

# **Analýza kovů v olejích pomocí F/FG – AAS**

Bc. Veronika Gajarová

---

Diplomová práce  
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Veronika Gajarová**  
Osobní číslo: **T15734**  
Studijní program: **N2901 Chemie a technologie potravin**  
Studijní obor: **Technologie tuků, detergentů a kosmetiky**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Analýza kovů v olejích pomocí F/FG-AAS**

Zásady pro vypracování:

1. Příznivé a nepříznivé kovy v olejích.
2. Analytické metody sloužící ke stanovení kovů.
3. Příprava vzorků k analýze – mineralizace.
4. Vlastní stanovení pomocí F/FG-AAS.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Nicolas H. Bings, Annemie Bogaerts, Jose A. C. Broekaert; Atomic Spectroscopy: A Review Anal. Chem. 2010, 82, 46534681.

Bernhard Welz, Helmut Becker-Ross, Stefan Florek, Uwe Heitmann, Maria Goreti R. Vale; High-Resolution Continuum-source Atomic Absorption Spectrometry What Can We Expect? J. Braz. Chem. Soc., 2003, 14, 2, 220229.

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Ondřej Rudolf, Ph.D.**

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Datum zadání diplomové práce:

**20. ledna 2016**

Termín odevzdání diplomové práce:

**18. května 2016**

Ve Zlíně dne 20. ledna 2016

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



Ing. Martina Černeková, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 17. 5. 2016

.....

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Obsahem diplomové práce byla obecná charakteristika olejů a tuků, zmíněn je zde i výskyt kovů jako minoritních látek, konkrétně v živých systémech, potravinách a kosmetických přípravcích. V teoretické části je také pojednáno o přípravě vzorků pomocí rozkladu a analytických metodách sloužící k detekci kovů v olejích a tucích. Praktická část zahrnuje veškerou přípravu 23 vzorků olejů a tuků, včetně standardizace použitých roztoků kovů (pro Cu, Cr, Fe, Ni, Zn). Vzorky olejů a tuků byly podrobeny rozkladu kyselinou v uzavřeném systému pomocí mikrovlnného mineralizátoru. V dalším kroku byla proměřena koncentrace kovů u jednotlivých vzorků pomocí dvoupráskového atomového absorpčního spektrofotometru GBC 933 AA. Získané hodnoty jsou uvedeny ve výsledkové části v tabulce 23 až 45, případně i příloze PIII této práce.

Klíčová slova: olej, tuk, kov, mineralizace, spektroskopie.

## **ABSTRACT**

The content of the thesis was general characteristics of oils and fats, here is also mentioned the occurrence of the metals as a minor compounds, specifically in organisms, foodstuff and cosmetics. The theoretical part brings informations about preparation of the samples by mineralization and the analytical methods for detecting the presence of the metals in oils and fats. In the practical part is listed the preparation of 23 samples of oils and fats, including the standardization of solutions of the metals (for Cu, Cr, Fe, Ni, Zn). The oils and fats samples were subjected to microwave-assisted acid digestion in a closed-vessel system using the mineralizer. In the next step was measured the concentration of the metals for each sample by the dual beam atomic absorption spectrophotometer AA 933 GBC. Obtained values are provided in results in table 23 to 45, possibly also in the annex PII of this work.

Keywords: oil, fat, metal, mineralization, spectroscopy.

Chtěla bych poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Ing. Ondřeji Rudolfovi, Ph.D. za jeho veškerý čas věnovaný vedení této práce, za jeho cenné rady, odbornou pomoc, připomínky a trpělivost. Poděkování patří i doc. Ing. Vratislavu Bednaříkovi, Ph.D., na jehož doporučení bylo postupováno při přípravě vzorků kovů a také při měření vzorků na spektrometru.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 TUKY A OLEJE</b> .....	<b>12</b>
1.1 VLASTNOSTI TUKŮ A OLEJŮ .....	13
1.2 VÝSKYT TUKŮ A OLEJŮ.....	13
1.2.1 Lipidy v potravinách .....	13
1.2.2 Živočišné zdroje lipidů.....	14
1.2.3 Rostlinné zdroje lipidů .....	14
1.3 FUNKČNÍ SLOŽKY OLEJŮ .....	15
1.3.1 Stopové prvky v olejích a tucích .....	17
<b>2 KOVY KOLEM NÁS</b> .....	<b>18</b>
2.1 KOVY A ORGANIZMY .....	18
2.2 KOVY A POTRAVINY .....	20
2.2.1 Stanovené limity denního příjmu a povolené koncentrace vybraných kovů v olejích a tucích .....	21
2.3 KOVY A KOSMETICKÉ PŘÍPRAVKY .....	22
2.3.1 Stanovené limity koncentrací vybraných kovů v kosmetice .....	23
<b>3 PŘÍPRAVA VZORKŮ K ANALÝZE KOVŮ</b> .....	<b>25</b>
3.1 KLASICKÝ SUCHÝ ROZKLAD .....	25
3.2 MODIFIKACE SUCHÉHO ROZKLADU .....	26
3.3 MOKRÝ ROZKLAD ZA ATMOSFÉRICKÉHO TLAKU .....	26
3.4 MOKRÝ ROZKLAD ZA ZVÝŠENÉHO TLAKU.....	27
<b>4 ANALÝZA KOVŮ, KOVOVÝCH IONTŮ V OLEJÍCH A TUCÍCH</b> .....	<b>28</b>
4.1 ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE .....	30
4.1.1 Plamenová atomová absorpční spektrometrie.....	32
4.1.2 Atomová absorpční spektrometrie s grafitovou pecí.....	33
4.1.3 Elektrotermická atomová absorpční spektrometrie.....	34
4.1.4 Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou .....	34
4.1.5 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou.....	34
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>36</b>
<b>5 PŘÍPRAVA ZÁKLADNÍCH ROZTOKŮ KOVŮ</b> .....	<b>37</b>
5.1 CHEMIKÁLIE K PŘÍPRAVĚ ZÁKLADNÍCH ROZTOKŮ .....	37
5.2 VÝPOČET NAVÁŽKY SLOUČENIN KOVŮ .....	38
5.3 POSTUPY STANOVENÍ PŘESNÉ KONCENTRACE KOVŮ .....	39
5.3.1 Příprava odměrného roztoku EDTA .....	39
5.3.2 Přesné stanovení Fe <sup>3+</sup> v roztoku.....	40
5.3.3 Přesné stanovení Ni <sup>2+</sup> v roztoku.....	40



5.3.4	Přesné stanovení $\text{Cu}^{2+}$ v roztoku .....	40
5.3.5	Přesné stanovení $\text{Zn}^{2+}$ v roztoku .....	41
5.3.6	Přesné stanovení Cr v roztoku.....	41
5.3.7	Stanovení obsahu kovu Fe, Ni, Cu, Zn v zásobních roztocích.....	41
5.3.8	Stanovení množství kovu Cr v zásobním roztoku .....	42
5.4	PŘÍPRAVA KALIBRAČNÍCH ROZTOKŮ .....	43
5.4.1	Skutečná koncentrace kalibračních roztoků .....	43
<b>6</b>	<b>ANALYZOVANÉ OLEJE A TUKY .....</b>	<b>45</b>
<b>7</b>	<b>MINERALIZACE .....</b>	<b>47</b>
7.1	POUŽITÝ PŘÍSTROJ PRO MINERALIZACI.....	47
7.2	MINERALIZACE VZORKŮ.....	48
<b>8</b>	<b>STANOVENÍ JEDNOTLIVÝCH KOVŮ SPEKTROMETREM .....</b>	<b>50</b>
<b>9</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>	<b>52</b>
9.1	VÝPOČET KONCENTRACE KOVŮ V OLEJÍCH A TUCÍCH .....	52
9.2	VÝSLEDKY STANOVENÍ KONCENTRACÍ KOVŮ V OLEJÍCH A TUCÍCH.....	54
9.3	DISKUZE.....	60
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>63</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>65</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>70</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>71</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>72</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>74</b>

## ÚVOD

Oleje a tuky jsou zahrnuty do skupiny lipidů, tedy přírodních sloučenin rostlinného či živočišného původu obsahující ve velké míře estery mastných kyselin a glycerolu. Přítomny jsou ale i minoritní složky s nemalým významem, jako například fosfolipidy, steroly, dále pigmenty a vitamíny rozpustné v tucích či kovové ionty.

Tuky a oleje se využívají již od pravěku především pro své jedinečné vlastnosti. Jako ingredience dodávají potravinám chuť, kluzkost, podílejí se i na texturních vlastnostech, pocitu sytosti a také významně ovlivňují jejich nutriční hodnoty. Tuky a oleje lze využít nejen pro potravinářské účely, ale i v oleochemickém, chemickém, farmaceutickém, v neposlední řadě i kosmetickém průmyslu.

Obsahem diplomové práce je obecná charakteristika olejů a tuků, stručné seznámení s látkami, které obsahují, ať už jsou zastoupeny v minoritním množství či naopak mají dominantní postavení vzhledem k jejich složení. Dále je v teoretické části zmíněn výskyt kovů jako minoritních látek, konkrétně v živých systémech, potravinách a kosmetických přípravcích. V této části je pojednáno o přípravě vzorků pomocí rozkladu na suché i mokré cestě a také o analytických metodách sloužících k analýze kovů v olejích a tucích.

Cílem této práce je v rámci literární rešerše přiblížit problematiku kovů, kovových iontů přítomných v tucích a olejích používaných v gastronomii a kosmetice, ať už jako jejich přirozená součást v minoritním zastoupení, anebo záměrně přidávaných ingrediencí při technologickém zpracování tuků a olejů, zejména při bělení, odstraňování kalů, odslizování, deodoraci, hydrogenaci či kontaminaci z výrobního kovového zařízení. Řada kovů je schopna již ve stopovém množství se do jisté míry podílet na možné oxidaci lipidů, což zapříčiní rychlý vznik nežádoucích oxidačních produktů za současné změny organoleptických vlastností vedoucí ke znehodnocení oleje a tuku. Přítomnost kovů v olejích je také jedním z parametrů hodnocení kvality, například u olivového oleje. Pomocí koncentrace kovů lze ale i odhalit původ rostlin, díky přechodu kovů z půdy do jejich částí či indikovat případnou kontaminaci těžkými kovy v prostředí.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 TUKY A OLEJE

Tuky a oleje náleží do skupiny lipidů, tedy do přírodních sloučenin mající ve své molekule vázané mastné kyseliny (MK) nejméně o čtyřech atomech uhlíku či jejich deriváty spolu s glycerolem, propan-1,2,3-triol. Dále mezi látky mající lipoidní charakter patří steroidy, terpeny, karotenoidy, žlučové kyseliny a vitamíny A, D, E a K. Společným znakem této heterogenní skupiny látek je nerozpustnost ve vodě, jsou však rozpustné v organických rozpouštědlech, v chloroformu, etheru, benzenu nebo methanolu [1, s. 3, 4; 2, s. 30; 3].

Lipidy lze rozdělit na základě struktury na deriváty lipidů, na jednoduché a komplexní lipidy, z hlediska polaritý na polární a neutrální lipidy, v neposlední řadě i podle jejich fyzikálních vlastností při pokojové teplotě na kapalné oleje a pevné tuky. Deriváty lipidů nesou MK a alkohol, tedy základ pro jednoduché a komplexní lipidy. Mezi jednoduché lipidy můžeme kromě samotných MK zařadit acylglyceroly, steroly a jejich estery a také estery vosků. Komplexní lipidy zahrnují glycerolfosfolipidy (fosfolipidy), glycerolglykolipidy (glykolipidy) a sfingolipidy. Neutrální lipidy zahrnují MK, alkoholy, glyceroly a steroly, mezi polární lipidy pak patří glycerolfosfolipidy a glycerolglykolipidy [1, s. 4; 2, s. 30].

Převládající složkou v olejích a tucích jsou acylglyceroly. Glycerol může být esterifikován jednou, dvěma nebo třemi MK, přičemž jednotlivé MK mohou být umístěny na jednom ze tří uhlíků glycerolu. Je možné se setkat i se starším názvoslovím pro monoacylglycerol, diacylglycerol a triacylglycerol (TAG), a to mono-, di- a triglycerid [1, s. 20; 2, s. 38; 4, s. 7].

Všechny lipidy přírodního původu se skládají z nasycených MK, monoenových MK a polyenových MK, a to v různých poměrech. Na základě rozdílného složení MK je také možno určit původ lipidů, což mimo jiné souvisí i s kompozicí depotního tuku, který je tak odrazem tuku přijatého ve stravě zvířete nebo vegetačních podmínek u rostlin. MK jsou tedy výchozím bodem pro lipidové struktury a ovlivňují jejich fyzikální vlastnosti, nutriční hodnoty i stabilitu [1, s. 4; 2, s. 3].

Lipidy zastupují v organismu celou řadu funkcí, u živočišných druhů se podílí na struktuře membrán buněk a organel, které jsou tvořeny fosfolipidy s neesterifikovaným cholesterolem, zatímco u rostlin převládají fosfolipidy a glykolipidy. Poslední dvě zmíněné složky se také nachází v centrálním nervovém systému některých zvířat. Dále lipidy mají

funkci buněčných signálů, poskytují bariéru pro separaci iontů, chrání buňky před invazí patogenů, zabraňují ztrátám vody. Také slouží jako tepelný izolátor, zdroj energie, zásobárna depotního tuku a uplatňují se při regulaci hormonů, i jako nosiče lipofilních, biologicky aktivních látek. Při porovnání se sacharidy a bílkovinami jsou tuky nejhodnotnějším zdrojem energie [2, s. 2, 4; 3; 5, s. 702].

## 1.1 Vlastnosti tuků a olejů

Tuky a oleje se navzájem odlišují svými fyzikálními vlastnostmi při laboratorní teplotě. Tuky jsou pevné, zatímco oleje kapalné. Rozdílná teplota tání závisí především na stupni nenasycenosti samotných MK (rostlinné oleje obsahují mnoho nenasycených MK, zatímco živočišné tuky MK nasycené), ale i na povaze molekulárních druhů TAG přítomných ve směsi. V konečném důsledku se tedy jedná o chemické složení, které definuje vlastnosti jednotlivých tuků a olejů a tím také jejich vhodnost použití [4, s. 1; 5, s. 702; 6, s. 9].

Příroda je zdrojem velkého množství tuků odlišujících se chemickými a funkčními vlastnostmi. Dnes je také možné pomocí enzymatických a chemických procesů získat průmyslově tzv. lipidy šité na míru, které pak splňují požadavky z hlediska farmaceutického, výživového, dále zpracovatelů potravin a v neposlední řadě také oleochemického průmyslu. Lipidy, jakožto důležité komponenty, velmi významně přispívají k smyslovým a nutričním hodnotám u velké většiny druhů potravin. Ze sensorických vlastností nejvíce ovlivňují barvu, chuť a reologii potravin [2, s. 1, 5; 4, s. 1; 6, s. 9].

## 1.2 Výskyt tuků a olejů

Tyto průmyslové suroviny jsou rozšířeny díky svým jedinečným vlastnostem a přirozeně se vyskytují v celé škále zdrojů ve všech zemích, přičemž každý zdroj představuje unikátní materiál. Stovky semen a plodů obsahují olej, všechna zvířata jsou zdrojem tuku, včetně těch mořských. Nicméně jen málo z těchto zdrojů má hospodářský význam [4, s. 1; 6, s. 9].

### 1.2.1 Lipidy v potravinách

Jak již bylo zmíněno, lipidy velmi ovlivňují sensorické i výživové vlastnosti potravin a pro mnohé potraviny je tuk jejich nezbytnou a podstatnou součástí. Na obsahu lipidů v potravinách se podílí celá řada faktorů, od genotypu, odrůdy rostliny, druhu zvířete, části rostliny nebo jatečně opracovaného těla (tresčí játra obsahují až 70 % oleje). Důležitá je

i teplota a další podmínky vegetace, šlechtění, stáří rostlin určené ke sklizni, u zvířete určeného k porážce pak krmení, pohlaví či věk a u ryb i fáze vývoje pohlavních žláz [2, s. 1–3; 4, s. 8].

Jen malá část potravinářských výrobků je prostá tuku, jako cukr a med. Zelenina a ovoce obsahují přibližně jen 0,3 % tuku, výjimkou je avokádo, jehož jedlá část obsahuje asi 20 % lipidů. Obsah tuku ve zpracovaných potravinách závisí na specifitě výchozí suroviny a na požadovaných senzorických vlastnostech finálního produktu. Pro srovnání, chleba obsahuje 0,5–1,5 % tuku, čokoláda 22–36 % tuku, máslo 81–85 %, u mléčných výrobků je tuk přítomen v rozmezí 0,5–30 %, u masných výrobků je pak tuk v množství 13–50 % [2, s. 2].

### 1.2.2 Živočišné zdroje lipidů

Mezi požitelné živočišné tuky jsou zahrnuty vepřové sádlo, hovězí lůj (případně i ovčí lůj) a mléčný kravský tuk. Chov těchto zvířat je soustředěn do mírného podnebného pásu, kde se jim nejvíce daří. Živočišné tuky obchodního významu jsou získávány jako vedlejší produkty při výrobě masa (jatečně upravených těl skotu) nebo rybolovu (rybí olej). U suchozemských zvířat jsou tuky lokalizovány v tukové či peritoneální tkáni. Obsah tuku ve svalové tkáni libového hovězího masa, ryb, bílé drůbeže a měkkýšů je kolem 2 %, v kravském mléce 3,7 %, v tučném vepřovém mase je obsah lipidů 30 %, ve vaječném žloutku pak 32 % a až 35 % ve filé tučných ryb [2, s. 2; 4, s. 2; 6, s. 32].

### 1.2.3 Rostlinné zdroje lipidů

Existuje nepřehledné množství zdrojů rostlinných olejů, z nichž největší podíl zaujímají semena jednoletých rostlin pěstovaných převážně v mírném podnebném pásu a výlučně za účelem produkce oleje. Dalším zdrojem oleje může být kromě semen i dužina, jak je tomu v případě u oleje palmového, kokosového a olivového. Rostlinné zdroje jmenovaných olejů vyžadují spíše teplejší až tropické klima. Dále mohou být oleje získány jako vedlejší produkty textilního průmyslu (olej z bavlníkových semen) nebo krmiv (sójový olej). Kromě toho, že semena obsahují 20 % až 50 % tuku, tak jsou i bohatým zdrojem bílkovin (30 % i více v/v) a sacharidů uložených v buněčné stěně. Jako další zdroj rostlinného oleje může sloužit obilí, kde je tuk v rozmezí 2–4 %, ořechy a boby mající 20 % až 65 % tuku [2, s. 2, 10; 4, s. 2; 6, s. 9; 7, s. 1].

### 1.3 Funkční složky olejů

Všechny jedlé tuky a oleje určené k lidské výživě, bez ohledu na jejich zdroj, jsou složeny z látek nerozpustných ve vodě, převážně z glycerylesterů MK nebo TAG. Tyto lipidové komponenty zaujímají podstatnou část rostlinných olejů a živočišných tuků. Jak již bylo zmíněno, oleje se od tuků liší svým chemickým složením a tím pádem i fyzikálně chemickými vlastnostmi. Nejvíce jsou v olejích zastoupeny MK, což jsou monokarboxylové kyseliny s dlouhým lineárním alkylovým řetězcem a mohou být nasycené, nenasycené či polyenové. Zástupci MK jsou uvedeny v tabulce 1 [4, s. 1; 6, s. 10; 8, s. 22, 23].

Tabulka 1: MK nacházející se v olejích a tucích [9, s. 3]

Triviální název MK	Počet atomů uhlíku	Poloha dvojně vazby
Máselná	4	—
Kapronová	6	—
Kaprylová	8	—
Kaprinová	10	—
Laurová	12	—
Myristová	14	—
Palmitová	16	—
Stearová	18	—
Olejová	18	9
Linolová	18	9, 12
$\alpha$ -Linolenová	18	9, 12, 15
Eruková	22	13
EPA *	20	5, 8, 11, 14, 17
DHA**	22	4, 7, 10, 13, 16, 19

\* Užívaná zkratka odvozená ze systematického názvu pro kyselinu eikosapentaenovou.

\*\* Užívaná zkratka odvozená ze systematického názvu pro kyselinu dokosahexaenovou.

Procentuální zastoupení jednotlivých MK je charakteristickým znakem nejen pro jednotlivé druhy olejů, ale i v rámci druhu jednoho. MK lze získat také hydrolýzou tuků a olejů či plně synteticky. Volné MK je možné dostat i jako vedlejší produkt při rafinaci

olejů a tuků, za účelem zachování stability a kvality těchto produktů [4, s. 1; 6, s. 10; 8, s. 22, 23].

Mezi faktory ovlivňující složení MK u rostlinných olejů můžeme zařadit klimatické podmínky, typ půdy, vegetační období, zralost a zdraví rostliny, mikrobiologické podmínky, poloha semena v květu a genetická variace rostliny. Složení živočišného tuku a oleje se mění v závislosti na druhu zvířete, na jeho stáří, zdravotním stavu, stravě a lokaci tuku [4, s. 8; 10, s. 1257].

Přítomny jsou také komponenty neglyceridové povahy nacházející se v menším množství, které jsou však důležitější pro své biologické vlastnosti než pro svou energetickou hodnotu. Tyto složky jsou označovány za minoritní, nezmýdelnitelné frakce. Do skupiny minoritních látek lipidů náleží fosfolipidy, glykolipidy, steroly, pryskyřice, sacharidy, proteiny. Součástí lipidů jsou i pesticidy, jako kontaminující látky, dále kovy, pigmenty rozpustné v tucích (karotenoidy, gossypol či chlorofyl) a vitamíny A, D, E a K. Charakteristické zastoupení vybraných minoritních složek pro jednotlivé tuky či oleje je uvedeno v tabulce 2 [4, s. 1, 8; 6, s. 10, 11].

*Tabulka 2: Průměrný obsah vybraných minoritních složek v olejích a tucích [5, s. 9]*

Tuk nebo olej	Fosfatidy [%]	Steroly [μg/g]	Cholesterol [μg/g]	Tokoferoly [μg/g]	Tokotrienoly [μg/g]
Sójový	2,2	2965	28	1293	86
Řepkový	2,0	8050	53	692	—
Kukuřičný	1,25	15050	57	1477	355
Bavlníkový	0,8	4560	68	865	30
Slunečnicový	0,7	3495	26	738	270
Světlicový	0,5	2373	7	460	15
Arašídový	0,35	1878	54	482	256
Olivový	< 0,1	100	< 0,5	110	89
Palmový	0,075	2250	16	240	560
Lůj	< 0,07	1100	1100	—	—
Sádlo	< 0,05	1150	3500	—	—
Kokosový	< 0,07	805	15	6	49
Palmojádrový	< 0,07	1100	25	3	30



### 1.3.1 Stopové prvky v olejích a tucích

Rostliny jsou schopny během vegetačního období i během zpracování tuků a olejů absorbovat stopová množství kovů, což má většinou negativní dopad na účinnost celého technologického procesu zpracování, na kvalitu potravin, průběh skladování a lidské zdraví. Rostliny mohou být kontaminovány kovy v případě jejich vyššího obsahu v půdě, v důsledku použitého hnojiva, nebo pokud se rostliny nachází v blízkosti dálnic [4, s. 13; 11, s. 89].

Stopová množství Cu, Fe, Mn a Ni podstatně snižují oxidační stabilitu tuků a olejů, Ca, Na, Mg redukuje účinnost rafinace, odslizování, bělení a hydrogenaci. Koncentrace přítomných kovů je jedním z parametrů hodnocení kvality například u olivového oleje. Kovy způsobují oxidaci olejů a tukové části kosmetických přípravků, což může mít negativní dopad na lidské zdraví. Mezi faktory, které nejvíce ovlivňují rychlost oxidace, můžeme zařadit teplotu, světlo a přítomnost kovů (zejména přechodných, jako Fe a Cu). Kovy urychlí proces oxidace jedlých olejů tím, že rychleji začnou tvořit volné radikály z MK nebo hydroperoxidů. Benet a Shibamoto ve své studii (z roku 2008) potvrzují oxidační účinky Fe, Cr, Pb a Cd, které se ve stopovém množství podílejí na peroxidaci lipidů [4, s. 13; 11, s. 89].

Negativním vlivům stopových kovů lze do jisté míry zabránit použitím chelatačních, komplexačních činidel na různých místech zpracování. Nejpoužívanějším chelatačním činidlem je kyselina citrónová a fosforečná [4, s. 13].

V kosmetice slouží ke komplexaci například chelatony a jejich deriváty. Tato skupina látek se řadí mezi antioxidanty – sekvestery.

## 2 KOVY KOLEM NÁS

Kovy jsou obecně charakterizovány svou tažností, leskem, jsou elektropozitivní, mají tendenci odevzdávat elektrony, jsou schopny vést teplo a elektrický proud. Přirozeně se nachází v zemské kůře, jejímž dominantním prvkem je Al a dále prvky zastoupeny ve stopovém (parts-per-billion, ppb =  $\mu\text{g/l}$ ) či ultra stopovém (parts-per-trillion, ppt =  $\text{ng/l}$ ) množství jako Li, Be, B, Al, Co, V, Se, Sb, Sr, Sn a Ti. Taktéž kovové elementy najdeme ve splaškových vodách čistíren odpadních vod, ovzduší a i v přípravcích aplikovaných na rostliny proti škůdcům či pro kontrolu nad původci nemocí [12, s. 842; 13, s. 151; 14, s. 274].

Mnoho z těchto jmenovaných prvků má fyziologické účinky, ať už prospěšné či naopak toxické, a to v závislosti především na jejich chemické, iontové formě, koncentraci i době expozice. Většina kovů při vysokých koncentracích a delší době expozice působí nepříznivě na lidské zdraví a mohou tak být brány jako nebezpečné nebo potenciálně škodlivé. Mezi esenciální kovy a jejich ionty můžeme zařadit Ca, Cr, Co, Cu, F, Cl, Fe, Mg, Mn, Mo, F, K, Se a Na. Do skupiny kovů s hlavním toxickým účinkem náleží prvky jako Pb, Hg, Cd a As. Proto se také řada mezinárodních organizací (např. Agentura ochrany životního prostředí Spojených Států, US EPA; Světová zdravotnická organizace, WHO; Komise Evropské unie) zabývá problematikou výskytu kovů, ať už v potravinách, či kosmetice [12, s. 842–863; 14, s. 274; 15, s. 80].

### 2.1 Kovy a organizmy

Mezi nezbytné živiny organismů lze zahrnout prvky jako Na, K, Ca, Mg, Mn a Fe, často souhrnně označovány jako hlavní kovy. Ty se obvykle vyskytují ve vyšší koncentraci a jejich nedostatek může vyvolat množství zdravotních problémů u lidí, zvířat nebo rostlin. Dalšími nezbytnými prvky pro růst rostlin a také z hlediska výživy lidí jsou stopové prvky, měď a zinek. Zmíněné elementy oplývají celou řadou biologických funkcí, kde slouží jako komponenty enzymatických a redoxních systémů. Na druhou stranu, i příjem stopových prvků nebo hlavních kovů ve vyšších dávkách může být pro organizmy příčinou závažných zdravotních problémů vedoucí až k jejich otravě [14, s. 274; 16, s. 639, 640].

Nejobávanější skupinou kovů s negativním účinkem pro organizmy jsou těžké kovy (mají hustotu vyšší než  $5 \text{ g/cm}^3$ ). Jedná se o esenciální a neesenciální stopové prvky jako Ag, Au, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb a Zn. Jsou velmi toxické, ať už jako ionty nebo v určitých typech sloučenin, které jsou rozpustné ve vodě a mohou tak být snadno absorbovány rostlinami a živočišnými tkáněmi. Po vstřebání se kovy slučují s biomolekulami (proteiny a nukleovými kyselinami), čímž narušují funkci těchto molekul. Toxicita je závislá na jejich vlastnostech, koncentraci a chemické speciaci, tedy v jaké formě se kov právě vyskytuje. Dalším důležitým parametrem je pH a oxidoredukční potenciál prostředí [13, s. 151; 14, s. 274].

Do výčtu toxických kovů musíme zařadit i Al, který i přesto, že svojí hustotou ( $\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$ ) nepatří mezi těžké kovy, je považován za zdravotně problematický prvek.

Všechny rostliny mohou v různé míře přijímat kovy ze substrátů, ve kterých jsou zakořeněny. Je to dáno faktory vnitřními, tedy genetickými a vnějšími, čímž se rozumí životní prostředí. Části vyšších rostlin jsou schopny kovy vylučovat nebo kumulovat. K takovým hyperkumulátorům patří listy, často i stonky a právě zde lze nalézt vyšší koncentraci kovů než u kořenů a dalších zásobních částí rostlin. V tabulce 3 je uvedeno srovnání množství vybraných kovů v půdě a rostlině, vztaženo na hmotnost sušiny vzorku [17, s. 86, 87].

Tabulka 3: Akumulace Pb, Zn a Cd v obilninách [13, s. 161]

Kov	Koncentrace v půdě (sušina) [ $\mu\text{g/g}$ ]	Koncentrace v rostlinách (sušina) [ $\mu\text{g/g}$ ]
Pb	10	4,5
Zn	50	32
Cd	0,06	0,64

Pro představu obsah Hg v rostlinách se pohybuje v desetínách až setínách  $\mu\text{g/kg}$ , v některých jedlých houbách, rybách, měkkýších a korýších je koncentrace rtuti vyšší (desetiny až jednotky  $\mu\text{g/kg}$ ). Dále za karcinogenní prvek je označeno Cd, které zvyšuje riziko vzniku rakoviny plic, močového měchýře, sliznice dělohy a prsu. Je toxické především pro ledviny a játra, kde se kumuluje, dále může způsobit kostní demineralizaci. Maximální limit pro konzumaci Cd je  $7 \mu\text{g/kg}$  tělesné hmotnosti za týden, jak uvádí společný expertní výbor pro potravinářská aditiva (JECFA) a vědecký výbor pro potraviny [18, 19].

## 2.2 Kovy a potraviny

Za nejvíce toxické prvky vyskytující se v potravinách jsou považovány těžké kovy jako Pb, Hg, Cd a polokov As. Potenciální toxicita může být vyvolána i při požití mědi a zinku v nadbytku. Ke kontaminaci kovy může dojít i při manipulaci a zpracování potravin [18; 20, s. 725].

Výskyt kovů v rostlinných olejích závisí na mnoha faktorech a mohou pocházet z půdy, hnojiv, přítomného průmyslu nebo se rostliny mohou nacházet v blízkosti silnic. Kovy se mohou dostat do oběhu také v průběhu zpracování rostlinných komponent na olej, konkrétně při procesu bělení, odstraňování kalů, rafinaci a deodoraci či kontaminací z výrobního kovového zařízení [10, s. 1257; 16, s. 639].

Například vyšší koncentrace  $\text{Cu}^{+2}$  není vůbec žádaná, protože způsobuje peroxidaci lipidových membrán a MK v olejích. To vede k rychlému vzniku nežádoucích produktů, které negativně ovlivní kvalitu oleje, zejména jeho organoleptické vlastnosti. V následující tabulce jsou uvedeny další přítomné kovy v olejích a tucích [16, s. 640].

*Tabulka 4: Koncentrace vybraných prvků v jedlých vzorcích olejů a tuků detekovaných pomocí FAAS (pro Fe, Mn, Zn, Cu, K, Ca, Mg) a GFAAS (pro Pb, Cd, Co)[20, s. 725]*

Koncentrace kovu [μg/g]	Olivový olej	Lískooříškový olej	Slunečnicový olej	Margarín	Máslo	Kukuřičný olej
Fe	139,0	127,0	105,3	291,0	132,6	52,0
Mn	0,04	0,13	0,12	0,12	0,05	1,64
Zn	1,03	1,15	1,10	2,71	1,17	3,08
Cu	0,71	0,05	0,11	0,09	0,41	PDL <sup>a</sup>
Pb	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	PDL <sup>a</sup>
Co	1,30	0,54	0,54	0,53	1,03	0,50
Cd <sup>a</sup>	0,15	4,57	3,76	3,66	2,84	0,09
Na	8,7	0,9	1,8	75,4	84,0	6,6
K	2,14	1,30	2,45	50,1	47,4	2,18
Ca	76,0	20,8	174,2	22,6	71,0	135,5
Mg	0,60	3,30	7,04	18,3	20,8	0,79

<sup>a</sup> μg/kg; PDL = pod detekčním limitem.

Studie La Pera et al. (2002) zkoumala stopové prvky ve složení italského olivového oleje u velkého počtu vzorků. Bylo zjištěno, že Cd bylo obsaženo v množství 0–2,1 µg/kg, Cu 9,1–50,0 µg/kg, Pb 15,4–70 µg/kg, Zn 68–576 µg/kg; přičemž jen málo z těchto prvků bylo přítomných i v semenech [16, s. 640].

Další porovnání detekovaných kovů přítomných ve zkoumaných olejích pomocí rozdílných metod AAS je uvedeno v příloze PI.

### **2.2.1 Stanovené limity denního příjmu a povolené koncentrace vybraných kovů v olejích a tucích**

Organizace pro výživu a zemědělství (FAO) spolu se Světovou zdravotnickou organizací (WHO) roku 1999 vymezily limity prozatímního tolerovaného denního příjmu těžkých kovů pro průměrného dospělého člověka o tělesné hmotnosti 60 kg pro Cu, Zn, Fe, Pb na 3 mg/g, 60 mg/g, 48 mg/g a 214 µg/g, v daném pořadí. Konzumace Ni ve stopovém množství může být naopak prospěšná a zajímavá z dietního hlediska. S tím souvisí i vyšší limit pro bezpečný denní příjem tohoto kovu, a to v rozmezí 100–300 mg podle WHO (1994). Pro mangan je toto rozmezí vyhrazeno na 2–9 mg pro dospělého člověka a prozatímní tolerovaný týdenní příjem olova činí 0,0025 mg/kg tělesné hmotnosti [16, s. 640; 21, s. 3082–3084].

Evropské společenství uzákonilo v roce 2001 limit pro koncentraci Pb v rostlinných olejích (norma CE 466/2001) na 100 µg/kg, s tím že legislativní omezení pro Cd, Cu a Zn nebylo stanoveno [16, s. 640].

Mezinárodní rada zabývající se problematikou oliv (IOC) stanovila v roce 2009 pro hodnocení kvality oleje limit reziduí od 0,1 do 5 µg/g jako [10, s. 1257]:

- Přítomného As, Cu, Fe a Pb v olivovém oleji a olivového oleje z pokrutin;
- Nejvyšší přípustnou úroveň pro Cu a Fe v ostatních rostlinných olejích.

Podle národních a mezinárodních požadavků, jak se odkazuje ve své studii i Kowalewska et al. (2005), je povolený obsah v oleji pro Fe v množství 1–1,5 µg/g, pro Ni v množství 0,2 µg/g, pro Cu, Pb, As pak 0,1 µg/g a pro Cd v povoleném množství do 0,05 µg/g. Dále Lékařská instituce (IOM), US EPA a Společný expertní výbor FAO/WHO pro potravinářská aditiva (JECFA), stanovily v roce 2006 za bezpečný limit nepředstavující žádné riziko

pro 70 kg člověka z příjmu Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Ni, Pb a As z jedlých rostlinných olejů a tuků 175 g/týden, tedy z konzumace 25 g oleje a tuků za den [21, s. 3081–3084].

### 2.3 Kovy a kosmetické přípravky

V kosmetických přípravcích se používá celá řada chemických látek odlišující se svými vlastnostmi a účinky. A tak se zde mohou vyskytovat i kovy, přestože doposud není znám přesný dopad na lidské zdraví po expozici kovů z produktů pečujících o lidské tělo. S tím souvisí i fakt, že některé kovy nacházející se v kosmetických prostředcích nemají prozatím přesně vymezen rozsah přípustných koncentrací [22, s. 8, 9; 23, s. 5].

V pleťových krémech a mýdlech aplikovaných za účelem zesvětlení kůže (vyrobených v Anglii a Thajsku) byla detekována stopová množství kovů. V těchto krémech za podmínek metody IPC-AES byly přítomny As, Bi, Cd, Pb, Hg a Ti v množství 2,4; 4,08; 0,3; 2,1; 1,8 a 1,8 ng/ml, v daném pořadí. Tyto produkty se běžně používají v asijských a středoafrikanických zemích a jsou potenciálně nebezpečné, a to díky svým závažným nežádoucím účinkům, které mohou být až fatální [23, s. 5; 24, s. 361].

Distribuce krémů a mýdel obsahujících Hg je v rámci Evropské unie zakázána, jelikož Hg a její sloučeniny nejsou povoleny jako přísady přidávané do mýdel, pleťových vod, šamponů a produktů na bělení pleti. I přesto lze najít sloučeninu fenylu a Hg jako konzervační látky v očním make-upu a odličovači očního make-upu, a to v maximální koncentraci 0,007 % [23, s. 6].

V opalovacích krémech můžeme najít částice  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  anorganického původu. Jako účinné sluneční filtry jsou používány nanočástice oxidu titaničitého a oxidu zinečnatého. Tyto oxidy mají vysoké indexy lomu a mohou způsobit i to, že pleť pak vypadá nepřirozeně bíle. Zřídka je možné se setkat i s oxidem ceričitým aplikovaným do opalovacích krémů, který vykazuje vynikající absorpci v ultrafialové oblasti záření a také, že pokožka vypadá stále přirozeně. Nevýhodou je jeho fotokatalytická aktivita vedoucí k tvorbě reaktivních forem kyslíku, což může být příčinou oxidace a degradace jiných složek přípravku [25, s. 7].

Dalším kovem, který je dnes hojně využíván v mnoha odvětvích díky svému antibakteriálnímu účinku, je stříbro. Stříbro může být ve formě kovového stříbra, jeho solí i nanočástic. Najdeme ho například v zubní pastě, sprchových gelech, deodorantech, krémech na ruce. Tyto produkty mohou být však řazeny i mezi léčivé přípravky, obzvláště

pokud obsahují větší koncentrace stříbra. Je to dáno tím, že hranice mezi kosmetikou a léčivem není v těchto případech zcela jednoznačná. Nejednoznačný je i dopad na kůži spojený se vzrůstající expozicí stříbra [24, s. 1637–1649].

Nedávné studie z nigerijské univerzity odhalily i významné hladiny těžkých kovů v dekorativní kosmetice, zejména v očních stínech, tužkách na oči a rtěnkách. Bylo zjištěno, že analyzované oční stíny obsahovaly Pb, Co, Ni, Cr, As [22, s. 9; 23, s. 4].

Další studií zkoumající obsah těžkých kovů v očních stínech původem z Číny, Itálie a USA byla zjištěna u všech analyzovaných vzorků přítomnost těžkých kovů. Hladiny Cd, Cr a Co u vzorků z Itálie a USA byly vždy nízké a přijatelné za bezpečné, kdežto u čínských očních stínů byla bezpečná koncentrace překročena, koncentrace Pb přesahovala 20 µg/g [27, s. 65].

Bylo navrženo, aby kosmetické přípravky obsahovaly méně než 5 µg/g Cr, Co, Ni, nejlépe však pod 1 µg/g. Tím by se také minimalizovalo riziko alergické reakce či ekzému očních víček [27, s. 67].

### 2.3.1 Stanovené limity koncentrací vybraných kovů v kosmetice

Kosmetické přípravky musí být upraveny tak, aby byly vhodné pro zdraví a současně byly bezpečné. Navíc každý kosmetický přípravek určený pro vývoz musí být opatřen certifikátem, který zaručuje shodné požadavky se standardy v cílové zemi (v zemi určení) [23, s. 3; 27, s. 67].

Podle WHO je přípustný limit pro [24, s. 372]:

- Koncentraci As v bylinných přípravcích stanoven na 10 µg/ml;
- Koncentraci Cd v bylinných přípravcích stanoven na 0,3 µg/ml;
- Koncentraci Hg v kosmetice je 1,0 µg/ml;
- Koncentraci Pb 10 ng/ml.

Indická organizace podle standardů (IS) 6608:2004 a 9875:1990 stanovuje tyto limity pro kosmetické přípravky obsahující barvy, barviva a pigmenty [23, s. 7]:

- Syntetické organické barvy a přírodní organické barvy nesmí obsahovat více než 2 µg/g As (vztaženo na As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);

- Syntetické organické barvy a přírodní organické barvy nesmí obsahovat více než 20 µg/g Pb;
- Celkový obsah těžkých kovů smí být maximálně 100 µg/g, neplatí pro Pb (vtaženo na celkové množství příslušných kovů);
- Používání Pb a sloučenin As je zakázáno aplikovat za účelem zbarvení;
- Není povolen dovoz kosmetiky s obsahem Pb nebo As za účelem zbarvení;
- Je zakázáno vyrábět a importovat kosmetické přípravky obsahující sloučeniny Hg.

Ve spojených státech amerických jsou kosmetické přípravky regulovány Federálním zákonem o potravinách, lécích a kosmetice (FD&C Act) na jejichž dodržování dohlíží Úřad pro kontrolu potravin a léčiv (FDA). Tento úřad stanovil mezní hodnotu pro koncentraci Hg 1 µg/g platící pro většinu kosmetických přípravků. Výjimkou je kosmetika používaná v okolí očí, kde je jeho přípustná koncentrace stanovena až na 65 µg/g. Dále je v kosmetice ve formě aerosolu zakázán výskyt Zr a použití Pb, As, Hg a ještě dalších těžkých kovů jako barevných přísad v kosmetice je přesně specifikováno [23, s. 8, 9].

Právní předpisy EU jsou založeny na Nařízení Evropského Parlamentu a Rady Evropského společenství č. 1223/2009 (nahrazující směrnici Rady 76/768/EHS), kdy jsou výrobci povinni zajistit, aby kosmetické přípravky byly v souladu s právními předpisy ještě předtím, než jsou uvedeny na trh. Dále je výrobce nebo dovozce kosmetiky zodpovědný za prokázání, že produkt je bezpečný při jeho zamýšleném použití. V kosmetických přípravcích je nyní zakázáno používat 1328 látek, včetně As a Pb a jejich sloučenin [23, s. 8].



### 3 PŘÍPRAVA VZORKŮ K ANALÝZE KOVŮ

Pro každou instrumentální metodu existuje několik způsobů přípravy vzorků, které se řídí především povahou a koncentrací analytu, skupenstvím, typem matrice, velikostí a množstvím vzorku. Analyzované vzorky mohou být děleny na ty, které jsou již ve vodném roztoku (např. různé vodné vzorky, nápoje, krev, sérum, moč) nebo v jiné tekuté formě (např. oleje, pohonné hmoty, organická rozpouštědla) a v pevné formě (např. půdy, sedimenty, rostliny, živočišné tkáně, kovy, plasty). Pevné vzorky mohou obsahovat vysoký podíl organické hmoty (zejména rostliny, živočišné tkáně, plasty) či anorganických složek (jako půdy, sedimenty, kovy) [28, s. 291; 29, s. 1298].

Obecně platí, že pevné látky vyžadují některou z forem tavení, případně rozpuštění, zatímco kapalně vzorky bez nečistot mohou být použity k přímé analýze ihned. Půda, sedimenty, biologické matrice se poměrně dobře rozkládají v prostředí silné kyseliny (obvykle  $\text{HNO}_3$ , někdy i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a oxidačních činidel ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [28, s. 291; 30, s. 86].

Právě samotná příprava vzorku pro analytické stanovení těžkých kovů v rostlinných olejích je považována za kritický bod (díky přítomným kovům většinou ve stopovém množství a vysokému obsahu organických látek). Mezi klasické metody, které se běžně k takovéto přípravě využívají, je mineralizace. Postupy mineralizace jsou snadné, rychlé a mohou být efektivně prováděny dvěma způsoby, a to rozkladem na suché cestě pomocí oxidace a rozkladem na mokré cestě. Nejkritičtějšími parametry pro optimalizaci metody jsou chemické vlastnosti, objem rozpouštědla, použitý výkon, distribuce velikosti částic a vlhkost vzorku [10, s. 1257; 30, s. 86; 31, s. 1861; 32, s. 240].

#### 3.1 Klasický suchý rozklad

Tento typ suchého rozkladu se provádí v otevřeném systému, na vzduchu za atmosférického tlaku. Vzorek v reakční nádobě (z křemenného skla, platiny nebo porcelánu) je podroben zahřívání, kdy dochází k úniku vody a těkavých látek. Se vzrůstající teplotou dochází postupně k destrukci organické hmoty až k úplnému zpopelnění. Poté následuje rozpuštění popela v roztoku minerální kyseliny. Pro plynulý rozklad a bez exotermních reakcí je nutno zvyšovat teplotu mineralizace pozvolna nebo zuhelnovat vzorky nejdříve mimo pec při teplotě 200–300 °C na horké desce s definovaným nárůstem teploty. Teplota rozkladu se pohybuje od 450 °C do 550 °C. Vyšší teploty se nedoporučují, aby nedošlo ke ztrátě analytu vytěkáním, retenci na stěny

reakční nádoby nebo zadržení prvků na nerozpustný zbytek po rozkladu. K eliminaci ztrát analytu a ke zvýšení účinnosti rozkladu je možné pracovat s tzv. pomocným činidlem, nejčastěji s minerální kyselinou (dusičnan nebo síran). Tato metoda vyžaduje také optimální poměr navážky vzorku a roztoku použitého pro převedení mineralizátu do roztoku, kterými jsou zpravidla zředěná  $\text{HNO}_3$  či  $\text{HCl}$  [30, s. 86; 33, s. 389; 34; 35, s. 98].

### 3.2 Modifikace suchého rozkladu

Zvýšit účinnost suchého rozkladu je možné moderním způsobem, kdy místo vzduchu se pracuje v prostředí kyslíku nebo jiného oxidačního plynu, případně jejich směsi, někdy i za zvýšeného tlaku. Tento způsob vede ke snížení maximální teploty rozkladu, čímž se eliminuje nebezpečí ztrát analytu vytěkáním a jeho retence. Výhoda spočívá i v tom, že doba rozkladu je oproti klasickému suchému rozkladu mnohem kratší. Při svém experimentu pracoval Franko a Kosta v prostředí  $\text{NO}_2$  při teplotě rozkladu 300–350 °C. Rozdílné pracovní podmínky měli Krakovská a Kuss, kteří prováděli experiment v prostředí  $\text{O}_2 + \text{O}_3 + \text{NO}_x$  při teplotě zpopelnění 300–400 °C. Jako vedlejší produkt reakce vzniká čistá  $\text{HNO}_3$ , kterou je možno dále využít k loužení popela. Touto metodou lze mineralizovat pevné, polotuhé a kapalné vzorky. Tím, že se do směsi neustále přivádí čerstvá směs plynů a odvádí se plynné produkty mineralizace, se posouvá reakční rovnováha ve prospěch vzniklých mineralizátů [33, s. 390; 34, s. 230].

### 3.3 Mokrý rozklad za atmosférického tlaku

Pro tento způsob rozkladu lze pracovat v otevřeném i polouzavřeném systému za použití minerálních kyselin jako  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  v různých poměrech, případně v kombinaci s dalšími oxidačními činidly ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) nebo katalyzátory (Se, Hg, Cu). Mokrý rozklad může probíhat v přítomnosti konvenčního ohřevu nebo zdrojem ohřevu může být mikrovlnné záření [33, s. 391; 32].

Nejúčinnější solubilizace rostlinné matrice je dosažena v přítomnosti  $\text{HClO}_4$ , avšak je nutné provést vhodná opatření k zamezení případné exploze reakční směsi. Bezpečnější, i když méně účinné, je použití  $\text{HNO}_3$  samostatně či kombinace  $\text{HNO}_3$  s  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  s  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nebo  $\text{HNO}_3$  s  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Zvýšit efektivnost rozkladu na mokré cestě

při atmosférickém tlaku lze i použitím zařízení, kde probíhá mikrovlnný ohřev reakční směsi v křemenné nádobě pod zpětným chladičem [33, s. 391, 392].

Mikrovlnný rozklad v otevřených systémech má i své výhody, především, že rozklad probíhá za atmosférického tlaku, lze zde použít různých činidel a proces je plně automatizován. Nevýhodou mokrého rozkladu v otevřeném systému je však časová náročnost procesu, možná sekundární kontaminace v prostředí laboratoře a dokonce i ztráta analytů [11, s. 90; 30, s. 87, 90; 31, s. 1856].

### 3.4 Mokřý rozklad za zvýšeného tlaku

Mokřý rozklad za zvýšeného tlaku se provádí v hermeticky uzavřeném systému, kdy reakční směs obsahuje  $\text{HNO}_3$ , teplota je v reakčním prostoru nad bodem varu azeotropu  $\text{HNO}_3$  (122,4 °C) za současného stoupání tlaku, který se pohybuje v jednotkách až desítkách MPa. Pro tento způsob rozkladu se využívají teflonové nebo borosilikátové reakční kelímky (výjimečně i křemenné silnostěnné nádoby), které jsou uzavřené v silném kovovém plášti. Tato metoda rozkladu je velmi rozšířená a umožňuje připravit vzorek o větší hmotnosti (1–2 g), aniž by došlo k poškození nádoby [30, s. 90; 31, s. 1861; 33, s. 392; 35, s. 98].

Srovnáním mokrého rozkladu v uzavřených systémech v prostředí koncentrované  $\text{HNO}_3$  a rozkladu v otevřených systémech, dostaneme celou řadu výhod. Například, že nedochází ke ztrátám analytu vytěkáním, k rozkladu je potřeba kratší doba, účinnost je vyšší, použít lze samotnou  $\text{HNO}_3$ , také zamezíme případné sekundární kontaminaci vzorku z prostředí laboratoře [30, s. 90; 31, s. 1861; 33, s. 392].

#### 4 ANALÝZA KOVŮ, KOVOVÝCH IONTŮ V OLEJÍCH A TUCÍCH

Mezi nejčastěji používané moderní analytické metody pro stanovení stopových prvků lze zahrnout atomovou spektrometrii ve všech známých modifikacích, UV-VIS spektrometrii, metody molekulové spektrofotometrie, iontovou chromatografii, elektrotermické metody, nukleární analytické metody a další [28, s. 291; 30, s. 86; 33, s. 388, 389].

Přesné stanovení kovů v organických materiálech, konkrétně v olejové matici, je analyticky náročné, neboť se přítomné kovy většinou nacházejí ve velmi nízkých koncentracích. Proto se nejvíce využívá metod emisní a atomové spektrofotometrie, respektive atomové absorpční spektrometrie (AAS). Výhodami metod je malá spotřeba vzorku, citlivost, specifičnost, relativně i cenová dostupnost [10, s. 1257; 11, s. 89, 90; 37, s. 287].

*Tabulka 5: Detekční limity u rozdílných technik atomové spektrometrie při analýze kovů [38, s. 63]*

Prvek	FAAS [ $\mu\text{g/l}$ ]	GFAAS [ $\mu\text{g/l}$ ]	ICP–AES [ $\mu\text{g/l}$ ]	ICP–MS [ $\mu\text{g/l}$ ]
Al	45,0	0,30	6,00	0,006
As	150,0	0,50	30,00	0,006
Ba	15,0	0,90	0,15	0,002
Ca	1,5	0,03	0,15	2,000
Cd	0,8	0,02	1,50	0,003
Co	9,0	0,40	3,00	0,001
Cr	3,0	0,08	3,00	0,020
Cu	1,5	0,25	1,50	0,003
Fe	5,0	0,30	1,50	0,400
Hg	300,0	1,50	30,00	0,004
K	3,0	0,02	75,00	1,000
Mg	0,2	0,01	0,15	0,007
Mn	1,5	0,09	0,60	0,002
Mo	45,0	0,20	7,50	0,003
Na	0,3	0,05	6,00	0,050
Ni	6,0	0,80	6,00	0,005
Pb	15,0	0,15	30,00	0,001
Si	90,0	2,50	5,00	0,700
Sn	150,0	0,50	60,00	0,002
Zn	1,5	0,30	1,50	0,003

Do skupiny atomové spektrometrie náleží metoda [11, s. 100; 28, s. 291; 38, s. 61]:

- Atomová absorpční spektrometrie s atomizací v plamenu (FAAS);
- Atomová absorpční spektrometrie s atomizací v grafitové peci (GFAAS);
- Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ETAAS);
- Atomová absorpční spektrometrie s generováním těkavých hydridů kovů (HGAAS)
- Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP–AES);
- Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP–MS);
- X–ray fluorescenční spektrometrie (XRF).

Tabulka 6: Standardizované metody analýzy kovů (As, Pb, Cu, Fe) v tucích, olejích a souvisejících produktech podle FAO [40, s. 8–12]

Standard	Analyzovaný kov	Metoda	Princip metody
Tuk a olej	As	AOAC 952.13	Kolorimetrie (diethyldithio-karbamát – kupral)
Tuk a olej	As	AOAC 942.17	Kolorimetrie (molybdenová modř)
Tuk a olej	As	AOAC 985.16	Atomová absorpční spektrometrie
Tuk a olej	Pb	AOAC 994.02 ISO 12193:2004 AOAC Ca 18c-91 (03)	Atomová absorpční spektrometrie – grafitová pec
Tuky a oleje, pro které se nevztahují jednotlivé standardy	Cu a Fe	AOAC 990.05 ISO 8294:1994 AOCS Ca 18b-91 (03)	Atomová absorpční spektrometrie – grafitová pec
Živočišné tuky	Cu a Fe	AOAC 990.05 ISO 8294:1994 AOCS Ca 18b-91 (03)	Atomová absorpční spektrometrie – grafitová pec
Rostlinné oleje	Cu a Fe	ISO 8294: 1994 AOAC 990.05 AOCS Ca 18b-91 (03)	Atomová absorpční spektrometrie
Rostlinné oleje	Pb	AOAC 994.02 ISO 12193: 2004 AOCS Ca 18c-91 (03)	Atomová absorpční spektrometrie
Olivový olej a olej z jeho pokrutin	Cu a Fe	ISO 8294:1994 AOAC 990.05	Atomová absorpční spektrometrie
Olivový olej a olej z jeho pokrutin	Pb	AOAC 994.02 ISO 12193:2004 AOCS Ca 18c-91(97)	Atomová absorpční spektrometrie

Vyjmenované metody se vzájemně liší svou citlivostí, detekčními limity a vhodností pro dané kovy. Srovnání detekčních limitů pro analyzované kovy je uvedeno v rámci tabulky 5 pro metodu FAAS, GFAAS, ICP–AES a ICP–MS [38, s. 63].

Obecně u metod AAS závisí detekční limity a optimalizace poměru signál *versus* šum za účelem získání grafu s lineární kalibrací na zvýšení intenzity záření, které vydává zdroj o specifické vlnové délce vhodné pro analýzu [39, s. 224].

Americká organizace FAO využívá k analýze kovů ve vzorcích tuků, olejů a produktů z nich standardizovaných metod založených především na principu AAS, ale i na principu kolorimetrie. Tyto metody jsou uvedeny v tabulce 6 [40, s. 8–12].

#### 4.1 Atomová absorpční spektrometrie

Metoda AAS (Atomoc Absorption Spectrometry) se hojně využívá v kvantitativní chemické analýze a slouží ke stanovení koncentrace prvků, které jsou schopny absorbovat záření o charakteristické vlnové délce. Vzorek materiálu se převede do tekutého roztoku, následně se atomizuje. Analyt se působením vysoké teploty ze zdroje záření dostane ze základního stavu do stavu excitovaného. Množství absorbovaného záření je úměrné počtu přítomných volných atomů, což vyjadřuje Lambert-Beerův zákon [38, s. 61; 41, s. 294]:

$$A_{\lambda} = \log I_0/I_t = \epsilon_{\lambda} \cdot b \cdot c \quad (1)$$

Kde:

$I_0$  – intenzita dopadajícího záření emitovaného světelným zdrojem [lm]

$I_t$  – intenzita vysílaného záření [lm]

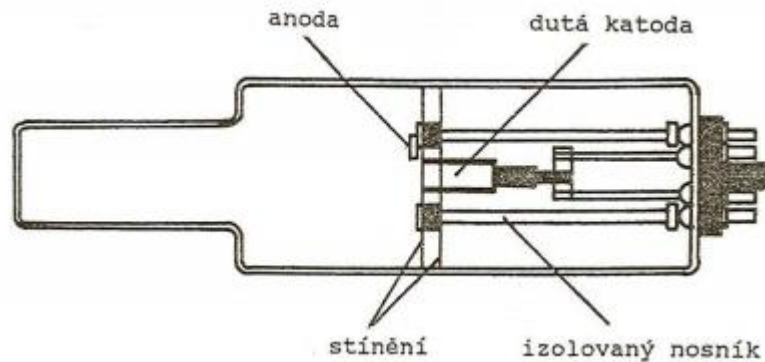
$A_{\lambda}$  – absorbance [1]

$\epsilon_{\lambda}$  – molární absorpční koeficient při vlnové délce  $\lambda$  [ $\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ]

$b$  – délka absorpční vrstvy [cm]

$c$  – koncentrace vzorku v roztoku [mol/l]

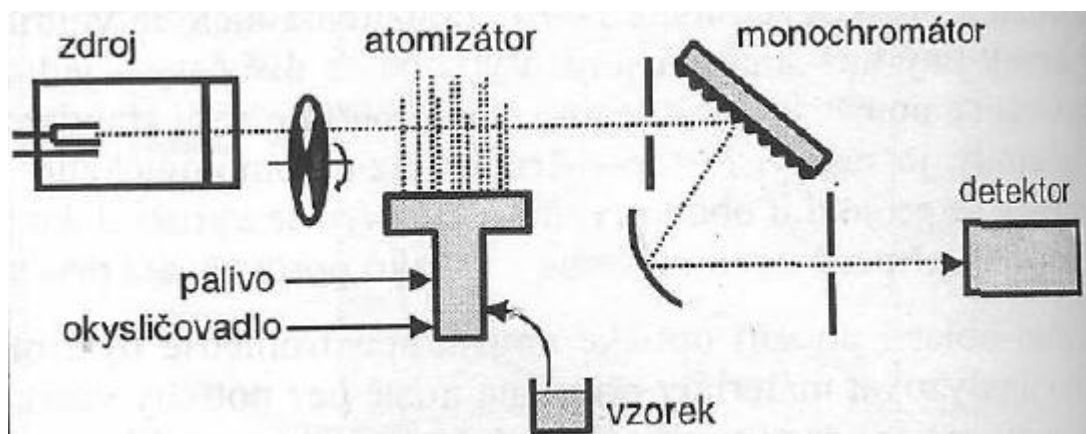
Samotný přístroj je kalibrován pomocí standardů a koncentrace vzorku je interpolována z kalibrační křivky [38, s. 61].



Obrázek 1: Výbojka s dutou katodou [42, s. 83]

Zdrojem záření může být výbojka s dutou katodou, bezelektrodová výbojka nebo superlampa. Nejčastěji je používána výbojka s dutou katodou naplněnou argonem, heliem či HCl a pro jednotlivé prvky existuje vždy katoda, která obsahuje právě tento element. Analyt je převeden do jemné mlhy v tzv. zmlžovači, nebulizéru. Následně je zaveden do hořáku atomizéru a společně s palivem a oxidovadlem shoří ve vysokoteplotním plamenu. Kovové prvky v plamenu absorbují paprsek vycházející z duté katody. Úbytek záření je pak úměrný koncentraci a je detekován např. fotonásobičem [35; 41, s. 294].

Schéma jednopaprskového atomového spektrometru je uvedeno na obrázku 2.



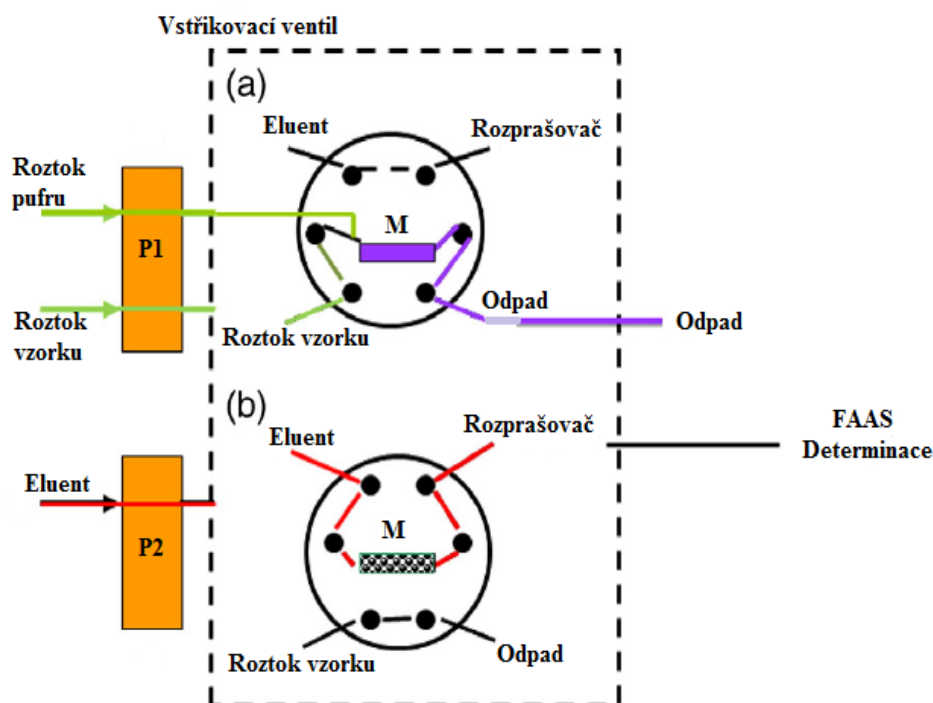
Obrázek 2: Schéma jednopaprskového atomového absorpčního spektrometru [43, s. 68]

Fotonásobič má uvnitř fotocitlivou katodu, anodu a systém dynod, které jsou zastoupeny v počtu 9–13. Celý fotonásobič musí být uzavřen v pouzdře nepropustném pro světlo a zpravidla bývá situován hned za vstupní štěrbinou monochromátoru. Principem je dopad fotonu na světlocitlivou vrstvu, ze které se vyrazí elektron. Ten je urychlen v elektrickém poli a přitažen první dynodou. Tím dojde k vyražení několika sekundárních elektronů, které putují k další dynodě [42, s. 83–87; 35].

#### 4.1.1 Plamenová atomová absorpční spektrometrie

Metodou FAAS (Flame Atomic Absorption Spectrometry) lze analyzovat vzorky uhlí, cementu, půdy, splaškových vod, potravin atd. [38, s. 60].

Základní vybavení přístroje obsahuje primární zdroj světla, který je vždy různý pro jednotlivé kovy a může jím být výbojka s dutou katodou (HCl) nebo bezelektroková výbojka. Zdroj vydává záření o charakteristické vlnové délce. Vzorek vstupuje do části, kde je přítomen vzduch (podle Venturiho principu) a rozprašovač (nebulizér). Obrázek 3 představuje schéma rozšířené instrumentace pro FAAS [38, s. 61].

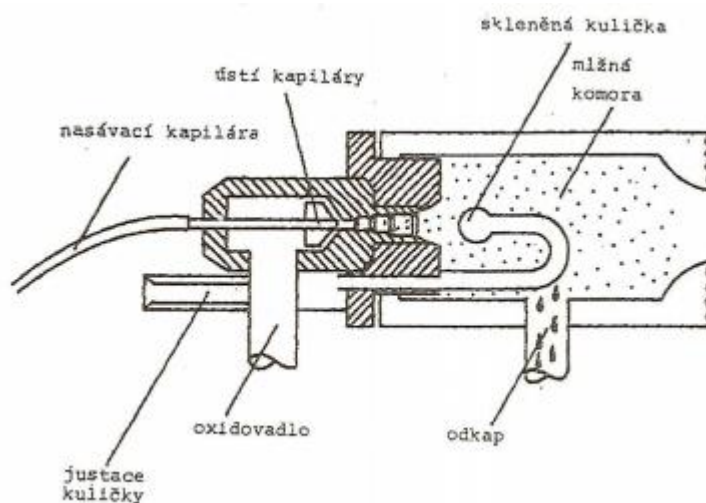


Obrázek 3: Schematický diagram instrumentace FAAS, upraveno podle [44, s. 94], P1, P2 – peristaltické pumpy, M – minikolona, (a) – načítání vzorku, (b) – vstříkování



Roztok putuje z rozprašovače, mísí se s palivem a oxidujícím plynem (vzduch, oxid dusný), následně dochází k tvorbě aerosolu, jehož částice jsou menší než 10  $\mu\text{m}$ . Aerosol poté prochází zdrojem atomizace (atomizátorem), kde je možné použít dva typy plamene, a to acetylen–vzduch (dosahuje teploty kolem 2400  $^{\circ}\text{C}$ ), acetylen–oxid dusný (dosahuje teploty cirká 2800  $^{\circ}\text{C}$ ). Díky zvolenému množství proudícího oxidujícího plynu můžeme získat plamen oxidační, redukční či stechiometrický. Vzorek aerosolu je převeden na oblak atomové páry, který je nyní schopen absorbovat charakteristické dopadající záření ze světelného zdroje. Procházející světlo je detekováno pomocí monochromátoru a detektoru [38, s. 61].

U metody FAAS se používají štěrbinové hořáky, které jsou dlouhé buď 50 mm, anebo 100 mm. Délka štěrbiny hořáku je úměrná hodnotě absorpance. Analyzovaný vzorek je veden spolu s oxidovadlem do plamene k pneumatickému zmlžovači (obrázek 4), kde je následně přeměněn na jemný aerosol [35; 42, s. 85].



Obrázek 4: Pneumatický zmlžovač s mlžnou komorou [42, s. 85]

#### 4.1.2 Atomová absorpční spektrometrie s grafitovou pecí

FAAS byla v posledních letech modifikována, princip metody zůstává stejný, jen se na místo plamene využívá elektricky vyhřívaná grafitová pec (metoda GFAAS, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry), která má tvar trubice. U metody GFAAS se vzorek zavádí přímo do trubice, ta se zahřívá za účelem odstranění rozpouštědla a hlavní složky z matrice. Poté je zbývající vzorek atomizován, všechny analyty jsou rozprašeny

a atomy jsou zadrženy uvnitř trubice. GFAAS se vyznačuje schopností víceprvkové simultánní analýzy s velmi nízkým detekčním limitem [38, s. 60, 61].

#### **4.1.3 Elektrotermická atomová absorpční spektrometrie**

Tato modifikace atomové absorpční spektrometrie pod zkratkou ETAAS (Electrothermal Atomic Spectrometry) se provádí v přítomnosti elektrotermického atomizátoru. Atomizátorem je grafitová trubička (kyveta) a pracuje v inertní atmosféře za přítomnosti argonu. Inertní plyn je vyhříván na teplotu potřebnou k atomizaci analytu pomocí elektrického proudu. Současně je však nutné atomizátor chladit. Nevýhodou při použití této metody je vyšší časová náročnost a možné vytékání analytu. Nicméně při srovnání s plamenovou technikou je ETAAS o dva až tři řády citlivější, tudíž je možné získat prvky vyskytující se v ultrastopových množstvích. V poslední době je také možné využít tuto metodu vhodně upravenými spektrometry i k přímé analýze pevných látek [36, s. 98; 37, s. 287, 288].

#### **4.1.4 Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou**

Metoda ICP–AES (Inductively Coupled Plasma–Atomic Emission Spectrometry) je založena na principu, kdy atomy a ionty produkované v plazmě jsou excitovány a vyzařují světlo. Intenzita emitovaného světla v závislosti na vlnové délce, která je specifická pro jednotlivé prvky, je úměrná koncentraci každého prvku obsaženého ve vzorku [41, s. 294].

#### **4.1.5 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou**

Další analytickou spektrální metodou je ICP–MS, která se tedy skládá z indukčně vázané plazmy (Inductively Coupled Plasma, ICP) jako zdroje kladně nabitých částic v kombinaci s hmotnostní spektrometrií (Mass Spectrometry, MS), která tyto částice detekuje. Z detekčních limitů uvedených v tabulce 5 vyplývá, že se jedná o velmi citlivou a přesnou metodu, kterou je vhodné využít i k analýze klinických materiálů, k měření izotopů, samotných prvků či molekul. Vzorky mohou být pevné, kapalné nebo plynné, přítomny buď v malém množství či v řádech kg, dále stabilní, anebo radioaktivní. Jednou z možných metod, kterou lze aplikovat také v analýze pro soudní účely, je právě MS [10, s. 1258; 45, s. 123–125; 46, s. 359].

Příslušenství přístroje tvoří plazmový zdroj, spojení neboli přechodná část, která je tvořena expanzní komorou. Vzorek se převede na pozitivně nebo negativně nabitě ionty a ty se následně oddělí. Stanovení probíhá na základě analýzy iontů podle jejich příslušných poměrů  $m/z$ , což znamená poměr hmotnosti iontu  $m$  k jeho náboji  $z$ . Plazmový zdroj je vysílán z radiofrekvenčního generátoru a indukční cívky, dále plazmovým hořákem, mlžnou komorou a zmlžovačem. Plazma vzniká v plazmovém hořáku v proudu inertního plynu argonu. Díky argonu a zmlžovači dochází v mlžné komoře k přeměně kapalného vzorku na aerosol, který putuje dále do hořáku. Indukčně vázaná plazma je velice vhodným zdrojem iontů. Skrz plazma prostupuje vzorek ve formě aerosolu, následně vzniká pára, potom atomy a ionty. Samotný spektrometr je spojen s plazmatem skrz expanzní komoru, která je od okolního prostředí izolována dvěma děliči tlaku. Na obou stranách děliče tlaku vzniká tlakový gradient, který iniciuje tvorbu ionizovaných částic. Ty vstupují do spektrometru a putují do detektoru, jejich signál je zesilován v elektronovém násobiči. Dopadem jednoho iontu vzniká kaskádový tok elektronů, což je výsledným signálem, jenž je dále zpracován [45, s. 123–125; 46, s. 359].

## II. PRAKTICKÁ ČÁST

## 5 PŘÍPRAVA ZÁKLADNÍCH ROZTOKŮ KOVŮ

Poněvadž nebyly k dispozici komerční standardy kovů s garantovanou koncentrací, postupovalo se přípravou vlastních základních roztoků rozpuštěním 1 g kationtu kovu vhodné soli v 1 l demineralizované vody. Nejdříve byla provedena standardizace výchozího základního roztoku o přibližné koncentraci 1 g kovu/l pro stanovení množství železa, niklu, mědi a zinku. K přípravě roztoků kovů byly použity krystalické hydráty dusičnanů kovů a pro přípravu roztoku chromu byl použit dichroman sodný.

### 5.1 Chemikálie k přípravě základních roztoků

Náležité informace o chemikáliích, které bylo možné z etiket prachovnic přečíst a s nimiž bylo dále pracováno pro přípravu roztoků, jsou uvedeny v následující tabulce 7 a 8.

Tabulka 7: Dostupné údaje o chemikáliích udaných na prachovnicích

Údaj	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Dodavatel	Lachema n. p. Brno, závod Neratovice				Lachema, Chemopol – Praha, Czechoslovakia
Obsah látky [%]	—	Min 98	Min 99	—	Min 99
Molární hmotnost [g/mol]	297,48	290,81	241,60	297,48	298,03
Nerozpustné látky ve vodě [%]	—	0,005	0,01	0,005	0,005
Kyselost (HNO <sub>3</sub> ) [%]	—	—	—	0,025	—
Ca <sup>2+</sup> [%]	—	—	—	—	0,01
Cl <sup>-</sup> [%]	—	0,002	—	0,001	—
Co <sup>2+</sup> [%]	—	0,1	—	—	—
Cu [%]	0,001	0,002	0,002	—	—
Fe <sup>3+</sup> [%]	—	0,01	0,005	—	—
Mn [%]	0,005	—	—	—	—
Na, K, Ca [%]	—	—	—	0,02	—
Pb [%]	—	—	—	0,005	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [%]	0,01	0,2	0,15	0,003	0,025
Zn <sup>2+</sup> [%]	0,001	—	—	—	—

Z uvedených sloučenin bylo naváženo vždy takové množství (podle vzorce 2 níže), abychom získali přibližnou koncentraci kovu, a to 1 g/l. Navážka byla kvantitativně převedena do odměrné baňky, rozpuštěna a doplněna destilovanou vodou spolu s 1 ml koncentrované HNO<sub>3</sub>.

Tabulka 8: Dostupné údaje o použité kyselině dusičné

HNO <sub>3</sub> , puriss. p. a., reag. ISO, reag. Ph. Eur	
Dodavatel	Sigma-Aldrich
Určené použití	Pro analýzu kovů pomocí dithiozonem
Koncentrace	65 %
Číslo CAS	7697-37-2
Molární hmotnost	63,1 g/mol
Bod varu	120,5 °C
Relativní hustota při 20 °C	1,37–1,41 g/cm <sup>3</sup>
Tenze par při 20 °C	8 mm Hg
Cl <sup>-</sup>	≤ 0,5 mg/kg
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	≤ 0,5 mg/kg
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	≤ 0,5 mg/kg
Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, <b>Cu</b> , Hg, Li, Mn, Pb, Sr, V	≤ 0,01 mg/kg
<b>Cr, Mo, Ni</b>	≤ 0,02 mg/kg
Al, Ge, K, Tl, <b>Zn</b>	≤ 0,05 mg/kg
Bi, Ca, <b>Fe</b> , Mg, Ti, Zr	≤ 0,1 mg/kg
Na	≤ 0,5 mg/kg

Dále ke standardizaci byly použity tyto chemikálie: titrační činidlo chelaton III, kyselina sulfosalicylová, octan sodný, vodný roztok amoniaku, indikátor murexid (1:100 KNO<sub>3</sub>) a eriochromová čern T, vše o čistotě p. a.

## 5.2 Výpočet navážky sloučenin kovů

Navážka byla počítána podle vzorce:

$$m_{sl.} = c \cdot \frac{M_{sl.}}{n \cdot M_{kovu}} \cdot V \quad (2)$$

Kde:

$m_{sl}$  – navážka sloučeniny kovu [g]

$c$  – požadovaná koncentrace kovu v roztoku [1 g/l]

$M$  – molární hmotnost [g/mol]

$n$  – počet molů kovu ve sloučenině [mol]

$V$  – objem odměrné baňky [0,1 l]

Tabulka 9: Hodnoty pro výpočet hmotnosti jednotlivých kovů ve sloučenině

Sloučenina	$M_{sl}$ [g/mol]	$M_{KOVU}$ [g/mol]	$n$ [mol]	$c$ [g/l]	$V$ [ l]	$m_{sl}$ [g]	Navážená $m_{sl}$ [g]
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	404,01	55,847	1	1	0,1	0,7234	0,7249
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	290,81	58,693	1	1	0,1	0,4955	0,4956
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	241,60	63,546	1	1	0,1	0,3796	0,4156
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	297,48	65,409	1	1	0,1	0,4548	0,4632
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	298,03	51,996	2	1	0,1	0,2866	0,2898

Vzorový výpočet pro navážení dusičnanu železitého jako zdroje železa podle vzorce (2):

$$m_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = c \cdot \frac{M_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}}{n \cdot M_{Fe^{3+}}} \cdot V = 1 \cdot \frac{404,01}{1 \cdot 55,847} \cdot 0,1 = 0,7234g$$

### 5.3 Postupy stanovení přesné koncentrace kovů

Pro zjištění přesné koncentrace kovů v připravených základních roztocích byla provedena přímá titrace (podle postupu doc. Dr. Rudolfa Přibila, DrSc., jak publikuje ve své knize Komplexometrie, 1977). Jako titrační činidlo byl použit chelaton III. Postupy titrací jsou heslovitě popsány níže [47, s. 146–211].

#### 5.3.1 Příprava odměrného roztoku EDTA

Pro výpočet navážky EDTA byl aplikován vzorec:

$$m_{EDTA} = c_{EDTA} \cdot V \cdot M_{EDTA} \quad (3)$$

Kde:

$m_{EDTA}$  – navážka EDTA [g]

$V$  – objem odměrné baňky [l]

$c_{EDTA}$  – koncentrace EDTA [mol/l]

$M_{EDTA}$  – molární hmotnost EDTA [g/mol]

$$m_{EDTA} = 0,025 \cdot 0,5 \cdot 372,24 = 4,6530 \text{ g}$$

Skutečná navážka EDTA:  $m_{EDTA\_naváženo} = 4,6567 \text{ g}$

Podle vzorce (3) byla vyjádřena a přepočítána skutečná koncentrace EDTA:

$$c_{EDTA} = \frac{m_{EDTA\_naváženo}}{M_{EDTA} \cdot V}$$
$$c_{EDTA} = \frac{4,6567}{372,24 \cdot 0,5} = 0,02502 \text{ mol/l}$$

### 5.3.2 Přesné stanovení $\text{Fe}^{3+}$ v roztoku

Ze zásobního roztoku kovu bylo odpipetováno 10 ml do titrační baňky. Dále bylo přidáno 50 ml destilované vody a 5 ml 10% roztoku octanu sodného. Roztok se zabarvil oranžovohnědě. Následoval přídavek 10 ml 2% roztoku kyseliny sulfosalicylové. Roztok nyní změnil barvu na tmavě červenou, pak byl zahříván na 40–50 °C. Zahřátý roztok se titroval odměrným 0,02502 M roztokem EDTA do žlutého zabarvení. Byla provedena 3 stanovení vedle sebe, spotřeby byly zapsány do tabulky.

### 5.3.3 Přesné stanovení $\text{Ni}^{2+}$ v roztoku

Ze zásobního roztoku kovu bylo odpipetováno 10 ml roztoku do titrační baňky, kam bylo přidáno 100 ml destilované vody a po kapkách (zhruba 10–15 kapek) koncentrovaný vodný amoniak a špetka murexidu (1:100  $\text{KNO}_3$ ). Titrovalo se odměrným 0,02502 M roztokem EDTA do fialového zabarvení. Provedena byla 3 stanovení vedle sebe, spotřeby byly zapsány do tabulky.

### 5.3.4 Přesné stanovení $\text{Cu}^{2+}$ v roztoku

Ze zásobního roztoku kovu bylo odpipetováno podíl 10 ml do titrační baňky. Následoval přídavek 90 ml destilované vody a 10 ml 1M  $\text{NH}_3$  ve vodě. Roztok se zabarvil do modra. Přidáním murexidu (1:100  $\text{KNO}_3$ ) se změnila barva roztoku na hnědožlutý. Titrováno bylo odměrným 0,02502 M roztokem EDTA do fialového zabarvení. Byla provedena 3 stanovení vedle sebe, spotřeby byly zapsány do tabulky.



### 5.3.5 Přesné stanovení $Zn^{2+}$ v roztoku

Ze zásobního roztoku kovu bylo odpipetováno 10 ml roztoku do titrační baňky. K odpipetovanému objemu bylo přidáno 90 ml destilované vody. Následovala neutralizace roztoku pomocí 0,5 M NaOH. Dále byly přidány 2 ml pufru (pH = 10) a indikátor erichromová čerň T, roztok se zabarvil fialově. Titrovalo se odměrným 0,02502 M roztokem EDTA do tmavě modrého zabarvení. Provedena byla 3 stanovení vedle sebe, spotřeby byly zapsány do tabulky.

### 5.3.6 Přesné stanovení Cr v roztoku

Sloučenina  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$  sloužila jako základní látka bez nutnosti stanovení přesné koncentrace Cr a tak zde titrace nebyla provedena.

### 5.3.7 Stanovení obsahu kovu Fe, Ni, Cu, Zn v zásobních roztocích

Ze získané spotřeby titračního činidla ( $V_{EDTA}$ ) a jeho skutečné koncentrace ( $c_{EDTA}$ ), molární hmotnosti příslušného kovu ( $M_{KOV}$ ) a alikvotního podílu (10) byla zjištěna skutečná hmotnost kovu ( $m_{KOV}$ ) ve 100 ml roztoku.

$$m_{kov} = c_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot M_{kov} \cdot 10 \quad (4)$$

Kde:

$m_{KOV}$  – skutečná hmotnost příslušného kovu v roztoku [g/100 ml]

$c_{EDTA}$  – skutečná koncentrace EDTA [mol/l]

$V_{EDTA}$  – spotřeba titračního činidla [l]

$M_{kov}$  – molární hmotnost kovu [g/mol]

10 – alikvotní podíl (ze 100 ml odměrné baňky bylo odpipetováno 10 ml do baňky titrační, tedy  $\frac{100ml}{10ml} = 10$ ) [1]

Vzorový výpočet skutečné koncentrace železa v roztoku podle vzorce (4):

$$m_{Fe} = c_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot M_{Fe} \cdot 10$$

$$m_{Fe} = 0,02502 \cdot 7,30 \cdot 10^{-3} \cdot 55,845 \cdot 10 = 0,1020 \text{ g/100 ml}$$

Tabulka 10: Hodnoty pro stanovení množství kovu v zásobních roztocích

Kov	$c_{\text{EDTA}}$ [mol/l]	$V_{\text{EDTA}}$ [ $10^{-3}$ l]	$M_{\text{kov}}$ [g/mol]	$m_{\text{KOV}}$ [g/100 ml]	Prům. $m_{\text{KOV}}$ [g/100 ml]
Fe	0,02502	7,30	55,845	0,1020	0,1029
		7,40		0,1034	
		7,40		0,1033	
Ni	0,02502	7,20	58,693	0,1057	0,1057
		7,30		0,1072	
		7,10		0,1043	
Cu	0,02502	7,10	63,546	0,1129	0,1124
		7,10		0,1129	
		7,00		0,1113	
Zn	0,02502	6,30	65,380	0,1031	0,1044
		6,35		0,1039	
		6,50		0,1063	
Cr	0,02502	7,30	55,845	0,1020	0,1029
		7,40		0,1034	
		7,40		0,1033	

### 5.3.8 Stanovení množství kovu Cr v zásobním roztoku

Pro výpočet skutečné koncentrace chromu byl použit vzorec (5):

$$c_{\text{Cr}} = \frac{n_{\text{Cr}} \cdot m_{\text{sl\_navázeno}}}{V \cdot M_{\text{Cr}}} \quad (5)$$

Kde:

$c_{\text{Cr}}$  – skutečná koncentrace Cr [mol/l]

$n$  – počet molů Cr ve sloučenině [mol]

$m_{\text{sl\_navázeno}}$  – skutečná navážka  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$V$  – objem odměrné baňky [l]

$M_{\text{Cr}}$  – Molární hmotnost Cr [g/mol]

Vzorový výpočet koncentrace Cr v roztoku podle vzorce (5):

$$c_{\text{Cr}} = \frac{2 \cdot 0,2898}{0,1 \cdot 51,9961} = 0,1115 \text{ mol/l}$$

## 5.4 Příprava kalibračních roztoků

Byla připravena kalibrační řada roztoků kovů. Podle doporučené vlnové délky poskytovatele programu ovládající spektrometr charakteristické pro analyzovaný kov a následně odezvy ve formě absorpance specifické pro daný rozsah koncentrací kalibračních roztoků sledovaného kovu byla z grafu získána rovnice regrese, pomocí níž byla dopočítána skutečná koncentrace kovu v analyzovaném vzorku.

Kalibrační řada pro Cu, Cr, Ni, Fe a Zn vycházela z koncentrace základních roztoků o koncentraci 1 g/l pro jednotlivé kovy. Ředěním základního roztoku bylo dosaženo požadovaných koncentrací 1000 µg/l, 500 µg/l, 200 µg/l, 100 µg/l a 50 µg/l. Ke každému naředěnému roztoku kovu byly přidány 0,4 ml koncentrované HNO<sub>3</sub>.

### 5.4.1 Skutečná koncentrace kalibračních roztoků

V tabulce 10 jsou uvedeny hodnoty skutečné koncentrace roztoků kovů, s nimiž se pracovalo. Výpočty koncentrací byly provedeny podle vzorce (6).

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \quad (6)$$

Kde:

$c_1$  – koncentrace kalibračního roztoku kovu [mol/l]

$V_1$  – objem odměrné baňky, ve které je kalibrační roztok [l]

$c_2$  – koncentrace ředěného kalibračního roztoku [mol/l]

$V_2$  – objem odměrné baňky, ve které je ředěný kalibrační roztok [l]

Dále byla zjištěna skutečná koncentrace Cr vycházející ze vzorce (6) a tabulky 10, kde jsou uvedeny hodnoty přítomného kovu ve 100 ml roztoku kovu.

Tabulka 11: Koncentrace kalibračních roztoků kovů

Cr					
Požadovaná koncentrace [ $\mu\text{g/l}$ ]	1000	500	200	100	50
Skutečná koncentrace [ $\mu\text{g/l}$ ]	1115	557	223	111	56
Cu					
Požadovaná koncentrace [ $\mu\text{g/l}$ ]	1000	500	200	100	50
Skutečná koncentrace [ $\mu\text{g/l}$ ]	1124	562	225	112	56
Fe					
Požadovaná koncentrace [ $\mu\text{g/l}$ ]	1000	500	200	100	50
Skutečná koncentrace [ $\mu\text{g/l}$ ]	1029	515	206	103	51
Ni					
Požadovaná koncentrace [ $\mu\text{g/l}$ ]	1000	500	200	100	50
Skutečná koncentrace [ $\mu\text{g/l}$ ]	1057	529	211	106	53
Zn					
Požadovaná koncentrace [ $\mu\text{g/l}$ ]	1000	500	200	100	50
Skutečná koncentrace [ $\mu\text{g/l}$ ]	1044	522	209	104	52

## 6 ANALYZOVANÉ OLEJE A TUKY

Analyzovány byly vzorky olejů a tuků běžně dostupných v obchodních řetězcích a používaných v gastronomii, ale i méně tradiční či méně známé vzorky olejů od firmy Nobilis Tilia s. r. o., Krásná Lípa, laboratoře přírodní kosmetiky, sloužící nejen k výživě, ale i jako součást kosmetických přípravků.

Některé z olejů byly v bio kvalitě nebo lisovány za studena.

Tabulka 12: Běžné vzorky tuků a olejů z prodejních sítí obchodních řetězců

Vzorek	Specifikace	Země původu	Značka/výrobce	Číslo šarže	Minimální trvanlivost do
Extra panenský olivový olej	Extrakce za studena, kategorie superior	Řecko	TÜV-CERT, PHYSIS	LOTO12114	31/12/2014
Extra panenský olivový olej	*	Španělsko	Kasier Franz Josef, Exklusive	L_1812868	29/6/2014
Rostlinný jedlý slunečnicový olej	Jednodruhový	*	Lukana, Glencore Grain CZECH, s r. o.	*	30/5/2017
Rostlinný jedlý slunečnicový olej	Jednodruhový	Maďarsko	Vitae d'Oro, Lutencia	224L	*
Rostlinný jedlý řepkový olej	Nízkoerukový	Česká republika	Usti Oils, s r. o., ČR	*	15/12/2015
Rostlinný jedlý řepkový olej	Jednodruhový, nízkoerukový	Česká republika	Lukana, Glencore Grain CZECH, s r. o.	*	15/5/2017
Máslo	Jihočeské, 82 % tuku	*	MADETA a. s.	13	13/04/2016
Omega, tuk 100 % jedlý	Jednodruhový, palmové rostlinné tuky	*	Beluša FOODS, s r. o., Slovenská republika	*	17/10/2016
Sádlo vepřové	Domácí	*	*	*	*

\* Údaje nebyly uvedeny nebo byly nečitelné.

Tabulka 13: Vývojové vzorky olejů od firmy Nobilis Tilia, s. r. o.

Vzorek	Datum expirace
Olej z pšeničných klíčků A – starší nedatován	*
Olej z pšeničných klíčků B – čerstvý	26. 10. 2016
Bio olej z černého kmínu	30. 11. 2016
Nimbový olej	30. 9. 2017
Tamanu olej	30. 12. 2019
Karanjový olej	*
Bio olivový olej	30. 12. 2016
Olej z kukuřičných klíčků	30. 11. 2016
Bio slunečnicový olej	30. 3. 2017
Bio lískový olej	31. 5. 2016
Olej z vinných hroznů lisovaný za studena	6. 10. 2016
Ricinový olej	30. 11. 2017
Brusnicový olej	27. 10. 2017
Palmový olej CAROTINO	5. 8. 2017

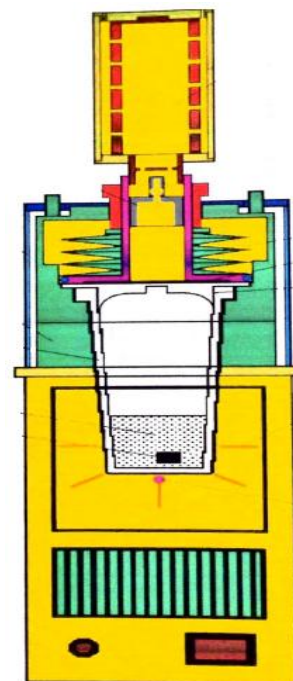
\* Údaje nebyly uvedeny.

## 7 MINERALIZACE

K mineralizaci analytických vzorků je možno využít celé řady postupů zmíněných výše. Nicméně moderní postupy pro mnohé vzorky (matrice) doporučují mikrovlnnou mineralizaci.

### 7.1 Použitý přístroj pro mineralizaci

K mineralizaci analytických vzorků sloužil laboratorní přístroj Ertec-Magnum II (vyobrazen na obrázku níže), díky kterému probíhal rozklad analytických vzorků působením mikrovln mokrou cestou v uzavřené vysokotlaké nádobě. Toto vysokotlaké rozkladné zařízení s vestavěným řízením tlaku v reakční nádobě a za sledování teploty umožňuje zpracování vzorků za vysokého tlaku, anebo při tlaku atmosférickém, za využití volitelného adaptéru pro otevřený rozkladný systém. Princip spočívá v tom, že mikrovlny jsou v médiu (směsích koncentrovaných kyselin) používaných pro rozklad účinně absorbovány a poté, co kyseliny dosáhnou svého bodu varu, dojde ke zvýšení tlaku a teploty. Tímto způsobem je urychlen rozklad vzorku, který je tak připraven pro kteroukoliv další analytickou metodu [48].



Obrázek 5: Mineralizátor Ertec-Magnum II a jeho řez funkční částí [48 ]

Důležité parametry použitého mineralizátoru jsou uvedeny v následující tabulce.

*Tabulka 14: Parametry mineralizátoru Ertec-Magnum II*

Výrobce	Ertec, Wroclaw, Polsko
Reakční kelímek	Hostaflon (PTFE)
Objem reakčního kelímku	108 cm <sup>3</sup>
Software	MAGNUM V2 2.0

## 7.2 Mineralizace vzorků

Na analytických vahách bylo naváženo vždy 0,5 g s přesností na čtyři desetinná místa vzorku oleje či tuku přímo do mineralizačního rozkladného teflonového kelímku. Do kelímku byl ke vzorku přidán 1 ml H<sub>2</sub>O a 5 ml HNO<sub>3</sub>. Kelímek byl uzavřen teflonovým víčkem a vložen do ocelového pláště přístroje, na povrch víčka byla položena titanová manžeta. Kelímek s manžetou byl utěsněn horním dílem tlakové rozkladné hlavy, do které se vložila pojistka. Díl byl chráněn plastovým krytem. Poslední nasazenou součástí byl adaptér pro uzavřené rozklady. Za stále proudící studené vody napojené na přístroj byla zahájena mineralizace vzorků podle nastaveného programu (viz tabulka 15) softwaru MAGNUM V2 2.0.

*Tabulka 15: Použitý program pro mineralizaci vzorku*

Cyklus	Čas [min]	Příkon [% max. příkonu]	Horní tlaková mez [bar]	Dolní tlaková mez [bar]	Max. teplota [°C]
1	6	60	20	17	300
2	5	80	33	30	300
3	10	100	45	42	300

Jakmile u mineralizovaného vzorku doběhl třetí cyklus, vzorek se v přístroji zchladi na přijatelnou teplotu za současného poklesu tlaku v nádobě, kdy bylo možné bezpečně odebírat součásti přístroje v pořadí, ve kterém byly nasazovány. Z teflonového kelímku byl kvantitativně převeden mineralizát do odměrné baňky o objemu 20 nebo 25 ml s následným doplněním destilované vody po rysku. Tímto způsobem byly zmineralizovány všechny oleje a tuky uvedené v tabulce 12 a 13, přičemž pro jeden druh oleje či tuku byly provedeny tři navážky vedle sebe s následnou mineralizací. Jen u vzorku oleje



z pšeničných klíčků označeného jako B – čerstvý byla navážka provedena čtyřikrát vedle sebe. Další postup byl zcela shodný s ostatními vzorky. Po každé mineralizaci jednoho druhu oleje nebo tuku následoval proces čištění (viz tabulka 16), kdy do teflonového kelímku bylo na místo vzorku napipetováno 5 ml směsi  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}$  v poměru 1 : 2,5. Touto směsí byly vyplachovány i odměrné baňky pro mineralizát.

*Tabulka 16: Použitý program čištění směsí  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}$  v poměru 1 : 2,5*

Cyklus	Čas [min]	Příkon [% max. příkonu]	Horní tlaková mez [bar]	Dolní tlaková mez [bar]	Max. teplota [°C]
1	6,15	80	33	30	300

## 8 STANOVENÍ JEDNOTLIVÝCH KOVŮ SPEKTROMETREM

Obsahy kovů v mineralizovaných vzorcích olejů a tuků byly stanoveny atomovým absorpčním dvoupaprskovým spektrofotometrem GBC 933 AA metodu plamene. Parametry přístroje jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 17: Parametry atomového absorpčního spektrometru GBC 933 AA

Výrobce	GBC Austrálie	
Software	Avanta (verze 1.33)	
Katodová lampa	Analyzovaný kov	Vlnová délka [nm]
	Chrom	357,9
	Měď	324,7
	Železo	248,3
	Nikl	232,0
	Zinek	213,9

Nejdříve byla do přístroje vložena katodová lampa pro analyzovaný kov, která se musela dostatečně nažhavit, aby získaná odezva byla co nejvyšší. Pomocí softwaru Avanta (verze 1.33) byly nastaveny další důležité parametry pro měření, které byly vhodné pro analyzované kovy a jejich koncentrace (viz tabulka 18 a 19).

Tabulka 18: Parametry nastavení pro měření a kalibraci u jednotlivých kovů

Měření pro Cr, Cu, Fe, Ni, Zn	
Metoda měření	Integrace
Čas odečítání signálu [s]	3
Opakování odečítání signálu	3
Kalibrace pro Cr, Cu, Fe, Ni, Zn	
Kalibrační vyhodnocení	Lineární, metoda nejmenších čtverců
Jednotky koncentrace	µg/l
Počet desetinných míst koncentrace	3
Hodnota spolehlivosti	R
Limit správnosti kalibrace	0,950
Nulování po každém vzorku	Ano
Nulování mezi kalibračními roztoky	Ano
Měření slepého vzorku po kalibraci	Ano

Tabulka 19: Specifické parametry nastavení instrumentace pro jednotlivé kovy

Parametr	Cr	Cu	Fe	Ni	Zn
Proud zdroje [mA]	5	3	5	4	5
Vlnová délka [nm]	357,9	324,7	248,3	213,9	232,0
Šířka štěrbin [nm]	0,2	0,5	0,2	0,2	0,5
Výška štěrbin	Normální				
Typ plamene *	Redukční	Oxidační			

\* Přesná úprava průtoku paliva podle dosažené odezvy.

Jako první byly proměřeny kalibrační řady analyzovaného kovu při odpovídající vlnové délce, kterou uvádí přímo i výrobce spektrometru ve svých materiálech.

Jednotlivé koncentrace kalibračních roztoků (viz tabulka 11) byly vzestupně proměřeny na přítomnost analyzovaného kovu. Kalibrační přímka byla proměřena i po sérii 6 až 9 jednotlivých měření vzorků. Po získání lineární přímky závislosti absorbance na koncentraci kalibračních roztoků vyhodnocené přístrojem bylo možné měřit připravené vzorky. Jak vzorky olejů a tuků, tak i kalibrační roztoky byly analyzovány přímo z připravených odměrných baněk pomocí kapiláry spektrometru, která analyt odebírala do zmlžovače a plamene, a to vždy ve třech opakováních. Mezi jednotlivým opakováním v rámci měření jednoho vzorku nebo jedné koncentrace byla vždy z odměrné baňky nasávána směs  $H_2O$  a  $HNO_3$  (směs 100 ml  $H_2O$  a 0,7 ml  $HNO_3$ ) jako vzorek s nulovou koncentrací kovů nebo jako blank. Po proměření analyzovaného kovu u všech vzorků olejů a tuků byla vyměněna zchladlá katodová lampa pro další zjišťovaný kov a celý pracovní postup se opakoval. Údaje, které software zpracoval a vyhodnotil, byly použity k dalším početním operacím (viz následující kapitola a příloha II).

## 9 VÝSLEDKY A DISKUSE

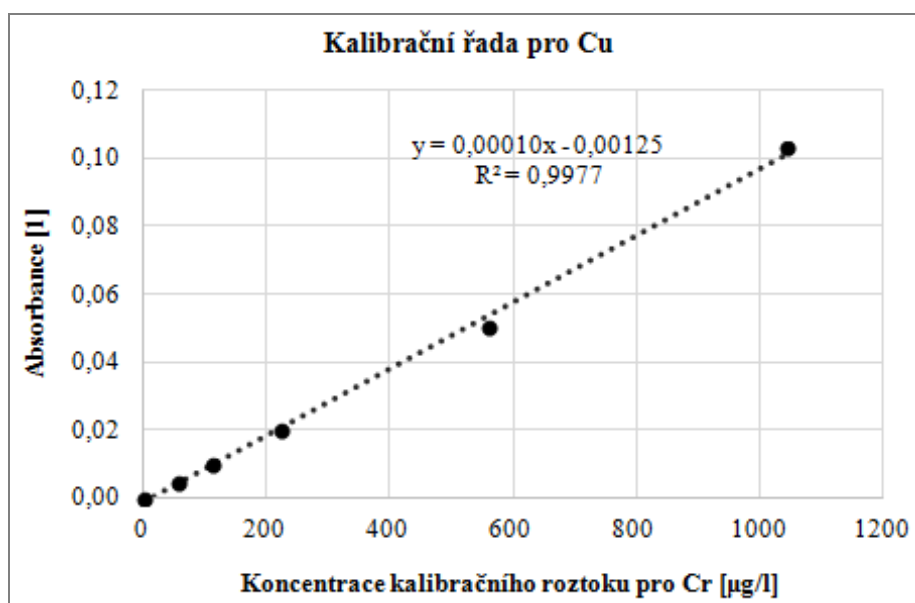
### 9.1 Výpočet koncentrace kovů v olejích a tucích

Pro získání hodnoty koncentrace kovů (Cr, Cu, Fe, Ni a Zn) ve vzorcích tuků a olejů bylo nutné nejdříve sestavit graf závislosti absorbance na koncentraci zjišťovaného kovu v kalibrační řadě. Postup pro výpočet obsaženého Cu ve vzorku bio olivového oleje dodaného firmou Nobilis Tilia, s r. o. je uveden v následujících bodech.

- a) Z proměřených hodnot absorbance Cu (uvedených níže v tabulce) pro kalibrační roztoky o příslušné koncentraci tohoto kovu byla získána přímka grafu (lineární závislost) a k ní příslušná rovnice regrese.

Tabulka 20: Hodnoty absorbance u připravených standardů pro stanovení Cu

Skutečná koncentrace standardu [ $\mu\text{g/l}$ ]	Absorbance Cu [1]			
	1. měření	2. měření	3. měření	průměr
0,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
56,2	0,0050	0,0047	0,0051	0,0049
112,4	0,0098	0,0100	0,0102	0,0100
224,7	0,0201	0,0204	0,0203	0,0203
561,8	0,0504	0,0506	0,0504	0,0505
1044,2	0,1025	0,1034	0,1042	0,1033



Graf 1: Graf závislosti absorbance na koncentraci Cu v kalibrační řadě

- b) Z rovnice regrese kalibrační přímky  $A = 0,00010c_{\text{reg}} - 0,00125$  byla pomocí proměřené absorbance získána hodnota pro  $c_{\text{reg}}$ .

Tabulka 21: Hodnoty  $c_{\text{reg}}$  pro Cu

Měření	Absorbance [1]			$c_{\text{reg}}$ [ $\mu\text{g/l}$ ]		
1.	0,0005	0,0007	0,0003	17,5	19,5	15,5
2.	0,0003	0,0004	0,0004	15,0	16,5	16,0
3.	0,0008	0,0008	0,0007	20,5	20,0	19,0

Vzorový výpočet  $c_{\text{reg}}$  pro Cu:

$$c_{\text{reg}} = \frac{0,0005 + 0,00125}{0,00010} = 17,5 \mu\text{g/l}$$

- c) Hodnoty  $c_{\text{reg}}$  sloužily pro konečný výpočet skutečné koncentrace Cu, která byla vyjádřena podle následujícího vzorce, kde:

$$c_{\text{Cu}} = c_{\text{reg}} \cdot \frac{1}{m_1} \cdot V \text{ [}\mu\text{g/g]}$$

$c$  – skutečná koncentrace kovu ve vzorku [ $\mu\text{g/g}$ ]

$m$  – navážka vzorku [g]

$V$  – objem odměrné baňky, do které byl převeden vzorek po mineralizaci [ml]

$$c_{\text{Cu}} = c_{\text{reg}} \cdot \frac{1}{m_1} \cdot V = 17,5 \cdot \frac{1}{0,5433} \cdot 20 \cdot 10 = 0,6442 \mu\text{g/g}$$

Tabulka 22: Hodnoty skutečné koncentrace Cu ve vzorku olivového oleje

Měření	$m$ [g]	$V$ [ml]	$c_{\text{Cu}}$ [ $\mu\text{g/g}$ ]		
1.	0,5433	20	0,6442	0,7178	0,5706
2.	0,5356	20	0,5601	0,6161	0,5975
3.	0,5233	20	0,7835	0,7644	0,7262

- d) Na závěr byl vypočítán průměr pro skutečnou koncentraci Cu ve vzorku olivového oleje s následným výpočtem směrodatné odchylky a relativní směrodatné odchylky metodou Deana–Dixona [49].

Tímto způsobem bylo postupováno pro vyhodnocení Cu, Cr, Fe, Ni a Zn ve všech analyzovaných vzorcích.

## 9.2 Výsledky stanovení koncentrací kovů v olejích a tucích

Výsledky měření jsou jak pro analyzované oleje a tuky běžně se vyskytujících v domácnostech a obchodních sítích, tak vývojové vzorky firmy Nobilis Tilia s r. o. shrnuty v následujících tabulkách, sumárně pak v rámci přílohy II. Výsledné hodnoty průměrné koncentrace kovu ve vzorku spolu se směrodatnou odchylkou jsou zaokrouhleny na tři desetinná místa, relativní směrodatná odchylka na dvě desetinná místa.

*Tabulka 23: Koncentrace kovů analyzovaných v olivovém extra panenském oleji (země původu Řecko)*

Kov	Koncentrace kovu [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	1,405	0,141	10,03
Cu	0,381	0,088	23,11
Fe	1,364	0,445	32,63
Ni	1,093	0,900	82,32
Zn	1,241	0,359	28,90

*Tabulka 24: Koncentrace kovů analyzovaných v olivovém extra panenském oleji (země původu Španělsko)*

Kov	Koncentrace kovu [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	N. D.*	—	—
Cu	0,200	0,076	38,14
Fe	0,593	0,086	14,48
Ni	1,492	1,006	67,43
Zn	0,314	0,097	30,81

\* N. D. kov nebyl přístrojem detekován za daných podmínek měření.

Tabulka 25: Koncentrace kovů analyzovaných v slunečnicovém oleji (Lukana)

Kov	Koncentrace kovu [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	N. D.*	—	—
Cu	0,184	0,081	44,15
Fe	0,064	0,004	5,64
Ni	2,276	0,886	38,96
Zn	1,770	0,336	18,96

Tabulka 26: Koncentrace kovů analyzovaných ve slunečnicovém oleji (Vitae d'Oro)

Kov	Koncentrace kovu [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	N. D.*	—	—
Cu	0,382	0,241	62,90
Fe	N. D.*	—	—
Ni	2,064	1,389	67,31
Zn	1,325	0,713	53,86

Tabulka 27: Koncentrace kovů analyzovaných v rostlinném řepkovém oleji nízkoerukovém (Usti Oils)

Kov	Koncentrace kovu [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	0,245	0,218	88,62
Cu	0,192	0,076	39,26
Fe	N. D.*	—	—
Ni	1,207	0,724	59,96
Zn	1,324	0,392	29,65

Tabulka 28: Koncentrace kovů analyzovaných v řepkovém oleji nízkoerukovém (Lukana)

Kov	Koncentrace kovu [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	N. D.*	—	—
Cu	0,182	0,125	68,77
Fe	0,134	0,154	114,65
Ni	0,464	0,195	42,00
Zn	1,259	0,228	18,10

Tabulka 29: Koncentrace kovů analyzovaných v másle (Madeta)

Kov	Koncentrace kovu [µg/g]	Směrodatná odchylka [µg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	N. D.*	—	—
Cu	0,319	0,201	0,63
Fe	0,096	0,043	0,44
Ni	0,809	0,181	0,22
Zn	1,107	0,752	0,68

Tabulka 30: Koncentrace kovů analyzovaných v rostlinném 100 % tuku Omega

Kov	Koncentrace kovu [µg/g]	Směrodatná odchylka [µg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	N. D.*	—	—
Cu	0,783	0,387	49,42
Fe	2,418	0,684	28,28
Ni	1,914	0,878	45,84
Zn	0,804	0,074	9,21

Tabulka 31: Koncentrace kovů analyzovaných ve vepřovém domácím sádle

Kov	Koncentrace kovu [µg/g]	Směrodatná odchylka [µg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	N. D.*	—	—
Cu	0,336	0,198	59,02
Fe	0,257	0,408	158,86
Ni	2,105	1,185	56,30
Zn	0,454	0,308	67,86

Tabulka 32: Koncentrace kovů analyzovaných v oleji z pšeničných klíčků A – starší nedatován (Nobilis Tilia)

Kov	Koncentrace kovu [µg/g]	Směrodatná odchylka [µg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	2,221	0,166	7,46
Cu	N. D.*	—	—
Fe	19,346	0,420	2,17
Ni	N. D.*	—	—
Zn	42,461	0,383	0,90



Tabulka 33: Koncentrace kovů analyzovaných v oleji z pšeničných klíčků B – čerstvý (Nobilis Tilia)

Kov	Koncentrace kovu [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	N. D.*	—	—
Cu	N. D.*	—	—
Fe	42,473	2,131	0,05
Ni	N. D.*	—	—
Zn	15,618	0,392	0,03

Tabulka 34: Koncentrace kovů analyzovaných v bio oleji z černého kmínu (Nobilis Tilia)

Kov	Koncentrace kovu [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	7,431	0,202	2,71
Cu	1,421	0,132	9,32
Fe	N. D.*	—	—
Ni	3,607	1,242	34,43
Zn	1,631	0,453	27,75

Tabulka 35: Koncentrace kovů analyzovaných v nimbovém oleji (Nobilis Tilia)

Kov	Koncentrace kovu [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	N. D.*	—	—
Cu	1,111	0,117	10,52
Fe	N. D.*	—	—
Ni	2,179	0,926	42,49
Zn	0,942	0,184	19,52

Tabulka 36: Koncentrace kovů analyzovaných v tamanu oleji (Nobilis Tilia)

Kov	Koncentrace kovu [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	1,090	0,497	45,59
Cu	1,929	0,129	6,71
Fe	N. D.*	—	—
Ni	3,360	1,006	29,95
Zn	0,625	0,180	28,88

Tabulka 37: Koncentrace kovů analyzovaných v karanjovém oleji (*Nobilis Tilia*)

Kov	Koncentrace kovu [µg/g]	Směrodatná odchylka [µg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	N. D.*	—	—
Cu	0,996	0,140	14,05
Fe	1,406	0,297	21,13
Ni	2,582	1,285	49,77
Zn	1,818	0,539	29,64

Tabulka 38: Koncentrace kovů analyzovaných v bio olivovém oleji (*Nobilis Tilia*)

Kov	Koncentrace kovu [µg/g]	Směrodatná odchylka [µg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	0,318	0,256	80,56
Cu	0,664	0,075	11,32
Fe	N. D.*	—	—
Ni	1,225	0,876	71,48
Zn	0,888	0,454	51,18

Tabulka 39: Koncentrace kovů analyzovaných v oleji z kukuřičných klíčků (*Nobilis Tilia*)

Kov	Koncentrace kovu [µg/g]	Směrodatná odchylka [µg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	N. D.*	—	—
Cu	1,172	0,166	14,14
Fe	1,908	0,874	45,80
Ni	2,236	1,115	49,86
Zn	2,226	0,195	8,75

Tabulka 40: Koncentrace kovů analyzovaných v bio slunečnicovém oleji (*Nobilis Tilia*)

Kov	Koncentrace kovu [µg/g]	Směrodatná odchylka [µg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	3,312	2,129	64,27
Cu	0,173	0,126	72,84
Fe	6,850	3,003	43,84
Ni	N. D.*	—	—
Zn	2,579	1,141	44,23

Tabulka 41: Koncentrace kovů analyzovaných v bio liskovém oleji (*Nobilis Tilia*)

Kov	Koncentrace kovu [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	N. D.*	—	—
Cu	N. D.*	—	—
Fe	5,293	3,515	66,40
Ni	N. D.*	—	—
Zn	3,409	0,667	19,56

Tabulka 42: Koncentrace kovů analyzovaných v oleji z vinných hroznů lisovaného za studena (*Nobilis Tilia*)

Kov	Koncentrace kovu [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	N. D.*	—	—
Cu	0,103	0,052	50,32
Fe	6,161	4,579	74,33
Ni	N. D.*	—	—
Zn	5,173	3,210	62,04

Tabulka 43: Koncentrace kovů analyzovaných v ricinovém oleji (*Nobilis Tilia*)

Kov	Koncentrace kovu [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	N. D.*	—	—
Cu	0,194	0,076	39,36
Fe	3,639	2,923	80,32
Ni	N. D.*	—	—
Zn	0,244	0,196	80,37

Tabulka 44: Koncentrace kovů analyzovaných v brusnicovém oleji (*Nobilis Tilia*)

Kov	Koncentrace kovu [μg/g]	Směrodatná odchylka [μg/g]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	N. D.*	—	—
Cu	0,288	0,109	37,69
Fe	5,735	3,597	62,73
Ni	N. D.*	—	—
Zn	0,515	0,483	93,80

Tabulka 45: Koncentrace kovů analyzovaných v palmovém oleji CAROTINO (Nobilis Tilia)

Kov	Koncentrace kovu [ $\mu\text{g/g}$ ]	Směrodatná odchylka [ $\mu\text{g/g}$ ]	Relativní směrodatná odchylka [%]
Cr	N. D.*	—	—
Cu	0,511	0,160	31,41
Fe	3,796	1,492	39,31
Ni	N. D.*	—	—
Zn	0,858	0,341	39,76

### 9.3 Diskuze

Analýzy byly provedeny pro 23 rozdílných olejů a tuků pro komerčně dostupné vzorky z obchodní sítě nebo dodané firmou Nobilis Tilia jako vývojové vzorky. Vzorky byly analyzovány na přítomnost a obsahu mědi, chromu, železa, niklu a zinku. Vzorky k analýze byly převedeny do vodného roztoku mikrovlnou mineralizací a následně analyzovány pomocí atomové absorpční spektrometrie s atomizací v plamenu.

Vzorky olejů a tuků byly navažovány a analyzovány vždy tři vedle sebe s tím, že každý vzorek byl po automatickém nadávkování do spektrometru třikrát proměřen přístrojem po 3 sekundách kontinuálního odečítání signálu. Ze třech těchto měření přístroj uvedl výsledky jako průměr. Celkově tedy data pro jednotlivé kovy v tabulkách jsou průměrem výsledků tří různých navážek vzorků.

Výsledky jednotlivých analýz pro většinu analytů a také vzorků obecně ukazují na velmi nízké koncentrace. Tyto koncentrace se většinou pohybují maximálně do koncentrace 5  $\mu\text{g/g}$  vzorku. Nadto ve většině případů koncentrace analytu nepřekročila hodnotu 2  $\mu\text{g/g}$ .

U většiny vzorků nebyl za použitého postupu a měřících podmínek detekován žádný chrom. Byl však detekován např. v oleji z černého kmínu  $7,4 \pm 2,7 \mu\text{g/g}$ , slunečnicovém oleji Nobilis Tilia  $3,3 \pm 2,1 \mu\text{g/g}$  a nebo v oleji z pšeničných klíčků  $2,2 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$ .

Další kovy již byly pravidelně detekovány, i když v nízkých koncentracích. Nejvíce mědi bylo analyzováno v oleji tamanu  $1,9 \pm 0,1 \mu\text{g/g}$  nebo oleji z černého kmínu  $1,4 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$ . Nikl byl analyzován například v oleji tamanu  $3,4 \pm 1,0 \mu\text{g/g}$ , oleji z kukuřičných klíčků  $2,2 \pm 1,1 \mu\text{g/g}$  a nebo v oleji karanjovém  $2,6 \pm 1,3 \mu\text{g/g}$ .

Nejzajímavější výsledky celé práce byly získány při analýze oleje Nobilis Tilia z pšeničných klíčků. V diplomové práci Ing. Evy Polzerové *Stanovení kovů v rostlinných olejích* (2014) vykazoval tento olej oproti ostatním olejům vysoký obsah zinku a železa. Obsah zinku byl okolo 58  $\mu\text{g/g}$  a železa okolo 20  $\mu\text{g/g}$  oleje. Analýzu tohoto vzorku jsme po dvou letech zopakovali a výsledek byl velmi blízký již obhájenému;  $42,5 \pm 0,4$   $\mu\text{g/g}$  pro zinek a  $19,3 \pm 0,4$   $\mu\text{g/g}$  pro železo. Nově zaslaný vzorek měl opět vysoký obsah zmíněných kovů, ale v obráceném poměru oproti vzorku starému. V oleji bylo nalezeno  $42,5 \pm 2$   $\mu\text{g/g}$  železa a  $15,6 \pm 0,4$   $\mu\text{g/g}$  zinku. Proto se dá tvrdit, že oleje z pšeničných klíčků přirozeně obsahují vyšší množství těchto dvou kovů. Což z jedné strany může být zajímavým faktem z hlediska výživy, zdroj železa a zinku, na druhou stranu může jít o problém při skladování vzhledem k možné oxidaci oleje. Ostatní výsledky, i v rámci stejného druhu oleje a stejného kovu, jsou velmi odlišné, někdy i v řádu jednotek, i přesto, že analýza probíhala téměř za identických podmínek.

Z uvedených výsledků nelze jednoznačně odvodit, jestli jsou běžné a komerční oleje prosté kovů či nikoli oproti olejům přírodního charakteru. To samé platí pro ztužený tuk, sádlo či máslo. U všech vzorků bylo detekováno i minimální množství některého ze sledovaných kovů.

Možné je shledat rozdíly i při srovnání výsledků z vědeckých expertíz. Například podle tabulky 4, kde jsou zaznamenány koncentrace kovů v jedlých tucích a olejích zjištěných pomocí plamenové atomové absorpční spektrometrie pro měď, železo a zinek. Uvedené koncentrace těchto kovů v másle, oleji olivovém, lískooříškovém, slunečnicovém, kukuřičném, případně oleji z kukuřičných klíčků, jsou velmi odlišné, a to i přesto, že kovy byly v této práci stanovovány stejnou metodou. Značně rozdílné jsou i výsledky vědeckých prací uvedených v příloze I, kde byly kovy analyzovány v široké škále olejů různými spektrálními metodami. Obsah chromu, mědi, železa, niklu a zinku v jednotlivých olejích se nepřibližuje naměřenému množství kovu v této práci ani v rámci druhu oleje ani v rámci použité analytické metody.

Přestože příprava odměrných roztoků, kalibračních řad, navažování vzorků, příprava vzorků k analýze i samotná analýza byla prováděna s největší pečlivostí, jsou výsledky zatížené v mnoha případech podstatnou chybou. Ve většině případů relativní směrodatné odchylky se pohybují okolo chyby 50 %. Takto vzniklé chyby by bylo možno pro systematickou práci odstranit zavedením například metody standardního přídatku.

Další možností by bylo porovnání výsledků pro stejné vzorky pomocí analýzy jiným typem analytické metody. Jako možnou alternativu lze navrhnout například neoptickou metodu polarografii v některém z moderních uspořádání nebo některou z elektromigračních metod. Dále připadají v úvahu metody optické s vyšší citlivostí a nižšími detekčními limity, nežli použitá plamenová AAS, a to metoda ICP–AES nebo ICP–MS. Neměli bychom opomenout ani stáří přístroje.

V úvahu musíme vzít i to, že z laboratorního skla se po určité době v prostředí silné kyseliny mohou uvolňovat nasorbované kovy anebo se zpětně na skleněné stěny nádob sorbují, což musíme zohlednit i pro mineralizační teflonovou patronu. Sorpce kovů by bylo možno odstranit přímým dávkování vzorku bez mineralizace přímo do analytického přístroje, což však prakticky není možné, snad jen pro výjimku rtuti a uspořádání AAS dle přístroje AMA s přímou navážkou vzorku. Jednou, avšak námi nevyzkoušenou a v literatuře nehledanou možností, je i přímá analýza oleje v emulzi, která je přímo dávkována do zmlžovače a atomizátoru. Podobné uspořádání, ikdyž pro AAS s atomizací v grafitové peci, publikoval pro kosmetické krémy prof. Milan Vondruška v Chemických listech roku 1995 [51].

## ZÁVĚR

Diplomová práce v teoretické části pojednává o obecné charakteristice tuků a olejů, výskytu kovů jako minoritních látek, jak v živých systémech, tak i potravinách a kosmetických přípravcích. Část je také zaměřena na přípravu vzorků k analytickým metodám a následně jsou i popsány vybrané analytické techniky sloužící k detekci kovů v matici olejů a tuků.

Praktická část je věnována přípravě 23 vzorků tuků a olejů k analýze kovů. Vzorky pocházely jak z běžných dostupných obchodních řetězců za účelem použití v gastronomii, tak i z laboratoře přírodní kosmetiky od firmy Nobilis Tilia s. r. o., Krásná Lípa, sloužící jako součást kosmetických přípravků, ale i výživy. Některé z olejů byly v bio kvalitě nebo lisovány za studena. Stanovovány byly kovy Cr, Cu, Fe, Ni a Zn. Vzorky olejů a tuků byly podrobeny mikrovlnnému rozkladu kyselinou v uzavřeném systému pomocí mineralizátoru Ertec-Magnum II s následným proměření koncentrace kovů u jednotlivých vzorků pomocí dvoupaprskového atomového absorpčního spektrometru GBC 933 AA v plameni vzduch/acetylen.

Získané výsledky z analýzy kovů v olejích a tucích vypovídají o tom, že nejvyšší koncentrace Fe a Zn byla zaznamenána u oleje z pšeničných klíčků. Vzorek A – starší nedatován a blíže nedatován, obsahoval Fe v množství 19,3  $\mu\text{g/g}$ , Zn pak v 42,5  $\mu\text{g/g}$ . Vzorek B – čerstvý měl obsah Fe 42,5  $\mu\text{g/g}$  a Zn 15,6  $\mu\text{g/g}$ . Dále jako jediným olejem obsahujícím všechny analyzované kovy byl extra panenský olivový olej původem z Řecka. U vzorků tuků a olejů dostupných v obchodních řetězcích byla vždy přítomna různá množství Cu, Ni a Zn. Nejvyšší koncentrace Cu u těchto vzorků byla 0,38  $\mu\text{g/g}$ , a to v extra panenském olivovém oleji původem z Řecka. Ni se v nejvyšší koncentraci 2,28  $\mu\text{g/g}$  vyskytoval u rostlinného jedlého slunečnicového oleje (Lukana), v němž se vyskytoval i Zn o nejvyšším množství, a to 1,77  $\mu\text{g/g}$ .

Významné jsou i koncentrace kovů v ostatních vývojových vzorcích. V rozmezí 5–7  $\mu\text{g/g}$  byla detekována přítomnost Fe u vzorků bio slunečnicového oleje, bio lískového oleje, oleje z vinných hroznů lisovaného za studena a brusnicového oleje. V oleji z vinných hroznů lisovaného za studena byla zjištěna koncentrace 5,14  $\mu\text{g/g}$  pro Zn. Bio olej z černého kmínu obsahoval Cr v množství 7,43  $\mu\text{g/g}$ . Ostatní koncentrace analyzovaných kovů, pokud byly detekovány, u vývojových vzorků olejů, byly menší než 4  $\mu\text{g/g}$ .

Získané výsledky potvrzují předpoklad, že rafinované rostlinné oleje dostupné z běžných obchodních sítí obsahují kovy ve velmi nízkých koncentracích nebo kovy neobsahují vůbec. Záleží na technologickém procesu rafinace a na samotném druhu oleje. V případě tuků živočišného původu je to obdobné. U nerafinovaných olejů je tedy na místě očekávat přítomnost kovů, nejen jako mikronutrientů z hlediska výživy, ale na straně druhé i jako určité kontaminace z životního prostředí rostliny.



**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] AKOH, C. C., et al. *Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology*. 3. vyd. CRC Press, 2008, s. 2–20. ISBN: 978-1-4200-4663-2.
- [2] SIKORSKI, Z. Z., et al. *Chemical and Functional Properties of Food Lipids*. CRC Press, 2003, s. 1–38. ISBN 1-58716-105-2.
- [3] SHAKHASHIRI, B. Z. Chemical of the Week: Fats & Oils. *Science is Fun* [online]. 2008. [cit. 2015-09-20]. Dostupné z: <http://www.scifun.org/chemweek/PDF/Fats&Oils.pdf>.
- [4] O'BRIEN, R. D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. 3. vyd. CRC press, 2009, s. 1–13. ISBN: 978-1-4200-6166-6.
- [5] BEARE-ROGERS, J. L. Lexicon of Lipid Nutrition (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2001, č. 73, s. 702.
- [6] LERAY, C. *Lipids: Nutrition and Health*. CRC Press, 2014, s. 9–32. ISBN: 978-1-4822-4232-4.
- [7] GUNSTONE, F. D. *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*. 2. vyd. John Wiley & Sons, 2011, s. 1. ISBN: 978-1-4443-3268-1.
- [8] European Food Safety Authority. Scientific Opinion on Dietary Reference Values for Fats, including Saturated Fatty Acids, Polyunsaturated Fatty Acids, Monounsaturated Fatty Acids, *Trans* Fatty Acids, and Cholesterol. *The EFSA Journal*, [online]. 2010, roč. 3, č. 1461, s. 22–23. [cit. 2015-09-22]. Dostupné z: <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/1461>.
- [9] CHARLIE, S. Chemistry of Fatty Acids. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6. vyd., č. 6. John Wiley & Sons, 2005, s. 3.
- [10] LLORENT-MARTÍNEZ, E. J., et al. Investigation by ICP-MS of Trace Element Levels in Vegetable Edible Oils Produced in Spain. *Food Chemistry*, 2011, č. 127, s. 1257–1258.
- [11] YAŞAR, S. B., et al. Metal Determinations in Olive Oil. *Olive Oil, Constituents, Quality, Health Properties and Bioconversions, InTech*, 2012, s. 89–90.
- [12] MERRILL C. J., et al. Metals. *Principles and Methods of Toxicology*. 5. vyd. CRC press, 2007, s. 842–863. ISBN: 978-0-8493-3778-9.

- [13] YU, M., et al. *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants*. 3. vyd. CRC Press, 2011. s. 151–161, ISBN: 978-1-4398-9.
- [14] MARCOVECCHIO, J. E., BOTTÉ S. E., FREIJE, R. H. Heavy Metals, Major Metals, Trace Elements. *Handbook of Water Analysis*. 2. vyd. CRC Press, 2007. s. 273–310.
- [15] DIKSHITH, T. S. S. *Safe Use of Chemicals: A Practical Guide*. CRC Press, 2009. S. 80, ISBN: 978-1-4200-8051-3.
- [16] DUGO, D., et al. Food Chemistry. Analytical, Nutritional and Clinical Methods. Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis. 2004, s. 639–640.
- [17] BAKER, A. J. M., et al. Metal Hyperaccumulator Plants: A Review of the Ecology and Physiology of a Biological Resource for Phytoremediation of Metal-polluted Soils. *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*, CRC Press, 2000, s. 86–87. ISBN: 1-56670-450-2.
- [18] Ministerstvo zemědělství. Zpráva o činnosti systému včasné výměny informací pro potraviny a krmiva (RASFF) v České republice za rok 2007 [online]. 2008. [cit. 2015-09-22]. Dostupné z: [http://eagri.cz/public/web/file/222027/rasff\\_CR\\_2007.pdf](http://eagri.cz/public/web/file/222027/rasff_CR_2007.pdf).
- [19] European Food Safety Authority. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on Cadmium in Food. *The EFSA Journal*, [online]. 2009, č. 980, [cit. 2015-09-22]. Dostupné z: <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/980.htm>.
- [20] MENDIL, D., et al. Investigation of the Levels of Some Element in Edible Oil Samples Produced in Turkey by Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, č. 165, s. 725.
- [21] ZHU, F., et al. Health Risk Assessment of Eight Heavy Metals in Nine Varieties of Edible Vegetable Oils Consumed in China. *Food and chemical toxicology*, 2011, č. 49, s. 3081–3083.
- [22] AYENIMO, J. G., et al. Heavy Metal Exposure From Personal Care Products. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, č. 84, s. 8–9.

- [23] SAHU, R., et al. Centre for Science and Environment. *Heavy Metals in Cosmetics* [online]. 2014, s. 3–9. [cit. 2016-04-10]. Dostupné z: [http://www.cseindia.org/userfiles/Heavy\\_Metals\\_in\\_Cosmetics\\_Report.pdf](http://www.cseindia.org/userfiles/Heavy_Metals_in_Cosmetics_Report.pdf).
- [24] ALQADAMI, A. A., et al. Application of Solid Phase Extraction on Multiwalled Carbon Nanotubes of Some Heavy Metal Ions to Analysis of Skin Whitening Cosmetics Using ICP-AES. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2013, č. 10, s. 361–372. ISSN 1660-4601.
- [25] YABE, S., et al. Cerium Oxide for Sunscreen Cosmetics. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, č. 171, s. 7.
- [26] CHERNOUSOVA, S. et al. Silver as Antibacterial Agent: Ion, Nanoparticle, and Metal. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, č. 52, s. 1637–1649.
- [27] VOLPE, M. G., et al. Determination and Assessments of Selected Heavy Metals in Eye Shadow Cosmetics from China, Italy, and USA. *Microchemical Journal*, 2012, č. 101, 65–67.
- [28] SUBRAMANIAN, K. S. Determination of Metals in Biofluids and Tissues: Sample Preparation Methods for Atomic Spectroscopic Techniques. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1996, č. 51, s. 291.
- [29] HOENIG, M., et al. Sample Preparation Steps for Analysis by Atomic Spectroscopy Methods: Present Status. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1996, č. 51, s. 1298.
- [30] HOENIG, M., et al. Critical Discussion on the Need for an Efficient Mineralization Procedure for the Analysis of Plant Material by Atomic Spectrometric Methods. *Analytica Chimica Acta*, 1998, č. 358, s. 86–90.
- [31] NÓBREGA, J. A., et al. Focused-microwave-assisted Strategies for Sample Preparation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, č. 57, s. 1856–1861.
- [32] PEHLIVAN, E., et al. Determination of Some Inorganic Metals in Edible Vegetable Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). *Grasas y aceites*, 2008, č. 59, s. 240. ISSN: 0017-3495.

- [33] SZÁKOVÁ, J., et al. Základní metody rozkladu nadzemních částí vyšších rostlin pro stanovení obsahu vybraných esenciálních prvků (Ca, K, Mg, P, B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo a Zn). *Chemické listy*, 2004, č. 98, s. 389–392.
- [34] MADER, P., et al. Metody rozkladu biologických materiálů pro stanovení stopových prvků. *Chemické listy*, 1997, č. 91, s. 230.
- [35] KOPLÍK, R. Stanovení minerálních látek. *Laboratoř analýzy potravin a přírodních produktů* [online], [cit. 2016-05-1]. Dostupné z: <http://web.vscht.cz/~koplíkr/MI2012.pdf>.
- [36] SARDANS, J., et al. Determination of As, Cd, Cu, Hg and Pb in Biological Samples by Modern Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, č. 65, s. 98.
- [37] SPĚVÁČKOVÁ, V., et al. Prvková analýza klinických materiálů – Aplikace elektrotermické atomové absorpční spektrometrie. *Chemické listy*, 1998, č. 92, s. 287–288.
- [38] GUPTA, S. D., et al. Principal Chemical and Analytical Methods Used in Reverse Engineering. *Reverse Engineering of Rubber Products: Concepts, Tools, and Techniques*. CRC Press, 2013, s. 60–63. ISBN: 978-0-8493-7316-9.
- [39] WELZ, B., et al. High-resolution Continuum-source Atomic Absorption Spectrometry: What can We Expect? *Journal of the Brazilian Chemical Society* [online]. 2003, č. 14, s. 224, [cit. 2016-05-2]. Dostupné z: [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010350532003000200007&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010350532003000200007&script=sci_arttext). ISSN: 1678-4790.
- [40] Food and Agriculture Organization of the United Nations. Methods of Analysis by Alphabetical Order of Commodity Categories and Names, Codex Stan 234-1999. *Recommended Methods of Analysis and Sampling* [online]. S. 8–12, [cit. 2015-09-23]. Dostupné z: [http://www.fao.org/fileadmin/user\\_upload/agns/pdf/CXS\\_234e.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/agns/pdf/CXS_234e.pdf).
- [41] POPESCU, I. V., et al. Analysis of Cr, Fe, Mn, Ni and Zn from Mosses by NAA, AAS and ICP-AES Methods. *Journal of Science and Arts*, 2009, s. 294.
- [42] KŘÍŽECKÁ, S., et al. *Základy analytické chemie* [online]. S. 83–87, [cit. 2016-05-8]. Dostupné z: [http://fzp.ujep.cz/ktv/uc\\_texty/zach/zach.pdf](http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/zach/zach.pdf).
- [43] KLOUDA, P. Moderní analytické metody, 2. upr. a dopl. vvd., Ostrava: Pavel Klouda, 2003, s. 68. ISBN 80-863-6907-2.

- [44] ESCUDERO, L. A., et al. Determination of the Total and Extractable Fraction of Ni in Lake Sediments and Natural Waters of San Luis (Argentina) by FAAS Using a Simple Solid Phase Extraction System. *Microchemical Journal*, 2014, č. 116, s. 94.
- [45] MICHALJEVIČ, M., et al. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy*, 2004, č. 98, s. 123–125.
- [46] MOODY, K. J., et al. *Nuclear forensic analysis*. CRC Press, 2014, s. 359. ISBN: 978-1-4390-8061-6.
- [47] PŘIBIL, R. Komplexometrie. Moderní metody v chemické laboratoři. Praha, SNTL, 1997, s. 146–214.
- [48] Příručka pro obsluhu mikrovlnného rozkladného zařízení Ertec-Magnum II. Analytical Standards and Equipment, 2THETA.
- [49] Náhodné chyby, multimediální učebnice „Příklady z analytické chemie“ [online], [cit. 2016-05-9]. Dostupné z: <http://ach.upol.cz/ucebnice/hodnoceni3.htm>.
- [50] NUNES, L. S., et al. Multi-element Determination of Cu, Fe, Ni and Zn Content in Vegetable Oils Samples by High-resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry and Microemulsion Sample Preparation. *Food chemistry*, 2011, č. 127, s. 780–783.
- [51] VONDRUSKA, M. AAS Determination of Toxic Metals in Cosmetic Oils via a Water Emulsion. *Chemické listy*, 1995, č. 6, s. 383–386.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
ETAAS	Elektrotermická atomová absorpční spektrometrie
FAAS	Plamenová atomová absorpční spektrometrie
FAO	Organizace pro výživu a zemědělství (Food and Agriculture Organization)
FDA	Úřad pro kontrolu potravin a léčiv (Food and Drug Administration)
FD&C Act	Federální akt pro potraviny, léčiva a kosmetiku (Federal Food, Drug, and Cosmetic Act)
GFAAS	Atomová absorpční spektrometrie s grafitovou pecí
HGAAS	Atomová absorpční spektrometrie s generováním těžkých hydridů kovů
ICP–AES	Atomová emisní spektrometrie indukčně vázaným plazmatem
ICP–MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
IOC	Mezinárodní rada pro olivy (International Olive Council)
IOM	Institut medicíny (Institute of Medicine of the National Academies)
JECFA	Společný expertní výbor FAO/WHO pro potravinářská aditiva (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)
MK	Mastná kyselina
N. D.	Nebylo detekováno
PDL	Pod detekčním limitem
ppb	Miliardtina z celku (parts-per-billion)
ppt	Milióntina z celku (parts-per-trillion)
TAG	Triacylglycerol
US EPA	Agentura ochrany životního prostředí Spojených států amerických (U.S. Environmental Protection Agency)
WHO	Světová zdravotnická organizace (World Health Organization)
XRF	X–ray fluorescenční spektrometrie, Fluorescenční röntgen

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<i>Obrázek 1: Výbojka s dutou katodou .....</i>	<i>31</i>
<i>Obrázek 2: Schéma jednopaprskového atomového absorpčního spektrometru .....</i>	<i>31</i>
<i>Obrázek 3: Schematický diagram instrumentace FAAS .....</i>	<i>32</i>
<i>Obrázek 4: Pneumatický zmlžovač s mlžnou komorou .....</i>	<i>33</i>
<i>Obrázek 5: Mineralizátor Ertec-Magnum II a jeho řez funkční částí.....</i>	<i>47</i>

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tabulka 1: MK nacházející se v olejích a tucích .....</i>	15
<i>Tabulka 2: Průměrný obsah vybraných minortních složek v olejích a tucích .....</i>	16
<i>Tabulka 3: Akumulace Pb, Zn a Cd v obilninách .....</i>	19
<i>Tabulka 4: Koncentrace vybraných prvků v jedlých vzorcích olejů a tuků detekovaných pomocí FAAS a GFAAS .....</i>	20
<i>Tabulka 5: Detekční limity u rozdílných technik atomové spektrometrie při analýze kovů .....</i>	28
<i>Tabulka 6: Standardizované metody analýzy kovů (As, Pb, Cu, Fe) v tucích, olejích a souvisejících produktech podle FAO .....</i>	29
<i>Tabulka 7: Dostupné údaje o chemikáliích udaných na prachovnicích .....</i>	37
<i>Tabulka 8: Dostupné údaje o použité kyselině dusičné .....</i>	38
<i>Tabulka 9: Hodnoty pro výpočet hmotnosti jednotlivých kovů ve sloučenině .....</i>	39
<i>Tabulka 10: Hodnoty pro stanovení množství kovu v zásobních roztocích .....</i>	42
<i>Tabulka 11: Koncentrace kalibračních roztoků kovů .....</i>	44
<i>Tabulka 12: Běžné vzorky tuků a olejů z prodejních sítí obchodních řetězců .....</i>	45
<i>Tabulka 13: Vývojové vzorky olejů od firmy Nobilis Tilia, s. r. o. ....</i>	46
<i>Tabulka 14: Parametry mineralizátoru Ertec-Magnum II .....</i>	48
<i>Tabulka 15: Použitý program pro mineralizaci vzorku .....</i>	48
<i>Tabulka 16: Použitý program čištění směsí HNO<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>O v poměru 1 : 2,5 .....</i>	49
<i>Tabulka 17: Parametry atomového absorpčního spektrometru GBC 933 AA .....</i>	50
<i>Tabulka 18: Parametry nastavení pro měření a kalibraci u jednotlivých kovů .....</i>	50
<i>Tabulka 19: Specifické parametry nastavení instrumentace pro jednotlivé kovy .....</i>	51
<i>Tabulka 20: Hodnoty absorbance u připravených standardů pro stanovení Cu .....</i>	52
<i>Tabulka 21: Hodnoty <math>c_{reg}</math> pro Cu .....</i>	53
<i>Tabulka 22: Hodnoty skutečné koncentrace Cu ve vzorku olivového oleje .....</i>	53
<i>Tabulka 23: Koncentrace kovů analyzovaných v olivovém extra panenském oleji (země původu Řecko) .....</i>	54
<i>Tabulka 24: Koncentrace kovů analyzovaných v olivovém extra panenském oleji (země původu Španělsko) .....</i>	54
<i>Tabulka 25: Koncentrace kovů analyzovaných v slunečnicovém oleji (Lukana) .....</i>	55
<i>Tabulka 26: Koncentrace kovů analyzovaných ve slunečnicovém oleji (Vitae d'Oro) .....</i>	55



<i>Tabulka 27: Koncentrace kovů analyzovaných v rostlinném řepkovém oleji nízkoerukovém (Usti Oils) .....</i>	<i>55</i>
<i>Tabulka 28: Koncentrace kovů analyzovaných v řepkovém oleji nízkoerukovém (Lukana) .....</i>	<i>55</i>
<i>Tabulka 29: Koncentrace kovů analyzovaných v másle (Madeta).....</i>	<i>56</i>
<i>Tabulka 30: Koncentrace kovů analyzovaných v rostlinném 100 % tuku Omega.....</i>	<i>56</i>
<i>Tabulka 31: Koncentrace kovů analyzovaných ve vepřovém domácím sádle .....</i>	<i>56</i>
<i>Tabulka 32: Koncentrace kovů analyzovaných v oleji z pšeničných klíčků A – starší nedatován .....</i>	<i>56</i>
<i>Tabulka 33: Koncentrace kovů analyzovaných v oleji z pšeničných klíčků B – čerstvý .....</i>	<i>57</i>
<i>Tabulka 34: Koncentrace kovů analyzovaných v bio oleji z černého kmínu .....</i>	<i>57</i>
<i>Tabulka 35: Koncentrace kovů analyzovaných v nimbovém oleji .....</i>	<i>57</i>
<i>Tabulka 36: Koncentrace kovů analyzovaných v tamanu oleji .....</i>	<i>57</i>
<i>Tabulka 37: Koncentrace kovů analyzovaných v karanjovém oleji.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabulka 38: Koncentrace kovů analyzovaných v bio olivovém oleji .....</i>	<i>58</i>
<i>Tabulka 39: Koncentrace kovů analyzovaných v oleji z kukuřičných klíčků .....</i>	<i>58</i>
<i>Tabulka 40: Koncentrace kovů analyzovaných v bio slunečnicovém oleji .....</i>	<i>58</i>
<i>Tabulka 41: Koncentrace kovů analyzovaných v bio liskovém oleji .....</i>	<i>59</i>
<i>Tabulka 42: Koncentrace kovů analyzovaných v oleji z vinných hroznů lisovaného za studena .....</i>	<i>59</i>
<i>Tabulka 43: Koncentrace kovů analyzovaných v ricinovém oleji.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabulka 44: Koncentrace kovů analyzovaných v brusnicovém oleji .....</i>	<i>59</i>
<i>Tabulka 45: Koncentrace kovů analyzovaných v palmovém oleji CAROTINO.....</i>	<i>60</i>

**SEZNAM PŘÍLOH**

<i>Příloha P I: Porovnání obsahu kovů v olejích použitím rozdílných metod AAS.....</i>	<i>75</i>
<i>Příloha P II: Hodnoty vyhodnocené spektrometrem GBC 933 AA.....</i>	<i>76</i>
<i>Příloha P III: Souhrnný přehled kovů detekovaných v analyzovaných vzorcích.....</i>	<i>77</i>

## PŘÍLOHA P I: POROVNÁNÍ OBSAHU KOVŮ V OLEJÍCH POUŽITÍM ROZDÍLNÝCH METOD AAS

Původ oleje (příp. místo nákupu)	Metoda [zdroj]	Kov	Koncentrace kovu v oleji [ $\mu\text{g/g}$ ]											
			Panenský olivový	Olivový	Olivový z pokrutin	Slunečnicový	Sójový	Kukuřičný	Arašídový	Sezamový	Řepkový	Bavlníkový	Lískooříškový	Mandlový
Brazílie	HR-CS FAAS [50]	Cu	*	1,29	*	<0,40	1,17	*	*	*	*	*	*	*
		Fe	*	3,13	*	<2,10	2,26	*	*	*	*	*	*	*
		Ni	*	<1,90	*	<1,90	2,74	*	*	*	*	*	*	*
		Zn	*	4,30	*	<0,40	<0,40	*	*	*	*	*	*	*
Brazílie	ICP-OES [50]	Cu	*	1,33	*	0,14	1,02	*	*	*	*	*	*	*
		Fe	*	2,99	*	0,31	2,21	*	*	*	*	*	*	*
		Ni	*	1,49	*	0,20	2,55	*	*	*	*	*	*	*
		Zn	*	4,61	*	0,31	0,09	*	*	*	*	*	*	*
Čína	ICP-AES, GFAAS [21]	Cu	*	0,27	*	0,07	0,05	0,02	0,17	0,04	0,19	0,03	*	*
		Fe	*	34,1	*	29,2	22,5	16,2	45,3	38,5	27,6	36,8	*	*
		Ni	*	0,05	*	0,03	0,05	0,03	0,03	0,08	0,05	0,04	*	*
		Zn	*	1,41	*	1,23	0,74	2,56	1,30	0,88	1,57	1,64	*	*
Turecko	ICP-AES [32]	Cr	0,00	0,00	*	0,00	0,00	0,00	*	*	*	*	0,00	0,00
		Cu	0,02	0,02	*	0,02	0,03	0,01	*	*	*	*	0,01	0,09
		Fe	0,03	0,02	*	0,08	0,01	0,02	*	*	*	*	0,01	0,02
		Ni	0,00	0,00	*	0,00	0,00	0,01	*	*	*	*	0,01	0,03
		Zn	0,05	0,05	*	0,05	0,35	0,03	*	*	*	*	0,02	0,29
Španělsko	ICP-MS [10]	Cr	0,06	0,07	0,10	0,32	0,32	0,31	*	*	*	*	*	*
		Cu	<0,01	<0,02	0,09	0,09	PDL	<0,03	*	*	*	*	*	*
		Fe	<0,01	<0,20	0,17	0,63	0,19	0,13	*	*	*	*	*	*
		Ni	PDL <sup>a</sup>	PDL <sup>a</sup>	PDL <sup>a</sup>	PDL <sup>a</sup>	PDL <sup>a</sup>	PDL <sup>a</sup>	PDL <sup>a</sup>	*	*	*	*	*

\*Vzorky olejů nebyly touto metodou analyzovány. <sup>a</sup>PDL = pod detekčním limitem.

## PŘÍLOHA P II:

### HODNOTY VYHODNOCENÉ SPEKTROMETREM GBC 933 AA

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí  
Instrument: AAS GBC 933, software: Avanta v.1.33

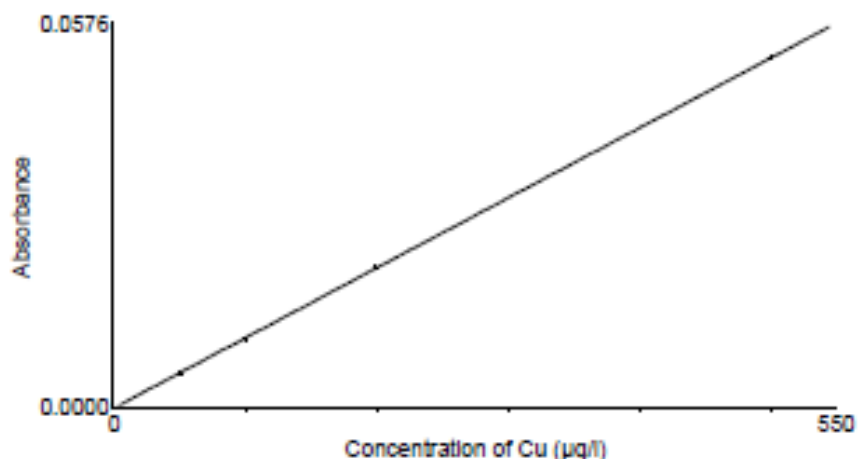
#### Analysis

Filename C:\Program Files\GBC Avanta Ver 1.33\Analysis1.anl  
Element Cu, rostl. olej  
Date Thu Mar 31 08:46:49 2016

#### Full Calibration

Calibration Mode Linear Least Squares Max Error : 1.013 R2 : 1.000

Sample Label	Conc. (µg/l)	%RSD	Mean Abs.	Replicates		
Cal Blank	—	HIGH	0.0004	0.0002	0.0003	0.0007
Standard 1	50.000	4.86	0.0051	0.0050	0.0050	0.0054
Standard 2	100.000	4.43	0.0104	0.0101	0.0101	0.0109
Standard 3	200.000	3.13	0.0210	0.0204	0.0211	0.0217
Standard 4	500.000	0.70	0.0524	0.0523	0.0521	0.0528



Sample Label	Conc. (µg/l)	%RSD	Mean Abs.	Replicates		
Sample Blank	—	HIGH	0.0003	-0.0001	0.0004	0.0006
slunecnica XVIII-1	0.537	HIGH	-0.0000	0.0002	-0.0003	0.0000
slunecnica XVIII-2	2.706	HIGH	0.0002	-0.0002	0.0005	0.0003
slunecnica XVIII-3	3.648	HIGH	0.0003	0.0003	-0.0000	0.0006
sadio XIX-1	-0.451	HIGH	-0.0001	-0.0001	-0.0002	-0.0001
sadio XIX-2	0.575	HIGH	-0.0000	-0.0003	0.0002	0.0001
sadio XIX-3	9.177	18.28	0.0009	0.0010	0.0007	0.0010
slunecnica XX-1	12.022	18.13	0.0012	0.0010	0.0014	0.0012
slunecnica XX-2	4.569	HIGH	0.0004	0.0005	0.0003	0.0004
slunecnica XX-3	0.012	HIGH	-0.0001	-0.0003	-0.0002	0.0003

## PŘÍLOHA P III:

### Souhrnný přehled detekovaných kovů v analyzovaných vzorcích

Analyzovaný vzorek	Koncentrace kovu [ $\mu\text{g/g}$ ]**				
	Cr	Cu	Fe	Ni	Zn
Extra panenský olivový olej (země původu Řecko)	1,405	0,381	1,364	1,093	1,241
Extra panenský olivový olej (země původu Španělsko)	N. D.*	0,200	0,593	1,492	0,314
Rostlinný jedlý slunečnicový olej (Lukana)	N. D.*	0,184	0,064	2,276	1,770
Rostlinný jedlý slunečnicový olej (Vitae d'Oro)	N. D.*	0,382	—	2,064	1,325
Rostlinný jedlý řepkový olej nízkoeurukový (Usti Oils)	0,245	0,192	—	1,207	1,324
Rostlinný jedlý řepkový olej nízkoeurukový (Lukana)	N. D.*	0,182	0,134	0,464	1,259
Máslo MADETA	N. D.*	0,319	0,096	0,809	1,107
Omega, jedlý tuk 100 % jednodruhový	N. D.*	0,783	2,418	1,914	0,804
Sádlo vepřové domácí	N. D.*	0,336	0,257	2,105	0,454
Olej z pšeničných klíčků A – starší nedatován (Nobilis Tilia)	2,221	—	19,346	—	42,461
Olej z pšeničných klíčků B – čerstvý (Nobilis Tilia)	N. D.*	—	42,473	—	15,618
Bio olej z černého kmínu (Nobilis Tilia)	7,431	1,421	—	3,607	1,631
Nimbový olej (Nobilis Tilia)	N. D.*	1,111	—	2,179	0,942
Tamanu olej (Nobilis Tilia)	1,090	1,929	—	3,360	0,625
Karanjový olej (Nobilis Tilia)	N. D.*	0,996	1,406	2,582	1,818
Bio olivový olej (Nobilis Tilia)	0,318	0,664	—	1,225	0,888
Olej z kukuřičných klíčků (Nobilis Tilia)	N. D.*	1,172	1,908	2,236	2,226
Bio slunečnicový olej (Nobilis Tilia)	3,312	0,173	6,850	—	2,579
Bio lískový olej (Nobilis Tilia)	N. D.*	—	5,293	—	3,409
Olej z vinných hroznů lisovaný za studena (Nobilis Tilia)	N. D.*	0,103	6,161	—	5,173
Ricinový olej (Nobilis Tilia)	N. D.*	0,194	3,639	—	0,244
Brusnicový olej (Nobilis Tilia)	N. D.*	0,288	5,735	—	0,515
Palmový olej CAROTINO (Nobilis Tilia)	N. D.*	0,511	3,796	—	0,858

\* N. D. kov nebyl přístrojem detekován za daných podmínek měření.

\*\* Směrodatné odchylky a relativní směrodatné odchylky výsledků jsou uvedeny v textové části práce, Praktická část.