

**UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2012

Šárka MARTINKOVÁ

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
ÚSTAV ENVIRONMENTÁLNÍHO A CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ

PROBLEMATIKA
VYLUHOVATELNOSTI BAREVNÝCH
KOVŮ Z MATERIÁLŮ POUŽÍVANÝCH
PRO ZPRACOVÁNÍ A UCHOVÁVÁNÍ
POTRAVIN A NÁPOJŮ

Bakalářská práce

Autor: *Šárka Martinková*

Vedoucí práce: *Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.*

2012

**UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL AND CHEMICAL ENGINEERING**

**LEACHING OF NON-FERROUS
METALS FROM MATERIALS USED FOR
FOODSTUFF AND BEVERAGES
PROCESSING OR STORING**

Bachelor thesis

Author: Šárka Martinková

Supervisor: Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.

2012

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Šárka Martinková
Osobní číslo: C09140
Studijní program: B2901 Chemie a technologie potravin
Studijní obor: Hodnocení a analýza potravin
Název tématu: Problematika vyluhovatelnosti kovů z materiálů používaných pro zpracování a uchování potravin a nápojů
Zadávající katedra: Katedra analytické chemie

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

V teoretické části zpracujte literární rešerši zabývající se problematikou vyluhovatelnosti hliníku, mědi a niklu z kovových materiálů užívaných pro nakládání s potravinářskými produkty.

V praktické části proveďte:

- 1) vyluhové testy s použitím modelových vodných roztoků
- 2) ověřte možné způsoby odstraňování rozpuštěných kovů
- 3) aplikovatelnou analytickou metodou vyhodnoťte obsah cizorodých látek v těchto modelových vodných roztocích po procesu vyluhování

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.


Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.

Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **20. února 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce: **22. června 2012**



prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.

děkan

L.S.



prof. Ing. Karel Ventura, CSc.

vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2012

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 22. 06. 2012

Šárka Martinková

Ráda bych na tomto místě poděkovala svému vedoucímu Ing. Tomáši Weidlichovi, Ph.D. za přidělené téma, následný čas, ochotu a udělování cenných rad nejen v části teoretické, ale hlavně experimentální. Dále bych chtěla poděkovat svým rodičům za možnost pokračovat ve studiích a také za psychickou podporu během nich. Za podporu a pomoc bych chtěla taktéž poděkovat svým sourozencům. Nakonec mé velké poděkování patří mému příteli.

SOUHRN

Práce je zaměřena na studium vyluhovatelnosti mědi z mosazi, niklu z nerezavějící oceli potravinářské kvality a hliníku z hliníkové nádoby. Byly provedeny výluhové testy daných kovů za použití 3% vodných roztoků organických kyselin (octové, vinné a citronové) v různých časových intervalech. Nejvyšších koncentrací bylo dosaženo ve výluzích 3% vodných roztoků kyseliny octové, kdy tyto koncentrace byly po 144 hodinovém luhování ve výluhu z mosazi $2209,5 \text{ mg.l}^{-1}$ a ve výluhu z hliníkové nádoby $1021,00 \text{ mg.l}^{-1}$. V případě výluhu z nerezové oceli bylo nejvyšší koncentrace dosaženo po 32 hodinovém vyluhování $3,87 \text{ mg.l}^{-1}$. U všech vzorků připravených 144 hodinovým vyluhováním příslušného kovu, byly provedeny sorpční testy za pomoci kávové sedliny, celulózové vaty, huminových kyselin nebo celit. Nejúčinnějším sorbentem ve všech vzorcích se ukázaly huminové kyseliny. Aktuální koncentrace určených kovů v připravených výluzích a koncentrace kovu ve vzorku po působení daného sorbentu byly stanovovány pomocí ICP-OES.

KLÍČOVÁ SLOVA

výluh, měď, nikl, hliník, ICP-OES, sorbent

TITLE

Leaching of non-ferrous metals from materials used for foodstuff and beverages processing or storing

SUMMARY

This work is focused on the study of leaching of copper from brass, nickel from stainless steel and aluminum from aluminum vessel. Leach tests of corresponding metals with 3% aqueous solution of organic acids (acetic acid, tartaric acid, citric acid) in various time intervals were made. The highest concentrations were reached in extracts of 3% aqueous acetic acid solutions, when these concentrations were at 144-hour liquor brewing in brass 2209,5 mg.l⁻¹ and an extract of an aluminum vessel 1021,00 mg.l⁻¹. In the case of liquor made of stainless steel was the highest concentration reached after 32-hour leaching 3,87 mg.l⁻¹. For all samples prepared by digesting the 144-hour metal sorption tests were performed using mated crushed coffee beans, cotton, humic acids or celite. The most effective sorbent from all samples were humic acids. An actual concentration of studied metals in prepared extracts and concentration of metals in samples after the sorption tests were determined by the help of ICP-OES analysis.

.

KEYWORDS

leachate, copper, nickel, aluminium, ICP-OES, sorbent

Seznam zkratek

BRC	British Retail Consorcium Scheme
FDA	Food and Drug Administration
ISO	International Organization for Standardization
IFS	International Food Standard
SZPI	Státní Zemědělská a Potravinářská Inspekce
PE	polyethylen
PP	polypropylen
PS	polystyren
PA	polyamid
PET	polyethylentereftalát
EFSA	European Food Safety Authority
RASFF	Rapid Alert System for Food and Feed
DNA	deoxyribonukleová kyselina
RNA	ribonukleová kyselina
ATP	adenosintrifosfát
UV-VIS	Ultra-Viditelná spektroskopie
NMR	Nukleární magnetická rezonance
EDTA	ethylendiamidtetraoctová kyselina
AAS	Atomová absorpční spektroskopie
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Obsah

1. ÚVOD	14
2. TEORETICKÁ ČÁST	16
2.1 NORMY A MATERIÁLY POUŽÍVANÉ V POTRAVINÁŘSTVÍ	16
2.1.1 PLAST	17
2.1.2 SKLO	18
2.1.3 KERAMIKA	19
2.1.4 PAPÍR	19
2.1.5 SPECIÁLNÍ	20
2.1.6 KOV	21
2.1.7 NAŘÍZENÍ A PŘEDPISY	22
2.2 BAREVNÉ KOVY A JEJICH TOXICITA	24
2.2.1 MĚĎ	25
2.2.2 NIKL	27
2.2.3 HLINÍK	29
2.3 PROBLEMATIKA VYLUHOVATELNOSTI BAREVNÝCH KOVŮ	31
2.3.1 INTERAKCE OBALU S POTRAVINOU/NÁPOJEM	32
2.3.2 METODY VYLUHOVATELNOSTI MĚDI, NIKLU A HLINÍKU Z POTRAVIN ČI OBALOVÉHO MATERIÁLU	33
2.4 METODY STANOVENÍ MĚDI, NIKLU A HLINÍKU	36
2.4.1 DŮKAZOVÉ REAKCE MĚDI	37
2.4.2 DŮKAZOVÉ REAKCE NIKLU	38
2.4.3 DŮKAZOVÉ REAKCE HLINÍKU	38
2.4.4 CHELATOMETRIE	38
2.4.5 ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROSKOPIE (AAS)	39
2.4.6 OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM (ICP-OES)	39
2.4.7 VOLTAMETRIE A POLAROGRAFIE	40
2.4.8 JODOMETRIE	41
2.4.9 OSTATNÍ METODY	42
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	44
3.1 VÝLUHOVÉ TESTY MOSAZI (MĚĎ) A NEREZAVĚJÍCÍ OCELI (NIKL)	45
3.2 VÝLUHOVÉ TESTY HLINÍKOVÉ NÁDOBY (HLINÍK)	47

3.3	ODSTRAŇOVÁNÍ KOVŮ Z PŘIPRAVENÝCH VÝLUHŮ 3% VODNÝCH ROZTOKŮ ORGANICKÝCH KYSELIN -----	47
4.	VÝSLEDKY A DISKUSE -----	51
5.	ZÁVĚR -----	55
6.	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY -----	56

1. Úvod

Správné zpracování potravin/nápojů a jejich kvalitní uchování pro budoucí dny je problémem, se kterým se potýká lidstvo již od svého počátku. První snahy o skladování potravin se objevují již ve starší době kamenné, kdy se začínají používat první nádoby z lepené keramiky. Počátky kovových nádob používaných k manipulaci s potravinářskými produkty jsou však datovány až ve vlastní době železné. Velkým překvapením je, že samotný průlom v této oblasti nastal o téměř 3000 let později, v období tzv. napoleonských válek. Roku 1810 anglický král Jiří III. udělil patent Angličanu Peteru Durandovi¹ za myšlenku uchovávat potraviny ve válcové pocínované plechové nádobě, která je považována za předchůdce dnes dobře známé konzervy. Anglická strana tak reagovala na vynález objednaný vojevůdcem Napoleonem Bonaparte roku 1795 (konzervace pouze ve skleněných lahvích) a získala tím náskok a mocnější zbraň při zásobování a stravování svých vojsk operujících ve vzdálenějších krajinách. K rychlejšímu rozvoji této oblasti nejvíce přispěla zlatá horečka (1849) a následná občanská válka v USA, ale plně rozvinuta byla až s rychlou expanzí různých průmyslových odvětví v období 1. a 2. světové války, kdy získala modernější a dokonalejší podobu, která se více či méně dochovala dodnes. Takto uchované potraviny získaly delší trvanlivost, která by však neměla být na úkor jejich kvality. Z tohoto důvodu, a také díky stále větší hrozbě hospodářských či ekologických katastrof, se jejich zpracování a především dlouhodobé uchování v nezměněné podobě stává v posledních letech samostatným vědním oborem.

Případná aplikace materiálů obsahujících nebezpečné látky (např. toxiny, těžké kovy, látky virového a bakteriálního původu) v potravinářském průmyslu by měla za následek kontaminaci nejen potravin a nápojů samotných, ale i nenávratné narušení celého ekosystému, se kterým mohou materiály přijít do styku v druhé fázi (např. znečištění podzemní vody a povrchové vody, půda, atd.). Stěžejní podmínkou při zacházení s potravinami či nápoji je tedy zabránit uvolňování těchto látek z obalů a potravinářských strojů využívaných při jejich zpracování. Tyto preventivní opatření by měly být dosaženy díky velkému množství přísných norem (např. evropská norma ČSN EN 15593; světová norma pro obaly a obalové materiály BRC; certifikát FDA – pro USA; mezinárodní norma IFS), na jejichž striktní dodržování dohlíží celá řada kontrolních úřadů (Státní zemědělská a Potravinářská Inspekce spolu s Potravinářskou komorou ČR), které případné nedodržení tvrdě sankcionují. Stále však

existuje potenciální hrozba takové situace, při níž tento systém z neznámých důvodů selže a možnost případné kontaminace přetrvává dál. Zejména pak zasažení potravin či nápojů barevnými kovy, které jsou pro své specifické vlastnosti ke zpracování a uchování potravin často používány, může být díky jejich velké toxicitě problémem (např. hliník – anémie, Alzheimerova choroba; měď - jaterní cirhóza; atd.).

Práce je zaměřena na studium problematiky vylouhování těchto kovů (zejména hliníku, mědi a niklu) z kovových materiálů přicházejících do styku s potravinami, jejich stanovení a také navržení možného způsobu dekontaminace z provedených výluhů. Vhodné metody odstranění (extrakce, chemická reakce, chelatace, atd.), které se opírají o předešlé analytické stanovení (kvalitativní i kvantitativní), nabízí jistou možnou cestu při prevenci kontaminace daných potravin/nápojů. Vedlejším přínosem bakalářské práce je také snaha vnést do celé oblasti týkající se znehodnocování potravin a nápojů jasno a též potvrdit či vyvrátit tvrzení, zda se i v tak citlivém a léty pečlivě budovaném legislativním systému, který souvisí s výrobou a uchováním elementárních a pro život nezbytných komodit jako jsou potraviny/nápoje, mohou objevit trhliny.

2. Teoretická část

2.1 Normy a materiály používané v potravinářství²

Potravinářský průmysl za celou řadu let působení jako samostatné odvětví doznal velkého pokroku a to i z hlediska používaných materiálů pro zpracování/balení, ale také samotné použití potravinářských produktů koncovým zákazníkem³, o jejichž prvoplánovém použití v potravinářství se dříve vůbec neuvažovalo. Samotný rozvoj pak šel ruku v ruce s rychlým rozmachem chemického průmyslu (zejména oblast polymerů, materiálového inženýrství a nanotechnologie⁴), který tak neplánovaně v této oblasti způsobil obrovskou revoluci. Sekundární aplikace těchto materiálů v potravinářství byla pro jejich specifické vlastnosti proto logickým krokem. V dnešní době je již známa celá řada materiálů, jejichž použití ve styku s potravinářskými produkty je běžným jevem; ať už se jedná o materiály známé a hojně používané řadu let (např. keramika, kov, dřevo, sklo, plast)⁸, poslední novinky (balení pod vakuem nebo inertní atmosférou – bez přístupu kyslíku; tzv. inteligentní antimikrobiální obaly⁵) či nové trendy, jejichž využití je v současné době ve fázi testů a zkoumání (např. nanostruktury^{4,6} a biomateriály – bioplasty⁷ v potravinářství). Ty jsou celosvětově produkovány v obrovském množství a u některých typů obalových materiálů lze s vývojem civilizace za poslední řadou let sledovat určitý trend – pokles nebo vzrůst celkové produkce (Tab. I)⁸. Kvalita a správnost jejich používání (např. nepřekročení maximálních povolených hodnot nebezpečných látek) však podléhá plnění nejrůznějších přísných norem sledovaných jak zemí, kde dochází k jejich výrobě a balení, tak i oblastmi, ve kterých jsou cílové komodity distribuovány.

Tabulka I Množství produkováných obalových materiálů v letech 1960 - 2005

obalový materiál	množství [10^6 t]							
	1960	1970	1980	1990	2000	2003	2004	2005
sklo	6,2	11,9	14,0	11,8	11,0	10,6	10,9	10,9
ocel	4,7	5,4	3,6	2,9	2,9	2,8	2,7	2,4
hliník	0,2	0,6	1,3	1,9	2,0	1,9	1,9	1,9
papír	14,1	21,4	26,4	32,7	39,9	38,6	40,4	39,0
plast	0,1	2,1	3,4	6,9	11,9	12,9	14,0	13,7

2.1.1 Plast

Plasty rozumíme polymerní materiály s dalšími aditivy, které specificky ovlivňují cílové vlastnosti (ať už mechanické či chemicko-fyzikální). Tyto materiály jsou v současné době hojně vyhledávány díky jejich relativně nízké ceně, snadné výrobě, mechanické odolnosti a také dlouhodobé životnosti.⁹

Historie plastů samotných sahá do roku 1820, kdy se začínají objevovat první náznaky, například jejich využití v praxi jako vodovzdorné pláště pro armádu z tkaniny, jež byly pokryté vrstvou gumy. Ovšem jejich praktické využití v potravinářském průmyslu, ve smyslu obalových materiálů, nastává v 50. a 60. letech 20. století. Velkým průlomem v této oblasti je použití PET lahve pro balení nápojů roku 1977. Od této doby začínáme mluvit o tzv. boomu v oblasti plastových obalových materiálů díky jejich charakteristickým vlastnostem, jako je plasticita, elasticita a relativně dobrá chemická odolnost. Dnes je známo více než 30 typů plastových materiálů využívaných v potravinářské obalové technice.¹⁰ Mezi nejpoužívanější přírodní, polosyntetické nebo syntetické patří následující produkty chemického průmyslu (zvláště pak inženýrství polymerů).

Celofán

Jedná se o přírodní makromolekulární materiál – regenerovanou celulosu, který není termoplastický a křehký v suchém stavu (v přítomnosti vody bobtná). Pro obalové materiály dnes již nachází jen těžko praktické využití.

Polyethylen (PE)

Syntetický polymer s dobrou mechanickou a tepelnou odolností využívaný jak pro přepravní (sudy, kontejnery, atd.), tak i spotřební obaly (např. lahve, misky, folie – Mikroten).

Polypropylen (PP)

Další z řady syntetických polymerních materiálů, svými vlastnostmi podobný PE, který však vykazuje vyšší tepelnou odolnost (misky, kelímky aj.).

Polytetrafluorethylen (Teflon) a Polytrifluorchlorethylen (Teflex)

Zástupci tzv. syntetických fluoroplastových materiálů vyznačující se extrémní chemickou a tepelnou odolností (ochranné vrstvy tepelně zatěžovaných materiálů).

Polystyren (PS)

Jeden z nejstarších syntetizovaných vinylových polymerů s výrazně malou tepelnou odolností (jednorázové nádoby, obalové materiály) a prokázanými toxickými a karcinogenními účinky.

Polyamidy (PA)

Syntetický dusíkatý hydrofobický polymer s výbornou mechanickou a tepelnou odolností (varné sáčky, pečicí folie).

Polyethyltereftalát (PET)

Nejrozšířenější a nejznámější termoplastový materiál v obalové technice, patří do skupiny syntetických polyesterů (především nápojové obaly). Tepelně a chemicky odolný, ale při degradaci uvolňuje acetaldehyd znehodnocující obsah láhve.

2.1.2 Sklo

Tvorba skleněných materiálů je známá už tisíce let s počátky sahajícími do dob starověkého Egypta¹¹, ve kterém je zpracování skla poprvé vnímáno jako samostatné odvětví keramiky. Průlomem v konzervaci potravin za aplikace skleněného materiálu je objev Nicolase Apperta roku 1795 (Obr. 1)¹ a šroubovaného uzávěru lahví o necelých 100 let později. V současné době se skleněné materiály používají výhradně pro konzervační a nápojové-skladovací účely a jsou postupně nahrazovány plastovými materiály s širším spektrem použití¹².

Typickými vlastnostmi, srovnatelnými s některými plastovými materiály, jsou snadné tvarování, tepelná a chemická odolnost (s výjimkou bazí a silných kyselin – zejména kyselinou fluorovodíkovou), relativní tvrdost a možnost několikanásobné recyklace. Na rozdíl od plastových či papírových materiálů se vyznačují vysokou hmotností a křehkostí (možno odstranit přidávkem oxidu vápenatého) s možností výskytu častých vad ve struktuře. Největší devízou těchto materiálů je zdravotní a hygienická nezávadnost, nulová interakce s jejich obsahem a nepropustnost cizích prvků z externího prostředí.



Obr. 1 První skleněná konzerva

2.1.3 Keramika

Použití keramiky pro styk s potravinami/nápoji má již více než deseti tisíciletou historii s kořeny sahajícími do Egypta kolem roku 10000 př. n. l. a patří tudíž mezi nejstarší a nejtradičnější materiály v potravinářském průmyslu s dříve širokým spektrem aplikací. Situace v dnešním potravinářském inženýrství je však do značné míry odlišná, jelikož použití samotné keramiky má poněkud specifičtější charakter. Nejvýznamnější je použití keramiky ve formě kontejnerů k dlouhodobému skladování především nápojových produktů nebo jako porézních čistících materiálů.¹³ Moderním trendem je také použití keramického materiálu koncovým zákazníkem buď ve formě keramického nádobí samotného, nebo nádobí keramickou vrstvou potaženého¹⁴, která díky svým specifickým vlastnostem, jako např. tepelná a chemická stabilita, nepřilnavost a pevnost nachází stále větší oblibu na trhu s potravinářským zařízením. Obecně se ale dá tvrdit, že keramické materiály jsou na ústupu a postupně nahrazovány populárnějšími materiály plastovými.

2.1.4 Papír

Historie papíru se začíná datovat od 5. století př. n. l. (objevení tzv. papyru) v dobách starověkého Řecka a Egypta, ale zmínky o použití samotného papíru pro potravinářské účely nacházíme až kolem roku 1620², v období třicetileté války, kdy se začíná s výrobou prvních papírových pytlů. Mezi léty 1810 a 1815 v Anglii a Americe² dochází již ke komerční výrobě kartónových a lepenkových krabic a o necelých sto let později je zapatentováno okolo 800 postupů pro výrobu skládaných krabic.¹⁵ V současné době hraje papír v potravinářském průmyslu důležitou roli a jedná

se o nejpoužívanější obalový materiál, na který připadá 50 % světové produkce všech obalů.

Jako obalové materiály se používají nejčastěji papíry na přírodní bázi, ale své uplatnění nachází také tzv. syntetické papíry, které se dají definovat jako materiály z vláken syntetických polymerů (např. sáčky na čaj či kávu). Papírové materiály se dají dále dělit na papír (<224 g.m⁻²), lepenku (>224 g.m⁻²) a karton (spíše tradiční; mezi 150 a 250 g.m⁻²). Jejich aplikace v potravinářském průmyslu je široká, zejména díky specifickým vlastnostem, které je možno dále vylepšovat, např. impregnací ve hmotě, na povrchu nebo laminací polymerními foliemi. Takto upravený materiál získá odolnost vůči vodě, lepší bariérové vlastnosti a dá se poté tepelně svářet. Největší uplatnění má jeho povrchová úprava látkami ve formě tavenin, plastisolů (zejména vinylové polymery), vodných disperzí nebo organických roztoků.

Produkty papírenského průmyslu mohou sloužit jako obalové materiály v nejrůznější podobě – fóliový materiál nebo tzv. hotový měkký (sáčky, pytle) a tuhý obal. Fóliový materiál je ceněn pro svoji nepromastitelnost (obaly pro potraviny s vysokým obsahem tuku), nízkou plošnou hmotnost, mechanickou odolnost, hladkost, atd. U hotových tuhých obalů je pak sledována zejména jejich pevnost, rozměry, propustnost (hermetické obaly), atd.

2.1.5 Speciální

Důkazem toho, že se o potravinářském inženýrství v dnešní době uvažuje jako o uznávaném a samostatném vědním oboru, je výzkum a aplikace nových materiálů (zejména však obalových), jejichž vývoj reagoval na rozvoj nových chemických odvětví jako např. bioplastové materiály^{16,17,18} a nanotechnologie^{16,19,20,21} (zatím příliš neznámá toxicita pro potravinářský průmysl).

Nejznámější a dnes již klasické jsou tzv. požitelné obaly² v běžné praxi ve formě fólií, povlaků a kapslí. Nejčastěji se jedná o obaly na bázi sacharidů (střívka), proteinů (kapsle, střívka) a lipidů a jim příbuzných látek (vosková ochrana, atd.). Velkým hitem posledních 5 let se stalo především používání aktivních^{16,19,22} a inteligentních obalů^{16,19} (tzv. obaly s pamětí, které nevratnou změnou ve své struktuře podávají zprávu o jejich zacházení). Aktivním obalem rozumíme takový, který je opatřen na svém povrchu ochranou vrstvou (obsahující stříbro, triclosan, fungicidy, atd.)², která zabraňuje znehodnocení jejího obsahu (např. antimikrobiální vrstva - zabraňující bujení mikroorganismů) a podporuje tak delší trvanlivost.²³

2.1.6 Kov

V porovnání se všemi výše zmíněnými materiály je aplikace kovů v potravinářském průmyslu mnohem více rozmanitější. Jeho využití je známé jak pro obalové materiály (konzervy, atd.), skladovací techniku, tak pro zařízení ke zpracování potravinářských produktů určené. Použití kovových materiálů pro nakládání s potravinami je známo už od starověkého Říma (především olovo). Důležitým mezníkem je patent Petera Duranda na použití kovových nádob/plechovek (Obr. 2) pro uchovávání potravin (1810)¹, které jsou považovány za předchůdce dnes dobře známých a oblíbených konzerv. Moderní historie používání nejrůznějších kovových materiálů pro potravinářské účely je velmi bohatá na fakta a průlomové období. Za jedny z nejvýznamnějších můžeme považovat například vývoj fólií ze slitiny cínu a olova/antimonu/zinku/mědi zvaných staniol (1840)², které byly využívány až do konce 2. světové války pro balení převážně potravin (čokolády, sýry, atd.), a první komerčně dostupné hliníkové fólie z roku 1910².



Obr. 2 První kovová konzerva

Kovové materiály směřované do potravinářského průmyslu se nejčastěji vyskytují ve formě kovových fólií, tub, plechovek, sudů a skladovacích kontejnerů. Tyto materiály mají široké uplatnění zejména díky svým specifickým vlastnostem, kterých nelze docílit a ani pozorovat u ostatních často používaných materiálů, jako je např. sklo, plast a papír. V porovnání s předchozími mají vynikající mechanické a bariérové vlastnosti, tepelnou vodivost (někdy výhodou), dobrou tvarovatelnost a jsou také lehce recyklovatelné a pevné. Na druhou stranu omezení použití pro některé speciální účely je zapříčiněno jejich obecně větší hmotností, možností kontaminace látek, se kterými přijdou do styku, a také potenciální hrozbou koroze, která se však

dá odstranit, např. použitím jiného kovu, ochrannou vrstvou nebo aplikací různých přísad do struktury daného materiálu.

Nejpoužívanějšími kovovými materiály v potravinářství jsou především ocel, cín (na ústupu), měď a hliník. Využívání těchto konkrétních materiálů však s sebou nese určitá rizika a to hlavně z pohledu možné interakce s danou potravinou (zejména u hliníku)²⁴ a tedy její potenciální kontaminace, která může být při překročení povoleného limitu velkou hrozbou. Jako obalové materiály se nejvíce používají hliník a nerezová ocel v různých formách. Hliník je často vyhledáván výrobcí potravin pro skladovací a obalovou techniku (konzervy/plechovky) díky své imunitě vůči korozi (odolnost vůči vlivu teploty, vzduchu, vlhkosti a chemickému ataku)⁸, která je však vykoupena limitními strukturními vlastnostmi. Těm se však dá zamezit přidávkou hořčíku či manganu, které mají vliv na větší pevnost výsledného materiálu²⁵.

Nerezová ocel, jakožto materiál legován ušlechtilými kovy, může pro potravinářské účely obsahovat pouze limitní hodnoty přidaných prvků (21 % chrómu, 11,5 % niklu, 2 % manganu, 0,1 % olova nebo 0,05 % kadmia)² a je využívána především pro konstrukci přepravních nádrží, technologických nádob a materiálů pro samotné zpracování potravin (stroje, atd.). Materiály z mědi jsou nejvíce používány při zpracování nápojových produktů potravinářského průmyslu (pivovarnické odvětví a příprava destilátů). Hliník v potravinářství má poměrně krátkou historii, ale v posledních desítkách let doznal velkého rozvoje, ať už v technologii vlastního materiálu, tak i možnosti jeho využití. Důkazem je zajímavost, že v roce 1975 stačilo půl kila hliníku pouze na výrobu přibližně 27 konzerv oproti 34 v roce 2005⁸. Hliník je v potravinářství nejvíce využíván v podobě sudů, konzerv/plechovek a misek s minimálními požadavky na čistotu 99,5 % hliníku pro obalovou techniku. V případě jeho využití ve formě nádob mohou být používány i jeho slitiny, avšak pouze s maximálními povolenými hodnotami příměsí s výjimkou hořčíku (např. pro měď max. 2,5 %).

2.1.7 Nařízení a předpisy

Aplikace materiálů, které mohou přijít do styku s potravinami/nápoji a produkty potravinářského průmyslu obecně, podléhá plnění nejrůznějších předpisů a nařízení, na které je striktně dohlíženo nejrůznějšími kontrolními orgány. Historie vlastní národní legislativy potravin sahá již do období monarchie, konkrétně Rakouska-Uherska, let 1891-1898, kdy byly vypracovány rozsáhlé spisy, jež zahrnovaly všechny dosavadní

potravinové nařízení, které v dané době nabývaly platnosti pouze pro území Rakouska (vč. Čech a Moravy). Od té doby národní a popřípadě také světová potravinová legislativa doznala obrovského pokroku a v současnosti je hlavním motorem při prevenci katastrof spojených s výrobou a exportem/importem nevyhovujících produktů potravinářského odvětví.

Přehled jedněch z nejdůležitějších či nejzajímavějších českých, evropských i zahraničních norem/nařízení/předpisů/certifikátů a kontrolních orgánů udělujících povolení pro vstup komodit na trh je znázorněn níže.

Zákon č. 110/1997 Sb.²⁶

Původní zákon ze dne 24. dubna 1997, o potravinách a tabákových výrobcích a o změně a doplnění některých souvisejících zákonů v platném znění.

Zákon č. 477/2001 Sb.²⁷

Zákon o obalech a změně některých zákonů (zákon o obalech) v platném znění.

Vyhláška č. 38/2001 Sb.²⁸

Zahrnuje hygienické požadavky na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmy v platném znění.

Nařízení komise (ES) č. 1881/2006²⁹

Nařízení komise ze dne 19. prosince 2006, které stanovuje maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách v platném znění.

Vyhláška č. 305/2004³⁰

Určuje druhy kontaminujících a toxikologicky významných látek s jejich přípustnými limity v potravinách v platném znění.

ČSN EN 15593:2008³¹

Certifikace managementu hygieny ve výrobě potravinářských obalů

Norma BRC (British Retail Consortium Scheme)

Celosvětově rozšířená norma specifikující požadavky na nezávadnost a bezpečnost potravin pro firmy zpracovávající potraviny, která je nutnou podmínkou při exportu potravin do Velké Británie a dalších zemí.

Norma IFS (International Food Standard)

Mezinárodní německo-francouzský standard pomáhající zajistit přehled a naplňování všech zákonných bezpečnostních požadavků na značkové potravinářské výrobky.

ISO 22000 (International Organization for Standardization)

Norma určená pro certifikaci systému řízení bezpečnosti potravin a aplikovatelná všem článkům potravinového řetězce od zemědělské prvovýroby, přes výrobu potravin, až po výrobce obalů a provozovatele veřejného stravování.

Certifikát FDA (Food and Drug Administration)

Vydáván na základě splnění podmínek daných vládní agenturou USA operující pod názvem FDA, jakožto resortu zdraví a služeb (United States Department of Health and Human Services), který má za hlavní úkol kontrolu a regulaci potravin a doplňků stravy vyrobených a distribuovaných v USA.

EFSA (European Food Safety Authority)

Evropský úřad pro bezpečnost potravin, který sleduje a charakterizuje možná rizika mající přímý či nepřímý vliv na bezpečnost potravin a krmiv.

RASFF (Rapid Alert System for Food and Feed)

Systém rychlého varování pro potraviny a krmiva fungující na nařízení vlády, jehož úkolem je zabránit ohrožení spotřebitele zdravotně závadnými potravinami a příp. takovéto potraviny urychleně stáhnout z prodeje.

SZPI (Státní zemědělská a potravinářská inspekce)

Kontrolní orgán podřízený přímo Ministerstvu zemědělství dohlížející na jakost, zdravotní nezávadnost a řádné označování všech potravin uváděných na trh.

2.2 Barevné kovy a jejich toxicita^{2,32}

Jako barevné kovy jsou ve formální literatuře klasifikovány všechny neželezné kovy. Mezi hlavní patří hliník, měď, olovo, nikl, cín, titan, zinek a jejich slitiny. Drahé kovy, jako je zlato, stříbro, platina a dále kovy méně významné, jako je kobalt, rtuť, wolfram, arsen, beryllium, bismut, cer, kadmium, niob, indium, gallium, germanium, lithium, selen, tantal, tellur, vanad, zirkonium, také řadíme mezi barevné.

Velká část barevných kovů je hojně využívána v potravinářství buď ke zpracování potravin, nebo k jejich pozdějšímu uchovávání. Naneštěstí také velké množství zmíněných kovů vykazuje silně toxické účinky, a proto jejich aplikací v potravinářském inženýrství podstupujeme nemalé riziko spjaté s možnou intoxikací potravinových komodit. Toxicita téměř všech barevných kovů, jejich vliv na lidský organismus a v druhé fázi i na samotné životní prostředí byla již prokázána. Hrozba možného nebezpečí způsobeného interakcí daného kovu s potravinami je proto stále

aktuální díky rostoucí produkci a spotřebě kovů a také díky hledání nových druhů uplatnění. V souvislosti s barevnými kovy se pak jedná zejména o měď, nikl, hliník, olovo a chróm.

Vzájemné interakce mezi obalem a balenou potravinou zahrnuje velmi široký komplex chemických i fyzikálních dějů mezi potravinou, jejím obalem a okolím. Prakticky vždy při kontaktu potravin s obalem dochází k vzájemnému ovlivnění, což platí i pro skleněné obaly, které jsou většinou považovány za inertní. V mírnějším případě dochází například ke ztrátě nutričně významných složek či změně chuti a vůně. V závažnějších případech však dochází k intoxikaci, což může být dle daného množství uvolněného prvku zdraví nebezpečné a v krajních případech i smrtelné. Kontaminace potravin složkami obalu v důsledku jejich vzájemné interakce je obecně jedním z nejzávažnějších hygienických problémů balení potravin. Významný je zejména pro tekuté potraviny, kde byl prokázán několikanásobně rychlejší přestup hmoty z obalu do potravinářského produktu oproti tuhým potravinám, kdy ke sdílení dochází přes plynnou fázi a vlastní proces zahrnuje desorpci složek z obalového materiálu, jejich odpaření a sorpci v potravine.

Neopomenutelnými aspekty toxicity barevných kovů je jejich působení v druhotné fázi, čili působení na životní prostředí samotné (ekologické hledisko). Se zvyšující se produkcí barevných kovů rovnoměrně roste i riziko ekologické nehody či dokonce katastrofy. Mezi největší ekologické katastrofy způsobené kontaminací životního prostředí hliníkem, patří protržení odkalovací nádrže hliníkárný a úniku "červeného kalu" v Kolontáru v Maďarsku roku 2010. Jednalo se o vypuštění asi 700000 m³ toxického kalu bohatého na hliník, které zaplavily plochu 800 ha přilehlého okolí a způsobil tak poškození životního prostředí dosahující obrovského rozsahu.

2.2.1 Měď

Měď patří mezi prvky pro člověka na jedné straně esenciální a na druhé straně potenciálně toxické. Již v 19. století byl prokázán výskyt tohoto prvku v rostlinných i živočišných tkáních, avšak teprve na počátku 20. století se objevuje myšlenka o její univerzální distribuci v biologickém prostředí.

Běžný výskyt mědi v lidském těle dospělého člověka se pohybuje v rozmezí 100 – 180 mg, což odpovídá průměrné koncentraci cca 1,7 mg.kg⁻¹ tělesné hmotnosti a jedná se o třetí nejvíce zastoupený přechodný kov v lidském těle (po železu a zinku).

Nejvyšší obsah je v játrech, kde koncentrace u dospělého člověka dosahuje 15 mg.kg^{-1} (novorozenci až 230 mg.kg^{-1}). V mozku je měď obsažena v přibližné koncentraci $5,6 \text{ mg.kg}^{-1}$, plicích $2,2 \text{ mg.kg}^{-1}$, v ledvinách $2,1 \text{ mg.kg}^{-1}$, svalstvu $0,7 \text{ mg.kg}^{-1}$. V krvi je průměrná koncentrace mědi u mužů $1,10 \text{ mg.dm}^{-3}$ a u žen $1,23 \text{ mg.dm}^{-3}$.

Množství mědi přijímané z potravin závisí převážně na formě, v jaké je kationt mědi do těla přiváděn. Měď obsažená v přírodních zdrojích potravy je vázaná především do organických komplexů, kdežto naopak v doplňcích stravy se vyskytuje převážně jako oxid nebo síran (tablety,...). Mezi potraviny s nejvyšším obsahem mědi patří hovězí maso, konkrétně pak hovězí játra (36 mg.kg^{-1}), dále pak brambory (11 mg.kg^{-1}), fazole a hřiby (shodně 10 mg.kg^{-1}) a hrách (9 mg.kg^{-1}). Překvapující je obsah mědi v ovesných vločkách o koncentraci 7 mg.kg^{-1} a pomeranči (2 mg.kg^{-1}). Velmi malé koncentrace naopak obsahují vejce a mléko (shodně okolo $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$). Vstřebávání mědi z přírodních zdrojů probíhá v porovnání s mědí obsažené v doplňcích stravy s desetinasobnou efektivností (největší u laktátu mědi) a téměř celá polovina vstřebávané mědi se ukládá v játrech. Vstřebávání mědi v trávicím traktu člověka probíhá především v konečné části tlustého střeva. Z organismu je měď vylučována především stolicí, výjimečně je část resorbované mědi vylučována žlučí. Naopak její vylučování močí je za normálních podmínek zanedbatelné, neboť je vázána na bílkoviny, které nejsou schopné do primární moči přejít.

Doporučená denní dávka pro člověka v ČR je 1 – 3 mg. Z této dávky je resorbováno asi 0,6 – 1,6 mg a žlučí vyloučeno 0,5 – 1,3 mg. U dětí se jedná o dávku mnohem menší a závislou na stáří jedince. Pro děti do jednoho roku je 0,4 – 0,7 mg, do desíti let 0,7 – 2,0 mg a adolescenty 1,5 – 2,5 mg. Nejvyšší přípustná denní dávka pro organismus činí 3 mg.

Nedostatek mědi je velmi vzácný, nastává v době, kdy se dlouhodobý příjem dostává pod přibližnou hranici 1,0 mg denně. Je však známo, že měď řídí účinné zabudovávání železa do červených krvinek a proto je doporučeno podávání doplňků výživy obsahující stopy mědi. Deficit způsobuje zvýšení hladiny cholesterolu, změnu srdečního rytmu, anémii.

Toxické účinky mědi jsou spjaté s různou formou intoxikace a značně se liší. Například akutní toxicita při orální aplikaci u člověka je $120 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ a vede ke zvracení³³ a jednorázový vysoký příjem (cca 1 g) způsobuje otravy s klasickými příznaky, jako jsou pocity nevolnosti, nutkání ke zvracení, pocení, třes a silné pocity

úzkosti. Naopak dlouhodobě trvající nadbytek způsobuje nadměrné ukládání v játrech a vyvine se cirhóza. Tento fenomén je často přisuzován jaterní cirhóze indických dětí, která je zřejmě způsobena chronickou otravou mědi z pitné vody. Expozice měděného prachu vyvolává příznaky akutní intoxikace „horečku z kovů“ s příznaky stejnými jako v případě zinku, tj. kašlem, třesavkou, teplotou, malátností a bolestí hlavy. V krajních případech mohou extrémně vysoké dávky mědi způsobovat i smrt.

Hygienické limity chemických látek podle přílohy č. 2 k nařízení vlády č. 361/2007 Sb.³⁴ připouští nejvyšší expoziční limit pro měď ve formě prachu na $1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ a ve formě dýmu desetinasobně nižší, a to $0,1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Zajímavé jsou také údaje popisující nejvyšší přípustnou koncentraci v ovzduší pracovišť ($2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ mědi ve formě prachu a $0,2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ve formě dýmu). Prahová hodnota pro ohlašování přenosů znečišťujících látek v odpadech podle přílohy č. 2 k nařízení vlády ČR č. 145/2008 Sb.³⁵ u mědi a jejich sloučenin pro přenos znečišťujících látek v odpadech mimo provozovnu činí 500 kg/rok. Měď je také toxická pro viry a bakterie, zvláště pak měďnaté kationy představují toxickou hrozbu pro vodní ekosystémy, která se zvyšuje s rostoucí tvrdostí vody. Zvýšená koncentrace mědi v pitné vodě nejčastěji způsobená uvolňováním mědi z měděných potrubních rozvodů je na první pohled dobře prokazatelná díky kovové pachuti. Nejvyšší mezní hodnota pro pitnou vodu je $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (vyhl. č. 252/2004 Sb.)³⁶, pro balené kojenecké a pramenité vody $0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (podle přílohy č. 2 k vyhl. č. 275/2004 Sb.)³⁷ a balené přírodní minerální vody hodnota činí $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (podle přílohy č. 1 k vyhl. č. 275/2004 Sb.)³⁷. Často také dochází k překračování povolené koncentrace mědi potravinářských norem u potravin ($5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny rostlin), zejména však u obilovin a luštěnin.

2.2.2 Nikl

Stejně jako v případě mědi se jedná o prvek pro rostliny a některé živočichy esenciální. Z jeho biologických účinků jsou nejzávažnější jeho alergenní (krajní případy způsobí astmatický záchvat) a karcinogenní účinky. V souvislosti s niklem se také často mluví o zkoumání sexuální aktivity, která je pravděpodobně také ovlivněna biologickou účinností niklu. Doporučená denní dávka niklu není stanovena. Předpokládá se ale, že denní potřeba u dospělých jedinců se pohybuje kolem 35 μg .

Nikl hraje významnou roli v lidském organismu, jelikož je obsažen v DNA a RNA, působí při krvácení, aktivuje enzymy a je nutný pro látkovou výměnu sacharidů. V lidském těle je přibližně 10 mg niklu. Údaje o obsahu niklu v jednotlivých

tkáních nejsou zcela dané, což je zapříčiněno řadou faktorů jakými mohou být věk, pohlaví, okolní prostředí, kouření, aj.. Přibližná koncentrace niklu v plicích je okolo $65 \mu\text{g.kg}^{-1}$, v ledvinách mezi 4 až $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$, játrech 2 až $8 \mu\text{g.kg}^{-1}$, v srdci $6 \mu\text{g.kg}^{-1}$ a v kostech kolem $200 \mu\text{g.kg}^{-1}$. V krvi je normální koncentrace asi $5 \mu\text{g.dm}^{-3}$ a v krevním séru asi poloviční.

Převážná část niklu, jež se do organismu dostává prostřednictvím potravy, projde gastrointestinálním traktem, aniž by došlo k resorpci. Účinnost absorpce je tedy obvykle nižší než 10 %. Resorpce se ovšem zvýší (až na 20 %) v případě není-li organismus dostatečně nasycen železem. Oproti mědi je resorbovaný nikl z organismu vylučován převážně močí. Průměrný denní příjem niklu u dospělého člověka se pohybuje v rozmezí 150 až 700 μg . Na obsah niklu v potravinách je mnohem bohatší rostlinná strava než živočišná, což je opět další rozdíl v porovnání niklu s mědí. Potraviný s nejvyšším obsahem niklu jsou například kakao (8 - 12 mg.kg^{-1}), sója (5 mg.kg^{-1}), ovesná mouka (cca 4 mg.kg^{-1}) a lískové ořechy (1 - 2 mg.kg^{-1})³⁸. Podle úřadu EFSA (European Food Safety Authority) nelze však stanovit nejvyšší tolerovanou dávku niklu pro lidský organismus.

Zatím nebyla pozorována reakce organismu na nedostatek niklu, ale lze skoro s určitostí tvrdit, že příjem niklu je pro lidský organismus nezbytný (obsažen v DNA, RNA, atd.).

Negativní působení niklu na lidský organismus je převážně závislé na jeho množství a délce expozice. U niklu je často zmiňována kontaktní alergie (šperky), která se může postupem času vyvinout až na alergii na potraviny obsahující velké množství niklu (převážně zelenina a ovoce). Tomuto jevu také nenapomáhá používání nádob z chromniklové oceli, které zvyšují obsah niklu v potravinách v nich dlouhodobě skladovaných. Toxicita niklu samotného se projevuje až při hladinách vyšších než 250mg.kg^{-1} potravy. Dlouhodobé vdechování vede k akutní chronické bronchitidě, snížení funkce plic, krajně i k propuknutí rakoviny (tyto jevy se převážně vyskytují u dělníků pracujících v továrnách na zpracování niklu). Niklový prach způsobuje podráždění očí, nosu a krku. Zajímavý je i případ, kdy se pracovníci nedopatřením napili vody obsahující 100 000 násobek niklu, než je přípustná hodnota v pitné vodě, a projevila se u nich bolest žaludku a ledvinové problémy.

V porovnání s mědí je nikl považován za toxičtější, což deklarují i nejvyšší mezní hodnoty niklu v pitné vodě $20 \mu\text{g.l}^{-1}$ (vyhl. č. 252/2004 Sb.)³⁶, což je 50 krát menší

přípustné množství než pro měď. Velmi nízké přípustné hodnoty obsahu niklu jsou stanoveny také pro balené kojenecké, pramenité a balené přírodní minerální vody $0,02 \text{ mg.l}^{-1}$ (podle přílohy č. 2 k vyhl. č. 275/2004 Sb.)³⁷ a jsou totožné s pitnou vodou. Významné, a v porovnání s mědí také nižší, jsou hygienické limity niklu podle přílohy č. 2 k nařízení vlády č. 361/2007 Sb., které stanovují podmínky ochrany zdraví při práci.³⁴ Nejvyšší přípustný expoziční limit je $0,5 \text{ mg.m}^{-3}$ a nejvyšší přípustná koncentrace v ovzduší pracovišť 1 mg.m^{-3} . Prahové hodnoty pro ohlašování přenosů znečišťujících látek v odpadech podle přílohy č.2 k nařízení vlády ČR č. 145/2008 Sb.³⁵ pro nikl a jeho sloučeniny jsou totožné s mědí a to 500 kg/rok .

Z hlediska pohledu působení niklu na samotný ekosystém, je určité množství potřebné pro normální růst a rozmnožování některých živočichů. Avšak vysoká akutní či chronická toxicita je devastující pro vodní organismy. Ta je také spjatá s tvrdostí vody, jelikož v měkčí vodě je riziko katastrofy vyšší.

2.2.3 Hliník

V současné době patří hliníku pomyslná první příčka z hlediska využitelnosti materiálu v obalové technice. Tento rozmach však také souvisí s vnímáním široké veřejnosti o zvyšující se hrozbě toxického účinku tohoto kovu. Hliník byl dlouhou dobu považován za netoxický a neesenciální prvek. Dnes jsou však známy některé jeho zdravotně nepříznivé účinky. V přírodě dosahuje množství hliníku stopových hodnot (např. tráva $10 - 50 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny, listy stromů $100 - 300 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny), hrozba intoxikace biologickými materiály je tedy prakticky nulová. Naopak v materiálech, které přicházejí do styku s potravinami, jako jsou například obaly, je obsah hliníku ve velmi vysokých hodnotách, což by mělo být pro celou populaci alarmující. V literatuře je popsán nespočet prací zabývajících se toxickými účinky hliníku, proto možnost intoxikace organismu či samotného ekosystému nesmíme opomíjet.

Celkový obsah hliníku v těle člověka je asi 35 mg . Účinnost resorpce hliníku v gastrointestinálním traktu člověka se za normálních podmínek odhaduje na $0,1 - 0,3 \%$ a téměř veškerý vstřebaný hliník je ze zdravého organismu vylučován močí nebo stolicí. Koncentrace hliníku v jednotlivých orgánech s výjimkou plic, je velmi nízká a s věkem se nezvyšující. Například koncentrace v plicích je 60 mg.kg^{-1} , v krevním séru jsou $2 - 40 \text{ } \mu\text{g.dm}^{-3}$. Hliník se v těle ukládá v tkáních s tzv. pomalým buněčným obratem, jako jsou kosti, srdce a mozek. Role hliníku v lidském organismu

je vázat fosfát a dávat tak potenciál k navázání na DNA, ATP a mnoho jiných biomolekul. V krvi je hliník vázán na transferrin.

Přesná hodnota doporučené denní dávky hliníku pro lidský organismus není přesně stanovená, avšak průměrný denní příjem činí 2 – 7 mg (denní dávky mohou dosahovat někdy až 2 g v závislosti na lécích, stravě a jiných faktorech). Vysoké koncentrace hliníku nalezneme u léků, a také v cigaretovém dýmu, což může při jejich aplikaci značně hodnotu denního příjmu hliníku ovlivňovat. V potravinách rostlinného původu je hliník obsažen ve větším množství než v potravinách živočišného původu, což je jev podobný jako u niklu. Vysoké koncentrace nalezneme například u čajových listů (850 – 1350 mg.kg⁻¹, ve starších listech až 5000 mg.kg⁻¹), některých druhů koření (např. bazalka 310, oregano 600, pepř 140, skořice 80, tymián 750 mg.kg⁻¹). Zajímavá hodnota pro obsah hliníku byla stanovena u čokolády a to 9,2 mg.kg⁻¹.

Reakce organismu odpovídající na nedostatek hliníku není dosud prozkoumaná oblast a dosud v literatuře nepopsaná.

O toxických účincích na lidský organismus již v dnešní době není pochyb. Existuje mnoho prací, které tento jev několikrát potvrdily. K toxickému působení hliníku může dojít při poruchách vylučování, zejména při nedostatečné funkci ledvin. Při chronickém selhání ledvin se hovoří o tzv. hliníkové intoxikaci. Hliník navíc v zažívacím traktu snižuje vstřebávání jiných stopových prvků. Pravděpodobně existuje i souvislost mezi zvýšeným příjmem hliníku a výskytem Alzheimerovy choroby, neboť byly zjištěny zvýšené koncentrace hliníku v mozku postižených osob. U pracovníků sléváren může dojít k akutní expozici hliníkovými parami, což způsobuje poškození plic (tzv. horečku slévačů) či chronickou aluminiiózu.

Běžná hodnota hliníku v pitné vodě činí zhruba 50 μl.l⁻¹, kdežto maximální 11,11 μmol.l⁻¹. Mezi často kontrolované a citlivé limity patří maximální přípustný obsah hliníku u kojeneckých výživ, který je stanoven na hodnotu 300 μg.l⁻¹, a jehož překračování je obsahem práce Saiyeda a kolektivu³⁹. Důležitá je také hodnota obsahu hliníku v potravinách skladovaných a distribuovaných v hliníkových obalech, která může dosahovat maximálně 100 mg.kg⁻¹ produktu.

Jedním ze zásadních faktorů při sledování toxicity hliníku je jeho samotný vliv na ekosystém, protože jeho působení na životní prostředí představuje velkou hrozbu a již několikrát byl předmětem nejrůznějších přírodních katastrof. Rozpustné sloučeniny hliníku působí u rostlin zpomalení růstu, hliník je proto fytotoxická látka. Například

při reakci hliníku s vodou vznikají produkty, jejichž povaha je závislá na pH prostředí (hliník je nejméně rozpustný při pH 5,5 - 6,0). Tyto nebezpečné látky působí toxicky na rostliny v koncentraci $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$ a ryby v množství $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$.⁴⁰

Jako varování o možných nebezpečích spjatých s mimořádně vysokým obsahem hliníku nám může sloužit několik událostí, jako například již zmíněná katastrofa v Maďarsku nebo náhodná kontaminace dodávek pitné vody ve městě Camelford (Velká Británie). Dalším případem života ohrožujícího překročení obsahu hliníku bylo více než 40 násobné překročení maximální přípustné koncentrace hliníku zjištěné u vietnamských nudlů. Jde o nejvyšší dosaženou míru kontaminace potravin hliníkem zjištěnou na českém území.

2.3 Problematika vyluhovatelnosti barevných kovů

Jedním z nejzákladnějších druhů transportu barevných kovů do lidského těla je jejich požití ve formě iontů obsažených v nejrůznějších potravinách či nápojích. V případě esenciálních kovů, které jsou pro správnou funkci lidského organismu nezbytné, je ohrožení prakticky spjaté pouze s vysokými dávkami daného prvku. Narozdíl od předchozího případu, vysoce toxické barevné kovy, jako je například rtuť, kadmium, olovo, arsen, hrozí ohrožením daleko více, jelikož i malé dávky mohou způsobit nejrůznější problémy (nevratné poškození funkce jednotlivých orgánů či v krajních případech i smrt). Tato problematika byla již podrobně rozebrána v Kapitole 2.2. Neopomenutelným aspektem při nakládání s barevnými kovy je i kontaminace samotného ekosystému způsobená likvidací kovových materiálů, které jsou v potravinářství používány (ke zpracování či jako obalové), a které jsou z těchto prvků složeny. Toto odvětví environmentálního inženýrství není předmětem této práce, ale pro doplnění bylo lehce naznačeno taktéž v předcházející kapitole.

Jednotlivé kovy mají své přirozené zastoupení v samotných přírodních látkách, avšak zvyšování jejich koncentrace v komerčně prodávaných potravinách/nápojích je nejčastěji způsobeno kontaminací potravinových produktů materiály z nich vyrobených nebo jejich určité procento obsahujících. Tyto materiály (můžeme je obecně nazývat kovové) jsou v kontaktu s danou potravinou prakticky neustále. Přichází do styku s kovovými materiály používanými při jejich sklizení (zemědělská technika), přepravě (cisterny, sudy), samotném zpracování (potravinářské inženýrství) a také krátko- či dlouhodobém skladování. Kontaminace potravinářských produktů

složkami obalového materiálu patří mezi nejzávažnější hygienické problémy balení potravin. Obal by měl především plnit ochranou funkci svého obsahu (zejména proti vnějším vlivům = udržení potraviny v potřebné kvalitě po delší dobu), ale často však dochází ke zvyšování rizika kontaminace potraviny/nápoje, čímž je jeho prvotní myšlenka prevence mírně v rozporu s logikou používání těchto materiálů. Veškeré materiály určené pro styk s potravinami/nápoji musí však podléhat vyhlášce Ministerstva zdravotnictví ČR č. 38/2001 Sb., popisující hygienické požadavky na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmy, v platném znění.²⁸

2.3.1 Interakce obalu s potravinou/nápojem²

Možnost interakce obalového materiálu s potravinou je jevem, ke kterému, ať už chceme či ne, dochází poměrně běžně. Je to děj závislý na mnohých faktorech, které více či méně tento proces ovlivňují. Mezi hlavní můžeme řadit především hodnotu pH, teplotu a také dobu po jakou k samotné interakci docházelo. Většinu těchto jevů můžeme popsat jako nežádoucí, přestože v některých případech může jít o chtěnou proceduru (aktivní obaly). Lze je rozdělit do čtyř základních typů.

A. Transport složek obalu do potraviny

Do tohoto typu spadá zejména proces koroze působením potravin/nápojů (charakteristický pro kovové obalové materiály). Dochází k úplnému či parciálnímu rozpouštění obalového materiálu především při dlouhodobém skladování. Typicky je popisováno pro potraviny v tekutém stavu, jelikož proces rozpouštění je u nich několikanásobně rychlejší než u potravin v tuhém stavu. Pro tuhé potraviny jsou pravděpodobnější migrační děje, kdy dochází k uvolnění pouze některých složek obalu do potraviny. Celkově jsou tyto jevy považovány za silně nežádoucí.

B. Přenos složek potravy do obalu

Jedná se hlavně o absorpci aromatických látek obalovým materiálem.

C. Pronikání složek potravin obalem do okolního prostředí

Procesy vysychání, snižování obsahu oxidu uhličitého, atd.

D. Pronikání složek prostředí do potravin

Pronikání kyslíku, světla, vlhkosti, atd.

2.3.2 Metody vyluhovatelnosti mědi, niklu a hliníku z potravin či obalového materiálu

Vyluhovatelnost nejrůznějších látek (neboli migrace do příslušného média) je proces ovlivňovaný nejrůznějšími faktory. V případě přechodu barevných kovů do potravin/nápoje toto pravidlo platí dvojnásob, jelikož děj je silně ovlivněn hodnotou pH, dobou po kterou se extrakce provádí a také teplotou. Respektování těchto podmínek je pro úspěšné provedení migračního testu nezbytné a je detailně popsáno ve vyhlášce 38/2001 Sb. Ministerstva zdravotnictví ze dne 19. ledna 2001 o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmami.

Podmínky zvolené pro migrační zkoušky jsou také specifikovány pro každý druh dané potravin, která s daným materiálem přichází do styku a testy se provádí za takových podmínek, které jsou pro daný systém považovány za nejhorší předvídatelné. Tyto podmínky jsou lépe znázorněny v Tabulce II a III (vyhláška 38/2001 Sb.).²⁸

Tabulka II Daný čas pro provádění výluhového testu závislý na době předvídatelného použití výrobku²⁸

Nejdelší doba předvídatelného použití výrobku	Doba migrační zkoušky
$5 \text{ min} < t \leq 0,5 \text{ h}$	0,5 h
$0,5 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$	1 h
$1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$	2 h
$2 \text{ h} < t \leq 4 \text{ h}$	4 h
$4 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$	24 h
$t > 24 \text{ h}$	10 dnů

Tabulka III Teplota určená pro provádění výluhového testu závislá na teplotě předvídatelného použití výrobku²⁸

Nejvyšší teplota předvídatelného použití výrobku	Teplota migrační zkoušky
$T \leq 5^\circ\text{C}$	5°C
$5^\circ\text{C} < T \leq 20^\circ\text{C}$	20°C
$20^\circ\text{C} < T \leq 40^\circ\text{C}$	40°C
$40^\circ\text{C} < T \leq 70^\circ\text{C}$	70°C
$70^\circ\text{C} < T \leq 100^\circ\text{C}$	100°C nebo teplota refluxu

V případech, kdy nelze z jakéhokoli důvodu použít k provedení migračního testu přímo danou potravinu se používají takzvané simulanty (Tab. IV), což jsou výluhová média, která se mají co nejlíže přiblížit skutečnosti dané potraviny a jsou tudíž pro každou skupinu potravin jiná. V případě kyselých potravin (potraviny s pH nižším než 4,5) je z Tabulky IV patrné, že jako náhrada se při migrační zkoušce používá 3% vodný roztok kyseliny octové. Tento simulant lze mimo jiné nahradit také jinými 3% vodnými roztoky kyselin (zejména organických), které se běžně v komerčních potravinách nacházejí (buď ve formě konzervantů, stabilizátorů, apod.). Jsou jimi například kyselina vinná, citronová, jablečná, mléčná a mnoho dalších.

Tabulka IV Druhy potravin a jejich simulanty

Druhy potravin	Simulant potravin
Vodné potraviny (vodné potraviny mající pH > 4,5)	Destilovaná voda nebo voda odpovídající kvality
Kyselé potraviny (vodné potraviny mající pH < 4,5)	3% vodný roztok kyseliny octové
Alkoholické potraviny	10% vodný roztok ethanolu

Metod přípravy matrice pro stanovení vylouhovaného kovu je celá řada a touto problematikou se zabývá celá řada výzkumných skupin. Metody se však liší v použitých materiálech, zvoleném médiu pro rozpouštění daného kovu či podmínkách samotného experimentu. Lze však obecně tvrdit, že snižující se hodnota pH a zvyšující se teplota experimentu příznivě ovlivňuje množství rozpuštěného kovu.

Například byla provedena studie, ve které bylo zkoumáno množství uvolněného hliníku z hliníkových materiálů běžně používaných při vaření v domácnostech.⁴¹ Semwal a kolektiv prováděli migrační testy za použití citronanu sodného při různých hodnotách pH (4, 7 a 9) za varu po dobu 1 h a naměřili obsah hliníku ve výluhu při použitím pH 4 30 mg.kg⁻¹ (pro pH 7 a 9 byly koncentrace řádově nižší). Též bylo prokázáno, že doba migračního testu je důležitá, protože ve vzorcích odebraných po 30 minutách bylo naměřeno „pouze“ 14 mg.kg⁻¹.⁴²

Byly též provedeny testy s neutrálním médiem, které neprokázalo žádnou migraci z hliníkových nádob, avšak při použití vařícího mléka byla již naměřena stopová množství 0,2 - 0,8 mg.kg⁻¹ hliníku. Zajímavé bylo též sledování vlivu doby výluhu jako neopomenutelného faktoru, jelikož její prodloužení přineslo zvýšení obsahu hliníku z jednotek na řádově desítky mg.l⁻¹ při použití vařící vody z vodovodu v hliníkové

nádobě. Jedna z nejvyšších naměřených koncentrací byla nalezena pro migrační test vařených rybízových bobulí (obsahují velké množství kyselých šťáv) v hliníkové nádobě, a to 80 mg.kg^{-1} .⁴³

Byly též provedeny studie prokazující uvolnění určitého množství hliníku z hliníkových nádob do potravin v nich připravovaných jako je například jídlo s velkým obsahem kyselých šťáv či jogurtu fermentovaném v hliníkových kontainerech.⁴⁴ Tato studie Yamana a kolektivu ukázala, že daleko největší hrozbu uvolnění hliníku do potravin poskytují starší hliníkové nádoby (několikanásobně více než nové). Dalším důkazem možné intoxikace potravin či nápojů způsobeným používáním hliníkových nádob je rozpuštění $1 - 15 \text{ mg.kg}^{-1}$ hliníku při vaření vody v hliníkové konvici či $50 - 100 \text{ mg.kg}^{-1}$ hliníku při vaření naopak silně kyselých ovocných šťáv v hliníkové nádobě.² Jiný postup, ale s obdobným potvrzením silného vlivu hodnoty pH u migračního média, byl proveden se vzorky červené kapusty obohacené různými kyselými přísadami (kyselina citronová, vinný ocet, atd.), které byly vařené v hliníkové nádobě. U takto připravovaných vzorků byly naměřeny zvýšené hodnoty hliníku. Nadměrná koncentrace hliníku byla též prokázána u rajčatové omáčky skladované 2 dny v hliníkové konzervě.⁴⁵ Zvyšování obsahu hliníku v potravinách nesouvisí jen s používáním hliníkových nádob, ale i hliníkových fólií. Bylo prokázáno, že při pečení masa v hliníkové fólii po dobu 20 minut při $250 \text{ }^\circ\text{C}$ dochází ke zvyšování koncentrace hliníku v potravine. Důležitý faktor zde opět sehrála teplota migračního testu, jelikož při zmíněných podmínkách byly hodnoty daleko vyšší než u matrice připravované 60 minut při $150 \text{ }^\circ\text{C}$.⁴⁶ Byla provedena také studie zabývající se kinetikou rozpouštění hliníku z hliníkových nádob za pomoci vody jako média při různých hodnotách pH a času, která prokazuje souvislost mezi teplotou a časem a koncentrací naměřeného hliníku ($\downarrow \text{pH}$ a $\uparrow T = \uparrow \text{obsah hliníku}$).⁴⁷

Problematika vyluhovatelnosti mědi z kovových materiálů přicházejících do styku s potravinami/nápoji není v literatuře příliš rozebírána a dalo by se říct, že jí není kladen takový důraz jako v předchozím případě u hliníku. Spíše se jedná o studie zabývající se extrakcí mědi z potravin samotných. Neznalost této oblasti ji však činí o to zajímavější, jelikož potenciální hledisko hrozby kontaminace potravin a nápojů je daleko větší. Situace u niklu je poněkud odlišnější, protože jeho alergické účinky jsou známé již řadu let a možností vyluhovatelnosti tohoto kovu z nerez, dnes tak populárně

používaného v potravinářství či samotných domácnostech, se přeci jenom zabývá větší množství publikací.

Jednou z největších hrozeb je kontaminace pitné vody způsobená extrakcí mědi z jejich rozvodů. Touto problematikou se zabývá práce Honga a Macauleyho, popisující možnost koroze a následné extrakce mědi z trubek vedoucích chlorovanou pitnou vodu. Jako zásadní pro uvolnění mědi z trubek je popsána hodnota pH, koncentrace přítomných volných chlornanů ve vodě a doba expozice.⁴⁸ Podobným tématem se zabývala také práce zaměřená na rozpouštění mědi z instalatérských trubek působením vody ovlivněné hodnotou pH. Byla naměřena hodnota 2 mg.l^{-1} , avšak byly též studovány nejvhodnější podmínky pH pro maximální koncentraci rozpuštěné mědi, které v porovnání neutrálního a mírně zásaditého (pH 9) prostředí, vyšly lépe pro neutrální.⁴⁹

Prokázáním niklu jako hlavní korozivní části v nerezové oceli se zabýval Kuligowski a spol., kteří prováděli migrační testy za varu po dobu 5 minut s použitím 5% vodného roztoku kyseliny octové v různých typech nádobí z nerezové oceli. Množství vyextrahovaného niklu se pohybovalo průměrně kolem $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$.⁵⁰ Stejnou problematikou se zabýval ve své publikaci i Kumar⁵¹ a Christensen⁵², který prováděl naopak testy za použití vařící vody. Při použití kyseliny citronové, vinné a mléčné o pH 2,3 jako vhodných simulantů nápojů pro migrační zkoušky niklu z nerezové oceli byla zjištěna koncentrace niklu v matrici připravené 10 minutovým varem zmíněných kyselin v běžné nerezové pánvi v rozmezí $0,02 - 0,07 \text{ mg.l}^{-1}$, přičemž nejvyšší obsah niklu byl zaznamenán u vzorku s kyselinou vinnou.⁵³

Vliv času se stejně jako v několika předcházejících případech projevuje i u vylouhování mědi z potravin. V práci zabývající se extrakcí mědi a hliníku z různých druhů čaje vařící vodou po dobu 2, následně dalších 3 a poté ještě 5 minut byl zjištěn nejvyšší obsah hliníku (řádově stovky mg.kg^{-1}) i mědi (jednotky mg.kg^{-1}) u vzorků čaje vystavených horké vodě první 2 minuty, čili k největšímu vyplavení hliníku i mědi do vody dochází při jejich prvním kontaktu.⁵⁴

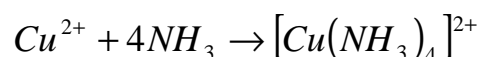
2.4 Metody stanovení mědi, niklu a hliníku⁵⁵

Určení přítomnosti mědi, niklu a hliníku (stejně jako barevných kovů obecně) v připravených vzorcích nabízí dvojí úhel pohledu. Stanovení lze provést buď kvalitativně, a to na základě pouhého důkazu přítomnosti daného kovu/skupiny

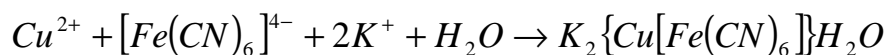
kovů; nebo kvantitativně, čili přesným určením koncentrace stanovovaného prvku v příslušném vzorku. Za řadu let byl vyvinut nemalý počet analytických metod, které vychází jak z kvalitativního, tak i z kvantitativního hlediska určení přítomnosti daného kovu/látky. Z kvalitativních stanovení jsou nejvýznamnější a nejčastěji používané důkazové “zkumavkové“ reakce (srážecí, komplexotvorné, atd.) a tzv. plamenové zkoušky (barvení plamene díky přítomnosti daného kovu). Kvantitativní stanovení nejčastěji vychází z nejrůznějších titračních metod (např. jodometrie, acidometrie, alkalimetrie, merkurimetrie, atd.) lišící se v použitém titračním činidle či indikátoru, spektroskopických (UV-VIS, modernější NMR⁵⁶) a spektrometrických (např. hmotnostní spektrometrie) metod a analýz, jako je např. gravimetrie, polarografie, voltametrie atd. Stanovení všech popsaných prvků, buď ve formě jejich iontů, nebo elementárních kovů je založeno až na malé výjimky na totožných metodikách, jež se projevuje zvláště ve srovnání mědi a niklu, jakožto d-prvků prvků obdobných vlastností.

2.4.1 Důkazové reakce mědi

Prvotní indikace přítomnosti mědi (ve formě Cu^{2+}) ve vodném roztoku je doprovázena charakteristickým modrým zbarvením. Dalším specifickým důkazem měďnatých iontů je intenzivní modrofialové zbarvení vzniklých tetraaminoměďnatých iontů v amoniakálních roztocích popsaných rovnicí (při okyselení zpět na slabě modrou):



Roztoky měďnatých solí okyselené zředěnou kyselinou chlorovodíkovou jsou naopak sráženy roztokem hexakynoželeznanu draselného za vzniku červenohnědé sraženiny tzv. Hatchetovy hnědi (ruší Fe^{3+} tvorbou modré sraženiny berlínské modří).



Vysoce selektivním důkazem Cu^{2+} v roztoku slabě okyseleném kyselinou octovou je vznik světle zelené sraženiny po přidavku salicylaldoximu. Indikace přítomnosti měďnatých iontů může být také potvrzena charakteristickou karmínově-červenou barvou plamene.

2.4.2 Důkazové reakce niklu

Prvotní důkaz přítomnosti nikelnatého iontu je zelené zbarvení jeho vodného roztoku. Nejtypičtější důkazovou reakcí je Čugajevova reakce s dimethylglyoximem, který poskytuje v amoniakálním prostředí s ionty Ni^{2+} červenou krystalickou sraženinu. Dalším významným prokázáním přítomnosti nikelnatých iontů je například tvorba zelené sraženiny s CN^- anionem.

2.4.3 Důkazové reakce hliníku

Důkazové reakce hlinitých iontů, jakožto nejdůležitějších zástupců mocenství hliníku, jsou založeny převážně na tvorbě bílých sraženin (rozpuštěných či nerozpuštěných). Například bílý $\text{Al}(\text{OH})_3$ je rozpustný v kyselých i alkalických roztocích a bílý AlPO_4 vzniklý reakcí hlinitých iontů s PO_4^{3-} anionem je nerozpuštěný v kyselině octové. Mezi spíše okrajové důkazy přítomnosti Al^{3+} iontů patří reakce s kapkou 1% alkoholického roztoku alizarinu v alkalickém prostředí, která poskytuje fialové zbarvení. Na rozdíl od toho, nasycený roztok morinu dává v nepřítomnosti kyselých roztocích s hlinitými ionty zelenou fluorescenci.

2.4.4 Chelatometrie

Titrační metoda hojně využívaná pro stanovení všech třech prvků ve formě jejich kationů využívající chelatotvorných vlastností organických činidel, patřících do skupiny aminopolykarboxylových kyselin. Nejčastěji je ethylendiamidtetraoctová kyselina (EDTA) známá jako Chelaton 2. Jako titrační činidlo se užívá dihydrát disodné soli EDTA známý jako Chelaton 3, mající charakter základní látky rozpustnější než volná kyselina. Její předností je schopnost vytvářet velmi stabilní a rozpustné komplexy, kdy je kov a ligand vázán v poměru 1:1. Koncentrace odměrných roztoků se pohybuje v rozmezí od 0,1 – 0,005 mol.l⁻¹. Indikaci bodu ekvivalence je možno provádět pomocí metalochromních indikátorů (organické sloučeniny, vytvářející s kationy kovů barevné komplexy) nebo pomocí instrumentálních metod (např. fotometricky pomocí vhodné iontově-selektivní elektrody).

Měďnaté ionty tvoří s Chelatonem 3 stabilní komplex s konstantou stability $\log\beta(\text{CuY}^{2-})$ rovno 18,8. Stanovení je prováděno v přítomnosti tlumivého roztoku, jímž je v tomto případě amonný pufr. Metalochromním indikátorem je murexid (amonná sůl kyseliny purpurové), který tvoří žlutooranžový komplex s ionty Cu^{2+} .

Nikelnaté kationy se stanoví v neutrálním či slabě kyselém prostředí v přítomnosti amonného pufru na murexid Chelatonem 3 do čistě fialového zbarvení.

Hlinitý iont s EDTA tvoří relativně stabilní komplex ($\log\beta(\text{AlY}^-) = 16,1$), který však ve středně kyselých roztocích vytváří polyjaderné hydroxykomplexy, které poté reagují s EDTA velmi pomalu. Naproti tomu v silně kyselých roztocích není reakce Al^{3+} s EDTA kvantitativní. Z tohoto důvodu je nejvhodnější titrační metodou zpětná titrace.

2.4.5 Atomová absorpční spektroskopie (AAS)

Moderní metoda vhodná ke stanovení všech přechodných prvků a prvků hlavní skupiny, tedy i mědi, niklu a hliníku, je založena na absorpci monochromatického záření volným atomem sledovaného prvku v základním energetickém stavu. Energie pohlceného fotonu odpovídá přechodu valenčního elektronu ze základní energetické hladiny na vyšší hladinu. Jako zdroj záření se používá výbojka s dutou katodou vyrobenou z kovu, který se má stanovit.

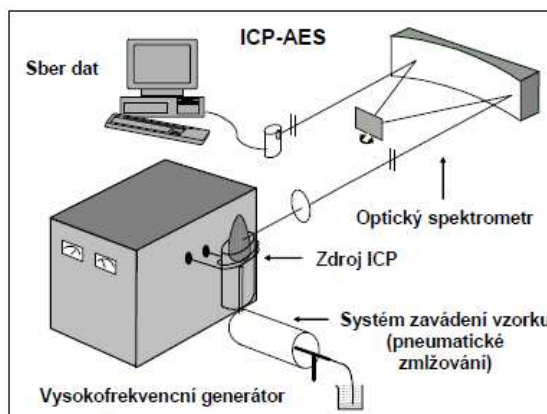
Stanovení mědi⁵⁷ a niklu⁵⁸ pomocí AAS v potravinách či nápojích je často používaná metoda k určení koncentrace v dané komoditě. Mezi zajímavé patří také práce zabývající se určením množství mědi ve zvířecí stravě pomocí elektrotermické AAS v pevném vzorku⁵⁹. Viñas a kolektiv se též zabýval stanovením mědi a niklu pomocí elektrotermické AAS, avšak s tím rozdílem, že jako vzorky používal dětskou stravu⁶⁰. Stejná metodika stanovení všech třech prvků (mědi, niklu a hliníku), v různých druzích čaje je též popsána v literatuře⁶¹.

Miller a kolektiv v roce 1998 publikovali práci, ve které pomocí AAS stanovovali množství hliníku v nejrůznějších potravinách. Nejvyšší koncentrace byly naměřeny v kakau/kakaových produktech ($33 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), koření ($145 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) a lístcích černého čaje ($899 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$).⁶²

2.4.6 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Nejmodernější a nejvyhledávanější metoda sloužící ke stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Jedná se o stopovou analýzu vhodnou jak pro měď a nikl, tak i pro hliník. Jejím principem je generování jemného aerosolu zmlžovacím zařízením z roztoku vzorku, který je nesen

proudem argonu do hořáku, kde je pomocí střídavého vysokofrekvenčního magnetického pole udržováno argonové plazma o teplotě 6000 – 10000 K (Obr. 3).



Obr. 3 Schéma optického emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem

Tyto podmínky umožní okamžité odpaření a zánik chemických vazeb v molekulách přítomných sloučenin. V plazmatu je dostatečná energie, jež umožní excitaci elektronů do vyšších energetických hladin. Excitovaný stav je nestabilní a tak se vybuzené elektrony vracejí zpět na své původní hladiny, přičemž emitují světlo o přesně definované vlnové délce určené energetickým rozdílem obou hladin. Monochromátor rozdělí zachycené záření emitovaného světla podle jeho vlnových délek a fotony poté dopadají na detektor, který převede intenzitu dopadajícího záření na elektrický signál. Intenzita signálu odpovídá charakteristické vlnové délce světla, vzniklého přechodem energetických stavů analyzovaného prvku, čemuž odpovídá množství prvku přítomného v analyzovaném vzorku.

Stanovení všech tří prvků pomocí ICP-OES v nejrůznějších potravinách jako jsou například černé potraviny⁶³ (černé fazole, černá rýže nebo černý sezam), konzervovaná zelenina/ovoce⁶⁴, olivový olej⁶⁵ je v literatuře hojně popsáno. Přítomnost mědi a niklu v instantních polévkách⁶⁶, prefabrikovaných moučných pokrmech⁶⁷ či jedlých olejích⁶⁸ byla též prokázána. Mezi zajímavé patří také práce Matsushigeho a Oliveiry zabývající se průkazem přítomnosti několika těžkých kovů, mědi nevyjímaje, v sérii brazilských piv⁶⁹.

2.4.7 Voltametrie a polarografie

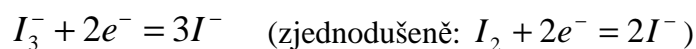
Elektroanalytické metody využívající elektrochemický článek (elektrolyzér) tvořený pracovní polarizovatelnou elektrodou (I. druhu s malým povrchem) a referenční nepolarizovatelnou elektrodou (II. druhu/velkoplošné I. druhu). Principem metod

je měření závislosti proudu protékajícího pracovní elektrodou na potenciálu, který je na ni vkládán. Jedná se o základní elektrochemické metody využívané ke studiu a k určení látek rozpuštěných ve vodných roztocích nebo v organických či směsných rozpouštědlech. Podmínkou jsou redoxní vlastnosti stanovovaných látek (organických či anorganických) a dostatečná vodivost studovaného roztoku za současného potlačení migračních vlastností stanovované látky. Metodiky velmi vhodné ke stanovení těžkých kovů (mědi a niklu nevyjímaje). Jejich výhodou je nízká instrumentální náročnost, nízká cena a vysoká citlivost. Tyto vlastnosti jdou však ruku v ruce s nízkou selektivitou, případnou toxicitou rtuti a možností kontaminace elektrod produkty analýzy. Mezi základní voltmetrické analýzy patří DC voltametrie (polarografie), diferenční pulsní voltametrie (polarografie) a elektrochemická rozpouštěcí voltametrie.

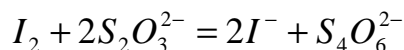
Ke stanovení obsahu niklu ve vzorku je vhodné použití adsorptivní stripping voltametrií. Naopak k určení koncentrace mědi se nejčastěji aplikuje anodická stripping voltametrie⁷⁰.

2.4.8 Jodometrie

Jodometrie je metoda používaná převážně na stanovení měďnatých kationů. Základem jodometrických stanovení je ideálně reverzibilní reakce popsaná rovnicí:



Právě reverzibilita je důvodem k využití odměrného roztoku jodu (v neutrálním prostředí) jako oxidovadla a také využití jodidu (v kyselém prostředí) jako redukovadla, kdy je přidáván nadbytek jodidu a uvolněné množství jodu je stanovováno odměrným roztokem thiosíranu sodného. Charakteristickým indikátorem je škrobový maz, který v přítomnosti jodu dává modré zbarvení.



Reakce měďnatých kationů s jodidovými anionty, přidanými v nadbytku za vzniku málo rozpustného bílého jodidu měďného a za současného vyloučení ekvivalentního množství jodu, je základem jodometrického stanovení mědi. Množství vyloučeného jodu je určeno titračně thiosíranem sodným, jakožto odměrným roztokem na indikátor škrobový maz.

2.4.9 Ostatní metody

Další metodiky sloužící k určení koncentrace daných prvků ve vzorku nepatří mezi hojně vyhledávané a slouží ke stanovení spíše ve speciálních případech.

Gravimetrie

Vázková analýza založená na vyloučení stanovované složky ve formě málo rozpustné sloučeniny a její převedení na sloučeninu přesně definovaného složení, která se váží.

Gravimetricky je možno nikl stanovit jako růžovočervenou sraženinu dimethylglyoximátu nikelnatého chelátové struktury. Tato vážená forma vzniká vysrážením nikelnatého kationtu 1% dimethylglyoximem v amoniakálním prostředí, následným zahříváním, filtrací a sušením (110°C)

Elektrogravimetrie

Jedná se o speciální druh vázkové analýzy, kdy je stanovovaná látka rozpuštěna v roztoku a kvantitativně vyloučena elektrickým proudem na inertní (platinové) elektrodě, která se váží před a po elektrolýze. Množství látky se určí z přírůstkem hmotnosti elektrody.

Měď je elektrolýzou vylučována na platinové síťkové katodě ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}^0$) za konstantního potenciálu -150 mV proti nasycené kalomelové elektrodě v kyselém prostředí.

Coulometrie

Analytické metody využívající měření potřebného náboje, který je nutný k úplné chemické přeměně stanovované látky. Hmotnost látky, jež je vyloučená na pracovní elektrodě, je přímo úměrná elektrickému náboji jak vyplývá z Faradayova zákona.

$$m_a = \frac{M_a \cdot Q}{z \cdot F}$$

m_a ... hmotnost látky a vyloučené na elektrodě

M_a ... molární hmotnost látky a

Q ... elektrický náboj, který prošel článkem

z ... počet vyměňovaných elektronů

F ... Faradayova konstanta (96 485 C.mol⁻¹)

Ultrafialovo-viditelná spektroskopie (UV-VIS)

Metoda používaná pro mědnaté a nikelnaté kationy. Princip metody je založen na absorpci ultrafialového a viditelného záření (cca 200 až 800 nm) zředěnými roztoky molekul analyzovaných látek. Absorbovaná kvanta energie vyvolají v ultrafialové a viditelné oblasti spektra přechody valenčních elektronů.

Při kvalitativní analýze je vzorek proměřen a tvar jeho absorpční křivky, resp. poloha absorpčních pásů je poté porovnána s křivkou zaznamenanou v tzv. atlasu spekter. Na rozdíl, u stanovení kvantitativního se zpravidla proměřuje látka v maximu jejího absorpčního pásu. Zjištění koncentrace je založeno na Beerově zákonu, kdy je podmínkou uplatnění konstantní hodnoty ε , jejíž hodnota se u každého experimentu liší.

Ionty Ni^{2+} i Cu^{2+} se reakcí s disodnou solí kyseliny ethylendiamintetraoctové (Chelatonem 3) převádějí na intenzívně zbarvené chelatonáty, které výrazně absorbují viditelné záření. Chelatonáty mědi a niklu jsou modré a lze je rozlišit jen podle polohy absorpčního maxima.

Stanovení Al^{3+} se provádí za pomoci aluminonu, který dává při pH okolo 4 s ionty hlinitými za pomoci indikátoru 4-nitrofenolu červený lak.

3. Experimentální část

Přístroje a pomůcky

- ICP–OES: optický emisní spektrometr s ionizací v indukčně vázaném plazmatu s radiální pozorováním plazmatu INTEGRA XL 2 (GBC, Dandenong Australia)

Přístroj byl vybaven koncentrickým zmlžovačem ($2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a skleněnou mlžnou komorou (obojí Glass Expansion, Australia). Pro stanovení byly použity následující spektrální linie: 324,754 nm pro měď, 221,647 nm pro nikl a 308,215 nm pro hliník. Pracovní podmínky ICP-OES analýzy byly následující: průtok vzorku $1.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, příkon do plazmatu 1000 W, průtoky plazmového, vnějšího a vzorkového plynu 10, 0.6 a $0.65 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, napětí na fotonásobiči 600 V, výška pozorování 6.5 mm, 3 opakovaná měření s integrací on-peak 1s, pevná korekce pozadí. Pro kalibraci přístroje byly použity standardní roztoky obsahující 10 - 5 - 1 - 0.5 - 0.1 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ mědi a niklu, a 100 - 50 - 10 - 5 - 0,5 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ hliníku. Kalibrační standardy byly připraveny z komerčních roztoků o koncentraci 1 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (SCP, Baie D'Urfé, Canada). Detekční limit (koncentrace úměrná trojnásobku směrodatné odchylky šumu v místě korekce pozadí pro nejméně koncentrovaný kalibrační standard byly 5 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ pro Cu a Ni and 50 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ pro Al. Opakovatelnost ICP-OES analýzy na úrovni nejnižšího kalibračního standardu pro 5 opakovaných měření je obvykle 1 - 2 %.

- míchačka Heidolph MR Hei - Tec; a IKA[®] RH basic 2
- váha KERN eW 4200-2NM
- laboratorní sklo SIMAX
- filtrační papír (kruhové výseky skládané; hmotnost papíru $80 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$; obsah popela max. 0,5 %; vlhkost max. 8 %; filtrační rychlost dle ČSN 500338 je 35 s)

Chemikálie

- 3% vodný roztok kyseliny octové (připraven zředěním 98 % kyseliny octové destilovanou vodou)

- 3% vodný roztok kyseliny citronové (připraven rozpuštěním navážky monohydrátu kyseliny citronové v destilované vodě; nutnost použití čerstvého roztoku vzhledem k možnosti kontaminace mikroorganismy)
- 3% vodný roztok kyseliny vinné (připraven rozpuštěním navážky monohydrátu kyseliny vinné v destilované vodě; nutnost použití čerstvého roztoku vzhledem k možnosti kontaminace mikroorganismy)
- sodná sůl huminových kyselin (Humatex, a. s.)
- destilovaná voda

Materiály k přípravě výluhů

- hliníková nádoba (hliníková jídelní třídílná souprava – velká, malá miska, víko)
- nerezavějící ocel (Alfa Aesar A Johnson Matthey Company; nerezová ocel v prášku; Fe:Cr:Ni = 70:19:11)
- mosaz (Sigma Aldrich; slitina mědi a zinku v prášku; Cu:Zn = 70:30)

Sorbenty

- kávová sedlina (z kávovaru Jura.swiss+made Impressa c5)
- obvazová vata Hartmann 50 g / r (55 % bavlny, 45 % viskózy)
- huminové kyseliny (čerstvě připravené rozpuštěním jejich sodných solí v destilované vodě s následným okyselením pomocí 1 M roztoku HCl na pH 2,3 a následnou filtrací)
- celite+AK4 – 209 (Sigma – Aldrich)

3.1 Výluhové testy mosazi (měď) a nerezavějící oceli (nikl)

Pracovní postup:

Do 250 ml kulaté baňky byly kvantitativně pomocí 200 ml 3% vodného roztoku organické kyseliny (octová/citronová/vinná) převedeny 2,00 g dané slitiny v prášku (mosaz/nerezavějící ocel). Baňka s reakční směsí opatřená zátkou byla míchána na magnetické míchačce za laboratorní teploty při konstantní rychlosti. V průběhu míchání byla vždy část vzorku v přesně definovaných intervalech odebrána (cca 25 ml), zfiltrována přes skládaný filtr a filtrát podroben měření na ICP–OES. Byla získána aktuální koncentrace uvolněného množství kovu z příslušné slitiny v 3% vodném

roztoku každé organické kyseliny v daném čase. Výsledky měření (koncentrace) jsou uvedeny v Tabulce V - VI.

Tabulka V Aktuální koncentrace mědi c_{Cu} [$mg.l^{-1}$] ve výluhu 2,00 g mosazného prachu do 200 ml 3% vodného roztoku dané organické kyseliny v definovaném čase t [h]

t [h]	c_{Cu} [$mg.l^{-1}$] v roztoku 3% k. octové	c_{Cu} [$mg.l^{-1}$] v roztoku 3% k. vinné	c_{Cu} [$mg.l^{-1}$] v roztoku 3% k. citronové
2	23,48	18,96	18,01
4	49,30	37,78	38,86
8	130,70	86,64	103,90
16	336,90	113,60	154,70
32	1135,00	367,00	584,10
72	1677,00	524,70	285,40
144	2209,50	530,50	248,40

Tabulka VI Aktuální koncentrace niklu c_{Ni} [$mg.l^{-1}$] ve výluhu 2,00 nerezavějící oceli do 200 ml 3% vodného roztoku dané organické kyseliny v definovaném čase t [h]

t [h]	c_{Ni} [$mg.l^{-1}$] v roztoku 3% k. octové	c_{Ni} [$mg.l^{-1}$] v roztoku 3% k. vinné	c_{Ni} [$mg.l^{-1}$] v roztoku 3% k. citronové
2	0,67	0,25	0,11
4	0,95	0,27	0,15
8	1,27	0,51	0,70
16	0,77	0,43	0,31
32	3,87	1,91	3,56
72	1,17	1,68	1,36
144	2,05	2,75	2,68

3.2 Výluhové testy hliníkové nádoby (hliník)

Pracovní postup:

Do hliníkové nádoby, prostého mechanických nečistot, mastnoty či mikrobiální kontaminace, bylo předloženo 200 ml 3% vodného roztoku organické kyseliny (octová/citronová/vinná). Reakční směs zakrytá víkem byla míchána na magnetické míchačce za laboratorní teploty a konstantní rychlosti míchání. V průběhu míchání byla vždy část vzorku v přesně definovaných intervalech odebrána (cca 25 ml), zfiltrována přes skládaný filtr a filtrát podroben měření na ICP–OES. Byla získána aktuální koncentrace uvolněného množství hliníku z hliníkové nádoby v 3% vodném roztoku každé organické kyseliny v daném čase. Výsledky měření (koncentrace) jsou uvedeny v Tabulce VII.

Tabulka VII Aktuální koncentrace hliníku c_{Al} [$mg.l^{-1}$] ve výluhu 200 ml 3% vodného roztoku dané organické kyseliny v definovaném čase t [h]

t [h]	c_{Al} [$mg.l^{-1}$] v roztoku 3% k. octové	c_{Al} [$mg.l^{-1}$] v roztoku 3% k. vinné	c_{Al} [$mg.l^{-1}$] v roztoku 3% k. citronové
2	11,23	13,31	7,20
4	32,07	12,57	13,40
8	58,60	19,45	24,97
16	25,56	23,04	64,07
32	128,50	52,64	282,70
72	402,60	40,67	42,65
144	1021,00	101,30	94,21

3.3 Odstraňování kovů z připravených výluhů 3% vodných roztoků organických kyselin

Pracovní postup:

Ze všech přefiltrovaných vzorků připravených 144 hodinovým vyluhováním příslušného kovu v 3% vodném roztoku dané organické kyseliny bylo odpipetováno 20 ml do 100 ml odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku. Do 250 ml kulaté baňky byl kvantitativně převeden daný sorbent o definovaném množství

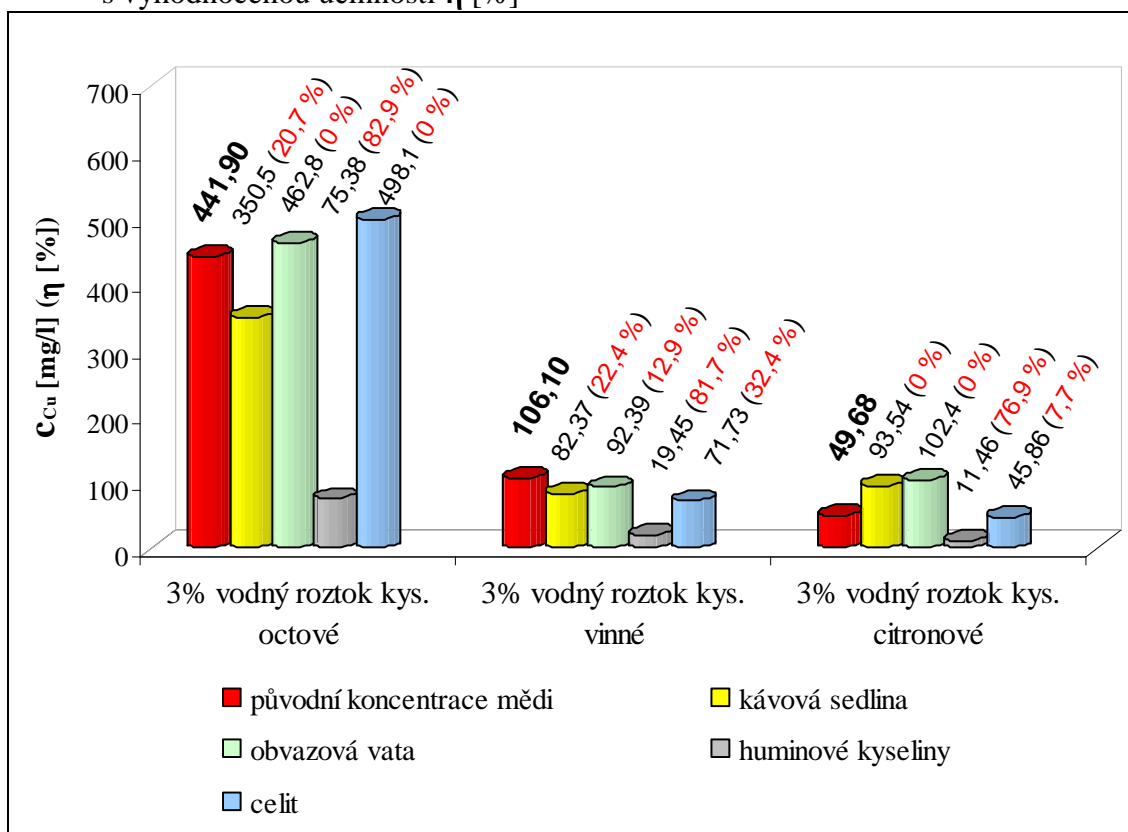
a předloženo 100 ml zředěného výluhu. Poté byla baňka opatřená zátkou a reakční směs míchána na magnetické míchačce za laboratorní teploty a konstantní rychlosti míchání po dobu 24 hodin. Po uplynutí reakčního času byla směs přefiltrována a množství daného kovu ve filtrátu stanoveno pomocí ICP–OES. Výsledky měření jsou uvedeny v Tabulce VIII – X a Grafu I – III.

Tabulka VIII Koncentrace mědi C_{Cu} [$mg.l^{-1}$] a účinnost sorpce η [%] ve vzorku po 24 hodinovém aplikaci příslušné navážky sorbentu m_s [g] ve výluhu 100 ml 3% vodného roztoku dané organické kyseliny pro mosaz. Hodnoty zvýrazněné tučně značí nulovou účinnost.

sorbent	m_s [g]	C_{Cu} [$mg.l^{-1}$] (η [%]) pro výluh 3% k. octové	C_{Cu} [$mg.l^{-1}$] (η [%]) pro výluh 3% k. vinné	C_{Cu} [$mg.l^{-1}$] (η [%]) pro výluh 3% k. citronové
kávová sedlina	1	350,50 (20,7)	82,37 (22,4)	93,54 (0)
obvazová vata	0,1	462,80 (0)	92,39 (12,9)	102,40 (0)
huminové kyseliny	1	75,38 (82,9)	19,45* (81,7)	11,46* (76,9)
celit	1	498,10 (0)	71,73 (32,4)	45,86 (7,7)

*kalný filtrát

Graf I Počáteční a zbytková koncentrace mědi C_{Cu} [$mg.l^{-1}$] v připravených vzorcích 3% vodných roztoků organických kyselin s mosazí po působení daného sorbentu s vyhodnocenou účinností η [%]

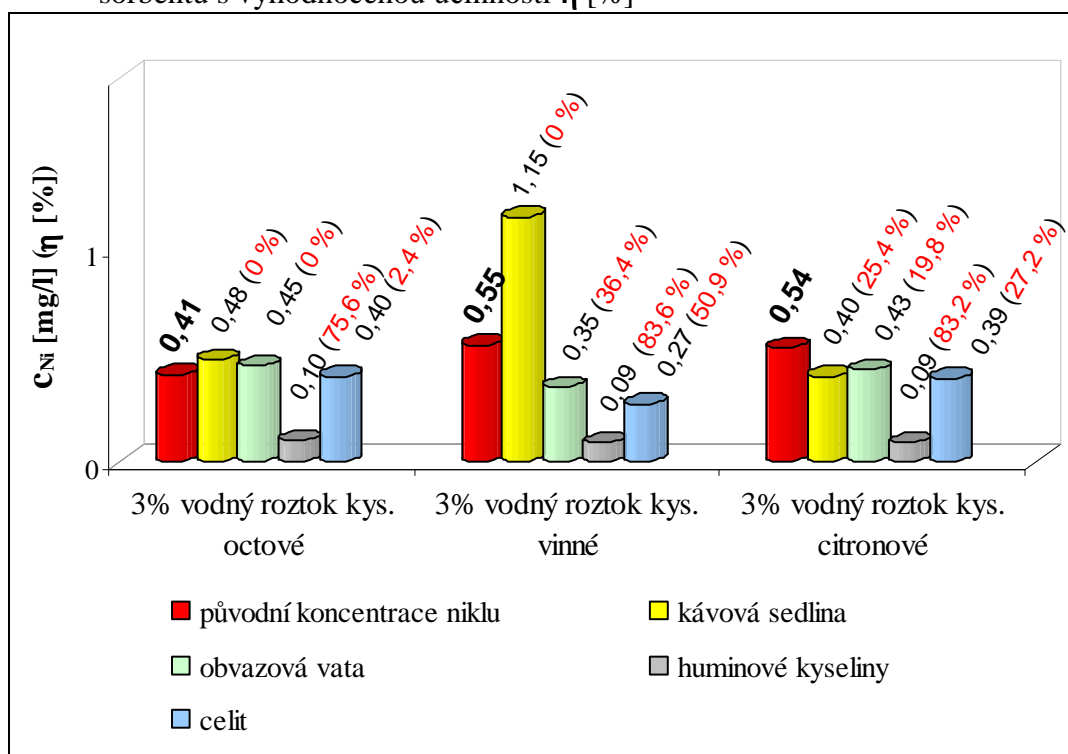


Tabulka IX Koncentrace niklu c_{Ni} [$mg.l^{-1}$] a účinnost sorpce η [%] ve vzorku po 24 hodinovém aplikaci příslušné navážky sorbentu m_s [g] ve výluhu 100 ml 3% vodného roztoku dané organické kyseliny pro nerezavějící ocel. Hodnoty zvýrazněné tučně značí nulovou účinnost.

sorbent	m_s [g]	c_{Ni} [$mg.l^{-1}$] (η [%]) pro výluh 3% k. octové	c_{Ni} [$mg.l^{-1}$] (η [%]) pro výluh 3% k. vinné	c_{Ni} [$mg.l^{-1}$] (η [%]) pro výluh 3% k. citronové
kávová sedlina	1	0,48 (0)	1,15 (0)	0,40 (25,4)
obvazová vata	0,1	0,45 (0)	0,35 (36,4)	0,43 (19,8)
huminové kyseliny	1	0,10* (75,6)	0,09* (83,6)	0,09* (83,2)
celit	1	0,40 (2,4)	0,27 (50,9)	0,39 (27,2)

*kalný filtrát

Graf II Počáteční a zbytková koncentrace niklu c_{Ni} [$mg.l^{-1}$] v připravených vzorcích 3% vodných roztoků organických kyselin s nerezem po působení daného sorbentu s vyhodnocenou účinností η [%]

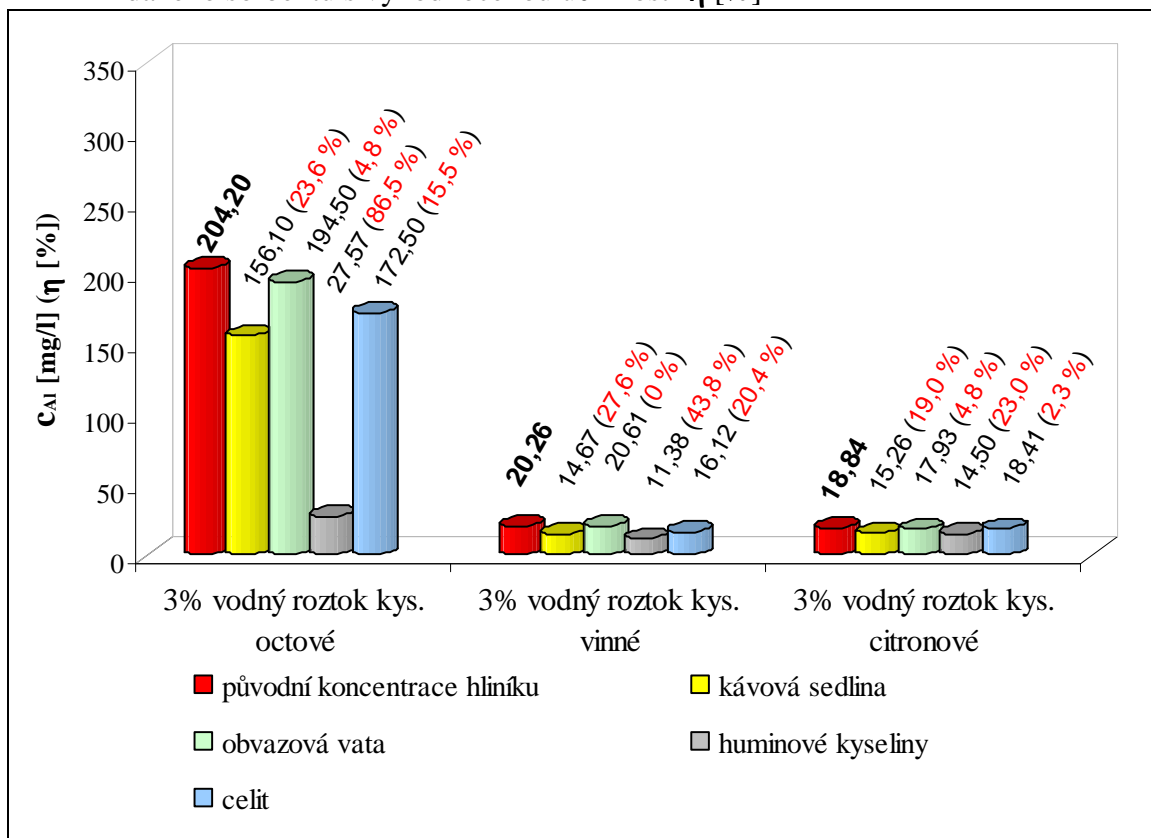


Tabulka X Koncentrace hliníku c_{Al} [$mg.l^{-1}$] a účinnost sorpce η [%] ve vzorku po 24 hodinovém aplikaci příslušné navážky sorbentu m_s [g] ve výluhu 3% vodného roztoku dané organické kyseliny pro hliníkovou nádobu

sorbent	m_s [g]	c_{Al} [$mg.l^{-1}$] (η [%]) pro výluh 3% k. octové	c_{Al} [$mg.l^{-1}$] (η [%]) pro výluh 3% k. vinné	c_{Al} [$mg.l^{-1}$] (η [%]) pro výluh 3% k. citronové
káвовá sedlina	1	156,10 (23,6)	14,67 (27,6)	15,26 (19,0)
obvazová vata	0,1	194,50 (4,8)	20,61 (0)	17,93 (4,8)
humínové kyseliny	1	27,57 (86,5)	11,38* (43,8)	14,50* (23,0)
celit	1	172,50 (15,5)	16,12 (20,4)	18,41 (2,3)

*kalný filtrát

Graf III Počáteční a zbytková koncentrace hliníku c_{Al} [$mg.l^{-1}$] v připravených vzorcích 3% vodných roztoků organických kyselin s hliníkovou nádobou po působení daného sorbentu s vyhodnocenou účinností η [%]



4. Výsledky a diskuse

Nejprve byly připraveny migrační média (zásobní roztoky), čili 3% vodné roztoky kyseliny octové, vinné a citronové. V případě kyseliny vinné a citronové z jejich příslušných monohydrátů. Na přípravu vodného roztoku kyseliny octové byla použita 98% (neboli ledová) kyselina octová. Veškeré vodné roztoky byly připraveny výhradně za pomoci demineralizované vody (eliminace případných rušivých prvků).

Byly provedeny výluhové testy za použití připravených zásobních roztoků a vzorků obsahujících stanovované kovy v rozličném zastoupení. Měď byla použita v práškové mosazi obsahující 70 % mědi a 30 % zinku. Nikl zastoupený 11 % (společně s 19 % chromu a 70 % železa) v práškové nerezové oceli a hliník byl použit ve svém čistém stavu ve formě hliníkové nádoby. Extrakční zkoušky byly prováděny ve 250 ml skleněných baňkách typu SIMAX, kdy pro zdroj daného kovu bylo vždy naváženo množství přesně 2,00 g příslušné slitiny (v případě rozpouštění hliníku médium aplikováno přímo do hliníkové nádoby) a jako reakční médium bylo použito 200 ml 3% vodného roztoku kyselin (zásobní roztoky) běžně se vyskytujících v potravinových produktech – kyselina octová, vinná a citronová. Navážky slitin, použité objemy a typy kyselin byly zvoleny zcela náhodně. Důležité je však podotknout, že nikdy nebyla stanovena maximální možná koncentrace odpovídající rozpuštění veškerého množství kovu obsaženého v 2,00 g navážky slitiny (maximální možná koncentrace mědi 7000 mg.l^{-1} a niklu 1100 mg.l^{-1}), jinými slovy nikdy nedošlo k úplnému rozpuštění mědi či niklu, což je patrné z naměřených hodnot. Naopak koncentrace použitých kyselin ve formě 3% vodných roztoků byla zvolena na základě vyhlášky č. 38/2001 Sb. Ministerstva zdravotnictví o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmu, která stanovuje použití 3% vodného roztoku kyseliny octové jako simulantu kyselých potravin ($\text{pH} < 4,5$) – viz. Tabulka IV.²⁸ Veškeré reakční nádoby byly v průběhu testu opatřené zátkou (hliníková nádoba víkem), jako prevence odpařování výluhového média, což by mohlo způsobit chybu stanovení na základě nekontrolovatelného zvyšování koncentrace ve výluhu. V průběhu migrační zkoušky byla sledována kinetika rozpouštění daného kovu (měď, nikl a hliník) v příslušném médiu (3% vodné roztoky kyseliny octové, vinné a citronové). Byly odebrány vzorky výluhů v definovaných časech, konkrétně po 2, 4, 8, 16, 32, 72 a 144 hodinách, zfiltrvány přes skládaný filtr (odstranění mechanických nečistot) a stanovena aktuální koncentrace daného prvku v matrici pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně

vázaným plazmatem (ICP-OES) s průměrnou chybou stanovení 1 - 2 %. V průběhu rozpouštění především mědi a niklu byla úspěšnost testu potvrzena také vizuálně díky charakteristickému zbarvení jejich vodných roztoků (měď - modrá; nikl - zelená). Veškeré výluhové zkoušky byly prováděny za laboratorní teploty, konstantní rychlosti míchání (cca 500 otáček za minutu) s konečnou dobou sledovaného rozpouštění 144 hodin (= 6 dnů). Ačkoli vyhláška č. 38/2001 Sb. doporučuje pro zcela nedefinované systémy aplikovat nejhorší možné podmínky migračního testu, konkrétně 40 °C s dobou působení simulantu 10 dnů, byla záměrně snížena teplota i reakční čas na 25 °C a 6 dnů. Tento jev měl poukázat na možnost kontaminace potravin i za mírnějších podmínek.

Na základě vyhodnocení výluhových testů bylo zjištěno, že pro rozpouštění mědi a hliníku bylo nejvyšších koncentrací dosaženo pro 3% vodný roztok kyseliny octové, přičemž u zbylých dvou médií jsou hodnoty obsahu kovu srovnatelné a zároveň řádově nižší. Naopak pro nikl je situace poněkud odlišná, jelikož se použití všech třech migračních médií jeví jako srovnatelné, tudíž nelze jasně definovat jedno jako nejvhodnější. Průměrné stanovené koncentrace pro obsah mědi jsou řádově stovky, v krajních případech i tisíce mg.l^{-1} (3% vodný roztok kyseliny octové po delších časech), pro nikl desítky až jednotky mg.l^{-1} a pro hliník desítky až stovky (pro 3% vodný roztok kyseliny octové po 144 hodinách až $1021,00 \text{ mg.l}^{-1}$). Nejvyšší koncentrace daného prvku ve výluzích byla vždy stanovena pro extrakty s použitím 3% vodného roztoku kyseliny octové. U mědi po 144 hodinách $2209,50 \text{ mg.l}^{-1}$, niklu po 32 hodinách $3,87 \text{ mg.l}^{-1}$ a pro hliník $1021,00 \text{ mg.l}^{-1}$ ve 144 hodinovém výluhu. Lze však pozorovat určité trendy, které se však nevyskytují pro celou časovou škálu a jejich projev se liší s použitým médiem i určeným prvkem. Tato nesourodost v stanovených koncentracích může být ovlivněna několika faktory, o jejichž vlivu lze prozatím pouze spekulovat. Tento fenomén lze například vysvětlit možnou tvorbou nerozpustných oligomeru; vznikem aglomerátů daného prvku; měnící se teplotou okolního prostředí v laboratoři v průběhu dne (může ovlivnit i teplotu reakční směsi); v případě slitiny mědi a slitiny niklu rovnováhou mezi kationty stanovovaného kovu a zbylými kationty obsaženými ve slitině, jejich vzájemnou výměnou atd. Z tohoto důvodu nebyly časové závislosti koncentrace zpracovány v grafické podobě, jelikož odchylek od ideálního chování systému je v naměřených hodnotách příliš mnoho a při jejichž eliminaci by grafické vyhodnocení pozbývalo smyslu.

V druhé části experimentální práce bylo prováděno odstraňování kovů ze všech výluhů připravených 144 hodinovým rozpouštěním daného prvku v 3%ních vodných roztoků studovaných kyselin na uvedené slitiny. V tomto případě byly dodrženy stejné podmínky testu jako v předchozím případě, u migračních zkoušek (teplota, rychlost míchání, filtrace, použité laboratorní sklo atd.). Pro experiment bylo náhodně zvoleno použití 4 různých druhů potencionálních sorbentů, a to konkrétně kávové sedliny, obvazové vaty, čerstvě připravených huminových kyseliny a celitu v předem stanoveném množství. Pro testování potenciálních sorpčních vlastností byly připravené výluhy (144 hodinový výluh) pětinašobně zředěny destilovanou vodou a za již popsanych podmínek 24 hodin míchány s určitým množstvím potenciálního sorbentu. Následně byla reakční směs zfiltrována přes skládaný filtr (zachycení sorbentu) a stanoven obsah zbylého kovu ve vzorku opět pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) s průměrnou chybou stanovení 1 - 2 %. Získané koncentrace kovů v mg.l^{-1} byly zpracovány do tabulky spolu s vyhodnocenou účinností sorpce v % a pro přehlednost vyneseny do sloupcových grafů obsahujících pro porovnání i počáteční koncentrace (čili obsah kovu před aplikací sorbentu). Tučně jsou v tabulkách (Tabulka VIII – X) uvedeny hodnoty koncentrací a účinností pro neúspěšně provedené sorpční zkoušky, jelikož z porovnání počáteční a koncové koncentrace je zřejmé, že nedošlo k žádnému odstranění rozpuštěného prvku. Hvězdička u některých hodnot v tabulkách (Tabulka VIII – X) naopak značí kalný vzorek v porovnání se všemi ostatními. Pro hodnoty účinností nižší než 2 % nelze s jistotou tvrdit, zda se jednalo o úspěšně provedený test, protože se pohybují stále ve zmíněné chybě stanovení. Na základě zmíněného poznatku lze považovat za neúčinné sorpční testy u mědi pro kávovou sedlinu ve výluhu 3% vodného roztoku kyseliny citronové; obvazovou vatu ve výluhu 3% vodného roztoku kyseliny octové a citronové, a celit u výluhu z 3% vodného roztoku kyseliny octové. V případě niklu byla neúčinná kávová sedlina u výluhu z 3% vodného roztoku kyseliny octové a vinné a obvazová vata u 3% vodného roztoku kyseliny octové. U hliníkových extraktů selhalo odstranění za použití obvazové vaty ve výluhu z 3% vodného roztoku kyseliny vinné. U aplikace kávové sedliny lze jejich neúčinnost u mědi a niklu vysvětlit obohacením testovaného výluhu rozpouštěním daného kovu ze sorbentu. Tím pádem extrakční schopnosti výluhu převažují nad schopností použitého sorbentu. Hodnoty úspěšné sorpční zkoušky se pohybují v rozmezí od 2,3 až 86,5 % a pro daný kov se liší

experiment od experimentu. S jistotou se dá však tvrdit, že testování 4 zvolených sorbentů dopadlo nejhůře pro obvazovou vatu, která jevila ve většině vzorků nulovou účinnost. Naproti tomu se jasně nejlepší volbou prokázalo použití huminových kyselin, které vykazovaly poměrně vysokou úspěšnost sorpce ve všech testech, pohybující se v rozmezí 23,0 – 86,5 %. V případě úspěšné sorpce u celitu a kávové sedliny účinnost nikdy nepřesáhla 51 % a silně kolísala v závislosti na typu výluhu a odstraňovaném kovu. Za zmínku stojí nejvyšší vyhodnocená účinnost sorpčního testu vůbec, a to 86,5 % pro hliník ve výluhu 3% vodného roztoku kyseliny octové po aplikaci huminových kyselin.

5. Závěr

Bakalářská práce je zaměřena na problematiku vyluhovatelnosti barevných kovů, konkrétně pak mědi, niklu a hliníku z nádob, obalů či potravinářských strojů využívaných ke zpracování a uchovávání potravinářských produktů. V literární rešerši byly zpracovány oblasti týkající se potravinářských materiálů, toxicita barevných kovů (zaměřená na měď, nikl a hliník), možnosti jejich vyluhovatelnosti z potravin a kovových materiálů v potravinářském inženýrství používaných. V poslední části byly popsány metody jejich stanovení mědi, niklu a hliníku.

Experimentální část je rozčleněna do dvou oblastí, z čehož první se zabývá možnostmi vyluhovatelnosti mědi (mosaz), niklu (nerezová ocel) a hliníku (hliníková nádoba) za pomoci 3% vodných roztoků kyseliny octové, vinné a citronové s následným studiem kinetiky tohoto děje. U získaných vzorků byla vždy stanovena koncentrace daného kovu pomocí ICP-OES. V druhé části byla zkoumána možnost odstranění příslušných kovů ve zvolených extraktech aplikací 4 vybraných potencionálních sorbentů. Zbytkový obsah daného kovu po provedeném sorpčním testu byl opět stanoven za pomoci ICP-OES. Úspěšnost těchto testů byla vyhodnocena také určením jejich procentuální účinnosti.

Komplexní problematika zabývající se možnostmi vyluhovatelnosti, stanovením a zároveň odstraněním zvolených prvků není dosud v literatuře příliš popsána, a jelikož se jedná o citlivou oblast související s možnou kontaminací prodáváných potravin/nápojů, stojí za to se tomuto tématu do budoucna více věnovat.

6. Seznam použité literatury

- 1 Robertson, G. L. *Food packaging: principles and practice*. 2006, p. 123, Taylor & Francis/CRC Press.
- 2 Dobiáš, J.; Čurda, D. *Balení potravin*. 2004, VŠCHT, Praha.
- 3 Coles R. *Food packaging technology*. 2003, p 1–31, Blackwell Publishing, CRC Press, London, U.K.
- 4 Chau, C. F.; Wu, S. H.; Yen, G. C. *Trends Food Sci. Technol.* 2007, 18, 269–280.
- 5 (a) Quintavalla, S.; Vicini, L. *Meat Sci.* 2002, 62, 373–380.
(b) Appendini, P.; Hotchkiss, J. H. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2002, 3, 113–126.
(c) Cooksey, K. *Food Additives and Contaminants: Effectiveness of antimicrobial food packaging materials*. 2005, 22, Taylor & Francis/CRC Press.
(d) Cooksey, K. *Additives for Polymers* 2001, 6–10.
- 6 (a) Augustin, M. A.; Sanguansri, P. *Advances in Food and Nutrition Research: Nanostructured Materials in the Food Industry*, 2009, 58, 183-213, In: Steve L. Taylor, Academic Press.
(b) Sanguansri, P.; Augustin, M. A. *Trends Food Sci. Technol.* 2006, 17, 547-556.
- 7 (a) Theinsathid, P.; Chandrachai, A.; Suwannathep, S.; Keeratipibul, S. *J. Biobased Mater. Bioenergy* 2011, 5, 17-29.
(b) Otlés, S.; Otlés, S. *ACTA Sci. Pol., Technol. Aliment* 2004, 3, 5-12.
(c) Weber, C. J. *Biobased Packaging Materials for the Food Industry*. 2000, Frederiksberg, Denmark: The Royal Veterinary and Agricultural University.
(d) Wong, A. L.; Chua, H.; Lo, W. H.; Yu, P. H. F. *Water Sci. Technol.* 2000, 41, 55-59.
- 8 Marsh, K.; Bugusu, B. *J. Food Sci.* 2007, 72, 39-55.
- 9 pro příklad:
- (a) Shumrak, G.; Davis, P. *US 4127189*, 1978.
(b) Jenkins, W. A.; Harrington, J. P. *Packaging foods with plastics*. 1991, Technomic Pub. Co., Lancaster (USA).
(c) Horie, M. *Food Hyg. Saf. Sci.* 2001, 42, 271-277.
(d) Sitamov, S.; Nazarov, D.; Fatoev, I. I. *Plast. Massy* 1991, 55-56.

- (e) Whitcombe, M. J.; Alexander, C.; Vulfson, E. N. *Trends Food Sci. Technol.* **1997**, 8, 140-145.
- 10** Lau, O.W.; Wong, S. K. *J. Chrom. A.* **2000**, 882, 255–270.
- 11** Sacharow, S.; Griffin Jr., R. C. *The evolution of foodpackaging. Principles of food packaging.* **1980**, 2nd ed., p 1–61, AVI Publishing Co., Westport.
- 12** Lopez-Rubio, A.; Almenar, E.; Hernandez-Munoz, P.; Lagaron, J. M.; Catala, R.; Gavara, R. *Food Rev. Int.* **2004**, 20, 357–387.
- 13** (a) Gumenny, I. G. *U.S. Pat. Appl. Publ.* **2008**, US 20080131633.
(b) Gumenny, I. G. *U.S. Pat. Appl. Publ.* **2008**, US 20080131598.
- 14** Acone, O.; Acone, D. *PCT Int. Appl.* **2010**, WO 2010029402.
- 15** Kirwan, M. J. *Paper and paperboard packaging.* **2003**, p 241–81, Blackwell Publishing, CRC Press, London, U.K.
- 16** Mahalik, N. P.; Nambiar, A. N. *Trends Food Sci. Tech.* **2010**, 21, 117-128.
- 17** Farrisa, S.; Schaichb, K. M.; Liuc, L.; Piergiovannia, L.; Yamb, K. L. *Trends Food Sci. Tech.* **2009**, 20, 316-332.
- 18** Petersen, K.; Nielsen, P. V.; Bertelsen, G.; Lawther, M.; Olsen, M. B.; Nilssonk, N. H.; Mortenseny, G. *Trends Food Sci. Tech.* **1999**, 10, 52-68.
- 19** Llorensa, A.; Lloretb, E.; Picouetb, P. A.; Trbojevichc, R.; Fernandez, A. *Trends Food Sci. Tech.* **2012**, 24, 19-29.
- 20** Sorrentino, A.; Gorrasi, G.; Vittoria, A. V. *Trends Food Sci. Tech.* **2007**, 18, 84-95.
- 21** Cushena, M.; Kerryb, J.; Morrisc, M.; Cruz-Romerob, M.; Cummins, E. *Trends Food Sci. Tech.* **2010**, 24, 30-46.
- 22** Vermeiren, L.; Devlieghere, F.; van Beest, M.; de Kruijf, N.; Debevere, J. *Trends Food Sci. Tech.* **1999**, 10, 77-86.
- 23** Dainellia, D.; Gontardb, N.; Spyropoulosc, D.; van den Beukend, E. Z.; Tobback, P. *Trends Food Sci. Tech.* **2008**, 19, 103-112.
- 24** Jovicic, Z. *Kem. Ind.* **1967**, 16, 179-81.
- 25** Page, B.; Edwards, M.; May, N. *Metal cans.* **2003**, p 121–51, Blackwell Publishing, CRC Press, London, U.K.
- 26** Zákon č. 110/1997 Sb., o potravinách a tabákových výrobcích a o změně a doplnění některých souvisejících zákonů v platném znění; původní zákon ze dne 24. dubna 1997

- 27** Zákon č. 477/2001 Sb., o obalech a změně některých zákonů (zákon o obalech), Ministerstvo životního prostředí; 4. 12. 2001; 41 s.
- 28** Vyhláška č. 38/2001 Sb., o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmy, Ministerstvo zdravotnictví; 19. 1. 2001; 75 s.
- 29** Nařízení komise (ES) č. 1881/2006, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách; 19. 12. 2006; 34 s.
- 30** Vyhláška č. 305/2004, kterou se stanoví druhy kontaminujících a toxikologicky významných látek a jejich přípustné množství v potravinách; Ministerstvo zdravotnictví; 6. 5. 2004; 10 s.
- 31** ČSN EN 15593:2008; Certifikace managementu hygieny ve výrobě potravinářských obalů; Český normalizační institut; 2008
- 32** (a) Bencko, V.; Cikrt, M.; Lener, J. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka 1995*, II. vyd., Praha: Grada.
- (b) Velíšek, J. *Chemie potravin 2 1999*, Tábor.
- 33** *Public Health Reports*. **1958**, 73, 910.
- 34** Nařízení vlády č. 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci; 12.12.2007; 152 s.
- 35** Nařízení vlády č. 145/2008 Sb., kterým se stanoví seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí; Ministerstvo životního prostředí; 26. 3. 2008; 10 s.
- 36** Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody; Ministerstvo zdravotnictví; 22. 4. 2004; 19 s.
- 37** Vyhláška č. 275/2004 Sb., o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy; Ministerstvo zdravotnictví; 9 s.
- 38** *The EFSA Journal* **2005**, 146, 1-21.
- 39** Saiyed, S. M.; Yokel, R. A. *Food Addit. Contam.* **2005**, 22, 234-244.
- 40** (a) Ornstein, O. *Acta Path. Microbiol. Scand.* **1944**, 21, 815-832.
- (b) Murdock, H. R.; *Ind. Eng. Chem.* **1953**, 45, 99A.
- 41** Rajwanshi, P.; Singh, V.; Gupta, M. K.; Dass, S. *Environ. Geochem. Hlth.* **1997**, 19, 1-18.
- 42** Semwal, A. D.; Padmashree, A.; Khan, M. A.; Sharma, G. K.; Bawa, A. S. *J. Sci. Food Agric.* **2006**, 86, 2425-2430.

-
- 43 Liukkonen-Lilja, H.; Piepponen, S. *Food Addit. Contam.* **1992**, *9*, 213-223.
- 44 Yaman, M.; Gunes, M.; Bakirdere, S. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2003**, *70*, 437-442.
- 45 Verissimo, M.; Oliviera, J.; Gomes, M. *Sensor. Actuat. B – Chem.* **2006**, *18*, 192-197.
- 46 Turhan, S. *Meat Sci.* **2006**, *74*, 644-647.
- 47 Rao, K. S.; Rao, G. V. *Int. J. Food Sci. Nutr.* **1995**, *46*, 31-38.
- 48 Hong, P. K. A.; Macauley, Y.-Y. *Water Air Soil. Poll.* **1998**, *108*, 457-471.
- 49 Tam, Y. S.; Elefsiniotis, P. *J. Environ. Sci. Heal. A* **2009**, *44*, 1251-1260.
- 50 Kuligowski, J.; Halperin, K. M. *Arch. Environ. Con. Tox.* **1992**, *23*, 211-215.
- 51 Kumar, R.; Srivastava, P. K.; Srivastava, S. P. *B. Environ. Contam. Tox.* **1994**, *53*, 259-266.
- 52 Christensen, O. B.; Möller, H. *Contact Dermatitis* **1978**, *4*, 343-346.
- 53 Agarwala, P.; Srivastava, S.; Srivastava, M. M.; Prakasha, S.; Ramanamurthy, M.; Shrivastava, R.; Dass, S. *Sci. Total Environ.* **1997**, *199*, 271-275.
- 54 Mehra, A.; Baker, C. L. *Food Chem.* **2007**, *100*, 1456-1463.
- 55 (a) Bartoš, M.; Švancara, I.; Šrámková, J. *Laboratorní cvičení z analytické chemie I.* **2005**, Univerzita Pardubice, Pardubice.
- (b) Klouda, P. *Moderní analytické metody* **2003**, 2. vydání, Ostrava.
- (c) Holzbecher, Z.; Churáček, J. *Analytická chemie* **1987**, 1. vydání, SNTL, Praha.
- 56 Capotea, T.; Marcóa, L. M.; Alvaradob, J.; Greaves, E. D. *Spectrochim. Acta B* **1999**, *54*, 1463-1468.
- 57 Cameron, A. G.; Hackett, D. R. *J. Sci. Food Agr.* **1970**, *21*, 535-536.
- 58 Yebra, M. C.; Cancela, S.; Cespón, R. M. *Food Chem.* **2008**, *108*, 774-778.
- 59 Anzano, J. M.; Martínez-Garbayo, M. P.; Belarra, M. A.; Castillo, J. R. *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 125-128.
- 60 Viñas, P.; Pardo-Martínez, M.; Hernández-Córdoba, M. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 5789-5794.
- 61 Wróbel, K.; Wróbel, K.; Urbina, E. M. *C. Biol. Trace Elem. Res.* **2000**, *78*, 271-280.
- 62 Müller, M.; Anke, M.; Illing-Günther, H. *Food Chem.* **1998**, *61*, 419-428.
- 63 Yan, Q.; Yang, L.; Niu, L.; Feng, H. *Asian J. Chem.* **2011**, *23*, 4689-4693.
- 64 Ivanov, K.; Bekjarov, G.; Angelova, V. *Anal. Lab.* **1998**, *7*, 28-31.
- 65 Zeinera, M.; Steffana, I.; Cindric, I. *J. Microchem. J.* **2005**, *81*, 171-176.

- 66** Krejčová, A.; Černohorský, T.; Maixner, D. *Food Chem.* **2007**, *105*, 242–247.
- 67** Černohorský, T.; Krejčov, A.; Pouzar, M.; Vavrušová, L. *Food Chem.* **2008**, *106*, 1246–1252
- 68** Murillo, M.; Benzo, Z.; Marcano, E.; Gomez, C.; Garaboto, A.; Marin, C. *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, *14*, 815–820.
- 69** Matsushige, I.; de Oliveira, E. *Food Chem.* **1993**, *47*, 205–207.
- 70** Lua, G.; Longb, D.; Lia, D.; Zhana, T.; Zhaoa, H.; Liua, C. *Food Chem.* **2004**, *84*, 319–322.