn v potravinách

Bc. Martina Málková

Diplomová práce
2023



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav technologie potravin

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Martina Málková**
Osobní číslo: **T20055**
Studijní program: **N0721A210004 Technologie potravin**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Stanovení poměrů Cd a Zn v potravinách.**

Zásady pro vypracování

I. Teoretická část

Charakterizace prvků Cd a Zn obecně.

Výskyt těchto prvků v životním prostředí a jejich vstup do potravního řetězce člověka.

Metody stanovení těchto prvků v potravinách.

II. Praktická část

Příprava vybraných vzorků pro analýzu.

Stanovení Cd a Zn ve vybraných potravinářských vzorcích.

Vyhodnocení a význam těchto prvků z toxikologického a výživového hlediska.

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

Seznam doporučené literatury:

- [1] VELÍŠEK, J. Chemie potravin 2. Pelhřimov: OSSIS, 1999
- [2] BENCKO, V., M. CIKRT a J. LENER. Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. Praha: Grada Publishing, spol. s.r.o., 1995
- [3] CIBULKA, J. a kolektiv. Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Praha: Academia, 1991
- [4] GREENWOOD, N. N. a A. EARNSHAW. Chemie prvků. Praha: Informatorium, 1993
- [5] JANČA, J. Co nám chybí – kovy, jiné prvky a vitamíny v lidském těle. Praha: EMINENT, 1991

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Miroslav Fišera, CSc.**
Ústav analýzy a chemie potravin

Datum zadání diplomové práce: **31. prosince 2022**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2023**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Robert Gál, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 20. února 2023

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena především na stanovení poměru kadmia a zinku v potravinách, a to konkrétně ve skořápkových plodech a semenech. Jsou zde popsány charakteristiky obou prvků a jejich doručné denní dávky nebo naopak maximální tolerovaný limit. Příznaky a důsledky jejich nadbytku nebo deficitu na lidský organismu. Dále je zde popsán jejich výskyt v životním prostředí a vstup do potravního řetězce člověka.

V praktické části byla popsána metoda mineralizace vzorků a princip analýzy potravin pomocí ICP-MS, vyhodnocení výsledku měření poměru kadmia a zinku a porovnání s platnou legislativou. Vyhodnocení indexu znečištění kovy (MPI), kde byly diskutovány koncentrace těžkých kovů jako As, Cd, Hg, Pb.

Cílem této práce bylo zjištění a shromáždění co nejkompexnějších informací o současné situaci a problematice výskytu těžkých kovů ve skořápkových plodech a olejnatých semenech.

Klíčová slova: kadmium, zinek, potraviny, skořápkové plody, semena, ICP-MS, MPI

ABSTRACT

This diploma thesis is mainly focused on the determination of the ratio of cadmium and zinc in food, specifically in nuts and seeds. The characteristics of the two elements and their deliverable daily doses or, conversely, maximum tolerated doses are described. The symptoms and consequences of their excess or deficiency in the human body are described, as well as their occurrence in the environment and their entry into the human food chain.

In the practical part, the method of sample mineralization and the principle of food analysis by ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) were described, the result of cadmium/zinc ratio measurements were evaluated and compared with the current legislation. Evaluation of the Metal Pollution Index (MPI) where the concentrations of heavy metals such as As, Cd, Hg, Pb were commented.

The aim of this work was to find out and collect as comprehensive information as possible on the current situation and issues of heavy metals in nuts and oilseeds.

Keywords: cadmium, zinc, food, nuts, seeds, ICP-MS, MPI

Děkuji doc. Ing. Miroslavu Fišerovi, CSc. za vedení při zpracování diplomové práce.

Poděkování také patří mé rodině, především trpělivému manželovi a dětem za podporu při studiu.

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

OBSAH

I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 CHARAKTERIZACE PRVKŮ CD A ZN OBECNĚ	11
1.1 MINERÁLNÍ LÁTKA.....	11
1.1.1 DĚLENÍ MINERÁLNÍCH LÁTEK.....	11
1.2 KADMIUM.....	12
1.2.1 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ VLASTNOSTI	13
1.2.2 VÝSKYT, ZDROJE A POUŽITÍ.....	13
1.2.3 TOXICITA KADMIA.....	13
1.3 ZINEK.....	15
1.3.1 FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI.....	15
1.3.2 VÝSKYT, ZDROJE A POUŽITÍ.....	15
1.3.3 BIOGENITA A METABOLISMUS	15
2 VÝSKYT TĚCHTO PRVKŮ V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ A JEJICH VSTUP DO POTRAVNÉHO ŘETĚZCE ČLOVĚKA.....	17
2.1 VÝSKYT TĚŽKÝCH KOVŮ V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ.....	17
2.2 VSTUP PRVKŮ DO POTRAVNÍHO ŘETĚZCE.....	17
2.2.1 KONTAMINACE OVZDUŠÍ.....	18
2.2.2 KONTAMINACE VODY.....	19
2.2.3 KONTAMINACE PŮDY	19
3 DRUHY SLEDOVANÝCH VZORKŮ OŘECHŮ A SEMEN.....	21
3.1 SUCHÉ SKOŘÁPKOVÉ PLODY.....	21
3.1.1 VLAŠSKÝ OŘECH	22
3.1.2 JÁDRA LÍSKOVÝCH OŘECHŮ	22
3.1.3 MANDLE.....	22
3.1.4 JÁDRA KEŠU OŘECHŮ	22
3.1.5 JÁDRA PARA OŘECHŮ	22
3.1.6 JÁDRA PINIOVÝCH OŘÍŠKŮ.....	22
3.2 OLEJNATÁ SEMENA	23
3.2.1 SLUNEČNICE.....	23
3.2.2 TYKEV.....	23
3.2.3 SEZAM.....	23
3.2.4 LEN	24
3.3 LEGISLATIVA	24

4	METODY STANOVENÍ TĚCHTO PRVKŮ V POTRAVINÁCH.....	25
4.1.1	POPIS METODY	26
4.1.2	PRINCIP METODY	27
II	PRAKTICKÁ ČÁST	30
5	PŘÍPRAVA VYBRANÝCH VZORKŮ PRO ANALÝZU.....	31
5.1	MOKRÝ ROZKLAD	31
5.2	POUŽITÉ POMŮCKY A PŘÍSTROJE.....	32
5.3	REAGENCIE.....	32
5.4	VZORKY A JEJICH PŘÍPRAVA	33
5.4.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	33
5.5	METODA ROZKLADU	34
6	STANOVENÍ CD A ZN VE VYBRANÝCH POTRAVINÁCH	35
6.1	ICP-MS MĚŘENÍ	35
6.2	STANOVENÍ POMĚRU CD.....	36
6.3	STANOVENÍ POMĚRU ZN.....	37
6.4	INDEX ZNEČIŠTĚNÍ KOVY	38
7	VYHODNOCENÍ A VÝZNAM KADMIA A ZINKU Z TOXIKOLOGICKÉHO A VÝŽIVOVÉHO HLEDISKA.....	42
7.1	DISKUSE A POROVNÁNÍ NAMĚŘENÝCH HODNOT ZINKU A KADMIA.....	42
	ZÁVĚR	45
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	46
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	51
	SEZNAM OBRÁZKŮ	52
	SEZNAM TABULEK.....	53
	SEZNAM PŘÍLOH.....	54
	PŘÍLOHA P I: KALIBRACE ICP-MS	55
	PŘÍLOHA P II: VYHODNOCENÍ PRVKŮ ICP-MS.....	61

ÚVOD

Tato diplomová práce se zabývá populárními ořechy a semena v lidské dietě jako jsou mandle, kešu ořechy, para ořechy, lískové ořechy, vlašské ořechy a vybraná semena jako sezamové semínko, len, pinie, slunečnici a semínka tykve. Ořechy a jedlá semena jsou uznávány a konzumovány po celém světě pro svoji zajímavou výživovou hodnotu a potenciálně kladný vliv na zdraví. Obsahují vysoké hladiny bioaktivních sloučenin, jako jsou antioxidanty, esenciální mastné kyseliny, vitamíny, esenciální aminokyseliny a také esenciální minerální látky.

Rostoucí koncentrace kontaminantů v životním prostředí člověka je hygienickým problémem. Kovy nepodléhají chemické degradaci, ale kumulují v životním prostředí, odkud se dostávají do potravního řetězce člověka. Těžké kovy mohou vstupovat do vazeb s organickými látkami, tím se pak může významně zvýšit jejich toxicita.

V periodické soustavě prvků nacházíme oba kovové prvky ve skupině II.b společně, avšak biologického hlediska jsou prvky Zn a Cd pozoruhodný protikladem, zatímco zinek je jeden z nejdůležitějších a zřejmě nezbytných kovů pro jakékoliv formy života, zastává širokou škálu významných funkcí. Pak druhý prvek, kadmium žádnou pozitivní biologickou úlohu nemá, ba naopak patří k mezi nejtoxičtější prvky kumulující se v ledvinách, slezině a játrech.

Nedostatek, ale i přebytek, minerálních látek v potravě může být původcem některých onemocnění. Jestliže je jich v potravě nedostatek, mohou místo důležitých prvků zastoupit prvky škodlivé a ty pak způsobovat zdravotní problémy.

Obsah esenciálního zinku a toxického kadmia ve studovaných vzorcích byly měřeny hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Analyzován byl roztok kyselého mineralizovaného vzorku za pomoci mikrovlnného systému.

Naměřené koncentrace byly vyhodnoceny průměrem tří analýz a byly mezi sebou porovnány poměry kadmia a zinku.

Také byl stanoven index znečištění kovy (MPI), do kterého byly zahrnuty prvky Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, V.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CHARAKTERIZACE PRVKŮ CD A ZN OBECNĚ

1.1 Minerální látky

V potravinách je možné sledovat chemické složení jako látkové složení, tzn. zastoupení jednotlivých sloučenin a také jako elementární složení, tj. obsah jednotlivých prvků. Sušina tvoří převážnou část hmoty potravin tvoří organogenní prvky především uhlík, kyslík, vodík, dusík, fosfor a síra. [1]

Dalšími chemickými prvky obsažené v potravinách jsou minerální látky, ty obvykle definujeme jako prvky obsažené v popelu. Přesněji řečeno jsou ty chemické prvky, jež, zůstávají ve vzorku potravin po úplné oxidaci organického podílu. [1]

Obsah minerálních látek se mezi jednotlivými potravinami velmi liší i uvnitř jednotlivých komodit mohou být proměnlivá množství. Tvoří přibližně 0,5 -3 % hmotnostních dle matrice vzorku. [1]

1.1.1 Dělení minerálních látek

- Dle množství výskytu můžeme minerální látky dělit do tří skupin:

Majoritní minerální prvky vyskytují se v potravinách ve větším množství, obvykle ve 100 až 10 000 mg.kg⁻¹. Mezi ně se řadí sodík, draslík, hořčík, vápník, chlór, fosfor a síra.

Minoritní minerální prvky, které jsou v potravinách obsaženy v množství několik 10 až 100 mg.kg⁻¹. Tyto prvky obvykle tvoří přechod do prvků stopových a řadí se sem železo a zinek.

Stopové prvky jsou zastoupeny v nejnižších koncentracích okolo desítek mg.kg⁻¹ a méně. Mezi potravinářské důležité stopové prvky patří hliník, arsen, bor, kadmium, kobalt, chrom, měď, flór, železo, rtuť, jód, mangan, nikl, olovo, selen, cín a zinek. [1]

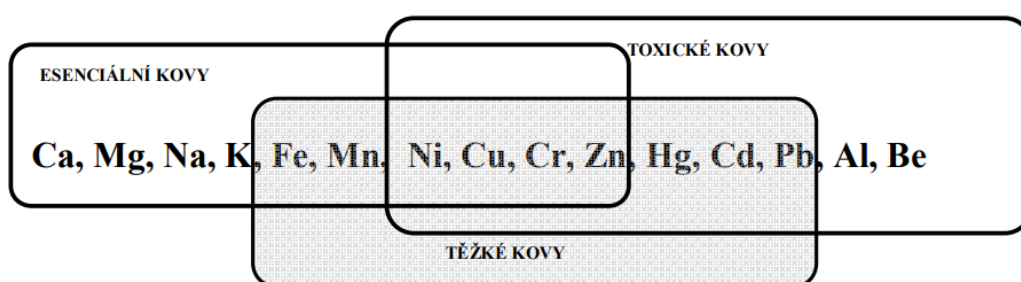
- Dle fyziologického významu lze minerální látky dělit do následujících tří skupin:

Esenciální prvky, též takzvané biogenní, životvorné prvky, jež jsou nezbytné pro organismus, které musí být přijímány v určitém množství potravou. Řadí se sem všechny prvky majoritní a řada stopových prvků jako je i zinek. [1]

Neesenciální prvky jsou fyziologicky indiferentní, bez prokázané biologické funkce, nebo nejsou významně toxické. Tyto prvky někdy doprovází esenciální prvky, např. lithium doprovází sodík a patří mezi ně např. Au, Sn, Br. [1]

Toxické prvky ve formě svých sloučenin nebo v elementární formě vykazují toxické účinky, jako například inhibují metabolicky významné enzymy. Mezi tyto toxické prvky se řadí olovo, rtuť, arsen, a také kadmium. [1]

Toto zařazení prvků do tří skupin, dle fyziologického významu není zcela definitivní a je vázáno na biologický druh, pro který je daný prvek esenciální. Míra toxických účinků některých kovů je pro jednotlivé organismy různá, stejně tak toxické prvky mohou být pro některé živočichy esenciální. Z hlediska vztahu dávka / účinek a délka expozice považujeme za toxické všechny prvky, jsou-li přijímány v dostatečně vysoké dávce a dostatečně dlouhou dobu. [1], [2]



Obrázek 1 Překryv a provázanost jednotlivých skupin prvků [3]

- Dle původu v potravinách

Přirozené složky potravin, jsou prvky v dané potravinové komoditě, které jsou přítomné v určitém charakteristickém množství, jenž je důsledkem koloběhu prvků v přírodě a jejich přirozené distribuce v různých částech biosféry. Většina přirozených prvků v potravinách se řadí mezi esenciální a neesenciální. [1]

Vyšší obsah některého prvku v potravinách může být v důsledku znečištění nebo kontaminace v rámci zemědělství nebo následným technologickým zpracováním, tyto prvky se pak považují za kontaminanty. Mezi tato látky se obvykle řadí toxické prvky jako Pb, Hg, Cd, As, Al, Sb, ale také vyšší obsah esenciálních prvků jako Fe, Cu, Ni, pakliže přesahuje jejich koncentrace vyšší obsah než je charakteristická hladina prvků v daných komoditách. [1]

1.2 Kadmium

Kadmium je prvek patřící do skupiny těžkých kovů. Také patří mezi nejnebezpečnější toxické prvky snadno vstupujících do potravního řetězce. Kadmium snadno přechází z půdy do rostlin, a to až v 70 %, v menší míře ho pak rostliny přijímají z atmosféry 20 – 40 %. Obsah kadmia v potravinách je nízký a poměrně proměnlivý. [1], [4]

1.2.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti

Kadmium je prvek s atomovou značkou Cd, atomovým číslem 48 a atomovou hmotností 112,4 a hustotou 8,65 g/cm³ a řadí se mezi těžké kovy s nízkou teplotou tání. Je měkkým, kujným a tažným kovem bílo stříbrné barvy, na vzduchu je kovové kadmium stálé, avšak v atmosféře kyslíku. [5], [6]

Chemicky je příbuzným zinku, oba také náleží k přechodným kovovým prvkům skupiny II.B. Kadmium a zinek mají obdobný atomový poloměr a být vzájemně nahrazovány. Ve sloučeninách se vyskytuje téměř pouze v mocenství Cd²⁺, sloučeniny Cd⁺ jsou silně nestálé. Kadmium je v silných minerálních kyselinách dobře rozpustné za vývoje plynného vodíku. [6]

1.2.2 Výskyt, zdroje a použití

Kadmium je přirozený prvek v zemské kůře obsah činí přibližně 0,16 ppm a tím zaujímá 64 pozici nejrozšířenějších prvků v ekosystému. V přírodě se kadmium vyskytuje jako příměs rud zinku, někdy i olova, z nich se společně získává. Rovněž se nachází i v mořské vodě nebo vesmíru a ve všech těchto prostředích se vyskytuje v minimálních množstvích. [7]

Do prostředí se dostává především z průmyslových zplodin (spalování uhlí, odpadů, dolů a rafinérií, odpadní vody) a používání hnojiv v zemědělství. Do ovzduší přechází ve formě těkavých sloučenin již při teplotě 480°C. [8]

V přírodních vodách jsou obsaženy jen stopy kadmia, vyšší koncentrace se nacházejí v sedimentech vodních toků a nádrží. Četné vodní organismy, jako jsou řasy a jiné vodní rostliny, zooplankton, koryši a měkkýši, silně akumuluji ve svých tělech kadmium i jiné prvky z vody. [1]

Technicky důležitým zdrojem kadmia jsou zinkové rudy s obsahem 0,2 až 0,4 % tohoto prvku, z kterého je získáváno jako vedlejší produkt při rafinaci zinku a jiných kovů například olova a mědi. Sloučeniny kadmia se používají v galvanickém pokovování kovů, jako pigmenty nebo stabilizátory plastů, v alkalických bateriích a ve sloučeninách s jinými kovy, například s mědí. [7], [8]

1.2.3 Toxicita kadmia

Kadmium je vysoce toxické pro lidský organismus. Kadmium má podobnou elektronegativitu a podobné chemické vlastnosti zinek a toxicita kadmia se projevuje

výhradně tehdy, když nahrazuje zinek v životně důležitých proteinech. Přispívá k tomu i stejný mechanismus příjmu a transportu těchto dvou kovů v organismu.

Iontový poloměr zinku 0,074 nm je však nižší než iontový poloměr kadmia 0,097 nm a to při společném vstupu kovů ulehčuje zinku, aby přednostně obsadil v proteinech cílová místa, a tím snižoval toxicitu kadmia. [9], [10]

Přijaté kadmium se z organismu vylučuje jen velmi pozvolna a obtížně, jeho většina se přitom koncentruje především v ledvinách a játrech, kde může přetrvávat až několik let. [2] Kadmium je prokázaný lidský karcinogen a mimo jiné také mezi hlavní projevy chronické expozice kadmia patří osteoporóza, anemie, zvýšené riziko srdečních a cévních onemocnění. Letální dávka při perorálním příjmu pro člověka je 350-8900 mg. Dávka nevyvolávající žádný účinek je odhadována na 3 mg kadmia. Akutní intoxikace vzniká obvykle v průmyslu a projevuje se nejprve respiračními obtížemi, objevují se také bolesti břicha, průjmy a zvracení. [2], [11]

Požítí potravy nebo nápoje kontaminovaného kadmiiem vyvolává akutní poruchy trávicího ústrojí, projevuje se nauzeou, vomitus, žaludeční a střevní křeče a bolesti hlavy. Kadmium zvyšuje krevní tlak a ničí červené krvinky. Způsobuje křehnutí kostí z nedostatku vápníku a vitamínu D, které může vést až ke zhroucení kostního skeletu. V minulosti byly známy případy otrav při používání nádobí s kadmiiem. Kuřáci cigaret tento toxický prvek dobrovolně inhalují, v jedné cigaretě je přibližně 0,1-0,2 µg. [2], [12],[13]

Toxický efekt kadmia se projevuje, zasáhnou-li Cd^{2+} v dostatečně efektivní koncentraci příslušné recepční místo v organismu. Tento proces je přitom ovlivňován vstřebáváním, kumulací, metabolismem a vylučováním. Dosáhne-li koncentrace tzv. kritické koncentrace, začnou se již projevovat některé reverzibilní nebo ireverzibilní změny buněčných funkcí. Obdobně je definovaná i kritická orgánová koncentrace kovu. Kadmium se váže na ke skupinám –SH cysteinových zbytků v bílkovinách, a tak inhibuje enzymy obsahující tyto –SH skupiny. Může rovněž inhibovat působení enzymů obsahujících zinek tím, že atom Zn v molekule nahradí. [6], [13]

Kadmium vstupuje do organismu nejen potravou za pomoci trávicího ústrojí, ale též plicemi. Resorpce trávicím traktem je závislá na věku, složení stravy a zdravotním stavu. Vstřeba­né kadmium je transportováno do jater a ledvin, kde se prvek kumuluje. Kadmium vykazuje teratogenní a karcinogenní účinky, poškozuj­e pohlavní orgány, játra a ledviny a má také vliv

na krevní tlak. Při otravách kadmiem dochází také k dekalifikaci, řídnutí a ztenčování kostí, tím pádem dochází k častým zlomeninám, bolestivosti a ztenčování kostí. [1]

1.3 Zinek

Zinek je chemický prvek patřící mezi přechodné kovy prvků skupiny II.B. Zinek patří do těžkých kovů, avšak jeho povaha jej směřuje spíše do esenciální minerálních látek, Zinek je běžně součástí většiny volně prodejných multivitaminů a minerálních doplňků. Ve vysokých dávkách však se však může projevovat toxicky. [2]

1.3.1 Fyzikální a chemické vlastnosti

Zinek je prvek s atomovou značkou Zn, atomovým číslem 30 a atomovou hmotností 65,39 a hustotou 7,14 g/cm³. Zinek je modrobílý lesklý kov, na vzduchu lesk mizí. Při běžných teplotách křehký, v rozmezí 100-150°C je tažný, nad 200°C se stává roztíratelným na prášek. [14]

1.3.2 Výskyt, zdroje a použití

Zinek je 23. nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře. Nejdůležitějšími minerály obsahující zinek jsou sfalerit ZnS, zinkit ZnO, kalamín ZnCO₃ a další. [2]

Zinek se vyskytuje prakticky ve všech rostlinných a živočišných a živočišných tkáních Podílí se na katalýze reakcí v mnoha metabolických drahách. Tvoří komplexy s peptidovým hormonem pankreatu insulinem. Je také nezbytný pro funkci různých enzymů. Vysoké dávky zinku jsou v kůži, vlasech, nehtech, očních tkáních, játrech, ledvinách a mužských pohlavních orgánech. [1], [2]

Zinek je bohatě obsažen v mase, nejvíce hovězím a ve vepřovém. Dalšími potravinami, které obsahují zinek jsou mléko, luštěniny, kakao, ořechy a semena. [1]

1.3.3 Biogenita a metabolismus

Zinek se vyskytuje v tělech všech organismů a je známo více než 200 metaloenzymů, které obsahují zinek, jenž je v molekulách nezbytný pro jejich katalytickou funkci. Zinek se podílí na katalýze reakcí v mnoha metabolických drahách například laktátdehydrogenosa, aldolasa, RNA-polymerasa a jiné, také tvoří komplexy s peptidovým hormonem pankreatu insulinem. [1]

Doporučená denní dávka zinku se liší podle věkových skupin a pohlaví, děti do 1 roku 5 mg, děti od 1 roku do 10 let, chlapci a muži 15 mg, dívky a ženy 12 mg, pro muže a ženy nad 50 let a pro těhotné ženy 15 mg a v období kojení 16 – 19 mg. [1]

Deficit zinku nastává při jeho nedostatku v potravě nebo při převaze složek potravy, které snižují jeho biologickou využitelnost. Nedostatek zinku pak může mít za následek příznaky jako pomalý růst a nedostatečný vývoj mužských pohlavních orgánů, dále příznaky jako je vypadávání vlasů, nehtů změny na kůži, ztráta chuti. [1]

Resorpce zinku v trávicím ústrojí probíhá v celém tenkém střevě a je regulovaná buňkami střevní sliznice. Vstřebávání zinku je vyšší u jedinců s nižší tělesnou hmotností, při perorálním podávání vysokých dávek se účinek resorpce snižuje. Nadbytek zinku je vylučován stolicí kam se dostává vylučováním žluči a pankreatické šťávy. Stupeň resorpce je též závislá na složení stravy vysoký obsah bílkovin a aminokyselin zvyšuje účinnost resorpce, opačně pak působí kyselina fytová, která snižuje biologickou využitelnost prvků ze stravy, v důsledku pevné fixace kovů ve sloučenině a vláknina která na sebe může tyto prvky vázat. Dlouhodobý příjem stravy s poměrem fytát / zinek větším než 20:1 vede k deficitu zinku.[1]

Fytová kyselina tvoří s kovovými ionty stabilní sloučeniny, tzv. fytaty v poměrech 1:1 až 1:6. pevná fixace prvků v těchto sloučeninách a malá rozpustnost mají za následek snížení biologické využitelnosti prvků ze stravy, která obsahuje vyšší množství fytové kyseliny a fytinu. [1]

2 VÝSKYT TĚCHTO PRVKŮ V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ A JEJICH VSTUP DO POTRAVNÉHO ŘETĚZCE ČLOVĚKA

2.1 Výskyt těžkých kovů v životním prostředí

Obsah toxických prvků v potravinách se řadí mezi hlavní ukazatele hygienicko-toxikologické jakosti potravin. Mají karcinogenní a mutagenní vlastnosti a mechanismus účinku těchto látek se zakládá převážně v inhibici metabolismu významných enzymů. [1]

Půda s atmosférou (vzduchem) a vodou patří mezi základní složky prostředí. Znečištění životního prostředí má mnoho forem. Výskyt těžkých kovů ve velmi nízkých koncentracích lze nalézt v přírodě přirozeně, ve formě ryzích kovů nebo solí. Vyšší koncentrace v životním prostředí ve velké části dílem člověka. Znečištění těžkými kovy vytváří enviromentální stres pro lidi, zvířata a ostatní organismy a je vážný problém, díky nebezpečným dopadům na zdravotní stav i při malých koncentracích. Zdrojem kontaminace těžkými kovy je nejčastěji průmyslová výroba jako jsou galvanizace, barvířství a hornictví, zemědělství, čistírenské kaly a odpady. Těžké kovy jsou také vázány ve většině fosilních paliv, ze kterých se uvolňují během procesu spalování. Nebezpečí těchto prvků je způsobeno především, tím že dochází k jejich akumulaci, jelikož těžké kovy nejsou biologicky odbouratelné. [15], [16], [18]

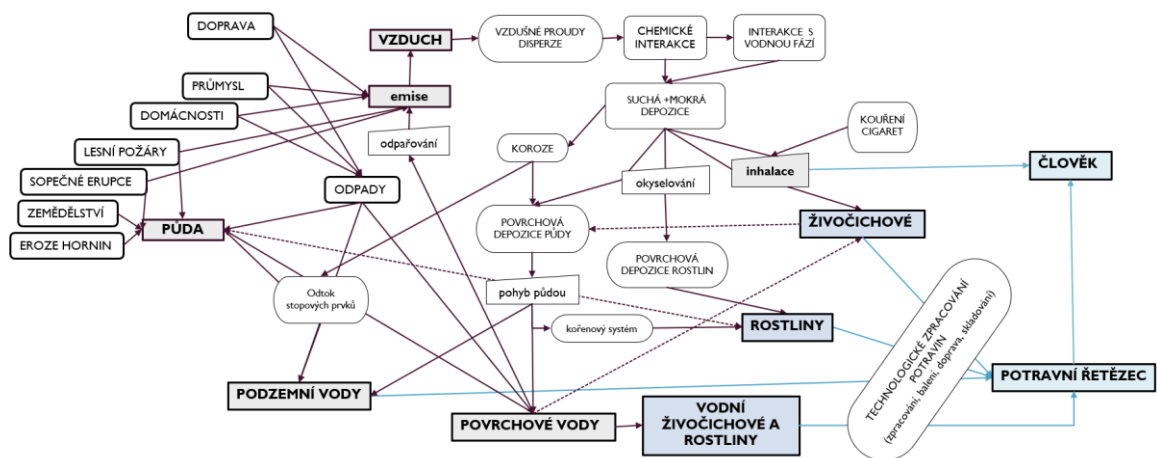
2.2 Vstup prvků do potravního řetězce

Výskyt toxických prvků v potravinách souvisí mimo jiné se znečišťováním životního prostředí. Ke vstupu do těchto prvků do potravního řetězce přispívá řada zdrojů antropogenního charakteru i přirozeného původu viz obrázek 2. [1], [18]

Hlavní antropogenní zdroje kontaminace toxickými prvky jsou spalování fosilních paliv, doprava, průmyslová výroba kovů, použití jednotlivých prvků v průmyslu a technice a s tím související produkce opadů, nadměrné používání minerálních hnojiv a jiných agrochemikálií, případně aplikace čistírenských kalů do půdy. Atmosférická depozice je způsobována především městských a příměstských oblastech. Přirozeným zdrojem kontaminace prostředí je geologická eroze, vulkanické erupce, lesní požáry a jiné. [1], [18]

Rizikové prvky vstupují do prostředí různými cestami a oblasti výskytu se navzájem prolínají a ovlivňují, jejich působení nelze navzájem oddělit. Vstupů kontaminantů do potravního řetězce je znázorněn ve schématu na Obrázku 2. Uvolňování a vstup těžkých

kovů do potravního řetězce člověka závisí na jejich koncentraci a na jejich příjmu florou a faunou, ale i na dalších faktorech. [18], [19]



Obrázek 2 Schéma vstupu kontaminantů do potravního řetězce člověka

Expoziční dávka je množství chemické látky připadající na jednotku hmotnosti osoby v daném časovém intervalu, standardně vyjadřována v $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ tělesné hmotnosti na den. Expoziční standard je expoziční dávka, která při každodenním příjmu po dobu celého předpokládaného života nevede k statisticky průkaznému zvýšení rizika poškození zdraví. Obvykle je udávána v $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ tělesné hmotnosti na den. [21]

Z hlediska kontaminace životního prostředí je významná současná emise kadmia, které vždy doprovází zinek v rudách. [5]

2.2.1 Kontaminace ovzduší

Toxické prvky emitované do ovzduší se nakonec hromadí v půdě a ve vodě. Následně takto vstupuje do potravinového řetězce. Kadmium i zinek se do ovzduší dostává především při těžbě, výrobě a zpracování rudy. Mezi největší producenty atmosférického znečištění lze však zařadit spalovací procesy. Spalování fosilních paliv, především uhlí, spalování městských odpadů, ale také výrobou cementu. Do ovzduší se kadmium také dostává větrnou erozí kontaminované půdy a vulkanickou erupcí. [7], [19], [22].

Stopové prvky se šíří atmosférou prouděním a difuzí, z ní jsou pak přirozeně odstraňovány spadem suchým nebo mokrým. Kadmium je navázáno zejména na částice jemné frakce, které jsou spojeny s větším rizikem negativního vlivu na lidské zdraví v důsledku inhalace kontaminovaného ovzduší, spad a akumulace v půdě. [20]

Negativním důsledkem znečištění atmosféry je také vznik tzv. kyselých dešťů (absorpce SO₃, SO₂), jejímž důsledkem je následné vymývání živin z půdy, zejména Ca, Mg a uvolňování toxických kovů, mezi nimi i Cd, do povrchových vod. [20]

Znečištění ovzduší je nerovnoměrné a závisí na mnoha faktorech, na lokalitě, klimatických poměrech a také je ovlivňováno transportem emisí z okolních míst na Zemi, jelikož atmosféra umožňuje nejsnadnější a nejrychlejší způsob transportu a šíření kontaminantů v životním prostředí, snadno se šíří především plyny a velmi jemné částice pevné fáze, větší částice (nad 10 μm) sedimentují poblíž zdroje, kde pak způsobuje kontaminaci půdy, povrchových vod a rostlinstva. [20]

2.2.2 Kontaminace vody

Kadmium a zinek emitované do ovzduší se následně hromadí spadem v půdě ve a sedimentací ve vodě, čímž vstupuje do potravního řetězce prostřednictvím plodin, vodních živočichů. Takto kontaminovaných vod pak mohou rostliny přijímat kořenovým systémem s ostatními živinami. [20], [23]

V ekosystémech povrchových vod je největší pozornost věnována rtuti, olova a kadmia v masu ryb, jako konečnému článku potravního řetězce. Sedimenty dna povrchových vod jsou významným indikátorem znečištění. Koncentrace kadmia bývá v těchto sedimentech až desetkrát vyšší než koncentrace kadmia ve vodě. [24], [25]

V oblastech bez zdrojů kontaminace je obsah nízký, méně než 0,1 mg/kg. V pitné vodě se může zvýšené množství objevovat v důsledku uvolňování Cd z pozinkovaného potrubí. [5]

2.2.3 Kontaminace půdy

Přirozený obsah kadmia v půdě kolísá a velmi se mění, a to v závislosti na matečné hornině, intenzitě eroze a následnému transportu. Jeho koncentrace v půdách kolísá mezi 0,1 – 0,15 mg/kg. Kadmium se v půdě kumuluje ve vrstvě 0 – 5 cm a s přibývajícím hloubkou jeho koncentrace klesá. Jelikož se půdy vyznačují velkou variabilitou svých charakteristik a kadmium existuje v mnoha formách, je kontaminace tímto kovem velmi odlišná. [7]

Kontaminace životního prostředí je vyvolána zejména spalováním pohonných hmot, olejů a odpadů, používání fosfátů v zemědělství, čistírenské kaly a pesticidy, tak především s jeho rostoucím používáním v průmyslu, a to především slévárny kovů, průmysl barviv, plastů a výroba akumulátorů. [2], [24]

Kadmium se v zeminách a podzemních vodách vyskytuje v oxidačním stavu Cd^{2+} . Také může tvořit komplexní ionty CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , Cd_2Cl^- , $\text{Cd}(\text{OH})_3$, a organické cheláty. V silně oxidačních podmínkách je kadmium schopno tvořit minerály CdO , CdCO_3 a hromadit se ve fosfátech a biogenních usazeninách. [23], [26]

S rostoucím pH klesá rozpustnost kadmia, a proto je v alkáliích půdách značně imobilní, při pH 7,5 již přestává být rozpustné. Za přítomnosti síry dochází k vysrážení kadmia, a tím také ke snížení jeho rozpustnosti. Stejně tak jako se stává imobilní v jílovité půdě, kde značně sorbuje. Načež pod pH 5 je kadmium již mobilnější než zinek. K vysoké mobilitě kadmia dochází při vyšší koncentraci Cl^- . [7], [23], [24]

Obsah kadmia v půdě významně ovlivňuje také půdní mikroorganismy je známo, že zvýšená koncentrace iontů kadmia v půdě může mít inhibiční efekt na půdní mikroorganismy a vysoké dávky Cd mohou půdní mikroflóru přímo poškozovat. Což má přímý negativní vliv na růst rostlin. [23]

3 DRUHY SLEDOVANÝCH VZORKŮ OŘECHŮ A SEMEN

3.1 Suché skořápkové plody

Skořápkovým ovocem rozumíme plody stromů a keřů, které jsou poměrně náročné na sluneční svit, teplo a půdu. Jsou charakteristické svou tvrdou plodovou stěnou, která obklopuje semeno určené ke konzumaci. [27]

Dalším společným znakem ořechů podobně jako u semen, je vysoký obsah tuků, respektive rostlinných olejů, bílkovin, a dále na vitamíny a také minerální taky jako např. draslík, hořčík, vápník, fosfor, železo, zinek a selen. V průměru dosahuje jejich kalorická hodnota 2891 kJ na 100 g a jsou považovány za kaloricky vydatnou potravinou. Suchá jádra jsou velmi hodnotnou potravinou, zkoncentrovanou v jádrech, obsahují nejdůležitější živiny, které člověk nezbytně potřebuje ke svému životu. Těchto živin je zde mnohem víc než, jiných potravinách a jsou pro lidský organismus přístupnější. Ořechy, by se měli jíst pravidelně, ale jen v malém množství o kolo 50 g denně. [28], [29]

Ořechy řadíme mezi zdraví prospěšné. Jsou potravinou doporučovanou v období růstu, při kojení a těhotenství. Zejména je jejich konzumace prospěšná pro sportovce, těžce fyzicky i duševně pracující lidi. [29]

Na trhu se lze setkat s různými druhy úpravy ořechů neloupané a loupané ve variantách pražené, solené, dále pak v celku, plátkové, strouhané, sekané, mleté, nebo také obalované v medu, jogurtu, čokoládě, koření, příchutí. [28]

Mezi skořápkové plody se řadí podle platné české legislativy, Vyhláška č.397/2021 Sb. o požadavcích na konzervované ovoce a konzervovanou zeleninu, skořápkové plody, houby, brambory a výrobky z nich a banány

vlašské ořechy – suché plody ořešáku vlašského *Juglans regia* L. a jeho odrůd;

lískové ořechy – suché plody lísky *Corylus avellana* L. a *Corylus maxima* (Mill.) a jejich hybridů;

mandle – suché plody mandloně obecné druhu *Prunus amygdalus* - Batsch neboli *Prunus dulcis* (Mill.) včetně loupaných mandlí;

kešu ořechy – semena plodů ledvinovníku západního *Anacardium occidentale* L.;

para ořechy (brazílské ořechy) – semena juvie ztepilé *Bertholletia excelsa* (L.);

piniové oříšky – semena borovice piniové, *Pinus pinea* (L.), *Pinus koraiensis*, *Pinus sibirica*, *Pinus yunnanensis*, *Pinus wallichiana*, *Pinus gerardiana* a *Pinus pumila*. [30]

3.1.1 Vlašský ořech

Jádra vlašských ořechů jsou plody ořešáku vlašského (*Juglans regia L.*). Jeho původní domov je v mírném pásmu Evropy a Asie a odtamtud se rozšířil do klimatických oblastí po celém světě. Dnes je hlavním pěstitelem Francie, Kalifornie, Oregon, Itálie, Rumunsko. [31]

3.1.2 Jádra lískových ořechů

Lískové ořechy jsou plody lísky obecné (*Corylus avellana*), kterou řadíme do čeledi lískovité. Různé druhy lísky jsou od nepaměti součástí listnatých lesů po celé Evropě a Asii a dodnes rostou ve volné přírodě. Jejich pěstování a využívání se datuje do období mezolitu. [32], [33]

3.1.3 Mandle

Mandle jsou plody mandloně obecné (*Prunus amygdalus var. delicis*). Původem ze středomořského klima a blízkého východu v dnešní době je pěstován od kašmíru po Kalifornii a jižní Austrálii. Hlavními vývozci jsou Itálie, Španělsko a Klifornie. [31]

3.1.4 Jádra kešu ořechů

Ořechy kešu jsou plody ledvinovníku západního (*Anacardium Occidentale*), který se řadí do čeledi ledvinovníkovité. Za zemi původu kešu ořechů je považována Brazílie, odkud Portugalci distribuovali do Asie, a poději do Afriky. Nyní mezi největší producenty kešu ořechů patří Veitnam, Nigerie a Indie, kde se pěstují na velkých plantážích. Před konzumací nekonzumovatelné – obsah jedovatého kardolu - uprava 110°C [34], [35]

3.1.5 Jádra para ořechů

Para ořechy jsou plody juvie ztepilé (*Bertholletia excelsa*), pochází z Jižní Ameriky. Kde rostou v tropických lesích na březích Amazonky a zřídka se pěstuje. Většina dovážených para ořechů z Brazílie pochází většinou ze sběru planě rostoucích stromů. [29]

3.1.6 Jádra piniových oříšků

Píniové oříšky jsou plody borovice píniové (*Pinus pinea*). Pinie je charakteristický jehličnatý strom Středomoří v Itálii, Řecku, Španělsku. Číně a Rusku. Tato semena se nachází v samčím květu mezi jednotlivými šupinami šišky. Trvá asi 3 roky, než se šiška úplně vyvine a otevře, po sklizni se musí šišky otevírat za pomoci tepla [28], [29], [36]

3.2 Olejnatá semena

Olejnatými semeny se rozumí suchá, čištěná a tříděná semena olejin neloupaná nebo loupaná, určená pro přímou spotřebu. [37]

Olejnatá semena jsou z výživového hlediska považována za velmi vhodná pro lidskou výživu, především pro jejich vysoký obsah oleje, bílkovin, vlákniny, esenciální mastné kyseliny (omega-3 a omega-6 mastné kyseliny), vitamínů E a minerálních látek. [38]

Mezi olejnatá semena se dle Vyhlášky č. 329/1997 Sb., pro škrob a výrobky ze škrobu, luštěniny a olejnatá semena v platném znění řadí:

Slunečnice (*Helianthus annuus L.*);

Tykev (*Cucurbita*);

Sezam (*Sesamum indicum L.*);

Len (*Linum usitatissimum L.*). [37]

3.2.1 Slunečnice

Slunečnicová semena pocházejí ze slunečnice roční (*Helianthus annuus L.*), tato jednoletá bylina se řadí do čeledi hvězdnicovitých *Asteraceae*. Slunečnice roční pochází z jihozápadní části Ameriky, do Evropy byly dovezena Španěly po objevení Ameriky. Postupně byl tento druh vyšlechtěn do několika forem jako semenné, silážní a okrasné. Slunečnice můžeme dělit dle využití na cukrářský a olejný typ. [38]

3.2.2 Tykev

Tykev obecná neboli, dýně (*Cucurbita pepo L.*) je jednoletá rostlina, patří do čeledi *Cucurbitaceae*. Dýně pochází z Ameriky, pěstují se po celém světě a v Evropě je největším pěstitelem Rakousko. Největší produkci dýňových semen ve světě drží Čína. [38]

3.2.3 Sezam

Sezam indický (*Sesamum indicum*) je to dvouděložná rostlina z rodu *Pedaliaceae*. Je to jednoletá bylina, je široce zdomácněna v tropických oblastech po celém světě a je pěstován pro svá jedlá semena, která rostou v tobolkách. Sezam mohou mít různorodou barvu od krémově bílé po černou. Mezi významné pěstitelské země patří Turecko, Japonsko, Čína a Thajsko, Indie. [38]

3.2.4 Len

Len setý (*Linum usitatissimum L.*) je jednoletá rostlina, patří do čeledi lnovitých *Linaceae*. Plodem je tobolka, která obsahuje až 10 semen. Len patří k nejstarším kulturním plodinám v historii lidstva, především pro výrobu vlákna pro textilní a papírenský průmysl. V České republice i ve světě se pěstují tři typy lnu – přadný, olejný, olejnopřadný. [38]

3.3 Legislativa

Nařízením komise (EU) 2021/1323, kterým se změňuje nařízení (ES) č. 1881/2006, pokud jde o maximální limity kadmia v některých potravinách. V následující tabulce jsou uvedeny maximální limity prvků ve skořápkových plodech a olejnatých semenech, platné v ČR. [39]

Tabulka 1 Tabulka maximalních limitů kadmia, dle platné legislativy [39]

	max limity kadmia v $\mu\text{g}/\text{kg}$
Jádra vlašských ořechů (natural)	0.20
Jádra liskových ořechů (natural)	0.20
Mandle jádra neloupaná	0.20
Jádra kešu ořechů nepražená	0.20
Jádra para ořechů (natural)	0.20
Jádra piniových oříšků	0.30
Slunečnicová semínka	0.50
Semena tykve loupaná	0.10
Sezamová semínka loupaná	0.10
Lněná semínka loupaná	0.50

Evropský úřad pro bezpečnost potravin zvážil aspekty kadmia v potravinách, a s ohledem na jeho toxické účinky, byl stanoven tolerovatelný týdenní příjem kadmia ve výši 2,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tělesné hmotnosti. Úřad dále dospěl k závěru, že průměrná expozice pro dospělého člověka v Evropské Unii se blíží hodnotě tolerovatelného týdenního příjmu nebo ji mírně překračuje. Podskupiny, jako jsou vegetariáni, děti, kuřáci a lidé žijící v kontaminovaných oblastech, může dietární expozice převyšovat tolerovatelný týdenní příjem zhruba dvojnásobně. [39]

V České republice provádí kontrolu a monitorování potravin a kontaminantů v potravinách Státní zemědělská a potravinářská inspekce (SZPI), která je státním orgánem zřízeným Ministerstvem zemědělství.

4 METODY STANOVEMNÍ TĚCHTO PRVKŮ V POTRAVINÁCH

Metodický postup, včetně výběru analýzy, by měl být volen s ohledem na vlastnosti analyzovaného materiálu a na požadovanou analytickou informaci, kterou chceme zajíkat. Ke správné volbě metody je zapotřebí praktických zkušeností i důkladných teoretických vědomostí. Výběr metody závisí na několika kritériích, prvním a nejdůležitějším z nich je obsah stanovované složky, také je důležité znát i další složky a jejich přibližné množství ve vzorku. Obecně platí, že by se analýzy měla skládat z co nejmenšího množství kroků s ohledem na zabránění ztrátám a možnosti kontaminaci vzorku. [41]

Emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu (ICP-OES) je metoda vhodná pro stanovení takřka 80 % prvků periodické soustavy prvků ve velmi různorodých matricích. Využití této metody v praxi je především efektivnost široké škály stanovovaných prvků v jednom vzorku s přijatelnou přesností stanovení i při vyšších koncentracích prvků. [42]

Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou aromatizací (GF-AAS) podstatou této metody je absorpce vhodného elektromagnetického záření volnými atomy v plynném stavu. Tato analýza slouží k elementární kvantitativní analýze kovových prvků v nízkých koncentracích [42]

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) Tato metoda byla vyvinuta již na počátku 80 let minulého století, jako komerční analytická technika, od té doby se používají v téměř každé oblasti ke stanovení stopových prvků, mikroprvků a makroprvků. [42]

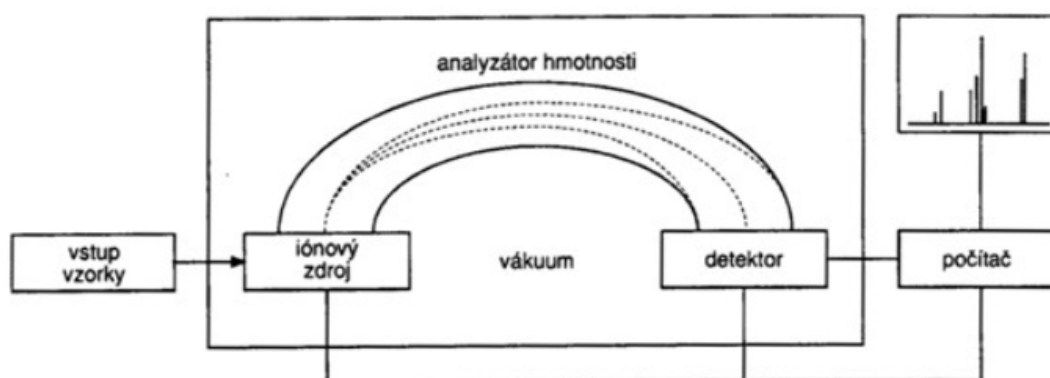
Na základě kritérií v tabulce 2 byla vybrána hmotnostní spektrometrie jako vyhovující metoda stanovení poměru Cd a Zn ve skořápkových plodech a semenech.

Tabulka 2 Porovnání jednotlivých metod spektrometrie [42]

Technika	Prvky	Detekční limity	Výhody	Nevýhody
ICP-MS	většina kovů a nekovů	ng/l	rychlá, citlivá multiprvkový metoda s širokým a dynamickým rozsahem	iterference, nízká tolerance organických sloučenin
ICP-OES	většina kovů a některé nekovy	μg/l - mg/l	rychlá, multiprvkový metoda	složitá iterference, relativně nízká citlivost
GF-AAS	většina kovů	μg/l	citlivá metoda, nízký počet interferencí	jednoprvková analýza

4.1.1 Popis metody

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) je rychlá analýza s vysokorychlostním kvadrupólovým analyzátozem, zvládá měření celého souboru prvků ve vzorku. Přístroj je schopný měřit nižší koncentrace široké škály prvků, která je dána počtem prvků v kalibračním roztoku. Těžké ionty se analyzují lépe než ionty lehké. Výkonnost ICP-MS udává vysoká citlivost metody v kombinaci s nízkým pozadím signálu dává ve výsledku nízké detekční limity.[41], [42]



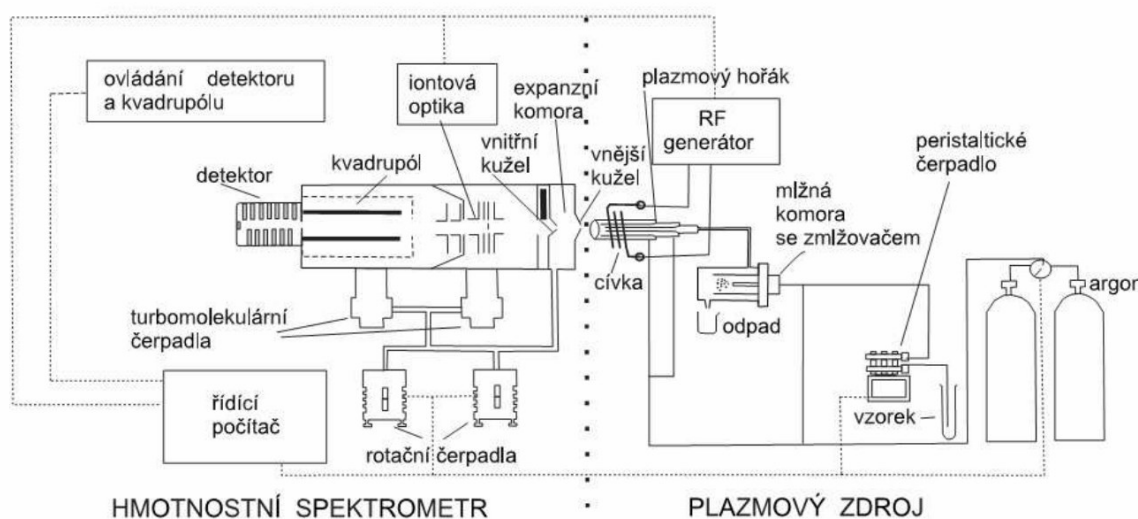
Obrázek 3 Znázornění procesů v ICP-MS od vzorku po detekci [43]

Základní části ICP-MS spektrometrů, jak je zobrazeno na obrázku 4, zahrnují následující komponenty:

1. Přívod analyzovaného vzorku, který je přiváděn do iontového (budícího) zdroje pomocí peristaltického čerpadla přes zmlžovač (nebulizátor) do iontového zdroje. Tato část je zodpovědná za správný to vzorků do systému.
2. Rozhraní (interface) je mezičlánkem mezi iontovým zdrojem a hmotnostním spektrometrem. Zajišťuje přenos iontů do hmotnostního spektrometru a oddělení odbytových plynů a nežádoucích částic.
3. Iontová optika (čočky) zahrnuje čočky a další optické prvky, které usměrnují a přenášejí ionty ke kvadrupólovému analyzátozu. Jejím úkolem je řízení toku iontů a jejich správné zaostření.
4. Kvadrupólový analyzátoz je klíčovou částí ICP-MS spektrometru. Slouží k oddělení a výběru iontů na základě jejich hmotnostního náboje. Pomocí proměnlivého elektrického náboje se zajišťuje selektivní průchod iontů s určitou hmotností do dalších částí spektrometru.

5. Detektor ve formě násobiče elektronů zachytává ionty, které prošly kvadrupólovým analyzátozem, přeměňuje jejich náraz na elektrické signály, které jsou následně zpracovány a interpretovány.
6. Vakuový systém je nezbytný pro udržení nízkého tlaku uvnitř spektrometru, což je důležité pro správný pohyb iontů a minimalizaci interferencí s přítomnými plyny.
7. Řídicí jednotka slouží k řízení a monitorování všech komponent spektrometru. Zajišťuje správný průběh analýzy, nastavení parametrů a sběr dat.

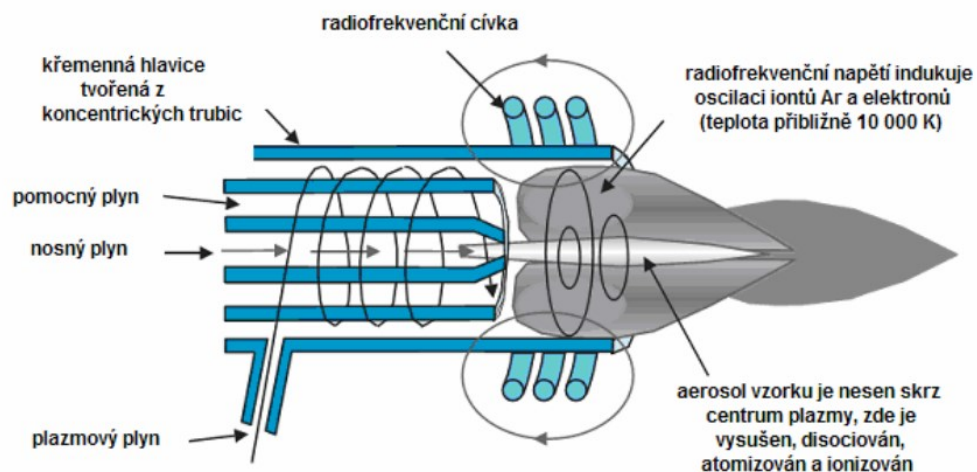
Všechny tyto základní části ICP-MS spektrometru spolu pracují harmonicky a umožňují přesné a citlivé stanovení ve vzorcích. [41], [42]



Obrázek 4 ICP-MS spektrometr s kvadrupólovým filtrem [42]

4.1.2 Princip metody

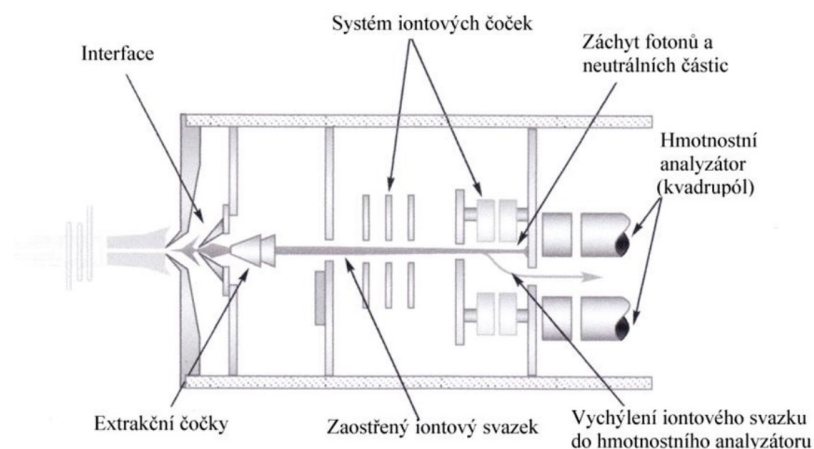
Vzorek je vnášen peristaltickou pumpou a zmlžovačem (nebulizátorem) přes zmlžovací komoru do ionizujícího zdroje ve formě jemného aerosolu, který je vysušen a suchý aerosol je vypařením účinně atomizován a ionizován a použitím budícího zdroje, indukčně vázaného plazmatu, jako zdroje iontů pro hmotnostní spektrometr. V plazmovém hořáku je ve vysokofrekvenčním elektromagnetickém poli udržováno argonové plazma o teplotě 6 000 – 10 000 K. [42], [44]



Obrázek 5 Schéma plazmové hlavice [42]

Ionty vstupují malým otvorem v kuželovitém sampleru supersonickou rychlostí do předvakua. Z plazmového paprsku prochází část malým otvorem v kuželovém skimeru do vakua hmotnostního spektrometru s elektronickými čočkami, případně i kolizní celou (viz Obrázek č 10). Ionty jsou separovány v hmotnostním spektrometru podle poměru hmotnosti iontu a jeho náboje, působením elektrického nebo magnetického pole, případně působením obou polí ve vhodných vzájemných uspořádáních. [42], [44], [45]

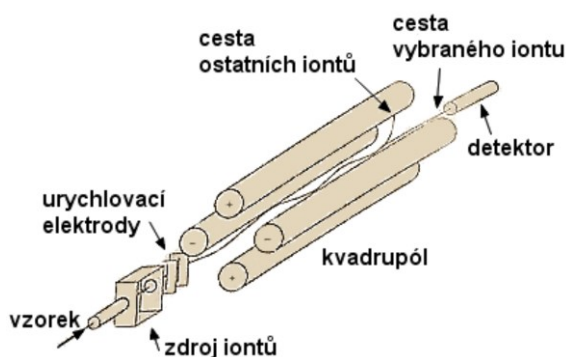
Spojení indukčně vázaného plazmatu a hmotnostního spektrometru je zajištěno pomocí mezičlánků (interface), který zabezpečuje vstup iontů z prostředí charakterizovaného atmosférickým tlakem do vakua, jež je podmínkou funkce hmotnostního spektrometru. Interface je tvořen dvěma kužely s malými otvory, těmito otvory pak vstupují ionty z plazmatu do hmotnostního analyzátoru. [43]



Obrázek 6 Schéma iontové optiky ICP-MS [45]

System iontové optiky, iontové čočky, rozostřují iontový svazek tak, aby obešel pohlcovač fotonů a poté ho opět zaostří a vhodně urychlí do kvadrupólového separátoru – kvadrupólu. Součástí iontové čočky je elektrostatičká čočka, které zastává důležitou funkci, separaci iontů od fotonů a zbytkových neutrálních částic. [43]

Hmotnostním analyzátozem zde bývá obvykle kvadrupólový filtr, který pracuje jako filtr, podél jehož osy mohou projít jen ionty o určitém poměru. Ionty jsou v kvadrupólu rozkmitány tak, že při určitém napětí a frekvenci radiových vln na elektrodách kvadrupólu projdou pouze vybrané ionty. Ionty, které neprojdou kvadrupólem, se na některé z tyčí vybijí a jsou odstraněny vakuovými pumpami. [42], [44]



Obrázek 7 Schéma kvadrupólu ICP-MS [46]

Analyzátoz spolu s detektorem je vychýlen mimo optickou osu přístroje, aby se zabránilo dopadu fotonů na detektor. Po průchodu analyzátozem dopadají ionty na detektor, tvořený jedním nebo několika prvky, převádějící iontový proud na elektrický signál a posílá jej do sběrnice dat. [42], [44]

Interference se dělí na spektrální, dané překryvem izobarických iontů ve spektru a interference nespektrální způsobené složením matrice. [42]

Spektrální interference jsou způsobeny hmotnostním překryvem izotopů různých prvků se stejnou hmotností, tento typ lze eliminovat volbou vhodného izotopu nebo matematickou korekcí. Hmotnostní překryv stanovovaného prvku s molekulárními nebo polyatomickými ionty se stejnou efektivní hmotností. Ty se tvoří v plazmě z prekurzorů vznikajících z plazmových plynů, vody a kyselin použitých pro rozklad matrice vzorku. [42]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 PŘÍPRAVA VYBRANÝCH VZORKŮ PRO ANALÝZU

Úkolem praktické části diplomové práce byla příprava vzorků, rozklad pomocí mikrovlnného systému, vlastní měření pomocí přístroje ICP-MS a zpracování dat s vyhodnocením výsledků jejichž závěrem bylo stanovení kadmia a zinku a jejich poměru ve vybraných vzorcích skořápkových plodů a olejnatých semen. Vzhledem k množství naměřených dat byl stanoven i index znečištění kovy (MPI) dle studie publikované v časopise *Microchemical Journal*. [48]

5.1 Mokrý rozklad

Předpokladem pro stanovení látek je mineralizace, tj. odstranění organického podílu. Metod rozkladu organických látek existuje celá řada, základními rozklady jsou mokrý rozklad podporovaného mikrovlnným zářením a suchý rozklad zpopelňováním. Přičemž jednotlivé skupiny dělí především závislost na aplikované teplotě a tlaku, chemických činidlech a zařízení, použité pro rozklad vzorku. [47]

Při rozkladu analytických vzorků pro spektrometrické metody je důležité znát všechny aspekty rozkladného procesu, včetně charakteru a způsobu odběru a přípravy vzorků, analytické úkony a také aplikované metody analýzy. [47]

Mokrý kyselinový oxidační rozklad se řadí mezi klasický a velmi rozšířený typ rozkladů. Podstatou mokrého rozkladu organických látek je jejich rozklad oxidací koncentrovanými kyselinami s vysokými oxidačními schopnostmi, které se mohou umocnit kombinací s dalšími oxidačními činidly, např. peroxidem vodíku, a podobně. Pro mokrý rozklad se nejvíce využívá kyselina dusičná. [47]

Při talkovém (uzavřeném) mikrovlnném a podporovaném mokrém rozkladu díky specifickým vlastnostem mikrovlnného záření dochází k ohřevu rozkladné směsi kyselin a vzorku mnohem rychleji a účinněji. Ohřev nastává přímo ve směsi rozkládaného materiálu interakcí mikrovlnného záření a absorbujícího prostředí molekulami vzorku. mezi přednosti uzavřeného tlakového rozkladu patří snížená hladina kontaminace a tím i hodnot slepých pokusů, snížená spotřeba rozkladných činidel a zlepšená hygiena práce. [47]

Z laboratorního vzorku se připraví drcením, roztíráním v třecí misce nebo za použití různých laboratorních mlýnků a drtičů (homogenizátorech) kvalitní tzv. analytický vzorek o hmotnosti 2-10 g, dle povahy matrice. [41]

5.2 Použité pomůcky a přístroje

Pro vážení vzorků byly použity laboratorní analytické váhy OHAUS Pioneer.

Pro dávkování reagentů byly použity automatické pipety 0,5-5 ml pro HNO₃ a 100-1000 μl pro H₂O₂.

Pro rozklad vzorků byla použita mikrovlnná laboratorní stanice ETHOS ONE Milestone, s uzavíratelnými segmentovými teflonovými nádobami.

Obsah kovů byl měřen pomocí přístroje Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS vybaveného automatickým vzorkovačem Cetac ASX-520 AutoSampler.



Obrázek 8 Mikrovlnná stanice

5.3 Reagencie

Pro rozklad byly použity reagenty

Ultradeoinizovaná voda

Kyselina dusičná 65 %, p.a.,











Peroxid vodíku 30 % p.a.,

Standarty jednotlivých prvků STD_alk6_1.0 (B, Na, P, S, K, Ca o koncentraci 1,000 ppb), STD_alk6_10.0 (B, Na, P, S, K, Ca o koncentraci 10,000 ppb), STD_elem15_0.5 (Ti, V, Cr, Fe, Ge, As, Se, Tr, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb o koncentraci 0,500 ppb), STD-elem15_1.0 (Ti, V, Cr, Fe, Ge, As, Se, Tr, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb o koncentraci 1,000 ppb), STD_SS25 (Li, Be, Mg, Al, Sc, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Rh, Ag, In, Cs, Ba, Ce, Tb, Ta, Tl, Bi, U).

5.4 Vzorky a jejich příprava

Bylo analyzováno celkem 30 vzorků deseti různých druhů ořechů a semen viz Tabulka 3. Vlašské ořechy (*Juglans regia*), para ořechy (*Bertholletia excels*), pekanové ořechy (*Carya illinoensis*), lískové ořechy (*Corylus avellana*), kaštiny (*Castanea sativa*), kešové ořechy (*Anacardium occidentale*), mandle (*Prunus dulcis*), piniové oříšky (*Genus pine*), dýňová semínka (*Curcubita maxima*), slunečnicová semínka (*Helianthus annuus*), lněná semínka (*Linum usitatissimum*), sezamová semínka (*Sesamum indicum*). Vzorky byly zakoupeny v běžné tržní síti, v maloobchodním balení v supermarketu Albert.

Tabulka 3 Vzorky k přípravě analýzy

Název vzorku	Číslo vzorku	Země původu	Výrobce	Šarže	Hmotnost	Minimální trvanlivost do:	NAVÁŽKA	Fotografie vzorku
Sezamová semínka loupaná	1	Čína	IBK TRADE a.s., Dolanská 71337, 16100 Praha 6, Česká republika.	L22032	100 g	30.06.2023	0.4961	
	2						0.4984	
	3						0.4944	
Lněná semínka loupaná	4	Česká republika	IBK TRADE a.s., Dolanská 71337, 16100 Praha 6, Česká republika.	L23004	100 g	25.02.2024	0.4971	
	5						0.4986	
	6						0.4997	
Slunečnicová semínka	7	Moldávie	IBK TRADE a.s., Dolanská 71337, 16100 Praha 6, Česká republika.	L22057	100 g	02.01.2024	0.4978	
	8						0.4931	
	9						0.4981	
Jádra piniových oříšků	10	Čína	K-SERVIS PRAHA, a.s., K Vypiehu 503, 252 16 Nuncice, Česká republika	L22127330	50 g	30.09.2023	0.4976	
	11						0.4956	
	12						0.5001	
Semena tykve loupaná	13	Čína	IBK TRADE a.s., Dolanská 71337, 16100 Praha 6, Česká republika.	L22012	100 g	05.10.2028	0.4974	
	14						0.4981	
	15						0.5028	
Jádra vlašských ořechů (natural)	16	USA	IBK TRADE a.s., Dolanská 71337, 16100 Praha 6, Česká republika.	L23008	250 g	01.06.2023	0.4954	
	17						0.4986	
	18						0.4973	
Jádra lískových ořechů (natural)	19	Gruzie	IBK TRADE a.s., Dolanská 71337, 16100 Praha 6, Česká republika.	L22027	100 g	21.06.2023	0.4974	
	20						0.4993	
	21						0.4994	
Jádra kešu ořechů nepražená	22	Vietnam	IBK TRADE a.s., Dolanská 71337, 16100 Praha 6, Česká republika.	L22085	150 g	05.01.2024	0.4955	
	23						0.4962	
	24						0.4968	
Jádra para ořechů (natural)	25	Bolívie	POEX Velké Meziříčí a.s., Třebíčská 384, 594 01 Velké Meziříčí, Česká republika.	L234700731	150 g	08.10.2023	0.497	
	26						0.4936	
	27						0.5009	
Mandle jádra neloupaná	28	USA	IBK TRADE a.s., Dolanská 71337, 16100 Praha 6, Česká republika.	L22027	100 g	30.09.2023	0.4952	
	29						0.4994	
	30						0.4985	

5.4.1 Příprava vzorků

Z promíchaného obsahu každého balení vzorků bylo odebráno cca 10 g a následně rozdrceno v keramické třecí misce, která pak byla omyta čistou vodou a osušena papírovými utěrkami pro následné použití. Rozdrcené vzorky se uchovaly k dalšímu použití v popsanych vzorkovnicích.

5.5 Metoda rozkladu

Metoda rozkladu byla stanovena dle povahy matrice. Postup rozkladu byl proveden se zřetelem k návodu výrobce pro daný typ matrice, čímž byli ořechy a semena, která obsahují přirozeně vyšší obsah tuků, Application note HPR-FO-46 Sunflower seeds.

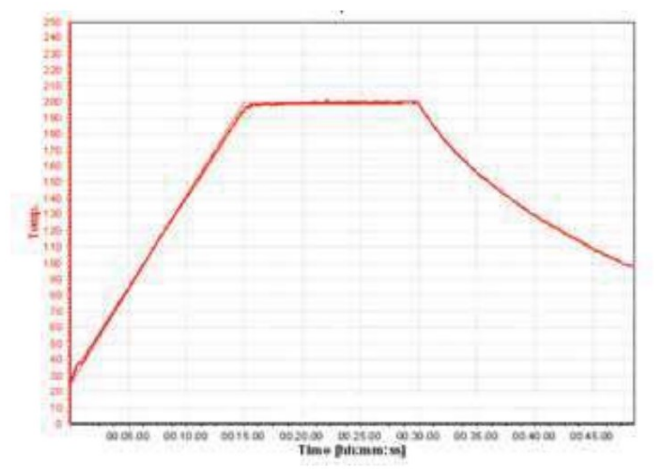
Na analytických vahách bylo naváženo 0,5 g vzorku do teflonové patrony, v následných krocích byly vzorky zality nejprve 7 ml 65 % HNO₃ a poté 1 ml 30 % H₂O₂. Patrony a uzavřeny a vloženy do segmentů, utáhnuty momentovým klíčem a umístěny do mikrovlnné komory,

Microwave program

Step	Time	T1	T2 ⁽¹⁾	P ⁽²⁾	Power
1	00:15:00	200°C	110°C	45 bar	Max power*
2	00:15:00	200°C	110°C	45 bar	Max power*

(1), (2) Optional sensors

Temperature profile



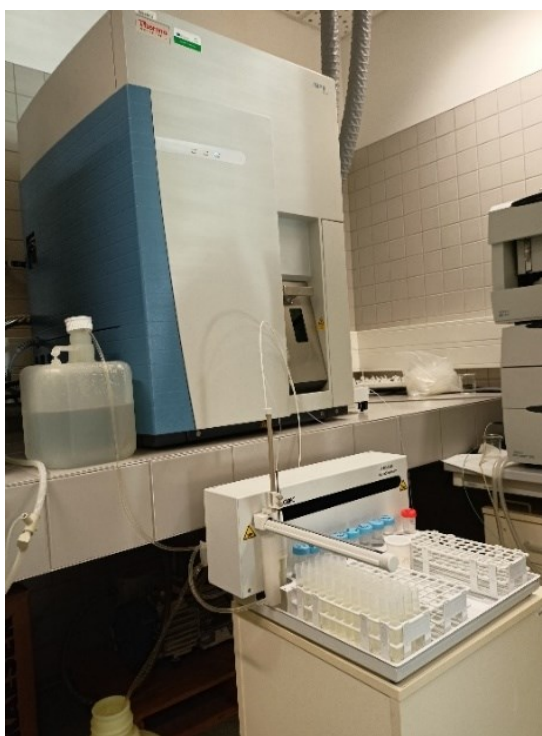
Obrázek 9 Teplotní profil programu ve třech krocích

Následně byl vybrán doporučený program o výkonu 1500 W, který v prvním kroku eskaloval teplotu v čase 15 minut na 200 °C a v druhém kroku po dobu dalších 15 minut držel konzistentně teplotu 200 °C a poté byl program ukončen. Teplotní průběh programu je vidět v grafu č 4, kde osa x náleží teplotě v °C a osa y času v minutách. Po vychladnutí patron, na okolní teplotu, byly bezpečně otevřeny a obsah kvantitativně přenesen do 50 ml polyesterových zkumavek a doplněny na objem 25 ml deionizovanou vodou.

6 STANOVENÍ CD A ZN VE VYBRANÝCH POTRAVINÁCH

6.1 ICP-MS měření

Stanovení prvků bylo provedeno na fakulním přístroji Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS, na Fakultě technologické, UTB ve Zlíně.



Obrázek 10 Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS

Kalibrace byla založena na skupinových standardech v rozsahu 46 prvků, pro které byly použity skupinové standardy o různých koncentracích STD_alk6_1.0 (B, Na, P, S, K, Ca o koncentraci 1,000 ppb), STD_alk6_10.0 (B, Na, P, S, K, Ca o koncentraci 10,000 ppb), STD_elem15_0.5 (Ti, V, Cr, Fe, Ge, As, Se, Tr, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb o koncentraci 0,500 ppb), STD_elem15_1.0 (Ti, V, Cr, Fe, Ge, As, Se, Tr, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb o koncentraci 1,000 ppb), STD_SS25 (Li, Be, Mg, Al, Sc, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Rh, Ag, In, Cs, Ba, Ce, Tb, Ta, Tl, Bi, U). Tabulky s kalibračními hodnotami viz příloha I.

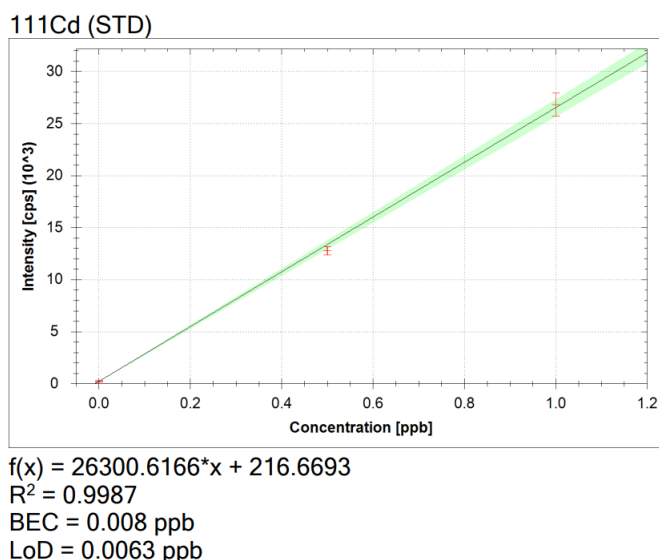
Tabulka 4 Parametry měření na ICP-MS

Control		Original Value	Tuned Value
Nebulizer Flow	[l/min]	1.08	1.0857
Torch Horizontal Position	[mm]	1.08	1.13
Torch Vertical Position	[mm]	-0.33	-0.24
Extraction Lens 2	[V]	-76	-74.7
CCT Focus Lens	[V]	-3.36	-3.36

6.2 Stanovení poměru Cd

Naměřené hodnoty kadmia ve vzorcích jsou uvedeny v tabulce 5, kalibrační křivka kadmia je v grafu 1. Výsledky jsou vyjádřeny jako průměr tří analýz.

Detekčním limitem pro kadmium je hodnota $< 0,0063 \mu\text{g/kg}$.



Graf 1 Kalibrační křivka pro 111 Cd

Tabulka 5 Výsledky analýzy kadmia ve vzorcích ořechů a semen. Maximální limity se řídí dle platné legislativy [39]

Sledované vzorky	111 Cd	limity kadmia
LOD [$\mu\text{g/kg}$]	< 0.0063 [$\mu\text{g/kg}$]	[$\mu\text{g/kg}$]
Sezamová semínka loupaná	2.5995	0.10
Lněná semínka loupaná	19.4026	0.50
Slunečnicová semínka	49.2738	0.50
Jádra piniových oříšků	20.0413	0.30
Semena tykve loupaná	0.6605	0.20
Jádra vlašských ořechů (natural)	< 0.0063	0.20
Jádra lískových ořechů (natural)	< 0.0063	0.20
Jádra kešu ořechů nepražená	< 0.0063	0.20
Jádra para ořechů (natural)	< 0.0063	0.20
Mandle jádra neloupaná	< 0.0063	0.20

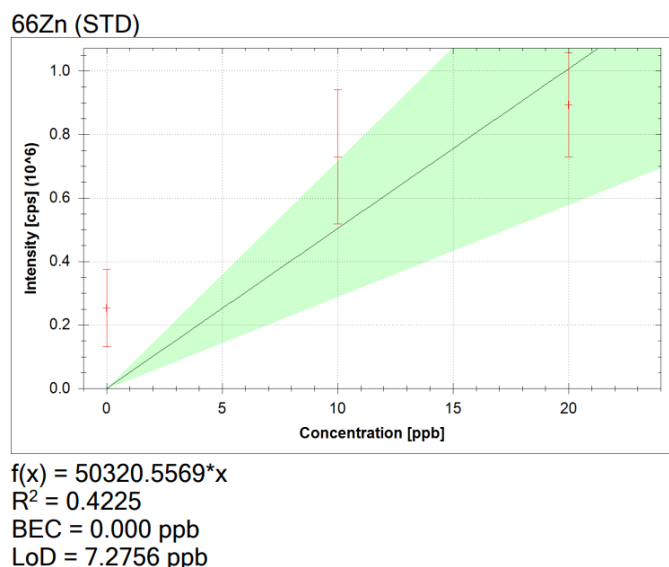
Maximální limitní hodnota kadmia, stanovená Nařízením Komise (ES) č. 1323/2021, byla naměřena hned v několika případech. Nejvyšší koncentrace kadmia byla zjištěna u slunečnicových semínek ($49,2738 \mu\text{g/kg}$), piniových oříšků ($20,0413 \mu\text{g/kg}$), lnu ($19,4026 \mu\text{g/kg}$), sezamových semínek ($2,8482 \mu\text{g/kg}$), a také v semenech tykve ($0,6605 \mu\text{g/kg}$).

6.3 Stanovení poměru Zn

Naměřené hodnoty zinku ve vzorcích jsou uvedeny v Tabulce 6. Kalibrační křivka kadmia je v grafu 2. Výsledky jsou vyjádřeny jako průměr tří analýz.

Doporučená denní dávka zinku se liší podle věkových skupin a pohlaví, děti do 1 roku 5 mg; děti od 1 roku do 10 let 10 mg; chlapci a muži 15 mg; dívky a ženy 12 mg; pro muže, ženy nad 50 let a pro těhotné ženy 10 mg a pro období kojení 16–19 mg. [1]

Detekčním limitem pro zinek je hodnota $< 7,2756 \mu\text{g}/\text{kg}$.



Graf 2 Kalibrační křivka pro 66Zn

Tabulka 6 Výsledky analýzy zinku ve vzorcích ořechů a semen s porovnáním průměrných hodnot získaných z databáze EU-FOOD [50]

Sledované vzorky	66 Zn	průměrné hodnoty zinku (dle EU-FOOD)
LOD [ppb]	7.2756 [ppb]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Sezamová semínka loupaná	6453.5900	4990
Lněná semínka loupaná	3375.3681	3750
Slunečnicová semínka	2922.6896	5280
Jádra piniových oříšků	4497.653	6450
Semena tykve loupaná	1660.0217	7640
Jádra vlašských ořechů (natural)	1331.1297	2910
Jádra lískových ořechů (natural)	1530.5177	1270
Jádra kešu ořechů nepražená	594.0863	5780
Jádra para ořechů (natural)	969.739	3090
Mandle jádra neloupaná	326.0838	3080

6.4 Index znečištění kovy

Výskyt toxických prvků v potravinách souvisí mimo jiné se znečišťováním životního prostředí. Obsah toxických prvků v potravinách patří mezi hlavní ukazatele hygienicko-toxikologické jakosti potravin. [1]

Index znečištění kovy (MPI) zkoumá celkové koncentrace těžkých kovů, a porovnává jejich celkové množství v daných vzorcích, toto umožňuje srovnání různých oblastí z hlediska znečištění kovy.

Tento index byl získán výpočtem geometrického průměru koncentrací všech kovů ve vzorcích.

$$MPI = (C_1 * C_2 * C_3 * \dots * C_n)^{1/n}$$

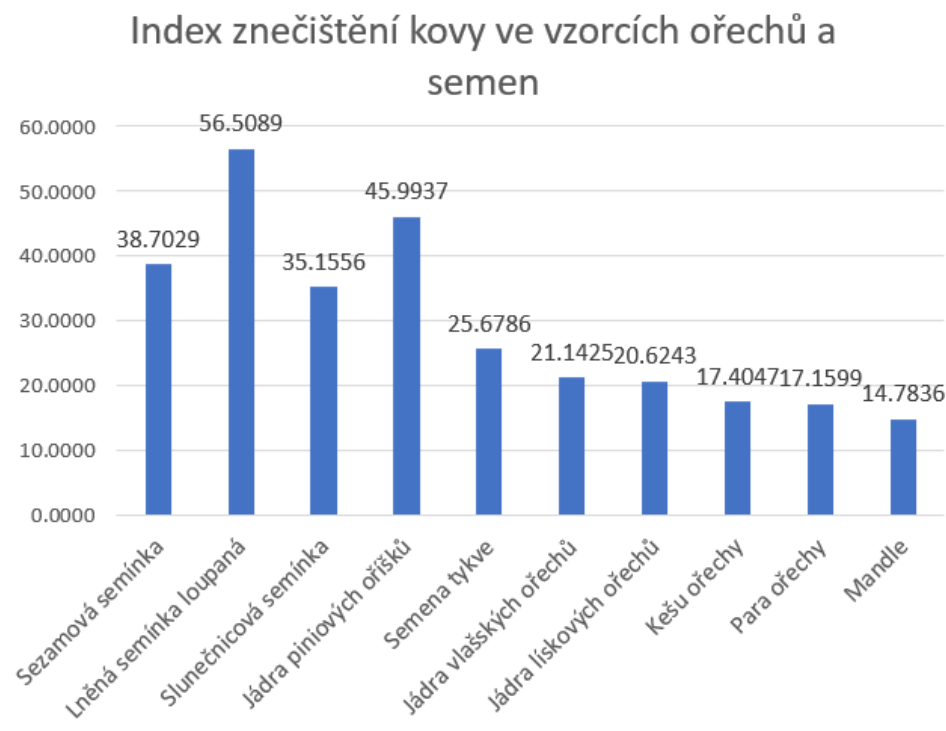
Kde C_n vyjadřuje koncentraci jednotlivého kovu ve vzorku. [49]

Tabulka 7 poukazuje na výsledky naměřených hodnot koncentrací vybraných prvků pro stanovení MPI (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, V) ve vybraných druzích skořápkových plodů a olejnatých semen určených pro lidskou spotřebu. Výsledky jsou vyjádřeny jako průměr tří analýz a jsou vyjádřeny v jednotkách [$\mu\text{g}/\text{kg}$]. Dále je v tabulce uvedena i hodnota indexu MPI pro každý vzorek.

Tabulka 7 Výsledky naměřených hodnot

LOD [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	vzorky / analyzované prvky	Sezamová semínka	Lněná semínka loupáná	Slunečnicová semínka	Jádra piniových oříšků	Semena tykve	Jádra vlašských ořechů	Jádra lískových ořechů	Kešu ořechy	Para ořechy	Mandle
0.4111	27 Al	2550.19	1296.59	655.61	3766.82	4617.30	2263.53	127.03	9.26	<0.4111	208.79
0.0007	51 V	35.16	26.61	21.46	18.16	13.37	11.59	10.25	10.07	9.70	9.33
0	52 Cr	19.30	32.85	38.15	38.32	18.85	16.80	16.84	16.83	22.37	21.71
0.0021	57 Fe	181.30	729.74	402.26	409.29	109.86	90.21	74.18	67.20	99.87	71.47
0.0465	59 Co	57.21	53.32	22.17	24.39	11.10	3.12	28.27	16.60	3.76	1.63
1.0740	60 Ni	655.97	286.01	396.63	1052.31	394.12	115.86	766.95	416.88	635.96	139.97
16.1155	63 Cu	7615.55	3494.22	3178.26	4396.10	1638.56	785.87	1995.22	870.63	1392.05	290.25
0	75 As	3.69	3.50	2.97	2.50	1.98	1.34	1.56	1.83	1.41	1.43
0.0093	95 Mo	351.17	165.11	59.64	39.46	59.01	56.50	26.54	26.95	29.52	39.47
0.0063	111 Cd	2.85	19.40	49.27	20.04	0,6605	<0.0063	<0.0063	<0.0063	<0.0063	<0.0063
0.0416	118 Sn	0.04	<0.0416	<0.0416	<0.0416	<0.0416	<0.0416	<0.0416	<0.0416	<0.0416	<0.0416
0.0060	121 Sb	0.47	0.41	0.25	0.87	0.28	0.26	0.22	0.46	0.21	0.32
0.0331	137 Ba	555.19	231.27	32.18	17.74	4.17	15.89	120.93	48.01	412.12	37.94
0.0641	202 Hg	19.28	15.19	8.24	14.32	5.96	<0.0641	0.62	<0.0641	1.85	<0.0642
0.4413	208 Pb	9.46	4.80	1.25	3.58	2.78	2.22	2.62	1.13	1.33	0.79
	MPI	38.7029	56.5089	35.1556	45.9937	25.6786	21.1425	20.6243	17.4047	17.1599	14.7836

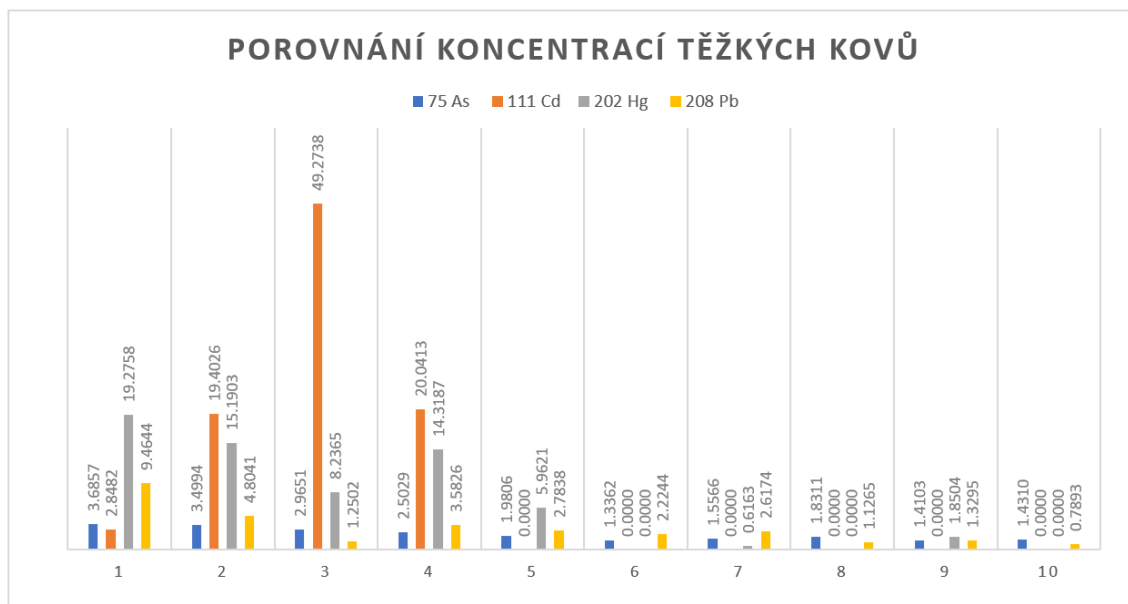
Graf 3 znázorňuje hodnoty vzorků použitých pro stanovení indexu znečištění kovy (MPI) a lze z něj vyčíst, že nejvyšší index MPI vykazovala lněná semínka (56,5089) a vzorky piniových oříšků (45,9937), potom také sezamová semínka (38,7029) a slunečnicová semínka (35,1556), tykev (25,6786), vlašské ořechy (21,1425), lískové ořechy (20,6243), kešu (17,4047), para ořechy (17,1599) a mandle (14,7836) v tomto pořadí.



Graf 3 Index znečištění kovy (MPI) stanovený pro vzorky ořechů a semen

Při porovnání koncentrací jednotlivých kovových prvků můžeme pozorovat vysoký obsah mědi. Měď je esenciálním mikronutrientem, ale příliš vysoká expozice může způsobovat zdravotní potíže, především jater. Cu je běžným prvkem vyskytující se ve skořápkových plodech a semenech, dle USDA se průměrný obsah Cu pohybuje dle druhů ořechů od 0,19 mg/100 g (mandle) do 2,2 mg/100 g (kešu ořechů) a u semne od 0,44 mg/100 g (tykev) do 1,36 mg/100 g (sezam). Naměřené hodnoty Cu se pohybovaly v rozmezích od 7,616 mg/100 g (sezam) do 2,902 mg/100 g (mandle) svými koncentracemi převyšují průměrné běžné hodnoty pro komoditu. Množství koncentrace mědi ve vzorcích může být ovlivněno, či kontaminováno mnoha faktory, jako jsou klimatické podmínky a pěstování, zpracování a další faktory. Vědecký výbor EFSA stanovili přijatelný denní limit na 0,07mg/kg tělesné hmotnosti. (což činí při váze 55 kg 0,55 mg/kg na den) [50], [51]

Hliník byl stanoven téměř ve všech zkoumaných vzorcích, nevyšší koncentraci byla u tykvových semínek 4617,3014 $\mu\text{g}/\text{kg}$, piniová semínka 3766,8183 $\mu\text{g}/\text{kg}$, sezamová semínka 2550,1896 $\mu\text{g}/\text{kg}$, vlašské ořechy 2263,5311 $\mu\text{g}/\text{kg}$, lněná semínka 1296,5903 $\mu\text{g}/\text{kg}$, slunečnicová semínka 655,6144 $\mu\text{g}/\text{kg}$, dále bylo naměřeno rozmezí od 208,7920 $\mu\text{g}/\text{kg}$ u mandlí do 9,2587 $\mu\text{g}/\text{kg}$ u kešu ořechů. Evropský institut pro bezpečnost potravin (EFSA) stanovil tolerovaný týdenní příjem hliníku ve výši 1 mg/kg tělesné hmotnosti (což činí při váze 55 kg 785,7143 $\mu\text{g}/\text{kg}$ na den). [55]



Graf 4 Porovnání koncentrací těžkých kovů

Toxické prvky jako jsou As, Cd, Hg a Pb jsou významnými kontaminanty potravin, dle konvenčně přijatých studií o toxicitě těžkých kovů As, Cd, Hg a Pb pro člověka. Obsah těchto prvků byl porovnán v grafu 4.[52]

Z grafu 4 je zřejmé, v sezamu byly naměřené nejvyšší koncentrace jak arsenu, tak i rtuti a olova, kadmiu bylo v nejvyšší koncentraci u vzorku slunečnicových semínek.

Arsen byl naměřen v každém z 10 vzorků a jeho koncentrace se pohybovala v rozmezí od 3,687 $\mu\text{g}/\text{kg}$ u sezamových semínek 3,4994 $\mu\text{g}/\text{kg}$ u lněných semínek, 2,9651 $\mu\text{g}/\text{kg}$, do 1,3362 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ve vlašských ořechách. Arsen je karcinogenní, může také způsobovat poškození zažívacího traktu a poruchy srdeční činnosti. Vědecká komise pro kontaminující látky v potravinovém řetězci (CONTAM) dospěla ke stanovisku, že prozatímní tolerovatelný týdenní příjem 15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tělesné hmotnosti (což činí při váze 55 kg 117,85 $\mu\text{g}/\text{kg}$ na den). [53]

Vyšší koncentrace rtuti byli naměřeny u 5 vzorků, sezamového semínka 19,2758 $\mu\text{g}/\text{kg}$, lněné semínko 15,1903 $\mu\text{g}/\text{kg}$, piniové oříšky 14,3187 $\mu\text{g}/\text{kg}$, slunečnicová semínka 8,2365 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a semena tykve 5,9621 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Evropský úřad pro bezpečnost potravin přijal stanovisko týkající se rtuti a stanovil tolerovatelný limit týdenního příjmu ve výši 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tělesné hmotnosti (což činí při váze 55 kg 31,4286 $\mu\text{g}/\text{kg}$ na den). [54]

Olovo bylo stanoveno ve všech zkoumaných vzorcích. Ve vyšších koncentrací bylo na měřeno olovo v sezamovém semínku 9,4644 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a lněném semínku 4,8041 $\mu\text{g}/\text{kg}$, dále pak v semenech tykve 2,7838 $\mu\text{g}/\text{kg}$, lískových ořechách 2,6174 $\mu\text{g}/\text{kg}$, vlašských ořechách

2,2244 $\mu\text{g}/\text{kg}$, para 1,3295 $\mu\text{g}/\text{kg}$, ořechy slunečnicová semínka 1,2502 $\mu\text{g}/\text{kg}$, kešu ořechy 1,1265 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a nejnižší koncentrace byla u mandlí 0,7893 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Vědecký výbor pro potraviny schválil prozatímní tolerovaný týdenní příjem 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tělesné hmotnosti (což na 55 kg činí 196,4286 $\mu\text{g}/\text{kg}$ na den). [39]

Kadmium bylo stanoveno v nejvyšší koncentracích ze všech těžkých kovů. Nejvyšší koncentrace dosahoval u vzorku slunečnicového semínka 49,2738 $\mu\text{g}/\text{kg}$, o polovinu nižší koncentrace byla naměřena u vzorku piniových semínek 20,0413 $\mu\text{g}/\text{kg}$, dále pak u lněného semínka 19,4026 $\mu\text{g}/\text{kg}$, v těchto komoditách kadmium několika násobě překračuje stanovené maximální limity.

Z porovnání indexu znečištění kovy s koncentracemi těžkých kovů ve vzorcích lněných semínek, piniových oříšků, sezamová semínka, slunečnicová semínka a semínkách tykve jsme došli k závěru, že nevyšší index MPI vykazovala lněná semínka 56,089, ale nevyšší koncentrace těžkých kovů vykazovala slunečnicová semínka viz graf 4., ve kterých byla stanovena vysoká koncentrace kadmia 49,9937 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a která byla indexem MPI až 4 vzorkem v pořadí s hodnotou 35,1556.

Rozdíly mezi výsledky může způsobovat obsah prvků, jež přímo nesouvisí s kontaminací kovy a jsou ve přirozeně vyskytující se, jako např Cu, Ni, Fe.

7 VYHODNOCENÍ A VÝZNAM KADMIA A ZINKU Z TOXIKOLOGICKÉHO A VÝŽIVOVÉHO HLEDISKA

7.1 Diskuse a porovnání naměřených hodnot zinku a kadmia

Na základě Nařízení Komise (ES) 1323/2021 byly stanoveny nové maximální limity kadmia v potravinách. Tato opatření byla přijata na základě vědeckých poznatků a doporučení Vědecké komise pro kontaminující látky v potravním řetězci (CONTAM), s cílem snížit expozici této toxické látky a ochránit zdraví spotřebitelů. Nový maximální limit pro kadmium byl snížen na 2,5 µg/kg tělesné hmotnosti. Také byly zde nově vymezeny některé druhy potravin, pro které byly stanoveny maximální limity, tyto limity se liší v závislosti na druhou potraviny a mají za cíl zohlednit specifická rizika spojená s konkrétními druhy potravin. [39]

Analýzou vybraných druhů skořápkových plodů a olejnatých semen bylo prokázáno významné množství kadmia ve třech vzorcích (slunečnicová semínka 49,2738 µg/kg, pinové oříšky 20,0413 µg/kg a lněná semínka 19,4026 µg/kg). Hodnoty stanovené platnou legislativou však byly překročeny v 5 případech tudíž u poloviny všech vzorků, a to u všech sledovaných typů semen (slunečnicová semínka, pinové oříšky, lněná semínka, sezamová semínka 2,8482 µg/kg a tykvová semínka 0,6605 µg/kg). Naopak u ostatních vzorků ořechů (vlašské, lískové, kešu, para ořechy a mandle) byly stanoveny hodnoty pod limitem detekce ≤0,0063 µg/kg.

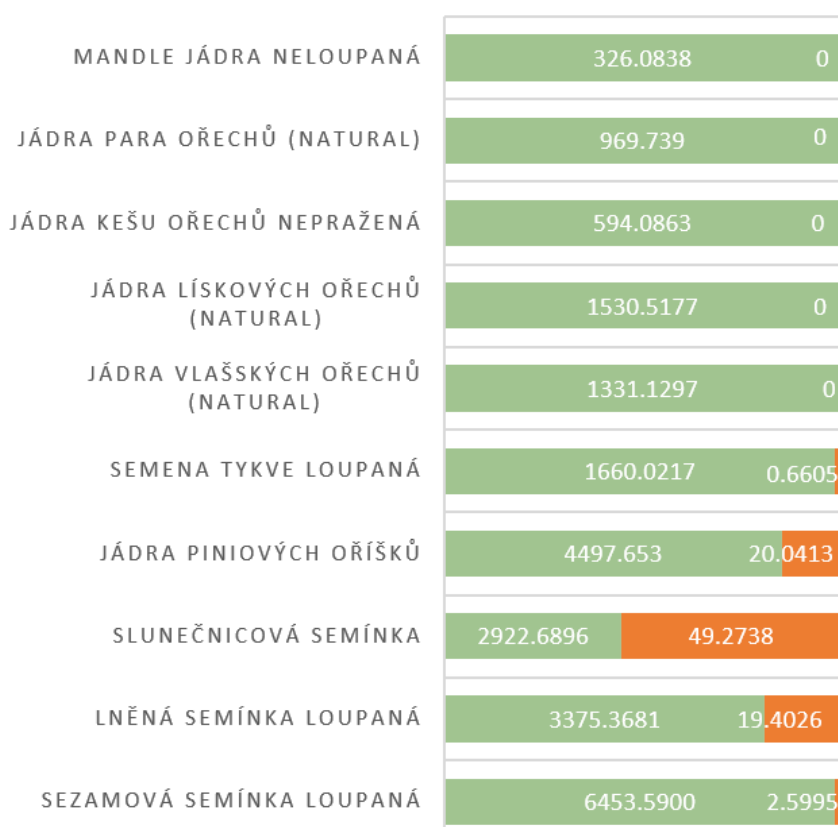
Tabulka 8 Porovnání průměrného množství stanovených prvků (Cd a Zn) ve vzorcích ořechů a semen.

Sledované vzorky	66 Zn	průměrné hodnoty zinku (dle EU-FOOD)	111 Cd	max. limity kadmia
LOD [ppb]	7.2756 [ppb]	[µg/kg]	< 0.0063 [ppb]	[µg/kg]
Sezamová semínka loupaná	6453.5900	4990	2.5995	0.10
Lněná semínka loupaná	3375.3681	3750	19.4026	0.50
Slunečnicová semínka	2922.6896	5280	49.2738	0.50
Jádra piniových oříšků	4497.653	6450	20.0413	0.30
Semena tykve loupaná	1660.0217	7640	0.6605	0.20
Jádra vlašských ořechů (natural)	1331.1297	2910	< 0.0063	0.20
Jádra lískových ořechů (natural)	1530.5177	1270	< 0.0063	0.20
Jádra kešu ořechů nepražená	594.0863	5780	< 0.0063	0.20
Jádra para ořechů (natural)	969.739	3090	< 0.0063	0.20
Mandle jádra neloupaná	326.0838	3080	< 0.0063	0.20

Nejvyšší koncentrace kadmia byla naměřena ve slunečnicových semínkách původem z Moldávie. Další vzorek s vysokými naměřenými hodnotami kadmia byly pinové oříšky původem z Číny. Lněná semínka původem z České republiky. Sezamová semínka původem z Číny. Nejnižší nadlimitní hodnota kadmia byla naměřena v semenech tykve 0,6605 $\mu\text{g}/\text{kg}$ původem z Číny.

Oproti tomu nejvyšší koncentrace zinku byla naměřena ve vzorku sezamových semínek 6453,59 $\mu\text{g}/\text{kg}$, kdy naměřené hodnoty přesahovaly průměrné hodnoty dle databáze EU-FOOD viz tabulka 8. U ostatních vzorků byly hodnoty spíše podprůměrné, lněná semínka 3375,37681 $\mu\text{g}/\text{kg}$, slunečnicová semínka 2922,6896 $\mu\text{g}/\text{kg}$, tykvová semínka 1660,0217 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Tyto hodnoty naznačují, že ze všech sledovaných vzorků mají výrazně nejvyšší koncentraci zinku sezamová semínka.

POMĚR KADMIA A ZINKU VE VROZCÍCH



Graf 5 Porovnání poměru průměrného množství stanovených prvků (Cd a Zn) ve vzorcích ořechů a semen

Z porovnání poměrů koncentrací toxické kadmia a esenciálního zinku v grafu 5 a tabulky 8 vyplývá, slunečnicového semínka je nejvyšší hodnota poměru mezi sledovanými prvky. Dále

následuje lněné semínko a poté piniové oříšky, především u těchto tří vzorků lze pozorovat vliv kontaminace kadmiem na úkor biogenních prvků, jako je zinek, který byl v těchto vzorcích naměřen s podprůměrným obsahem. Především vzorky slunečnice vykazovaly, až o polovinu nižší hodnotu zinku než udávaný průměr, naproti tomu koncentrace kadmia ve vzorku slunečnicového semínka dosahovala hodnot vysoce nad maximálním limitem.

Z výživové hlediska lze říci, že obsah esenciálního zinku i ostatních významných prvků (výsledky měření viz příloha II) pro lidský organismu, lze především ořechy považovat za výživově a nutričně, co se týče minerálních látek, za potraviny s pozitivním účinkem na zdraví.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo stanovit poměr kadmia a zinku v suchých skořápkových plodů, kam jsou zahrnuty jedlé ořechy a také některé semena. Do této práce bylo zahrnuto 6 vzorků ořechů a 5 vzorků semen, vzorky byly připraveny v triplikátu a k analýze prvků byla použita univerzitní technika ICP-MS.

Byly získané údaje naměřených koncentrací kovů, a ty napovídají o značné proměnlivosti koncentrace kovů mezi vzorky. To může být způsobeno růzností místa původu daného vzorku, tím pádem odlišnou mírou kontaminace z prostředí, nejčastěji půdy a vody, kde může být způsobná dopravou, technologickým zpracováním, nevhodným obalovým materiálem a dalšími vlivy.

V některých vzorcích semen byly zjištěny hodnoty nad maximálním limitem kadmia stanovené legislativou. Nejvíce kontaminovaným vzorkem byla slunečnicová semínka s koncentrací 49,2738 $\mu\text{g/kg}$ Cd původem z Moldávie, piniové oříšky 20,0413 $\mu\text{g/kg}$ původem z Číny, lněné semínko 19,4026 $\mu\text{g/kg}$ z České republiky, sezamová semínky 2,8482 $\mu\text{g/kg}$ Číny a semena tykve 0,6605 $\mu\text{g/kg}$ z Číny.

Nejvyšší koncentrace zinku byly zjištěny v sezamovém semínku 6453,59 $\mu\text{g/kg}$, piniové semínka 4497,6530 $\mu\text{g/kg}$, lněná semínka 3375,3681 $\mu\text{g/kg}$, slunečnice 2922,6896 $\mu\text{g/kg}$, semínka tykve 1660,0217 $\mu\text{g/kg}$, lískové ořechy 1530,5177 $\mu\text{g/kg}$, vlašské ořechy 1331,1297 $\mu\text{g/kg}$, para ořechy 969,7390 $\mu\text{g/kg}$, kešu ořechy 594,0863 $\mu\text{g/kg}$, mandle 326,0838 $\mu\text{g/kg}$.

Z výsledků analýzy vyplívá, že semena jsou podstatně více kontaminována než ořechy, vzhledem i k indexu znečištění kovy (MPI), kde nejvyšší index znečištění byla naměřena u lněných semínek 56,5089, piniových oříšků 45,9937, sezamová semínka 38,7029, slunečnicová semínka 35,1556 a tykvová semínka 25,6786. u ostatních vzorku se hodnota pohybovala od 21,1425 do 14,7836 v těchto vzorcích se nacházela minimální koncentrace těžkých kovů, ale také podprůměrné hodnoty zinku. U prvních 5 vzorků můžeme pozorovat možný vliv kontaminace životního prostředí na úkor biogenních prvků, jako je zinek, který byl v tomto vzorku naměřen podprůměrný.

Tyto komodity, by měli být i nadále na prvky těžkých kovů běžně v potravinách monitorovány, aby se snížilo riziko jejich negativních účinků na lidské zdraví a životní prostředí.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VELÍŠEK, Jan. Chemie potravin 2. Vyd. 2. Tábor: OSSIS, 2002. 320 s. ISBN 80-866-5901-1
- [2] BENCKO, Vladimír. Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. 2. přepr. a dopl. vyd. Praha: Grada Publishing, 1995, 282 s. ISBN 80-716-9150-X.]
- [3] Nábělková, J. Analýza těžkých kovů v sedimentech vodních toků: Heavy metals analysis in sediments of watercourses. V Praze: České vysoké učení technické, 2012. 24 s. ISBN 978-80-01-05012-5.
- [4] HERČÍK, M., LAPČÍK, V., OBROUČKA, K. Ochrana životního prostředí pro inženýrské studium. Ostrava : Vysoká škola báňská, 1995. 205 s. ISBN 80-7078- 255-2.
- [5] Bencko, V. Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. 2. přepr. a dopl.vyd. Praha: Grada Publishing, 1995, 282 s. ISBN 80-716-9150-X.
- [6] GREENWOOD, N. N. a A. EARNSHAW. Chemie prvků, svazek 2. Praha: Informatorium, 1993, 1635 s. ISBN 80-85427-38-9
- [7] Cibulka, J. Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře; Překl. Jiří Cibulka, Academia, 1991.
- [8] Greenwood, N.N.; Earnshaw, A. Chemistry of the elements, Pergamon Press, 1984.
- [9] Hayes, A.W. Principles and Methods of Toxicology, Lippincott Williams & Wilkins, 1989.
- [10] Krizkova, S.; Ryvolova, M.; Hrabeta, J.; Adam, V.; Stiborova, M.; Eckschlager, T.; Kizek, R. Metallothioneins and zinc in cancer diagnosis and therapy. Drug Metabolism Reviews. 2012, 44, 287-301
- [11] Waalkes, M.P. Cadmium carcinogenesis in review. Journal of Inorganic Biochemistry. 2000, 79, 241- 244.
- [12] KAFKA, Zdeněk a Jana PUNČOCHÁŘOVÁ. Chemické listy. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. 96, 2002, 611 - 617.
- [13] JANČA, Jiří. Co nám chybí: kovy, jiné prvky a vitamíny v lidském těle. 2. rozš. vyd. Praha: Eminent, 1998, 123 s. ISBN 80-900-1762-2
- [14] REMY, Heinrich. Anorganická chemie: II. díl. Praha: SNTL, 1972, 831 s.
- [15] OUHRABKOVÁ, J. Současná role vybraných těžkých kovů v životním prostředí. Pardubice 2018. Bakalářská práce. Fakulta chemicko-technologická, Katedra environmentálního a chemického inženýrství. . Vedoucí bakalářské práce Ladislav Novotný

- [16] Česká informační agentura životního prostředí. Česká informační agentura životního prostředí [online]. Copyright © 2023 Česká informační agentura životního prostředí [cit. 21.04.2023]. Dostupné z: https://www.cenia.cz/#aktuality_
- [17] MOLDAN, Bedřich. Podmaněná planeta. Praha : Karolinum, 2009. 978-80-246- 1580-6.
- [18] Bioremediation Options for Heavy Metal Pollution-PMC. National Center for Biotechnology Information [online]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6905138/>
- [19] Beneš, P., Novotná, J.. Chemie a radiační hygiena prostředí. Praha: ČVUT, 1998, 174 s. ISBN 80-01-01335-9.
- [20] 13. Český hydrometeorologický ústav. Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2011. [online], Praha [cit. 2013-04-19]. Dostupné na: <http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/groc/gr11cz/kap2421.html>
- [21] VAŠÍČKOVÁ, Petra. Sledování výskytu vybraných cizorodých látek v potravinách [online]. Zlín, 2006 [cit. 2023-04-22]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/xpq3bl/>. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Vedoucí práce prof. Ing. Pavel Březina, CSc.
- [22] SATARUG, Soisungwan, Scott H. GARRETT, Mary Ann SENS a Donald A. SENS. Cadmium, Environmental Exposure, and Health Outcomes. Environmental Health Perspectives. 2009-10-05. ISSN 0091-6765. DOI: 10.1289/ehp.0901234. Dostupné z: <http://www.ehponline.org/ambra-doi-resolver/10.1289/ehp.0901234>
- [23] RICHTER, R.. Multimediální učební stránky z výživy rostlin. [online]. MZLU v Brně, 2003, 28.1.2004 [cit. 2023-04-30].
- [24] BENEŠ, S. Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí. Část 2, Vstupy prvků do půd zvětráváním hornin, atmosférickými spady, aplikací hnojiv a ostatních surovin ve srovnání s výstupy erozní činností, podzemními vodami a sklizní zemědělských plodin . Praha : Agrospoj, 1994. 159 s. ISBN 80-7084- 090-0.
- [25] Pitter, P. Hydrochemie. 3. přepr. vyd. Praha: VŠCHT, 1999, 568 s. ISBN 80-708- 0340-1
- [26] KUBAL, M., BURKHARD, J., BŘEZINA, M.. Dekontaminační technologie [online]. Praha : VŠCHT, 2002 [cit. 2008-12-12]. Dostupný z: <http://old.vscht.cz/uchop/CDmartin/3-kontaminanty/index.html>

- [27] DLOUHÁ, J., VALÍČEK, P., RICHTER, M. Ovoce. 1. čes. vyd. Praha: Aventinum, 1997, 223 s. ISBN 80-715-1768-2
- [28] JAROLÍMKOVÁ, S. Jak připravovat obiloviny, luštěniny, ořechy a semena: 131 základních receptů. 1. vyd. Praha: EB, 2002, 109 s. ISBN 80-903-2340-5.
- [29] CHLEBIŠOVÁ, Iveta. Suché skořápkové plody ve výživě člověka [online]. Zlín, 2009 [cit. 2023-04-23]. Available from: <https://theses.cz/id/7asw30/>. Bachelor's thesis. Tomas Bata University in Zlín, Faculty of Technology. Thesis supervisor Ing. Otakar Rop, Ph.D.
- [30] ČESKO. Vyhláška č.397/2021 Sb. Vyhláška o požadavcích na konzervované ovoce a konzervovanou zeleninu, skořápkové plody, houby, brambory a výrobky z nich a banány. In:Sbírka zákonů České republiky.2021, částka 178, s. 5218 – 5265. ISSN 1211-1244. Dostupné z : <https://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu>)
- [31] Norman, Jill, Ořechy, 1. vyd., Bratislava : Champagne Avantgarde, 1993, Malá knihovna encyklopedie kulinárního umění; Sv. 4, 80-7150-074-7
- [32] FLOWERDEW, Bob. Ovoce: velká kniha plodů. 1. vyd. B.m.: Volvox Globator, 1997. ISBN 978-80-7207-052-7.
- [33] BOIKAT, Heidrun. Ovoce a zelenina: [bible šéfkuchaře. 1. vyd. Praha: Svojtka & Co., 2008. ISBN 978-80-256-0153-2.
- [34] LEHARI, Gabriele. Exotické plody: [ovoce, zelenina, ořechy]. Vyd. 1. B.m.: NS Svoboda, 2002. Příroda do kapsy (NS Svoboda). ISBN 978-80-205-1032-7.
- [35] DUARTE, Odilio a Robert E. PAULL. Exotic Fruits and Nuts of the New World. Boston, M A : CABI, 2015. ISBN 978-1-78064-505-6.
- [36] Piniové oříšky | SVĚT PLODŮ - Svět plodů. Svět plodů [online]. Copyright © 2023 SVĚT PLODŮ [cit. 23.04.2023]. Dostupné z: https://www.svetplodu.cz/piniove-orisky_z207/#3970
- [37] Předpis č. 329/1997 Sb. - Vyhláška Ministerstva zemědělství, kterou se provádí §18 písm. a), d), h), i), j) a k) zákona č. 110... - Konsolidované znění. Zákony pro lidi [online]. [vid. 17. duben 2014]. Dostupné z: <http://www.zakonyprolidi.cz/cs/1997-329>
- [38] ŘEZNÍČKOVÁ, Petra. *Olejnata semena* [online]. Brno, 2014 [cit. 2023-04-08]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/th/deeh0/>. Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Lékařská fakulta. Vedoucí práce Jana SPÁČILOVÁ.
- [39] Komise Evropské unie. "Nařízení Komise (EU) 2021/1323 ze dne 10. srpna 2021, kterým se mění nařízení (ES) č. 1881/2006, pokud jde o maximální limity kadmia v některých potravinách." Úřední věstník Evropské unie, 10. srpna 2021, L 273/3-10.

- [40] CORE – Aggregating the world's open access research papers [online]. Copyright © [cit. 23.04.2023]. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/30295714.pdf>
- [41] KRŮŽEK, Martin. Analytická chemie. Vyd. 1, 2015. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích Zemědělská fakulta, 2015. 214 s. ISBN 978-800-7394-486-5
- [42] FILIPČÍKOVÁ, Marcela. *Stanovení toxických a esenciálních prvků v rostlinných materiálech* [online]. Brno, 2009 [cit. 2023-05-08]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/11793>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie potravin a biotechnologií. Vedoucí práce Eva Vitoulová
- [43] HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE - ppt stáhnout. SlidePlayer - Nahrávejte a Sdílejte své PowerPoint prezentace [online]. Copyright © 2023 SlidePlayer.cz Inc. [cit. 26.04.2023]. Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/4188584/>
- [44] https://is.muni.cz/el/1431/podzim2011/C7080/um/SBORNIK11_KOMPLET_1.pdf VIII: ICP-MS informační systém [online]. Copyright © [cit. 25.04.2023]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/podzim2011/C7080/um/SBORNIK11_KOMPLET_1.pdf
- [45] PLUHÁČEK, Tomáš. Možnosti analýzy klinických materiálů pomocí ICP-MS [online]. Olomouc, 2013 [cit. 2023-05-08]. Available from: <https://theses.cz/id/g48goq/>. Master's thesis. Palacký University Olomouc, Faculty of Science. Thesis supervisor Ing. David Milde, Ph.D.
- [46] Chemické nástroje detektivů – Seriál o detektivní chemii – KSICHT. *KSICHT - Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tématikou* [online]. Dostupné z: <https://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/detektivni-chemie/2 dne 17. 9. 2018>.
- [47] KRAKOVSKÁ, Erika, KUŠS, Heinz-Martin. Rozklady v analytickej chémii : Súčasný stav a trendy. 1. vyd. Košice : VIENALA, 2001. 226 s. ISBN 80-88922-48-8
- [48] Evropská databáze potravin (EU-FOODS). Průměrné hodnoty zinku v potravinách [online]. [cit. 4. 5. 2023]. Dostupné z: https://ec.europa.eu/food/data/database/chemical-content-of-selected-food-groups-table-2_en
- [49] ORECCHIO, Santino, et al. Determination of trace elements in gluten-free food for celiac people by ICP-MS. *Microchemical Journal*, 2014, roč. 116, s. 163-172. ISSN 0026-265X.
- [50] FoodData Central. FoodData Central [online]. Dostupné z: <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/170187/nutrients>
- [51] Total copper intakes below new safe level | EFSA. Redirecting to <https://www.efsa.europa.eu/en> [online]. Dostupné z: <https://www.efsa.europa.eu/en/news/total-copper-intakes-below-new-safe-level>

- [52] YIN Liang Liang, TIAN Qing, SHAO Xian Zhang, KONG Xiang Yin, JI Yan Qin. Determination of Trace Elements in Edible Nuts in the Beijing Market by ICP-MS[J]. Biomedical and Environmental Sciences, 2015, 28(6): 449-454. doi: 10.3967/bes2015.063
- [53] Komise Evropské unie. "Nařízení Komise (EU) 2015/1006 ze dne 25. června 2015, kterým se mění nařízení (ES) č. 1881/2006, pokud jde o maximální limity anorganického arsenu v potravinách." Úřední věstník Evropské unie, 25. června 2015, L 161/9-11.
- [54] Nařízení Komise (EU) 2022/617 ze dne 12. dubna 2022, kterým se mění nařízení (ES) č. 1881/2006, pokud jde o maximální limity rtuti v rybách a soli." Úřední věstník Evropské unie, Ročník L 123, 12.4.2022, s. 1-5 ISSN 1977-0677.
- [55] Food and Feed Information Portal Database | FIP. *Sorry - 685209203* [online]. Copyright © 2014 David Bushell [cit. 25.04.2023]. Dostupné z: <https://ec.europa.eu/food/food-feed-portal/screen/home?event=search>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

GF-AAS Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací

ICP-MS Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-OES Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

LOD limit dektekce

MPI Metal pollution index / index znečištění kovy

např. na příklad

tj. to jest

tzn. to znamená

tzv. takzvaně

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Překryv a provázanost jednotlivých skupin prvků

Obrázek 2 Schéma vstupu kontaminantů do potravního řetězce člověka

Obrázek 3 Znárodnění procesů v ICP-MS od vzorku po detekci

Obrázek 4 ICP-MS spektrometr s kvadrupólovým filtrem

Obrázek 5 Schéma plazmové hlavice

Obrázek 6 Schéma iontové optiky ICP-MS

Obrázek 7 Schéma kvadrupólu ICP-MS

Obrázek 8 Mikrovlnná stanice

Obrázek 9 Teplotní profil programu ve třech krocích

Obrázek 10 Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Tabulka maximálních limitů kadmia, dle platné legislativy [39]

Tabulka 2 Porovnání jednotlivých metod spektrometrie [42]

Tabulka 3 Vzorky k přípravě analýzy

Tabulka 4 Parametry měření na ICP-MS

Tabulka 5 Výsledky analýzy kadmia ve vzorcích ořechů a semen. Maximální limity se řídí dle platné legislativy [39]

Tabulka 7 Výsledky naměřených hodnot

Tabulka 8 Porovnání průměrného množství stanovených prvků (Cd a Zn) ve vzorcích ořechů a semen

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Kalibrace ICP-MS

Příloha P II: Vyhodnocení prvků ICP-MS

PŘÍLOHA P I: KALIBRACE ICP-MS

Calibration

2/9/2023 12:26:25 PM



Standards:

Analysis Index: 2
Analysis Name: STD_alk6_1.0
AnalysisType: STD
Analysis Started at: 5/9/2016 4:49:18 PM
Standard (Stock): STD_alk6_1.0
Standard DF: 1
Rack: 0
Vial: 3

Category	Concentration average	Concentration RSD	Standard Concentration
7Li (STD)	N/A	N/A	N/A
9Be (STD)	N/A	N/A	N/A
11B (STD)	7.744 ppb	5.7 %	1.000 ppb
23Na (STD)	8.081 ppb	48.7 %	1.000 ppb
24Mg (STD)	N/A	N/A	N/A
27Al (STD)	N/A	N/A	N/A
31P (STD)	5.731 ppb	141.1 %	1.000 ppb
32S (STD)	9.256 ppb	4.9 %	1.000 ppb
39K (STD)	8.610 ppb	42.9 %	1.000 ppb
40Ca (STD)	9.182 ppb	0.0 %	1.000 ppb
45Sc (STD)	N/A	N/A	N/A
48Ti (STD)	N/A	N/A	N/A
51V (CCT)	N/A	N/A	N/A
52Cr (CCT)	N/A	N/A	N/A
55Mn (STD)	N/A	N/A	N/A
57Fe (CCT)	N/A	N/A	N/A
59Co (STD)	N/A	N/A	N/A
60Ni (STD)	N/A	N/A	N/A
63Cu (STD)	N/A	N/A	N/A
66Zn (STD)	N/A	N/A	N/A
71Ga (STD)	N/A	N/A	N/A
73Ge (STD)	N/A	N/A	N/A
75As (CCT)	N/A	N/A	N/A
77Se (STD)	N/A	N/A	N/A
78Se (CCT)	N/A	N/A	N/A
80Se (CCT)	N/A	N/A	N/A
82Se (CCT)	N/A	N/A	N/A
88Sr (STD)	N/A	N/A	N/A
89Y (STD)	N/A	N/A	N/A
90Zr (STD)	N/A	N/A	N/A
95Mo (STD)	N/A	N/A	N/A
103Rh (STD)	N/A	N/A	N/A
107Ag (STD)	N/A	N/A	N/A
111Cd (STD)	N/A	N/A	N/A
115In (STD)	N/A	N/A	N/A
118Sn (STD)	N/A	N/A	N/A
121Sb (STD)	N/A	N/A	N/A
133Cs (STD)	N/A	N/A	N/A
137Ba (STD)	N/A	N/A	N/A
140Ce (STD)	N/A	N/A	N/A
159Tb (STD)	N/A	N/A	N/A
165Ho (STD)	N/A	N/A	N/A
181Ta (STD)	N/A	N/A	N/A
202Hg (STD)	N/A	N/A	N/A
205Tl (STD)	N/A	N/A	N/A
208Pb (STD)	N/A	N/A	N/A
209Bi (STD)	N/A	N/A	N/A
238U (STD)	N/A	N/A	N/A

Calibration

2/9/2023 12:26:25 PM



Standards:

Analysis Index: 3
Analysis Name: STD_alk6_10.0
AnalysisType: STD
Analysis Started at: 5/9/2016 4:51:08 PM
Standard (Stock): STD_alk6_10.0
Standard DF: 1
Rack: 0
Vial: 4

Category	Concentration average	Concentration RSD	Standard Concentration
7Li (STD)	N/A	N/A	N/A
9Be (STD)	N/A	N/A	N/A
11B (STD)	9.326 ppb	4.8 %	10.000 ppb
23Na (STD)	9.292 ppb	83.4 %	10.000 ppb
24Mg (STD)	N/A	N/A	N/A
27Al (STD)	N/A	N/A	N/A
31P (STD)	9.527 ppb	19.1 %	10.000 ppb
32S (STD)	9.174 ppb	7.2 %	10.000 ppb
39K (STD)	9.239 ppb	75.5 %	10.000 ppb
40Ca (STD)	9.182 ppb	0.0 %	10.000 ppb
45Sc (STD)	N/A	N/A	N/A
48Ti (STD)	N/A	N/A	N/A
51V (CCT)	N/A	N/A	N/A
52Cr (CCT)	N/A	N/A	N/A
55Mn (STD)	N/A	N/A	N/A
57Fe (CCT)	N/A	N/A	N/A
59Co (STD)	N/A	N/A	N/A
60Ni (STD)	N/A	N/A	N/A
63Cu (STD)	N/A	N/A	N/A
66Zn (STD)	N/A	N/A	N/A
71Ga (STD)	N/A	N/A	N/A
73Ge (STD)	N/A	N/A	N/A
75As (CCT)	N/A	N/A	N/A
77Se (STD)	N/A	N/A	N/A
78Se (CCT)	N/A	N/A	N/A
80Se (CCT)	N/A	N/A	N/A
82Se (CCT)	N/A	N/A	N/A
88Sr (STD)	N/A	N/A	N/A
89Y (STD)	N/A	N/A	N/A
90Zr (STD)	N/A	N/A	N/A
95Mo (STD)	N/A	N/A	N/A
103Rh (STD)	N/A	N/A	N/A
107Ag (STD)	N/A	N/A	N/A
111Cd (STD)	N/A	N/A	N/A
115In (STD)	N/A	N/A	N/A
118Sn (STD)	N/A	N/A	N/A
121Sb (STD)	N/A	N/A	N/A
133Cs (STD)	N/A	N/A	N/A
137Ba (STD)	N/A	N/A	N/A
140Ce (STD)	N/A	N/A	N/A
159Tb (STD)	N/A	N/A	N/A
165Ho (STD)	N/A	N/A	N/A
181Ta (STD)	N/A	N/A	N/A
202Hg (STD)	N/A	N/A	N/A
205Tl (STD)	N/A	N/A	N/A
208Pb (STD)	N/A	N/A	N/A
209Bi (STD)	N/A	N/A	N/A
238U (STD)	N/A	N/A	N/A

Calibration

2/9/2023 12:26:25 PM



Standards:

Analysis Index: 4
Analysis Name: STD_elem15_0.5
Analysis Type: STD
Analysis Started at: 5/9/2016 4:52:59 PM
Standard (Stock): STD_elem15_0.5
Standard DF: 1
Rack: 0
Vial: 5

Category	Concentration average	Concentration RSD	Standard Concentration
7Li (STD)	N/A	N/A	N/A
9Be (STD)	N/A	N/A	N/A
11B (STD)	N/A	N/A	N/A
23Na (STD)	N/A	N/A	N/A
24Mg (STD)	N/A	N/A	N/A
27Al (STD)	N/A	N/A	N/A
31P (STD)	N/A	N/A	N/A
32S (STD)	N/A	N/A	N/A
39K (STD)	N/A	N/A	N/A
40Ca (STD)	N/A	N/A	N/A
45Sc (STD)	N/A	N/A	N/A
48Ti (STD)	0.575 ppb	20.1 %	0.500 ppb
51V (CCT)	0.388 ppb	3.6 %	0.500 ppb
52Cr (CCT)	0.462 ppb	6.9 %	0.500 ppb
55Mn (STD)	N/A	N/A	N/A
57Fe (CCT)	0.633 ppb	6.6 %	0.500 ppb
59Co (STD)	N/A	N/A	N/A
60Ni (STD)	N/A	N/A	N/A
63Cu (STD)	N/A	N/A	N/A
66Zn (STD)	N/A	N/A	N/A
71Ga (STD)	N/A	N/A	N/A
73Ge (STD)	0.475 ppb	5.0 %	0.500 ppb
75As (CCT)	0.396 ppb	1.8 %	0.500 ppb
77Se (STD)	0.461 ppb	18.8 %	0.500 ppb
78Se (CCT)	0.472 ppb	4.2 %	0.500 ppb
80Se (CCT)	0.488 ppb	7.6 %	0.500 ppb
82Se (CCT)	0.485 ppb	2.4 %	0.500 ppb
88Sr (STD)	N/A	N/A	N/A
89Y (STD)	N/A	N/A	N/A
90Zr (STD)	0.357 ppb	3.4 %	0.500 ppb
95Mo (STD)	0.696 ppb	16.6 %	0.500 ppb
103Rh (STD)	N/A	N/A	N/A
107Ag (STD)	N/A	N/A	N/A
111Cd (STD)	0.477 ppb	3.2 %	0.500 ppb
115In (STD)	N/A	N/A	N/A
118Sn (STD)	0.468 ppb	2.1 %	0.500 ppb
121Sb (STD)	0.496 ppb	3.7 %	0.500 ppb
133Cs (STD)	N/A	N/A	N/A
137Ba (STD)	N/A	N/A	N/A
140Ce (STD)	N/A	N/A	N/A
159Tb (STD)	N/A	N/A	N/A
165Ho (STD)	N/A	N/A	N/A
181Ta (STD)	N/A	N/A	N/A
202Hg (STD)	0.914 ppb	17.7 %	0.500 ppb
205Tl (STD)	N/A	N/A	N/A
208Pb (STD)	0.513 ppb	3.8 %	0.500 ppb
209Bi (STD)	N/A	N/A	N/A
238U (STD)	N/A	N/A	N/A

Standards:

Analysis Index: 5
 Analysis Name: STD_elem15_1.0
 AnalysisType: STD
 Analysis Started at: 5/9/2016 4:54:51 PM
 Standard (Stock): STD_elem15_1.0
 Standard DF: 1
 Rack: 0
 Vial: 6

Category	Concentration average	Concentration RSD	Standard Concentration
7Li (STD)	N/A	N/A	N/A
9Be (STD)	N/A	N/A	N/A
11B (STD)	N/A	N/A	N/A
23Na (STD)	N/A	N/A	N/A
24Mg (STD)	N/A	N/A	N/A
27Al (STD)	N/A	N/A	N/A
31P (STD)	N/A	N/A	N/A
32S (STD)	N/A	N/A	N/A
39K (STD)	N/A	N/A	N/A
40Ca (STD)	N/A	N/A	N/A
45Sc (STD)	N/A	N/A	N/A
48Ti (STD)	0.963 ppb	14.3 %	1.000 ppb
51V (CCT)	1.056 ppb	3.8 %	1.000 ppb
52Cr (CCT)	1.019 ppb	2.9 %	1.000 ppb
55Mn (STD)	N/A	N/A	N/A
57Fe (CCT)	0.933 ppb	10.7 %	1.000 ppb
59Co (STD)	N/A	N/A	N/A
60Ni (STD)	N/A	N/A	N/A
63Cu (STD)	N/A	N/A	N/A
66Zn (STD)	N/A	N/A	N/A
71Ga (STD)	N/A	N/A	N/A
73Ge (STD)	1.012 ppb	6.9 %	1.000 ppb
75As (CCT)	1.052 ppb	2.4 %	1.000 ppb
77Se (STD)	1.020 ppb	9.1 %	1.000 ppb
78Se (CCT)	1.014 ppb	9.3 %	1.000 ppb
80Se (CCT)	1.006 ppb	7.4 %	1.000 ppb
82Se (CCT)	1.008 ppb	11.2 %	1.000 ppb
88Sr (STD)	N/A	N/A	N/A
89Y (STD)	N/A	N/A	N/A
90Zr (STD)	1.071 ppb	7.3 %	1.000 ppb
95Mo (STD)	0.902 ppb	20.7 %	1.000 ppb
103Rh (STD)	N/A	N/A	N/A
107Ag (STD)	N/A	N/A	N/A
111Cd (STD)	1.011 ppb	4.2 %	1.000 ppb
115In (STD)	N/A	N/A	N/A
118Sn (STD)	1.016 ppb	5.1 %	1.000 ppb
121Sb (STD)	1.002 ppb	5.0 %	1.000 ppb
133Cs (STD)	N/A	N/A	N/A
137Ba (STD)	N/A	N/A	N/A
140Ce (STD)	N/A	N/A	N/A
159Tb (STD)	N/A	N/A	N/A
165Ho (STD)	N/A	N/A	N/A
181Ta (STD)	N/A	N/A	N/A
202Hg (STD)	0.793 ppb	42.8 %	1.000 ppb
205Tl (STD)	N/A	N/A	N/A
208Pb (STD)	0.993 ppb	1.9 %	1.000 ppb
209Bi (STD)	N/A	N/A	N/A
238U (STD)	N/A	N/A	N/A

Calibration

2/9/2023 12:26:25 PM



Standards:

Analysis Index: 6
Analysis Name: STD_SS25/2
AnalysisType: STD
Analysis Started at: 5/9/2016 4:56:43 PM
Standard (Stock): S25/2
Standard DF: 1
Rack: 0
Vial: 7

Category	Concentration average	Concentration RSD	Standard Concentration
7Li (STD)	4.062 ppb	0.1 %	4.000 ppb
9Be (STD)	16.923 ppb	3.8 %	17.500 ppb
11B (STD)	N/A	N/A	N/A
23Na (STD)	N/A	N/A	N/A
24Mg (STD)	5.578 ppb	12.3 %	5.000 ppb
27Al (STD)	5.068 ppb	8.3 %	5.000 ppb
31P (STD)	N/A	N/A	N/A
32S (STD)	N/A	N/A	N/A
39K (STD)	N/A	N/A	N/A
40Ca (STD)	N/A	N/A	N/A
45Sc (STD)	1.794 ppb	1.8 %	4.000 ppb
48Ti (STD)	N/A	N/A	N/A
51V (CCT)	N/A	N/A	N/A
52Cr (CCT)	N/A	N/A	N/A
55Mn (STD)	3.159 ppb	4.4 %	3.000 ppb
57Fe (CCT)	N/A	N/A	N/A
59Co (STD)	3.941 ppb	3.0 %	4.000 ppb
60Ni (STD)	12.892 ppb	5.2 %	12.500 ppb
63Cu (STD)	14.260 ppb	8.8 %	12.500 ppb
66Zn (STD)	14.486 ppb	29.0 %	10.000 ppb
71Ga (STD)	4.869 ppb	3.1 %	5.000 ppb
73Ge (STD)	N/A	N/A	N/A
75As (CCT)	N/A	N/A	N/A
77Se (STD)	N/A	N/A	N/A
78Se (CCT)	N/A	N/A	N/A
80Se (CCT)	N/A	N/A	N/A
82Se (CCT)	N/A	N/A	N/A
88Sr (STD)	2.476 ppb	6.3 %	2.500 ppb
89Y (STD)	1.486 ppb	2.3 %	1.500 ppb
90Zr (STD)	N/A	N/A	N/A
95Mo (STD)	N/A	N/A	N/A
103Rh (STD)	1.439 ppb	1.9 %	1.500 ppb
107Ag (STD)	2.218 ppb	4.5 %	3.000 ppb
111Cd (STD)	N/A	N/A	N/A
115In (STD)	1.446 ppb	7.1 %	1.500 ppb
118Sn (STD)	N/A	N/A	N/A
121Sb (STD)	N/A	N/A	N/A
133Cs (STD)	1.464 ppb	3.8 %	1.500 ppb
137Ba (STD)	1.993 ppb	2.4 %	2.000 ppb
140Ce (STD)	1.458 ppb	1.9 %	1.500 ppb
159Tb (STD)	1.446 ppb	2.7 %	1.500 ppb
165Ho (STD)	1.446 ppb	5.5 %	1.500 ppb
181Ta (STD)	1.651 ppb	4.6 %	1.500 ppb
202Hg (STD)	N/A	N/A	N/A
205Tl (STD)	1.893 ppb	3.4 %	2.000 ppb
208Pb (STD)	N/A	N/A	N/A
209Bi (STD)	1.365 ppb	6.5 %	1.500 ppb
238U (STD)	1.457 ppb	0.8 %	1.500 ppb

Calibration

2/9/2023 12:26:25 PM



Standards:

Analysis Index: 7
 Analysis Name: STD_SS25
 AnalysisType: STD
 Analysis Started at: 5/9/2016 4:58:36 PM
 Standard (Stock): S25
 Standard DF: 1
 Rack: 0
 Vial: 8

Category	Concentration average	Concentration RSD	Standard Concentration
7Li (STD)	7.969 ppb	1.1 %	8.000 ppb
9Be (STD)	35.288 ppb	3.6 %	35.000 ppb
11B (STD)	N/A	N/A	N/A
23Na (STD)	N/A	N/A	N/A
24Mg (STD)	9.711 ppb	5.9 %	10.000 ppb
27Al (STD)	9.966 ppb	0.7 %	10.000 ppb
31P (STD)	N/A	N/A	N/A
32S (STD)	N/A	N/A	N/A
39K (STD)	N/A	N/A	N/A
40Ca (STD)	N/A	N/A	N/A
45Sc (STD)	9.103 ppb	12.0 %	8.000 ppb
48Ti (STD)	N/A	N/A	N/A
51V (CCT)	N/A	N/A	N/A
52Cr (CCT)	N/A	N/A	N/A
55Mn (STD)	5.921 ppb	2.4 %	6.000 ppb
57Fe (CCT)	N/A	N/A	N/A
59Co (STD)	8.030 ppb	2.8 %	8.000 ppb
60Ni (STD)	24.804 ppb	2.2 %	25.000 ppb
63Cu (STD)	24.120 ppb	2.6 %	25.000 ppb
66Zn (STD)	17.757 ppb	18.4 %	20.000 ppb
71Ga (STD)	10.065 ppb	2.2 %	10.000 ppb
73Ge (STD)	N/A	N/A	N/A
75As (CCT)	N/A	N/A	N/A
77Se (STD)	N/A	N/A	N/A
78Se (CCT)	N/A	N/A	N/A
80Se (CCT)	N/A	N/A	N/A
82Se (CCT)	N/A	N/A	N/A
88Sr (STD)	5.012 ppb	3.6 %	5.000 ppb
89Y (STD)	3.007 ppb	3.5 %	3.000 ppb
90Zr (STD)	N/A	N/A	N/A
95Mo (STD)	N/A	N/A	N/A
103Rh (STD)	3.031 ppb	2.4 %	3.000 ppb
107Ag (STD)	6.391 ppb	4.5 %	6.000 ppb
111Cd (STD)	N/A	N/A	N/A
115In (STD)	3.027 ppb	2.0 %	3.000 ppb
118Sn (STD)	N/A	N/A	N/A
121Sb (STD)	N/A	N/A	N/A
133Cs (STD)	3.018 ppb	3.4 %	3.000 ppb
137Ba (STD)	4.003 ppb	3.1 %	4.000 ppb
140Ce (STD)	3.021 ppb	2.6 %	3.000 ppb
159Tb (STD)	3.027 ppb	5.7 %	3.000 ppb
165Ho (STD)	3.027 ppb	1.5 %	3.000 ppb
181Ta (STD)	2.925 ppb	2.7 %	3.000 ppb
202Hg (STD)	N/A	N/A	N/A
205Tl (STD)	4.053 ppb	2.2 %	4.000 ppb
208Pb (STD)	N/A	N/A	N/A
209Bi (STD)	3.067 ppb	3.6 %	3.000 ppb
238U (STD)	3.021 ppb	5.3 %	3.000 ppb

