

Distribuce sloučenin cínu v potravinách

Bc. Stanislava Škrabalová

Diplomová práce
2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav technologie potravin

akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Stanislava Škrabalová**
Osobní číslo: **T15523**
Studijní program: **N2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie potravin**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Distribuce sloučenin cínu v potravinách**

Zásady pro vypracování:

I. Teoretická část

1. Obecná charakteristika sloučenin cínu
2. Výskyt organických a anorganických forem cínu v potravinách
3. Fyziologické a toxikologické účinky sloučenin cínu
4. Metody stanovení cínu a jejich sloučenin

II. Praktická část

1. Použité přístroje a pomůcky při stanovení
2. Charakteristika zpracování vzorků potravin
3. Analýza vybraných vzorků potravin

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] KADLEC, Pavel. et al. Technologie potravin I. 1. Praha: VŠCHT, 2002. 300S. isbn 80-7080-509-9.

[2] MARHOLD, Josef. Přehled průmyslové toxikologie: Anorganické látky. 2. Praha: Avicenum, 1980.522s.

[3] MARHOLD, Josef. Přehled průmyslové toxikologie: Organické látky.1.Praha:Avicenum,1986.1700s.

[4] SEZIMOVÁ,H.,MALACHOVÁ,K.,RYBKOVÁ,Z.,Toxikologie a genotoxikologie. Ostrava: X-MEDIA,2015.145s.

[5] DE CARVALHO OLIVERIRA, SANTELLI, Occurence and chemical speciation analysis of organotin compounds in enviroment: A review. Talanta.2010,82(1).

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Miroslav Fišera, CSc.

Ústav analýzy a chemie potravin

Datum zadání diplomové práce:

2. února 2018

Termín odevzdání diplomové práce:

25. dubna 2018

Ve Zlíně dne 2. února 2017



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



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

Příjmení a jméno: ŠKRABALOVÁ STANISLAVA

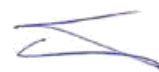
Obor: TECHNOLOGIE POTRAVIN

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit 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 20. 04. 2018



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Předložená diplomová práce se zabývá stanovením cínu ve vzorcích konzervovaných potravin metodou ICP – MS a metodou molekulové absorpční spektrometrie. Teoretická část popisuje obecnou charakteristikou cínu, fyzikálně chemické vlastnosti jak anorganických, tak i organických forem cínu a využití tohoto prvku. Dále je popsán výskyt sloučenin cínu v potravinách, jeho možná toxicita a nejčastější metody stanovení. V experimentální části byla provedena analýza 10 konzervovaných výrobků pomocí ICP – MS. Zastoupení cínu bylo měřeno zvláště pro kapalný podíl a zvláště pro pevný podíl, neboť podle literatury má cín vyšší schopnost absorpce na pevné materiály. Zastoupení cínu bylo měřeno ihned po otevření plechovky a po týdnu skladování za přístupu vzduchu a výsledky byly porovnány. Naměřené hodnoty byly dále porovnány s nejvyšší přípustnou hodnotou pro cín v potravinách, a to je 200 mg.kg^{-1} pro konzervované potraviny a 100 mg.kg^{-1} pro nápoje. Vzorek mandarinek tuto hodnotu překročil o $92,49 \text{ mg.kg}^{-1}$. Dále byl pozorován vliv povrchové úpravy plechovky na výsledné zastoupení cínu v potravinách, kdy vzorky pocházející z lakovaných plechovek vykazovaly minimální zastoupení cínu. V další části bylo provedeno měření pomocí molekulové absorpční spektrometrie. Pro srovnání citlivosti obou metod byl použit jeden stejný výrobek mandarinek. Výsledky potvrzují teoretické představy v literatuře o tom, že metoda molekulové absorpční spektrometrie je méně citlivá než metoda ICP-MS a poskytuje vyšší výsledky, protože je méně specifická a je náchylná k interferencím ostatních prvků a jiných přítomných látek v roztoku.

Klíčová slova: cín, sloučeniny cínu, konzervované potraviny, ICP – MS, molekulová absorpční spektrometrie, toxicita cínu

ABSTRACT

This diploma thesis deals with determination of tin in samples of canned food by ICP - MS method and molecular absorption spectrometry method. The theoretical part describes the general characteristics of tin, the physico-chemical properties of both inorganic and organic tin forms and utilization of this element. In addition the representation of tin compounds in food, its possible toxicity and the most frequent methods of determination are described. In the experimental part, an analysis of 10 canned products was performed using ICP - MS. The presence of tin was measured separately for the liquid fraction and especially for the solid fraction because according to the literature tin has a higher absorption capacity for a solid materials. Representation of tin was measured immediately after opening the can and after a week of storage on air and the results were compared. The measured values were also compared with the maximum permissible value for tin in food, It is 200 mg.kg^{-1} for canned food and 100 mg.kg^{-1} for beverages. A sample of mandarins exceeded this number by 92.49 mg.kg^{-1} . In addition the effect of surface treatment of the can was observed on the resulting tin content in the food. Samples from the painted cans reported minimal concentrations of tin. In the next part measurements were made using molecular absorption spectrometry. The same mandarin product was used to compare the sensitivity of both methods. The results confirm the theoretical concepts in the literature that molecular absorption spectrometry is less sensitive than the ICP-MS method and provides higher results because it is less specific and susceptible to interference with other elements and other substances occurring in the solution.

Keywords: tin, tin compounds, canned food, ICP – MS, molecular absorption spektrometry, toxicity of tin

Ráda bych poděkovala panu doc. Ing. Miroslavu Fišerovi, CSc., který mou práci vedl, za odborné vedení, cenné rady a ochotnou spolupráci při řešení problémů.

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

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST.....	12
1 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA CÍNU	13
1.1 FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ VLASTNOSTI CÍNU	14
1.2 ANORGANICKÉ FORMY CÍNU	15
1.2.1 Hydridy	15
1.2.2 Halogenidy	15
1.2.3 Oxidy, hydroxidy, sulfidy	16
1.2.4 Soli oxokyselin.....	16
1.2.5 Sloučeniny s vazbou kov – kov.....	16
1.3 ORGANICKÉ FORMY CÍNU	16
2 VYUŽITÍ CÍNU.....	18
2.1 VYUŽITÍ CÍNU V OBALOVÉM PRŮMYSLU.....	18
2.2 DALŠÍ VYUŽITÍ CÍNU	20
3 TOXICITA CÍNU.....	22
3.1 TOXICITA ANORGANICKÝCH FOREM CÍNU	22
3.2 TOXICITA ORGANICKÝCH FOREM CÍNU	23
4 VÝSKYT SLOUČENIN CÍNU V POTRAVINÁCH	24
5 ANALÝZA SLOUČENIN CÍNU	27
5.1 PŘÍPRAVA VZORKU PŘED VLASTNÍ ANALÝZOU	27
5.2 EXTRAKCE	29
5.3 SEPARAČNÍ METODY	31
5.3.1 Kapalinová chromatografie.....	31
5.3.1.1 Chromatografie na ionexech.....	31
5.3.1.2 Vysoceúčinná kapalinová chromatografie.....	32
5.3.2 Plynová chromatografie	32
5.4 ZPŮSOBY DETEKCE.....	35
5.4.1 Atomová absorpční spektrometrie	35
5.4.1.1 Plamenová AAS.....	37
5.4.1.2 Elektrotermická AAS.....	37
5.4.1.3 Generování hydridů	37
5.4.2 Molekulová absorpční spektrometrie.....	37
5.4.3 Atomová emisní spektrometrie	38
5.4.4 Atomová fluorescenční spektrometrie	39
5.4.5 Hmotnostní spektrometrie.....	39
5.4.5.1 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	41
II PRAKTICKÁ ČÁST	43
6 PRAKTICKÁ ČÁST	44

6.1	STANOVENÍ CÍNU POMOCÍ ICP – MS	44
6.1.1	Seznam použitých pomůcek, chemikálií, přístrojů, vzorků	44
6.1.1.1	Seznam použitých pomůcek	44
6.1.1.2	Seznam použitých chemikálií	44
6.1.1.3	Seznam použitých přístrojů	44
6.1.1.4	Seznam použitých vzorků	44
6.1.2	Příprava vzorků, kalibračních roztoků,	45
6.1.2.1	Příprava vzorků k měření	45
6.1.2.2	Příprava kalibračních roztoků	46
6.1.2.3	Průběh měření pomocí přístroje ICP – MS	46
6.1.2.4	Stanovení detekčního limitu	47
6.1.2.5	Výpočet zastoupení cínu ve vzorcích	47
6.1.2.6	Statistické zpracování výsledků	47
6.1.3	Výsledky a diskuze výsledků získaných metodou ICP - MS	48
6.1.3.1	Naměřené zastoupení cínu ve vzorcích pomocí ICP-MS	48
6.1.3.2	Rozdíl mezi zastoupením cínu v lakované a nelakované plechovce ...	56
6.1.3.3	Vliv stáří obsahu v plechovce na zastoupení cínu ve vzorku	58
6.1.3.4	Porovnání naměřeného zastoupení cínu s jinými studii	59
6.2	STANOVENÍ CÍNU METODOU MOLEKULOVÉ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE	61
6.2.1	Seznam použitých chemikálií, pomůcek, přístrojů, vzorků	61
6.2.1.1	Seznam použitých chemikálií	61
6.2.1.2	Seznam použitých pomůcek	62
6.2.1.3	Seznam použitých přístrojů	62
6.2.1.4	Seznam použitých vzorků	62
6.2.2	Příprava vzorků, kalibračních roztoků	63
6.2.2.1	Příprava vzorků k měření	63
6.2.2.2	Příprava kalibračních roztoků	63
6.2.2.3	Stanovení absorpčního maxima a kalibrační křivka	64
6.2.2.4	Výpočet zastoupení cínu ve vzorcích	65
6.2.2.5	Statistické zpracování výsledků	65
6.2.3	Výsledky a diskuze výsledků získaných metodou molekulové absorpční spektrometrie	65
6.2.3.1	Naměřené zastoupení cínu ve vzorcích	65
6.2.3.2	Rozdíl mezi zastoupením cínu v lakované a nelakované plechovce ...	67
6.2.3.3	Vliv stáří obsahu zastoupení cínu ve vzorku	68
6.2.3.4	Porovnání naměřených hodnot s jinými studii	68
7	ZÁVĚR	71
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	73
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	80
	SEZNAM OBRÁZKŮ	82
	SEZNAM TABULEK	83
	SEZNAM GRAFŮ	84

ÚVOD

Cín je podle některých studií pro člověka nezbytným stopovým prvkem, ale ve větším množství může být toxický. Většina potravin obsahuje velmi nízké zastoupení cínu, obvykle pod 10 mg.kg^{-1}

Příjem anorganických forem cínu potravinami je omezen hlavně na konzum konzervovaných výrobků. Takové výrobky jsou baleny do plechových obalů, kde surový plech je proti oxidaci železa chráněn cínovou vrstvou. Zvýšená konzumace těchto forem vede k bolestem břicha, nevolnostem, zvracení. Mutagenní a karcinogenní efekt nebyl bezpečně prokázán. Anorganické formy cínu jsou trávicím traktem těžko vstřebatelné a rychle se vylučují. Předpokládá se, že vysoké koncentrace tohoto prvku mohou zasahovat do metabolismu zinku.

Organické sloučeniny cínu v porovnání s anorganickými jsou mnohem více toxické. Využívají se jako stabilizátory pro plasty typu PVC, při výrobě barev, zemědělských biocidů. Dále jako součást antifoulingových nátěrů na lodě a jako prostředek na ochranu dřeva, čímž se tyto sloučeniny dostávají do moře a dochází k expozici vodních živočichů. Na živočichy působí neurotoxicky, genotoxicky a hepatotoxicky. Dalším vlivem je zpomalení růstu, změny v samčím reprodukčním systému, u vodních rostlin zpomalují fotosyntézu.

Přípustné množství anorganického cínu je stanoveno evropskou legislativou. Nařízení Komise č.1881/2006, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách, uvádí maximální povolené zastoupení cínu v potravinách 200 mg.kg^{-1} , v konzervovaných nápojích 100 mg.kg^{-1} a v konzervovaných tekutých výrobcích pro děti maximálně 50 mg.kg^{-1} . Přijatelný týdenní příjem byl odhadnut na 14 mg.kg^{-1} , což odpovídá 120 mg na den pro osobu s hmotností 60 kg.

V předložené diplomové práci je zájem kladen na stanovení obsahu cínu v konzervovaných potravinách metodou ICP – MS a molekulovou absorpční spektroskopií. Metoda ICP – MS je považována za rychlou a přesnou, ale je nutné vzorky více ředit (až 10^6 x). Metoda molekulové absorpční spektroskopie je považována za méně citlivou v porovnání s ostatními, udává vyšší výsledky, protože je zatížená interferencemi jiných prvků a přítomností dalších látek ve vzorku. V teoretické části jsou popsány i další možnosti stanovení sloučenin cínu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA CÍNU

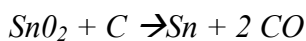
Základní charakteristika cínu

Cín patří mezi nejstarší prvky, které lidstvo zná a první zmínky o tomto prvku sahají až do Starého zákona. Výroba cínu se datuje již od 3500 až 3200 let př.n.l. [1]. Ve formě ryzího kovu je vzácný, ve větším množství je přítomen ve formě vlastních minerálů – oxidy, sulfidy, jako Sn^{4+} nebo jako izoformní příměs v minerálech Ti, Nb, Ta [6].

V přírodě se vyskytuje jako cínovec – kasiterit SnO_2 , který je hlavním zdrojem tohoto prvku z dávných dob [1]. V menší míře se využívají i jiné minerály, jako stannin, Franckeit, cylindrit a teallit. Sekundárními zdroji jsou pájky, slitiny Sn, cínové strusky, šrot, pocínovaný plech, odpady z výroby druhotného olova atd. Potenciálními zdroji mohou být odpady z těžby a úpravy cínových rud, odpady s obsahem cínu, jako jsou zbytky chemikálií, pesticidů, katalyzátory, pigmenty, zhašedla, fotochemikálie [6].

Cín se těží hlavně z cínovce, z části se získává i ze starého bílého plechu nebo konzervových krabic [9]. Vyrábí se redukcí SnO_2 žhoucím uhlím v plamenných pecích, které jsou vyhřívané na 1200 – 1300 °C.

Rovnice reakce:



Hlavním problémem při redukcí SnO_2 je přítomnost železa v rudě, což zapříčiňuje nepříjemné vlastnosti. Tento problém se řeší dvoustupňovým procesem, kdy se znečištěný, roztažený Sn po redukcí s uhlíkem intenzivně míchá v kontaktu s atmosférickým kyslíkem, aby se železo zoxidovalo [1].

Cín je stříbrolesklý kov, je velice tažný, kujný, dá se velmi dobře vyválcovat mezi tenké plechy [8]. Cín může existovat ve dvou alotropických modifikacích. V případě normální teploty je bílý, tetragonální β – Sn [1]. Při běžné teplotě se dá válcovat a tepat v slabé listky, při 100 °C vytlačovat v drát [7]. Tato forma je stálá v rozmezí 13,2 – 161 °C [6]. Při nižších teplotách (pod 13,2°C) se β forma transformuje na šedý α – Sn s kubickou, diamantovou strukturou [1]. Tato forma cínu je slabší a křehčí, méně žádoucí. Přejed z tetragonální β formy na kubickou α formu se nazývá cínový mor [3].

Praktický význam má bílý cín, což je stříbrobílý, lesklý kov, měkký a tažný. Při teplotách přes 170 °C se stává velmi křehký a může být rozemlet na prášek. Bílý cín je paramagnetický, zatímco šedý cín je diamagnetický [6]. Na vzduchu a ve vodě je cín za běžných tep-

lot stálý, za vyšších teplot Sn shoří za vzniku kysličníku cíničitého SnO_2 – tzv. cínový popel [8]. Za zvýšených teplot cín reaguje se sírou, selenem, tellurem a fosforem. Reaguje s halogeny za vzniku cíničitých halogenidů. Zředěné kyseliny cín rozpouštějí pomalu, nejlépe se rozpouští v koncentrované HCl, také prudce reaguje s HNO_3 . S alkalickými hydroxidy při teplotách nad $100\text{ }^\circ\text{C}$ přechází do roztoku ve formě hydroxycíničitanů. Ve sloučeninách se nachází ve formě Sn^{2+} , Sn^{4+} , cíničitanů, halogencíničitanů nebo thiocíničitanů. Ionty Sn^{2+} a Sn^{4+} jsou bezbarvé, ale některé sloučeniny jsou barevné [6].

Slitiny cínu

Nejdůležitější jsou ložiskové kovy, klempířská pájka (50 % tvoří Sn, 50 % Pb), bronz (Sn + Cu), fosforový bronz (mimo Cu a Sn obsahuje i malé množství fosforu), silicilový bronz (0,5 % Si), červený kov (Cu, Zn, Sn) bílý kov (Sb, Cu, Sn), zvonovina (Cu, Sn).

1.1 Fyzikálně chemické vlastnosti cínu

Cín je typický kov, je velmi poddajný (dá se snadno zpracovat různými způsoby), je tažný a tvoří šedivý ochranný oxid na svém povrchu. Cín má relativně nízký bod tání (jeden z důvodů, proč je používán jako součást pájky), ale relativně vysokou teplotu varu, takže je kapalinou v širokém rozsahu teplot, a ta může být užitečně použita v řadě průmyslových procesů [3].

Tabulka č. 1 – Vybrané vlastnosti cínu [1].

Vlastnost	
Atomové číslo	50
Elektronová struktura	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5d^2$
Počet přirozených izotopů	10
Atomová hmotnost	118,71
Bod tání	$232\text{ }^\circ\text{C}$
Bod varu	$2\ 623\text{ }^\circ\text{C}$

1.2 Anorganické formy cínu

Anorganické formy cínu mohou existovat ve dvou chemických oxidačních stavech, a to ve formě dvojmocného cínu (Sn^{2+} - cínatý cín) a čtyřmocného cínu (Sn^{4+} - cíničitý cín) [10, 8].

1.2.1 Hydridy

Sloučeniny cínu a vodíku jsou málo stabilní. Stannan SnH_4 se pomalu rozkládá na Sn a H_2 , je netečný vůči zředěným kyselinám a alkalickým roztokům, koncentrovanějšími roztoky se však rozkládá. Jedná se o látku velmi nebezpečnou, nepříznivě působící na ústřední nervstvo. Dalším homologem je distannan Sn_2H_6 , který je méně stálý [12].

1.2.2 Halogenidy

Cín tvoří dvě řady halogenidů SnX_2 a SnX_4 . Halogenidy cíničité jsou ve srovnání s halogenidy cínatými mnohem jednodušší. Mezi cíničité halogenidy řadíme například sloučeninu SnCl_2 , která slouží jako běžné redukční činidlo v kyselém prostředí. Chlorid cínatý tvoří bílou sůl, známou jako „cínovou sůl“, používanou při výrobě barev [8]. Dihydrát se běžně používá v lázních pro galvanické pocínování, k pokovování plastů, jako stabilizátor parfémů a jako stabilizátor při postříbřování zrcadel. Dále SnF_2 , který se získává odpařením roztoku SnO ve 40% vodném roztoku HF. Nachází se v zubních pastách a zubních přípravcích, kde brání demineralizaci zubů a eliminuje tvorbu zubního kazu. SnBr_2 je bílá, pevná látka [1]. SnI_2 tvoří jasně červené jehlice [12].

Z halogenidů cíničitých je možné zmínit SnCl_4 , je to extrémně hygroskopická, bílá, krystalická látka, která zahříváním nad $700\text{ }^\circ\text{C}$ sublimuje [1]. Chlorid cíničitý vzniká slučováním Sn a Cl, používá se v barvířství a také k výrobě umělé mlhy, jelikož na vzduchu silně dýmá [8]. Přetrváním na vlhkém vzduchu nebo přidáním malého množství vody přechází na polotuhou, rozplývavou krystalickou hmotu $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, která se nazývá cínové máslo [12]. SnCl_4 v podobě par slouží ke tvrzení čerstvě vyrobených skleněných lahví, kde se na povrchu tvoří film SnO_2 . Je-li tloušťka filmu SnO_2 srovnatelná s vlnovou délkou viditelného světla, může na filmu docházet k interferenčním jevům a sklo může získat zajímavý duhový lesk. V případě, že jsou vrstvy ještě silnější, jsou elektricky vodivé a po vhodném dopování ionty Sb nebo F je lze využít jako elektrody, jako součásti elektroluminescenčních zařízení. Této vlastnosti se využívá také k tepelné izolaci oken.

Další tetrahalogenidy SnX_4 jsou těkavé kapaliny nebo látky, které lze připravit přímou reakcí prvků [1].

1.2.3 Oxidy, hydroxidy, sulfidy

Mezi oxidy je nejvýznamnější SnO_2 , který je nerozpustný ve zředěných kyselinách a hydroxidech, rozpouští se však v roztavených hydroxidech alkalických kovů za vzniku $\text{M}_2\text{Sn}[(\text{OH})_6]$ [12]. SnO má několik modifikací, z nichž nejběžnější je modročerná tetragonální modifikace, která vzniká v hydratované formě alkalickou hydrolyzou cínatých solí. Dále metastabilní, červená modifikace SnO se získává zahřátím bílého hydratovaného oxidu, má podobnou strukturu a lze ji transformovat na modročernou formu ohřevem, tlakem, působením silných alkalických roztoků nebo kontaktem se stabilní formou. SnO_2 (kasiterit) se nachází v přírodě jako hlavní cínová ruda. Je nerozpustný ve vodě, ale snadno se rozpouští v roztavených hydroxidech alkalických kovů za vzniku cíničitanů $\text{M}_2\text{Sn}[(\text{OH})_6]$. Oxid cíničitý se používá v keramickém průmyslu jako kalivo glazur. Používá se také ve skle a glazurách jako součást pigmentů, např. $\text{SnO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5$ – žluté barvy, $\text{SnO}_2 / \text{Sb}_2\text{O}_5$ – modrošedé barvy, $\text{SnO}_2 / \text{Cr}_2\text{O}_3$ – růžové barvy. Oxidy cínu mají význam jako složky katalyzátorů [1].

1.2.4 Soli oxokyselin

Dusičnany u cínu se nevyskytují. Stálou sloučeninou je síran cínatý (SnSO_4).

1.2.5 Sloučeniny s vazbou kov – kov

Redukcí sodíkem v kapalném amoniaku se tvoří polyatomové anionty kovů Sn s nezvyklými koordinačními polyedry. Dají se izolovat jako krystalické soli s ethylendiaminem [12].

1.3 Organické formy cínu

Organocíničité sloučeniny jsou velkou skupinou sloučenin, které se výrazně liší svými vlastnostmi a použitím [1]. Jedná se o deriváty čtyřmocného cínu a jsou charakterizovány přítomností alespoň jedné kovalentní vazby mezi uhlíkem a cínem [20, 27]. Existuje několik dvojmocných organických sloučenin cínu, ale jsou méně významné, protože nemají praktické využití. SN-C vazby jsou stabilní v přítomnosti vody, atmosférického kyslíku a tepla. Uvádí se, že jsou stabilní při teplotách až do 200 ° C, takže tepelný rozklad nemá za

podmínek prostředí žádný význam. Vazby Sn – C snadno štěpí silné kyseliny, UV záření a elektrofilní látky. Počet Sn-C vazeb a délka alkylových řetězců mají významný vliv na chemické a fyzikální vlastnosti organocínitých sloučenin [4].

Sloučeniny mají obecnou strukturu:

Tetra - R_4Sn

Tri - R_3SnX

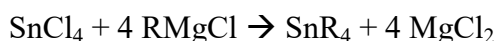
Di - R_2SnX_2

Mono - $RSnX_3$

kde R = butyl, fenyl, otkyl, methyl a X = chlorid, fluorid, oxid, hydroxid, karboxylát, thio-
lát. Za normálních podmínek se jedná o látky málo těkavé a nerozpustné ve vodě [20].

Tyto sloučeniny se syntetizují standardními metodami, z nichž jsou typické:

A) Reakce Grignardova činidla:



B) Reakce organoaluminiové sloučeniny:



C) Přímé reakce:



Všechny tři způsoby se využívají v průmyslovém měřítku a reakce Grignardova činidla je navíc běžná i v laboratorních podmínkách [1].

2 VYUŽITÍ CÍNU

2.1 Využití cínu v obalovém průmyslu

Cín se používá jako součást kovových obalových materiálů. Kovy se využívají pro výrobu široké škály spotřebitelských a přepravních obalů různých velikostí, počínaje kovovými foliemi, tubami, přes plechovky z jemného plechu, konve, sudy, až k přepravníkům o obsahu několika m³. Kovové obaly jsou oblíbené pro svoji pevnost, neprodyšnost, také pro dobrou tepelnou vodivost [11,16]. Potraviny v takových obalech lze sterilizovat, čímž lze minimalizovat používání chemických konzervantů, což se může jevit jako výhodný způsob úchovy potravin.

V Evropě je za rok vyrobeno asi 25 000 milionů potravinových konzerv a asi 20 % z toho činí konzervy obsahující cín [10]. Pro výrobu takových obalů se používá ocel – tj. technické železo s obsahem uhlíku cca 1,7 %, hliníku a obojí se dále povrchově upravuje. Cín dříve sloužil jako samostatný obalový materiál, ale z důvodu nedostatků tohoto kovu se již samostatně nevyužívá, používá se pouze při povrchové úpravě ocelových plechů pro výrobu plechovek. Dnes se již od tohoto způsobu balení ustupuje a předpokládá se, že v budoucnu se bude využívat jen velmi omezeně.

Plechové obaly se vyrábějí válcováním v tabulích nebo válcováním v pásech, přičemž první způsob se moc nepoužívá z důvodu nekontinuity, ale také proto, že se zde vyžaduje ocel s určitým zastoupením křemíku a fosforu [11]. Na válcování navazuje cínování [16]. Cín je možné nanášet v roztaveném stavu nebo elektrolyticky. První způsob je starší a plech se protahuje v lázni z roztaveného cínu. Takovým způsobem dosáhneme tlustších vrstev cínu. Pocínované plechy mívají obvykle 20 až 35 g.m⁻², což odpovídá tloušťce cínu 0,001369 až 0,002397 mm, někdy se ale využívá větších nánosů. Modernějším způsobem je elektrolytické pocínování, které se provádí kontinuálně a dosahuje se tenčích povlaků, jedná se zde o určitou úsporu cínu. Galvanické pocínování probíhá v kyselé lázni. Plech je zahříván na bod tání cínu 232 °C, aby došlo ke slítí povrchové vrstvy. Hlavní výhodou této metody je větší rovnoměrnost v tloušťce cínové vrstvy [11]. Dále se takové obaly mohou, ale nemusí lakovat, lakují se hlavně v případě výroby obalů pro erozivnější náplně. Obaly se lakují zejména zevnitř, někdy se však požaduje i lakování z vnější strany, které má ochranné a dekorativní funkce [10,16].

Při použití plechovky jako obalového materiálu je nutné počítat s korozivními pochody, které přicházejí v úvahu při styku kyselých potravin s ocelovým, cínovaným a případně lakovaným plechem.

Potravina v plechovce je ve styku nejen s cínovým povlakem, ale také s ocelovým podkladem, ke kterému proniká množstvím nepatrných pórů v cínovém povlaku, kdy množství takových pórů klesá s větší tloušťkou cínového pokryvu.

Byl sledován vliv některých složek potravin na korozi. Například kyselina octová silně zvyšuje korozi, naproti tomu kyselina citronová a jablečná nepůsobí tak značně. Cukry mají na korozi malý vliv, některé, jako například rafinovaná sacharóza, korozi zpomalují. Chlorid sodný naopak korozi podporuje [11].

Tabulka č. 2 –Potraviny podle pravděpodobnosti vyvolání koroze materiálu [11].

	Potraviny
Silně korozivní	Ovoce, obsahující antokyany, kyselá zelenina, kyselé zelí, rebarbora, špenát
Středně korozivní	Jablka, hrušky, broskve, meruňky, ananas
Méně korozivní	Hrách, kukuřice, maso, ryby, pivo, mléčné výrobky, tuky atd.

Údaje v tabulce jsou pouze orientační, existují zde další vlivy na míru koroze, například použitá receptura, technologické postupy, vlastnosti plechovky, použití hnojených surovin apod.

Pro eliminování míry koroze je třeba použít větší tloušťku cínového povlaku, redukovat množství pórů, pasivaci plechovek chemickou cestou [11,16]. Podstatou pasivace je vytvoření tenkého, těžce rozpustného povlaku oxidu, který brání kovu vysílat do roztoku jeho kationty. Jako účinné se jeví alkalické roztoky chromanů. Mohou se také používat konzervační oleje a vazelíny z ropy, musí se však dbát na teplotu během skladování, protože vyšší teplota urychluje korozi [11].

2.2 Další využití cínu

Největší část organocínitých sloučenin, cca 66 % se využívá jako stabilizátory pro plasty typu PVC, které bez stabilizátorů na světle nebo za působení kyslíku rychle degradují a tvoří zbarvené křehké produkty. Nejefektivnějšími stabilizátory jsou sloučeniny R_2SnX_2 , kde R je alkyl (typický je oktyl) a X je laurát, maleát apod. Dále se používají jako vytvrzovací činidla při vulkanizaci silikonů za normální teploty. Tyto sloučeniny nacházejí uplatnění i při výrobě polyuretanů jako katalyzátory adice alkoholů na isokyanatany [1].

Cín se stal významnou součástí při výrobě barev. Využívá se k výrobě ochranných nátěrů na lodě a pro nátěrové barvy – latex, kde tyto organické sloučeniny dodávají barvám silné antikorozivní vlastnosti a přitom jsou zcela bezbarvé a barvu nijak neovlivňují [2, 34].

Barvy obsahující tyto sloučeniny slouží také jako prostředek zabráňující rozpadu dřevěných námořních člunů, neboť poskytují ochranu proti přichycování vilejše stvolnatého nebo šášně lodní.

Organocínité sloučeniny našly uplatnění jako zemědělské biocidy. Nejúčinnější v této oblasti se jeví triorganocínité sloučeniny. Jejich předností před ostatními biocidy je selektivní působení na vybrané škůdce a menší toxicita pro vyšší živočichy.

Tabulka č. 3 - Přehled organických sloučenin cínu a biocidní působení na organismy [4]

Sloučenina cínu	Toxický účinek – cílové organismy
CH_3 – methyl	Hmyz
C_2H_5 - ethyl	Savci
C_4H_9 – butyl	Ryby, řasy, mořské plody, měkkýši, houby
C_6H_5 - fenyl	Houby, měkkýši, ryby
C_6H_{11} - hexyl	Roztoči, ryby

Organocínité sloučeniny jsou také významné tím, že potlačují růst hub, například na bramborách, cukrovce, podzemnici olejné, rýži. Působí taktéž proti roztočům na jabloních a hrušních.

Triorganosubstituované sloučeniny se využívají mimo jiné k hubení hmyzu, ale také jako bakteriostatika, například k hubení hlenky v papíru a buničině [1]. Tyto sloučeniny jsou obzvláště účinné proti mikroorganismu *Staphylococcus aureus* [2].

Organické sloučeniny cínu jsou široce využívány, ale mohou způsobit vážné problémy, kvůli jejich toxicitě a tendenci k biologické akumulaci. Tyto sloučeniny jsou považovány za znečišťující látky a je snaha od jejich využívání odstupovat [24].

Problematiku těchto sloučenin řeší Nařízení ES 782/2003, které zakazuje použití organocíničitých sloučenin v protihnilobných barvách na lodích [17]. Stejně tak je zakázané používání těchto sloučenin jako pesticidů [14].

Problematiku dále řeší vyhláška 221/2004, která stanovuje seznamy nebezpečných chemických látek a nebezpečných chemických přípravků, jejichž uvádění na trh je zakázáno, nebo jejichž uvádění na trh, do oběhu nebo používání je omezeno, k zákonu č. 356/2003 o chemických látkách a chemických přípravcích.

Uvádí se, že organocíničité sloučeniny se nesmí:

- uvádět na trh pro použití jako látky nebo složky přípravků, které působí jako biocidy v nátěrových hmotách
- používat jako složky přípravků, které jsou určeny pro úpravu průmyslových vod
- uvádět na trh nebo používat jako látky nebo složky přípravků, které působí jako biocidy k zabránění hnití způsobeného mikroorganismy, rostlinami nebo živočichy, a to
 - a) plavidel bez ohledu na jejich délku určených pro použití na moři a na vnitrozemských vodních cestách a plochách
 - b) klecí, plováků, sítí a dalších zařízení pro chov ryb a měkkýšů
 - c) jakéhokoliv zcela či částečně ponořeného zařízení [21].

3 TOXICITA CÍNU

Anorganické formy cínu jsou mnohem méně toxické než organické, s tím, že toxicita organických forem klesá v následujícím pořadí: trisubstituované > disubstituované > monosubstituované [27].

Cín je ve stopových množstvích obsažen ve většině lidských a živočišných tkáních, ale není jednoznačně rozhodnuto, zda je tento prvek pro savce esenciální. Průměrný obsah cínu v lidském organismu byl odhadnut na $0,43 \text{ mg.kg}^{-1}$ [5]. Tolerovatelný týdenní příjem cínu je 14 mg.kg^{-1} tělesné hmotnosti a doporučená maximální dávka cínu v potravinách je 200 mg.kg^{-1} pro pevnou stravu a 100 mg.kg^{-1} pro nápoje [10]. Na základě analýz obsahu cínu v životním prostředí byly vysloveny některé odhady týkající se celkového denního příjmu, které činí 1,5 – 8,8 mg. Nejvýznamnějším zdrojem cínu je potrava, příjem z pitné vody a z ovzduší je zanedbatelný [5].

Je nutné rozlišovat anorganickou a organickou formu cínu, neboť se liší svými metabolickými účinky. Zatímco anorganický cín je velmi obtížně vstřebán a rychle vylučován, organický cín je organismy více vstřebatelný a v jejich těle se akumuluje, tzn. je nebezpečnější.

3.1 Toxicita anorganických forem cínu

Akutní toxicita spočívá spíše v gastrointestinálních potížích. Důkaz poskytla studie, ve které se podávala 4 různá množství anorganického cínu v potravině, kdy obsah cínu činil 0 ppm, 498, 540, 730, 1370 ppm. Bylo zjištěno, že po požití nejvyšší koncentrace cínu všichni účastníci studie trpěli průjmem a nevolnostmi [10]. Vysoké dávky anorganických forem cínu vyvolávají poruchy centrálního nervového systému, ataxii, svalovou diskordinaci a způsobují celkový funkční pokles. Při parenterálním podání březím zvířatům nevyvolává poškození plodu [5]. Mutagenní a karcinogenní efekt anorganických sloučenin cínu nebyl bezpečně prokázán [5,10]. Předpokládá se, že vysoké koncentrace mohou zasahovat do metabolismu zinku [52].

Denní příjem se zvyšuje konzumací potravin z konzerv. V USA denní příjem dosahuje až $40 \text{ mg}^{-1} \text{ Sn}$, neboť je v porovnání s evropskými zeměmi konzumace potravin a nápojů z plechovek významnější. V České republice podle výpočtů denní příjem dosahuje cca $0,12 \text{ mg}^{-1}$ cínu.

3.2 Toxicita organických forem cínu

Toxické účinky organických forem cínu se od účinků anorganických forem liší. Pro popsání účinků organických forem cínu je nutné rozlišovat di-, tri- či tetrasubstituované sloučeniny.

Disubstituované sloučeniny nepoškozují centrální nervový systém, ale vyvolávají zánětlivou reakci ve žlučovodu. Trisubstituované sloučeniny mají specifický efekt na CNS. Obecně lze říci, že tetra- a trisubstituované sloučeniny jsou toxičtější než di- a monosubstituované. V případě podání tributylcínu potkanům bylo pozorováno lokální podráždění zánětlivé změny, které vedly až k nekróze a poškození očí. Organické sloučeniny cínu podávány krysám vyvolávaly městnání v plicích a plicní edém, poškozují také ledviny, zvláště epitel ledvinných tubulů [5].

Bylo zjištěno, že některé organické sloučeniny cínu působí jako endokrinní disruptory, tzn. narušují fyziologické funkce endogenních hormonů [18, 19]. V případě měkkýšů způsobují maskulinizaci, což znamená, že v organismu samičky zvyšuje hladinu testosteronu. Tyto poruchy mohou vést ke sterilitě a až ke smrti [3, 35]. Na organismy působí genotoxicky, neurotoxicky a hepatotoxicky [3, 27].

Dalším vlivem organocínicích sloučenin je zpomalení růstu a dále zpomalení fotosyntézy [3]. Bylo také zjištěno, že butylcín má souvislost se zvyšujícím se výskytem abnormalit v mužském reprodukčním systému [25].

4 VÝSKYT SLOUČENIN CÍNU V POTRAVINÁCH

Obsah cínu v potravinách se pohybuje v rozmezí 0 – 4 mg.kg⁻¹. Většina druhů masa, obilovin, zeleniny obsahuje menší množství než 1 mg.kg⁻¹.

Tabulka č. 4 - Množství cínu v potravinách

Druh potraviny	Obsah Sn mg.kg ⁻¹
Maso	0,002
Tuky	0,004
Ovoce	0,4 – 0,6
Zelenina	0,02

Vyšší množství vykazují konzervované potraviny a nápoje, které jsou uzavřené v obalu, jehož součástí je pocínovaný plech [6].

Tabulka č. 5 - Obsah cínu v potravinách balených do obalu bez a s obsahem cínu

Potravina	Obaly bez obsahu cínu mg.kg ⁻¹	Obaly obsahující cín mg.kg ⁻¹
Mléko	0,008	16
Ovocné a zeleninové šťávy	0,1- 23,2	6,5 – 110
Ovocné kompoty	00	2500

Jak již bylo popsáno výše, určité vlivy zvyšují riziko koroze obalového materiálu. Obsah cínu v konzervovaných potravinách se mění dle chemicko–fyzikálních vlastností potraviny, jako například pH, výskyt kyselin, alkoholů, vyšších mastných kyselin, přítomnost některých prvků apod. [10]. Podle studie [52] je obsah cínu vyšší v pevném podílu konzervované potraviny, protože cín vykazuje vyšší afinitu k pevným materiálům.

Dalším faktorem zvyšující obsah cínu v potravinách je přítomnost kyslíku, tzn. po otevření plechovky se množství cínu zvyšuje, protože vzdušný kyslík umožňuje vyšší rozpouštění Sn (např. v kompotu s obsahem 65 mg.kg⁻¹ cínu po otevření obsah vzroste na až 200 mg.kg⁻¹) [6]. Bylo experimentálně zjištěno, že obsah dusičnanů v konzervované potravine

výrazně také zvyšuje rozpustnost cínu. Jak již bylo výše zmíněno, vliv na rozpustnost cínu má i obsah antokyanů, dalším významným faktorem je i teplota během skladování [10].

Biologickou dostupnost ovlivňuje forma vazby cínu – organická / anorganická. Nebezpečí otrav je významnější u plodin, které byly ošetřeny pesticidy na bázi organofosfátů, dochází zde k synergickému účinku a vzniku velmi toxických organických sloučenin. Jako příklad zde může být použita situace, kdy se vyskytla u konzumentů dovezených citrusových šťáv epidemie průjmových onemocnění. Tyto šťávy obsahovaly 200 – 400 mg.l⁻¹ Sn.

Důležité je věnovat pozornost i obsahu organocínitých látek v obilovinách, rýži, vlně aj. kam se tyto látky mohou dostat hlavně v případě použití biocidních látek [32, 33].

Tabulka č. 6 – Nejvyšší přípustná koncentrace v potravinách [10]

	Zastoupení cínu mg / kg
Potraviny všeobecně	25
Dětská výživa (obal – sklo)	25
Dětská výživa (obal – plech)	50
Potraviny balené v plechu	200
Nápoje balené v plechovkách	100
Potraviny balené ve skle	25

Nejvyšší přípustné množství cínu je podle WHO 250 mg.kg⁻¹ [6]. Průměrný obsah v živé hmotě rostlin se pohybuje okolo 0,5 mg.kg⁻¹, v popelu 25 mg. kg⁻¹.

Mezi významné zdroje cínu považujeme ryby a ostatní mořské živočichy. Například mlži mohou obsahovat až 250 mg.kg⁻¹, ostnokožci až 800 mg.kg⁻¹ sušiny [6].

Jak již bylo popsáno výše, organocínité sloučeniny mají tendenci k bioakumulaci v mořském ekosystému a konzumace kontaminovaných ryb představuje potenciální zdravotní riziko pro člověka. Jedná se o látky lipofilní, které mají schopnost přetrvat v tukové tkáni živočichů [37].

Důsledkem znečištění je tedy akumulace těchto sloučenin v tělech mořských ryb, mořských plodů, mořských savců a ptáků [13].

Práce, která se zabývá stanovením množství organociničitých sloučenin v rybách uvádí, že v čerstvých a mražených rybách byla koncentrace cínu stanovena na $5,6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Nejvyšší hladina byla stanovena u Mečouna obecného, kde byl obsah butylcínu 80 % z celkového množství cínu. V tělech měkkýšů, korýšů a ostnokožců bylo $6,0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, maximální hodnotu vykazoval vzorek kraba a olihně. V tělech hlavonožců byla hodnota ještě o něco vyšší – až $7,4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Hladina oktylcínu byla ve většině vzorků nedetekovatelná. Koncentrace znečišťujících látek v tělech ryb a korýšů se může lišit podle typu vzorku, zeměpisné polohy, sezonní proměnlivosti a období tření [15].

Existuje vztah mezi množstvím organociničitých sloučenin v tělech organismů a ročním obdobím. Uvádí se, že nejvyšší obsah tributylcínu byl na jaře, zatímco dibutycín se nejvíce koncentroval v létě a na podzim. Hrají zde významnou roli změny v metabolismu organismů a jejich růstu [13].

Nezanedbatelnou roli hraje také trofická úroveň, kdy se vyskytuje nejvyšší množství organociničitých sloučenin v tělech mořských predátorů, kteří se živí menšími organismy kontaminovanými těmito sloučeninami. Z výzkumu, který se zabýval koncentracemi butylcínu v tělech Sviňuchy obecné vyplývá, že koncentrace butylcínu se pohybovala v rozmezí 68 až $4605 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [23].

5 ANALÝZA SLOUČENIN CÍNU

5.1 Příprava vzorku před vlastní analýzou

Jedním z nejdůležitějších kroků je příprava vzorků před samotnou analýzou, kdy vzorek musí projít řadou fyzikálních a chemických procesů tak, aby prvky nebo sloučeniny mohly být identifikovány a kvalifikovány. Tato etapa zahrnuje přímé manipulace se vzorkem (drcení, extrakce, filtrace, ředění aj.) a může dojít ke snadné kontaminaci nebo ztrátě vzorku.

Při stanovení prvků v biologických materiálech destruktivními metodami je rozklad vzorku významnou součástí analytických operací. Mnoho z analytických metod požaduje vzorek v kapalně podobě a s odstraněným organickým materiálem. Důležité je zejména uvolnění analytu z různých vazeb a odstranění složek, které by mohly zatěžovat měření a interferovat. Takové požadavky na stupeň čistoty se liší v závislosti na použité metodě.

Podle použitého postupu se metody rozkladu biologických vzorků dnes dělí na tři základní skupiny - metody rozkladu na suché cestě, metody rozkladu na mokré cestě a ostatní metody rozkladu. Pro metodu rozkladu na suché cestě používáme například proud vzduchu / kyslíku v zahřáté trubici, nádobu s kyslíkem při atmosférickém tlaku, spalování v kyslíkovodíkovém plameni, v uzavřeném a chlazeném systému, spalování ve vysokotlakové bombě, proud plynu při vysokém tlaku a teplotě, radiofrekvenční plazmu, mikrovlnnou plazmu, nízkou teplotu, vysoký tlak. Pro mokrý rozklad pak oxidující minerální kyseliny při normálním tlaku, peroxid vodíku při normálním tlaku, plotní mokrý rozklad, OH radikály z Fentonova činidla $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, mokrý rozklad v mikrovlnné troubě. Ostatní metody zahrnují oxidační tavení, oxidaci parami, redukční rozklad. Nejčastěji používanými mineralizačními technikami jsou techniky v uzavřeném systému s mikrovlnným ohřevem [45].

Tabulka č. 7 - Přehled extrakcí specií cínu z biologických materiálů [49].

Extrakční činidla	Vzorky	Získané sloučeniny	Doba	T [°C]	Derivatizace	Separace	Detekce
Kyselá							
CH ₃ COOH	měkkýši	MBT, DBT a TBT	12–15 h	n/s	Hydridy	GC	AAS
CH ₃ COOH	ryby	butyl, fenyl > 90 %	4 h	n/s	NaBEt ₄	GC	FPD
HCl 10 ⁻² mol.l ⁻¹ , tropolon (0,3%)	Ptáci, ryby	MBT, MPhT, DPhT > 80 % DBT, TBT, TPhT > 70 %	5 + 5 min	n/s	Grignardovo činidlo	GC	MS
HCl 0,1, 2 - 8,4 mol.l ⁻¹	měkkýši	TBT, DBT, MBT (96/81/67 %)	1 h	n/s	Hydridy	GC	AAS
HCl 0,1 mol.l ⁻¹	ryby	buthyl, fenyl > 90 %	1-2 h	n/s	NaBEt ₄	GC	FPD
HCl 0,2 mol.l ⁻¹ , tropolon (0,1%)	rostliny	MPhT, DPhT, TPhT	2 h	n/s	Grignardovo činidlo	GC	FPD
HCl 0,4 mol.l ⁻¹	ryby	TBT (65 %), TPhT (63 %)	30 min	n/s	není	HPLC	ICP–MS
HCl	ryby	TBT, DBT,	5 min	n/s	Grignardovo činidlo	GC	FPD/MS

3 mol.l ⁻¹		TPhT > 80 %, DPhT 50 %					
HCl 6 mol.l ⁻¹	řasy	MBT 65 %, DBT 63 %, TBT < 5 %	2 h	50	–	–	HG– AAS
HCl 8,4 mol.l ⁻¹	měkkýši	TBT (53 %), DBT, MBT	5 h	n/s	Hydridy	GC	AAS
<i>Alkalická</i>							
KOH v etha- nolu	ryby	TBT a TPhT > 90 %	90 min	60	Grignardovo činidlo	GC	FPD
NaOH v etha- nolu	měkkýši	TBT > 90 %	45 min	n/s	Hydridy	GC	FPD
<i>Rozpouštědla</i>							
ethylethanolát + NaCO ₃	rajčata, okurky, banány	Fenbutatin (70 – 100 %)	3 min	–	není	HPLC	APCI- MS
ethylethanolát + Na ₂ SO ₄ anhydrid	zelenina	neorganické pesticidy cínu	3 min	–	není	GC	NPD a ECD

5.2 Extrakce

Pro účinnou separaci je velmi důležitý výběr rozpouštědla, které má v extraktu schopnost rozdělit organické látky na základě rozdílných mezimolekulárních sil, rozdílného geometrického uspořádání, polaritly sloučenin. Výběr vhodných extrakčních technik závisí na mnoha faktorech, jako je povaha vzorku, typ analytů, dostupné vybavení a zkušenosti ana-

lytiků. Zatím nebyl vyvinut jeden univerzální způsob extrakce [30]. Ve většině případů se používá kombinace organického rozpouštědla např. s kyselinou octovou nebo chlorovodíkovou [27]. Nicméně někteří autoři se domnívají, že vysoké koncentrace kyselin mohou vést k degradaci těchto sloučenin [28]. Běžně se používají rozpouštědla jako hexan, toluen a dichlormethan. V případě použití komplexotvorného činidla se zlepšuje schopnost získávání anorganických forem a organocínicích sloučenin s menším počtem alkylových řetězců připojených k atomu Sn. Jako taková komplexotvorná činidla se používají Tropolon a karbamáty.

Pro izolaci analytů z matrice se používají různé extrakční techniky. Z nich se nejvíce využívá extrakce kapalina – kapalina, extrakce dle Soxhleta, extrakce na pevné fázi, superkritická fluidní extrakce a mikroextrakce tuhou fází a kapalnou fází. Při extrakci v podstatě dochází k vyluhování látek z různých materiálů a k přechodu takových látek do rozpouštědla.

Velmi rozšířené je použití extrakce typu kapalina – kapalina (LL) a extrakce na pevné fázi (SPE), ale obě techniky mají i své nevýhody. Extrakce typu kapalina – kapalina je pomalá a po stránce ekonomické nákladná, z důvodů použití velkých objemů organických rozpouštědel. Extrakce na pevné fázi má také určitá omezení. Jedním z nich je použití toxických rozpouštědel, ale na rozdíl od předchozí metody se používá menší objem rozpouštědla. Hlavní výhodou SPE metody je vysoká citlivost a snadnost použití. Superkritickou extrakcí dosáhneme rychlejší extrakci a použití mnohem menšího objemu rozpouštědla než v případě použití LL metody.

Dalším nezbytným krokem je zakoncentrování a přečištění extraktu. Většina vzorků se skládá z velkého množství sloučenin, které mohou interferovat při identifikaci a kvantitativním stanovení. Organické sloučeniny cínu jsou obzvláště citlivé na interferenci a čištění je nezbytné. Čištěním se tedy zbavíme nepotřebných složek z matrice – lipidů, tuků, bílkovin, síry aj., protože tyto sloučeniny by mohly ovlivnit derivatizaci nebo extrakční výtěžky. K čištění se používá například Silikagel, oxid hlinitý, a Florisil. Po extrakci následuje separace analytů [30].

5.3 Separační metody

Nejčastěji využívají chromatografické metody, které jsou založené na rozdělení analytu mezi mobilní a stacionární fázi.

5.3.1 Kapalinová chromatografie

Jedná se o dělicí metodu, kde mobilní fázi tvoří kapalina, stacionární fázi pevná látka – absorbent. Základním dělicím mechanismem je absorpce separovaných látek na povrch sorbentu a absorpční děj je charakterizován absorpční izotermou. Pokud se liší absorpční izotermy separovaných látek dostatečně od sebe, dochází při průchodu kolonou k jejich rozdělení do jednotlivých pásů, ale při dělení látek s blízkými izotermami se sousední pásy překrývají. Volba sorbentů pro stacionární fázi a rozpouštědla pro mobilní fázi se řídí povahou separovaných látek.

5.3.1.1 Chromatografie na ionexech

Iontově výměnná chromatografie je jednou z technik určených pro separaci iontů. Pevnou stacionární fázi tvoří částice o průměru cca 10 μm – např. silikagel, styren, divinylbenzenový kopolymer aj., které mají na povrchu ionizované funkční skupiny jako

SO_3^- , COO^- , NH_3^+ , které elektrostaticky interagují s ionty obsaženými v mobilní fázi a s ionty separovaného vzorku [40]. Stacionární fázi tvoří ionex – měnič iontů, což je pevná látka, nerozpustná nebo bobtnající v mobilní fázi a obsahující funkční skupiny schopné ionizace. Katex je tvořen vysokomolekulárním polyvalentním aniontem, jehož náboje jsou v rovnováze s náboji vodíkového kationtu, ty se pak při kontaktu s roztoky elektrolytu mohou vyměnit za jiné kationty. Anex je polyvalentní kation, jehož náboje jsou vyrovnány náboji hydroxylových iontů.

Dle funkční výměnné schopnosti se ionexy dělí na:

- **anexy** – měniče aniontů
- **katexy** – měniče kationtů
- **redox ionexy** (oxidačně redukční)
- **selektivní ionexy** (výběrové)
- **amfoterní ionexy** (katexy nebo anexy podle pH prostředí).

Mechanismem dělení je výměna iontů mezi mobilní fází F_M (vodný roztok) a stacionární fází F_S (ionex). Dělení probíhá na základě rozdílné velikosti nábojů různých iontů. Veli-

kost nábojů iontů je závislá na jejich oxidačním čísle a na disociační konstantě, která je ovlivněna hodnotou pH prostředí. Kovové ionty je možné separovat i na anexech, a to v případě že je předtím převedeme do záporně nabitého komplexu vhodným komplexotvorným činidlem. Naopak anionty schopné tvořit ligandy lze separovat na katexech, které před tím nasatíme kationtem kovu a ty později slouží jako centrální atomy komplexů vznikajících při separaci aniontů.

Iontově výměnná chromatografie je hojně využívána k separaci slabých organických kyselin a zásad a také anorganických iontů. Jedná se o oblíbenou metodu pro separaci léčiv, nukleových kyselin, aminokyselin, iontů přechodných kovových prvků, lanthanoidů a aktinoidů [46].

5.3.1.2 Vysoceúčinná kapalinová chromatografie

V principu je tato metoda shodná s kolonovou chromatografií. Vysokých účinností se dosahuje použitím stacionárních fází, které obsahují malé částice pravidelného tvaru, které homogenně vyplňují kolonu. Průtok mobilní fáze je zajištěn vysokým tlakem (jednotky až desítky MPa) – proto také bývá tato metoda někdy nazývána vysokotlaká kapalinová chromatografie. Při dávkování stačí malé množství vzorku (řádově mikrolitry). K detekci je nutné použít citlivé detektory, které umožňují kontinuální monitorování látek na výstupu z kolony. Signál detektoru se pak zpracovává počítačem. Mezi výhody HPLC patří zejména široká oblast použitelnosti, kdy lze analyzovat ionty, látky polární i nepolární, tepelně nestabilní i málo těkavé. Další výhodou je možnost ovlivňovat separaci složením mobilní fáze, která na rozdíl od plynové chromatografie není inertní, ale velkou mírou se podílí na separaci. Nevýhodou ve srovnání s plynovou chromatografií je náročnější instrumentace a složitější mechanismus separace [50].

5.3.2 Plynová chromatografie

Plynová chromatografie je metoda separace par a plynů unášených chromatografickou kolonou mobilní fází, kterou je inertní plyn. Vzorek v plynné fázi prochází kolonou se stacionární fází, která separuje složky vzorku. Za kolonou je umístěný detektor. Ten registruje jednotlivé eluční zóny. Jako mobilní fáze se používá nejčastěji inertní plyn – N₂, H₂, He. Plynová chromatografie může být použita k separaci plynů, většiny nedosociovaných kapalin a pevných molekul a mnoha organokovových látek [40].

Pro vysokou schopnost rozdělení organických sloučenin cínu (například butylovou skupinu, oktylovou, propylovou) je nejvíce používaná plynová chromatografie, dále také vysokoučinná kapalinová a iontově výměnná chromatografie [31].

Nevýhodou použití plynové chromatografie je nutnost zařazení kroku derivatizace, z důvodu nedostatečné těkavosti tri-, di- a monoalkylorganocinických sloučenin. Tyto derivatizační kroky jsou časově náročné, ale také představují značnou manipulaci se vzorkem, kdy může dojít ke ztrátě analytu. Derivatizaci můžeme provést redukcí pomocí vodíku - tetrahydroboritanem sodným (NaBH_4); ethylací - tetraethylborátem sodným (NaBEt_4) a alkylací Grignardovými činidly [29] [31]. Chemická derivatizace alkylací závisí na reakci organických sloučenin cínu s Grignardovým činidlem, kdy se musí převést iontové formy mono-, di- a tri-organocinů do nepolárních tetrasubstituovaných sloučenin pomocí methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl a hexyl -magnesium chloridů / bromidů [30].

Dle práce, která porovnává postup s využitím grignardových činidel a tetraethylborátu sodného jako derivatizačních činidel, je použití tetraethylborátu sodného značným zjednodušením (lze provádět extrakci současně s derivatizací) a je považován jako citlivější a přesnější způsob [29]. Pro stanovení butylcínu se častěji využívá derivatizace spojená s použitím ethylborátu sodného.

Tabulka č. 8 - Výhody a nevýhody použití uvedených derivatizačních činidel [30].

Derivatizační činidlo	Nevýhody	Výhody
Alkylace grignardovými činidly	Časová náročnost, vznik alkylsulfidů – které narušují detekci	Rychlá reakce, vysoká účinnost, je možno provádět v bezvodém prostředí, generovaný tetraalkylcín se dobře detekuje pomocí GC
Redukce s NaBH_4	Přítomnost huminových látek a kovů snižuje účinnost, zhoršuje reprodukovatelnost měření, adsorpce hydridů na povrchu materiálu	Obzvláště dobře se hodí pro analýzu vzorků s relativně jednoduchým složením

Ethylace s NaBEt₄	Malé množství dostupných alkylboritanů, vhodné pro provedení speciace ethyl derivátů	Přímo vodná fáze, žádná citlivost na většinu interferujících látek, tvorba tepelně stabilních derivátů, dokonale vhodné pro separaci prostředky GC
-------------------------------------	--	--

Tabulka č. 9 - Výhody a nevýhody uvedených separačních metod [30].

Metoda	Nevýhody	Výhody	Detekce
Plynová chromatografie	Povinná derivatizace	Vysoká účinnost separace, rychlost, dostupnost citlivých detektorů, nižší limity detekce než u kapalinové ch.	AAS, QSIL-FPD ICP-OES FPD
Vysokoučinná kapalinová chromatografie	Nižší rozlišení, nižší selektivita než GC	Nepožaduje se derivatizace, vysoká selektivita, požadováno velké množství organických rozpouštědel	MIP-AES AAS ICP – OES CP-MS fluorimetrie
Kapilární elektroforéza	Nízká stabilita, nízká citlivost	Rychlá a finančně nenáročná metoda, požadované menší množství vzorku	UV AFS ICP-MS

5.4 Způsoby detekce

Mezi nejběžnější metody detekce patří atomová absorpční spektrometrie (AAS), atomová emisní spektrometrie (AES), hmotnostní spektrometrie (MS), hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – MS) a atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)[4][29].

5.4.1 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie je jednou z nejrozšířenějších metod, která se používá pro kvantitativní analýzu asi 60 prvků, převážně kovových. Metodou lze stanovit od stopových prvků až po významné koncentrace jednotlivých prvků (setiny až stovky ppm).

Atomy tedy mohou elektromagnetické záření určité energie absorbovat, nebo naopak vysílat – emitovat. Při absorpci, nebo emisi záření dochází k přechodu elektronu mezi různými energetickými hladinami. Jednotlivé stavy atomů se liší energií v závislosti na tom, na kterou hladinu byl elektron excitován. Při přechodu mezi jednotlivými stavy atomu může atom absorbovat nebo emitovat foton a jeho energie je pak rovna úbytku nebo přírůstku energie atomu. K excitaci může dojít buď absorpcí elektromagnetického záření, nebo předáním energie zahřátím na vysokou teplotu, elektrickým výbojem atd. Absorpci záření v ultrafialové a viditelné oblasti odpovídá excitace valenčních elektronů, přičemž pozorujeme absorpční spektrum. Ve vybuzeném stavu zůstává atom jen krátkou chvíli, poté energii ztrácí srážkami s jinými částicemi nebo emisí fotonu při fluorescenci [47].

Metoda AAS je jako analytická metoda metodou srovnávací, měřenou veličinou je absorbance. Velikost absorbance, jako míra koncentrace sledovaného prvku, nezávisí na velikosti zářivého zdroje, ale hustotou zářivé energie je ovlivněna velikost nejmenší měřitelné absorbance - odstup signálu od šumu, a tím i mez detekce. Vyhodnocování výsledků provádíme metodou kalibrační křivky sestavené proměřením absorbancí kalibračních roztoků o známé koncentraci nebo metodou standardních přídavek. V analyzovaných vzorcích se sledovaný prvek často vyskytuje spolu s dalšími prvky či sloučeninami, které mohou mít vliv na hodnotu absorbance. Toto ovlivnění míry signálu složkami matrice vzorku označujeme jako interferenci neboli rušivý vliv. Interference rozlišujeme spektrální a nespektrální [48].

Atomový absorpční spektrometr

Základní konstrukční prvky každého atomového absorpčního spektrofotometru jsou:

- zdroj monochromatického rezonančního záření sledovaného prvku - absorpční prostředí s volnými atomy

- monochromátor k izolaci rezonanční čáry záření

- detektor záření, kterým se mění proud fotonů na proud elektronů.

Zdrojem primárního záření je nízkotlaká, neonem plněná výbojka s dutou katodou. Výbojka emituje čárové spektrum prvku, ze kterého je vyrobena dutá katoda, nebo který je v duté katodě přítomen, tím je dána vysoká selektivita metody, kterou je možné stanovit koncentrace jednotlivých prvků ve vzorku obvykle bez nutnosti předběžného dělení.

Absorpční prostředí, kde vznikají volné atomy analytu, musí mít vysokou teplotu (2000 až 3000 K). Nejsnadněji realizovatelným prostředím k atomizaci je laminární předmíchaný plamen, který se získává laminárním hořením předem připravené směsi acetyleny se vzduchem, příp. oxidem dusným ve speciálním hořáku. Vzorek se přivádí do plamene ve formě aerosolu. Zmlžování roztoku se provádí pneumatickým zmlžovačem pomocí tlaku oxidujícího plynu, kterým je vzduch, nebo oxid dusný. Pro každý prvek existuje optimální úsek v plamenu daný výškou nad ústím hořáku, kde je koncentrace volných atomů nejvyšší. Tato výška se zjišťuje experimentálně.

Za plamenem se nachází mřížkový monochromátor, který slouží k izolaci záření vhodné vlnové délky. Otáčením mřížky se nastavuje vlnová délka rezonanční čáry na maximum propustnosti. Běžný monochromátor mívá pomocí vstupní a výstupní štěrbinou regulovatelnou šířku spektrálního intervalu (od 0,1 nm do 2,0 nm). Šířka spektrálního intervalu se volí tak, aby spolu s rezonančním zářením nedopadalo na detektor neabsorbující (balastní) záření čar blízkých vlnových délek. To by mohlo způsobit zakřivení koncentrační závislosti absorpce.

K detekci toků záření se zařazuje těsně za výstupní štěrbinu monochromátoru fotonásobič s fotokatodou, jejíž citlivost je dostačující pro sledovanou oblast spektra - od 190 do 900 nm. Získaný fotoproud se zesiluje vkládaným napětím na dynody násobiče elektronů nebo dalším zesilovačem. V AAS se používají fázově citlivé zesilovače laděné na frekvenci modulačního záření výbojky. Pro přímé odečítání hodnot absorpce na lineární stupnici je systém vybaven logaritmickým převodníkem [48].

5.4.1.1 *Plamenová AAS*

V AAS se využívají nejčastěji laminární a předmíchané plameny. Probíhá zde chemická reakce mezi palivem a oxidovadlem za vývoje tepla a záření. Plamen by měl být průzračný při 190 – 850 nm, měl by mít vlastní slabé záření, nízký stupeň ionizace a co nejvyšší účinnost atomizace.

5.4.1.2 *Elektrotermická AAS*

Elektrotermický atomizátor je zařízení, které je vyhříváno na potřebnou teplotu průchodem elektrického proudu. Kromě odporového ohřevu lze také využít ohřev indukční a kapacitní. Tento atomizátor bývá tvořen nejčastěji grafitovou kyvetou.

5.4.1.3 *Generování hydridů*

Ve stopové analýze se často využívá tvorby těkavých sloučenin a jejich separace do plynné fáze. Tento postup vede ke zvýšení citlivosti analýzy, ale je použitelné jen pro omezené spektrum prvků jako je arsen, selen, antimon, cín, bismut. Jako redukční činidlo se využívá tetrahydridboritan sodný – NaBH_4 [47].

5.4.2 *Molekulová absorpční spektrometrie*

Jedná se o běžnou metodu kvantitativní analýzy absorbujících rozpustných látek organického i anorganického charakteru. Metoda je založená na absorpci energie elektromagnetického vlnění. Množství absorbované energie vyvolává přechody valenčních elektronů. Metody molekulové absorpční spektroskopie v UV/VID jsou založeny na změnách, které nastávají v molekulách při absorpci záření v rozmezí vlnových délek 200 až 800 nm. Látky absorbující pouze v oblasti UV se jeví jako bezbarvé, zatímco látky pohlcující z bílého slunečního světla záření s vlnovými délkami 400 – 760 nm, vidí lidské oko jako barevné. Z molekulového hlediska stačí pohlcovaná kvanta zářivé energie 200 – 600 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ k přechodu do vyššího elektronového stavu. Přejít z nižší do vyšší elektronové hladiny může probíhat do různých vibračních a rotačních podhladin molekuly, a tak počet energeticky blízkých elektronových přechodů u molekuly je velký a tyto blízké přechody nelze obvykle rozlišit jako izolované čáry. Výsledkem měření absorpčního spektra molekul jsou absorpční pásy, které se objeví v okolí určité vlnové délky, typické pro sledovanou molekulu. Proměřením elektronových spekter umožňuje charakterizovat určité organické a anorganické látky.

Fotometrické stanovení cínu se dá uskutečnit metodou s fenyfluoronem, dithiolem, pyrokatechinovou violetí a s kvercetinem. Cín tvoří s fenyfluoronem červeně zbarvený komplex s maximem absorpce při 510 nm, 515 nm nebo při 530 nm. Metodou lze stanovit 0,2 – 1,6 ppm Sn. Dithiol reaguje s dvojmocným Sn za tvorby červeně zbarveného, málo rozpustného komplexu. Maximum absorpce je při 530 nm. Metodou lze stanovit 0,25 – 16,0 ppm. Dále se cín dá spektrofotometricky stanovit pomocí pyrokatechinové violeti. Tvoří se červenofialové zbarvení s maximem absorpce při 575 nm. Čtyřmocný cín vytváří s kvercetinem žlutě zbarvený komplex s maximem absorpce při 437 nm. Touto metodou lze stanovit až 6 ppm [56].

5.4.3 Atomová emisní spektrometrie

Atomová emisní spektrometrie, nebo také optická emisní spektrometrie OES, je založená na sledování charakteristického záření emitovaného atomy v plynném stavu. Při vysoké teplotě dochází k atomizaci prvku excitací valenčních elektronů. Deexcitace neboli přechod na základní hladinu je provázen emisí charakteristického záření daného elektronu.

Energii potřebnou pro vyvolání emise záření dodává budící zdroj, který převádí vzorek z tuhé fáze nebo roztoku do plynné fáze, ve které nastane atomizace a excitace elektronů. Jako budící zdroj používáme např. jiskrový výboj, který se pro jeho výbornou reprodukovatelnost používá hlavně v kvantitativní analýze kovů.

Dále se používá obloukový výboj. Obloukový výboj je trvalý elektrický výboj mezi dvěma elektrodami, kde katoda je z kovového vzorku. Je velmi citlivý a používá se ke stanovení stopových prvků a ke kvalitativní analýze. Jiskrový a obloukový výboj využívá elektrody, které jsou buď kovové, nebo grafitové. Pokud je analyzovaným vzorkem kov, může být použit jako jedna z elektrod.

Plazmový zdroj umožňuje analyzovat vzorky v roztoku. Využívá se indukčně vázaný plazmový výboj. Plazma vzniká za působení vysokofrekvenčního elektromagnetického pole pomocí cívky v prostředí argonu a její teplota dosahuje 10 000 K. Plazmový zdroj umožňuje analýzu velmi malých vzorků s vysokou citlivostí a je dnes nejrozšířenějším zdrojem. Detekční limit této metody pro cín je výrobcem uváděn menší než 10 ppb. Mezi hlavní výhody řadíme vysokou teplotu tohoto zdroje, malé interference, snadné kalibrace a značný rozsah linearitu závislosti signálu na koncentraci prvku a vysoká stabilita budícího zdroje.

Optický spektrometr rozkládá záření budícího zdroje na jednotlivé spektrální čáry a současně měří jejich intenzitu. Záření jednotlivých vlnových délek prochází vstupní štěrbinou přes difrakční mřížku a dopadá na výstupní štěrbinu. Intenzita záření je pak měřena fotonásobičem za výstupu štěrbinou [43].

Metoda ICP – OES je hodnocena jako velmi vhodná metoda pro rutinní analýzu, která poskytuje přesnost a je také šetrná z hlediska finančních nákladů a spotřebního materiálu. Mezi další výhody patří široký dynamický rozsah, výborná reprodukovatelnost, vysoká linearita kalibrací a dobré detekční limity [55].

Metodou ICP – OES použitou ke stanovení cínu v konzervovaném ovoci se zabývala bakalářská práce [53]. Limit detekce byl stanoven na $0,014 \text{ mg.kg}^{-1}$ a jako optimální vlnová délka byla vybrána 189,930 nm. Bylo odebráno 10 ml vzorku, do kterého byly přidány 4 ml 65% kyseliny dusičné a 1 ml 37% kyseliny chlorovodíkové. Baňky byly zahřáty na topné desce než se přestaly tvořit oxidy dusíku. Poté byl obsah převeden do odměrných baněk a doplněn po rysku [55].

5.4.4 Atomová fluorescenční spektrometrie

Atomová fluorescenční spektrometrie sleduje emisi záření plynnými atomy, které jsou excitovány absorpcí elektromagnetického záření. Fluorescenční spektra jsou velmi jednoduchá, protože excitace čárovým zdrojem je selektivní, detekce nevyžaduje žádný optický systém. AFS stejně jako AAS vyžaduje excitační zdroj pro každý prvek. Protože fluorescence není příliš účinný proces, duté katodové výbojky musí produkovat vysokou intenzitu záření, což zkracuje jejich životnost, a také neexistují vhodné výbojky pro všechny prvky.

V AFS se využívá různých typů fluorescenčních mechanismů, rezonanční fluorescence, přímá čárová fluorescence, postupná fluorescence, termicky asistovaná fluorescence. Mezi výhody AFS řadíme jednoduchou instrumentaci, velkou linearitu kalibrací, citlivost ovlivněnou intenzitou excitačního zdroje [43].

5.4.5 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie je jako analytická metoda všestranná, rychlá a citlivá. Často se využívá jak ke kvalitativní analýze, tak i ke kvantitativní analýze, neboť poskytuje velké množství informací o daném vzorku a jeho složení. Jedná se tedy o separační techniku,

která převádí vzorek na ionizovanou plynnou formu a vzniklé ionty rozděluje podle hodnoty podílu jejich hmotností a náboje m/z . Hmotnostní spektrometry využívají vysokého vakua, které brání vzájemným kolizím částic v plynné fázi.

Základními kroky této metody jsou:

- Odpaření vzorku
- Ionizace
- Akcelerace iontů do hmotnostního analyzátoru
- Separace iontů hmotnostním filtrem
- Detekce iontů

Vzorek je nejprve přiváděn do iontového zdroje v podobě páry, kde je bombardován elektronovým svazkem. Dojde ke vzniku kationtů, které přicházejí do akcelerační komory, kde jsou urychleny napětím 3 až 10 kV. Urychlené kationty vstupují do magnetického pole (o indukci B), jehož silové účinky způsobí pohyb iontů po kruhové dráze. Na ionty současně působí dvě síly – odstředivá a dostředivá, které jsou v rovnováze.

Detektor bývá umístěn tak, že na něj dopadají ionty o určitém poloměru a mění-li se hodnota indukce B , mění se poloměr dráhy iontů s různou hodnotou m/z . Detektory převádějí proud dopadajících iontů na proud elektronů.

K detekci můžeme použít např.: Faradayovu misku, jedná se o jednoduchý detektor, který tvoří konverzní elektroda miskovitého tvaru. Na povrchu elektrody je BeO nebo GaP . Dopad iontů způsobí vysrážení elektronu z povrchu a elektron dopadá na anodu. Vzniklý elektrický proud je zesilován zesilovačem, přičemž šum zesilovače omezuje citlivost tohoto druhu detektoru.

Elektronové násobiče obsahují další elektrody, které zesilují proud 10^4 až 10^8 krát. V dnešní době se většina elektronových násobičů konstruuje jako zužující trubice, do jejíž širší části dopadají ionty. Tento konec má potenciál negativní a postupně klesá k nule směrem k úzkému konci, který je uzemněn. Ion vyrazí elektron, který dopadá na místo s méně negativním potenciálem a vyrazí další elektrony. Signál se s dalšími nárazy elektronu zvyšuje a zesílený proud je veden do zesilovače a je vyhodnocován. Tento typ detektoru se vyznačuje vysokou citlivostí, na druhou stranu má nižší životnost (cca 1 rok).

Detektor s konverzní metodou a fotonásobičem mění v konverzní elektrodě náraz iontu na vysrážený elektron, který dále dopadá na fosforescenční stínítko a vysráží foton, který je

zachycen fotonásobičem. Jedná se opět o velmi citlivé detektory a na rozdíl od předchozí skupiny mají i vyšší životnost [43].

5.4.5.1 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP - MS je analytická spektrální technika kombinující ICP (indukčně vázané plazma) jako zdroj kladně nabitých částic a hmotnostní spektrometrii (MS), která tyto částice detekuje. Základní součásti přístroje tvoří plazmový zdroj, spojení - přechodnou část tvoří tzv. expanzní komora. Výsledkem měření je hmotnostní spektrum většinou s rozsahem 5–250 atomových hmotnostních jednotek. Detekční limity ICP-MS jsou vzhledem k ostatním spektrálním metodám velmi nízké. I když jsou brány v potaz interferenční vlivy, matriční efekty a změny ve stabilitě signálu přístroje, dosáhneme pomocí ICP-MS velmi dobrých výsledků. Detekční limity se u řady těžkých kovů v reálných podmínkách pohybují v ng.l^{-1} (ppt) [42].

Metoda ICP – MS našla využití ve všech oblastech prvkové analýzy: od rozboru vod, přes metalurgii, geologii, potravinářství, analýzu vzorků životního prostředí, až po biologické aplikace včetně použití v medicíně.

Mezi hlavní konstrukční prvky ICP – MS řadíme:

- a) Systém zmlžování vzorků
- b) Hlavice ICP
- c) Odběr iontů z plazmatu
- d) Iontový filtr a iontový detektor

Zmlžování vzorků

Tvorba aerosolů je zajištěna nejčastěji koncentrickým nebo pravoúhlým zmlžovačem. Vznik aerosolů je způsoben kinetickou energií pracovního plynu argonu. Aerosol, který ve zmlžovači vzniká, by měl ideálně obsahovat částice s průměrem menším než $10 \mu\text{m}$ a s úzkou distribucí velikosti. K získání takového aerosolu slouží různé typy mlžných komor, z nichž se často používá např. dvouplášťová.

Plazmová hlavice

V praxi se nejčastěji používá nízkovýkonové argonové plazma. Energie je do plazmatu předávána skrze vysokofrekvenční elektromagnetické pole vytvářeného závitou indukční cívky. Teplota v nejteplejší části tzv. indukční zóně dosahuje až $10\,000 \text{ K}$.

Odběr iontů z plazmatu a iontová optika

Odběr iontů z plazmového výboje pracujícího za atmosférického tlaku do vakuové části hmotnostního spektrometru je nejkritičtější část přístroje. Plazma expanduje z atmosféry skrze otvor prvního kónusu do oblasti s tlakem dosahujícím několik stovek pascalů. Centrální oblast toku iontů prochází otvorem druhého kónusu do vlastního hmotnostního spektrofotometru a vytvoří se iontový paprsek. Po vstupu do vakuové části přístroje ICP – MS je iontový paprsek veden pomocí iontové optiky do iontového filtru. Elektrické pole elektrod vychyluje dráhu iontů a do iontového filtru jsou přiváděny ionty s úzkým rozdělením kinetické energie.

Iontový filtr

Ve většině přístrojů je jako iontový filtr zabudován kvadrupólový analyzátor, který tvoří čtveřice kovových tyčí hyperbolického průřezu, do kterého je přiváděno stejnosměrné a střídavé napětí. Ionty, které mají být separovány, jsou přiváděny k ose analyzátoru a jejich rychlost je dána jejich energií a hmotností. Při vhodné volbě velikosti stejnosměrného a střídavého napětí projdou analyzátozem ionty se specifickým poměrem hmotnosti a náboje m/z , ostatní ionty budou oscilovat do té míry, že se střetnou s některou z tyčí a vybijí se.

Detektor iontů

Detektory používané v ICP – MS fungují na stejném principu jako fotonásobiče v optické spektrometrii. Kation dopadne na citlivou vrstvu a vyrazí jeden nebo více sekundárních elektronů, jejichž počet je znásoben elektrickým násobičem. Výsledkem je pulz, který je zachycen a zpracován rychlým předzesilovačem, digitalizován a postupuje dále do čítacího obvodu [42].

Podle článku, který srovnává 4 techniky stanovení cínu v konzervovaných potravinách, je metoda ICP – MS ve srovnání s ICP – AES, ETA – AAS, HG – ICP – AES méně přesná a poskytuje rozptýlené výsledky. Je také nutné vyšší ředění [55].

Studie využívající ICP – MS k měření obsahu cínu v konzervovaných potravinách uvádí, že jde o rychlou a přesnou metodu. Limit detekce byl stanoven na 0,01 ppb. Bylo odebráno 2,5 g vzorku, přidáno 5 ml 65% kyseliny dusičné a 2 ml 30% peroxidu vodíku a to bylo zředěno ultračistou destilovanou vodou do objemu 50 ml. Žádný z naměřených výsledků nepřesahuje hodnotu 200 ppm[52].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 PRAKTICKÁ ČÁST

6.1 Stanovení cínu pomocí ICP – MS

6.1.1 Seznam použitých pomůcek, chemikálií, přístrojů, vzorků

6.1.1.1 Seznam použitých pomůcek

- Analytické váhy Kern AES
- Pipety
- Běžné laboratorní sklo

6.1.1.2 Seznam použitých chemikálií

- Ultračistá voda
- Kyselina dusičná 65%, Analytika spol. s r.o.; Praha, Česká republika
- Kyselina chlorovodíková 37%, Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod, Česká republika
- Standard cínu 99,99%, Analytika spol. s r.o., Praha, Česká republika

6.1.1.3 Seznam použitých přístrojů

- Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem ICAP Q
- Mikrovlnný laboratorní systém Ethos One, Milestone

6.1.1.4 Seznam použitých vzorků

Vzorky byly zakoupeny v běžných obchodních sítích. Byly vybrány dva nápoje, dva kompoty, čtyři konzervované rybičky, chobotnice a jedno kondenzované mléko různého původu.

Tabulka č. 10 - Přehled analyzovaných vzorků

Číslo vzorku	Druh náplně	Země původu	Stáří obsahu v letech	Lakovaná/nelakovaná/hliníková
1.	Coca-cola	Česká republika	0,4	Hliníková
2.	Sprite	Česká republika	0,6	Hliníková
3.	Mandarinky	Rumunsko	1,6	Nelakovaná
4.	Jahody	Čína	1,2	Nelakovaná
5.	Sardinky ve vlastní šťávě	Maroko	1,1	Lakovaná
6.	Sardinky v rostlinném oleji	Maroko	1,1	Lakovaná
7.	Tuňák s chilli	Thajsko	0,8	Lakovaná
8.	Chobotnice v oleji	Španělsko	1,5	Lakovaná
9.	Tuňákový salát	Thajsko	1,3	Lakovaná
10.	Kondenzované mléko	Česká republika	0,3	Lakovaná

6.1.2 Příprava vzorků, kalibračních roztoků,

6.1.2.1 Příprava vzorků k měření

Jak vyplývá z literatury, obsah cínu je jiný v pevném podílu a ve šťávě, proto byl obsah stanoven v každém vzorku zvlášť pro pevný podíl a zvlášť pro šťávu. Cín má vyšší schopnost vázat se na pevný podíl, ale rozdíl by neměl být moc velký [52].

Množství odebraného vzorku se lišilo v závislosti na povaze vzorku. Z nápojů a kompotů byl odebrán 1 gram, v případě mastnějších vzorků – ryb a mořských plodů bylo

odebráno 0,5 gramu. U každého vzorku byla měřena koncentrace kapalného i pevného podílu a každá tato část byla proměřena třikrát. Po navážení vzorku na analytických vahách bylo přidáno 7 ml 65% kyseliny dusičné a 1 ml 30% peroxidu vodíku.

Před měřením vzorků pomocí ICP – MS bylo nutné provést úpravu vzorků, která spočívala v jejich mikrovlnném rozkladu za přítomnosti kyseliny dusičné a peroxidu vodíku. Metoda mikrovlnného rozkladu je jednou z nejpoužívanějších metod úpravy vzorku při stopové analýze, při níž dochází k rozkladu organických látek přítomných ve vzorku. Po zchlazení byl obsah kvantitativně převeden do odměrných nádob a doplněn ultračistou destilovanou vodou na 50 ml. Proces přípravy vzorku byl po týdnu odležení plechovky v chladničkových teplotách stejným způsobem opakován. Nakonec byly vzorky proměřeny pomocí přístroje ICP – MS.

6.1.2.2 Příprava kalibračních roztoků

Kalibrační roztoky byly připraveny postupným ředěním standardu cínu o koncentraci 1000 mg/l. Finální koncentrace kalibračních roztoků byly 1 mg.l⁻¹, 5 mg.l⁻¹ a 10 mg.l⁻¹. Roztoky byly připraveny do odměrných baněk o objemu 50 ml. Do baněk bylo pipetováno 7 ml 65% kyseliny dusičné a 1 ml 30% peroxidu vodíku a vše bylo doplněno destilovanou vodou po rysku.

6.1.2.3 Průběh měření pomocí přístroje ICP – MS

K výslednému stanovení cínu ve vzorcích byl použit hmotnostní spektrometr s ICP – iCAP Q ICP-MS, který je vybaven patentovanou technologií, která využívá plynu helia. Tato technologie vyniká svou rychlostí, výkonností, spolehlivostí a flexibilitou.

Optimalizaci bylo nutné provést k zajištění správných podmínek měření. Optimalizace zajistí snížení interferencí, poskytne nejnižší meze detekce a zajistí nejvyšší možnou odezvu pro jednotlivé analyzované prvky. Optimalizace přístroje byla provedena automaticky pomocí programu Autotune.

6.1.2.4 Stanovení detekčního limitu

Limit detekce je uveden v $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Byl vypočítán obdobně jako hodnoty zastoupení cínu ve vzorcích, dle vzorce

$$w = \frac{c \cdot V}{m}$$

c – hmotnostně - hmotnostní koncentrace cínu v roztoku [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]

V – objem roztoku vzorku [l]

m – navážka vzorku [kg]

Byl vypočítán zvlášť pro nápoje a kompoty, ze kterých se odebral 1 gram a zvlášť pro ryby a chobotnice, ze kterých se odebíralo 0,5 gramu. Limit detekce pro nápoje a kompoty vyšel $0,0009 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, pro ryby a chobotnice $0,0018 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

6.1.2.5 Výpočet zastoupení cínu ve vzorcích

Zastoupení cínu ve vzorku w je uvedena v mg/kg . Pro přepočet bylo využito vztahu:

$$w = \frac{c \cdot V}{m}$$

c – hmotnostně - hmotnostní koncentrace cínu v roztoku [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]

V – objem roztoku vzorku [l]

m – navážka vzorku [kg]

6.1.2.6 Statistické zpracování výsledků

Pro zpracování výsledků byl použit program Microsoft Excel. Z naměřených hodnot byl vypočítán průměr a směrodatná odchylka. Směrodatná odchylka byla u některých vzorků vysoká, což je způsobeno tím, že vzorky byly odebírány z různých částí plechovky, takže výsledné zastoupení cínu se mohlo lišit.

6.1.3 Výsledky a diskuze výsledků získaných metodou ICP - MS

6.1.3.1 Naměřené zastoupení cínu ve vzorcích pomocí ICP-MS

Tabulka č. 11- Zastoupení cínu v nápojích, kompotech a kondenzovaném mléku

Vzorek	A*	B*	C*	D*	E*
1. Coca cola	0,08	0,08±0,01	0,08	0,08±0,01	HL
	0,07		0,08		
2. Sprite	0,02	0,02±0,01	0,02	0,03±0,01	HL
	0,02		0,04		
3. Mandarinky PP	52,11	57,55±7,70	286,87	292,49±7,95	N
	63,00		298,10		
Mandarinky KP	44,64	43,07± 2,22	195,63	167,05±40,42	
	41,50		138,47		
4. Jahody PP	1,91	1,73± 0,03	4,74	4,19±0,08	N
	1,54		3,64		
Jahody KP	4,46	3,83±0,09	4,78	5,68±0,12	
	3,20		6,58		
5. Kondenzované mléko	0,02	0,02 + 0,01	0,03	0,04±0,01	L
	Pod D.L.		0,05		

A* dvě naměřené hodnoty obsahu cínu ve vzorku ihned po otevření [mg.kg⁻¹]

B* průměrná hodnota se směrodatnou odchylkou [mg.kg⁻¹]

C* dvě naměřené hodnoty zastoupení cínu ve vzorku po týdnu uchování v chladničkových teplotách [mg.kg⁻¹]

D* Průměrná hodnota se směrodatnou odchylkou po týdnu uchování [mg.kg⁻¹]

E* Obal – Lakovaný L / nelakovaný N / popř. bílý lak BL/ hliník HL

Tabulka č. 12 – Zastoupení cínu v konzervovaných rybách a chobotnicích

Vzorek	A*	B*	C*	D*	E*
6. Sardinky ve vlastní šťávě KP	0,01	0,01±0,01	0,16	0,22±0,08	L
	0,01		0,28		
Sardinky ve vlastní šťávě PP	0,13	0,08±0,07	0,36	0,31±0,08	
	0,03		0,25		
7. Sardinky v oleji KP	0,01	0,01±0,01	0,18	0,14±0,06	L
	0,01		0,10		
Sardinky v oleji PP	0,01	0,01±0,01	0,15	0,13±0,03	
	0,01		0,11		
8. Tuňák s chilli KP	0,01	0,01± 0,01	0,04	0,04±0,01	L
	0,01		0,04		
Tuňák s chilli PP	0,01	0,03±0,03	0,09	0,11±0,02	
	0,05		0,12		
9. Chobotnice v oleji KP	0,01	0,01±0,01	0,04	0,04±0,01	BL
	0,01		0,04		
Chobotnice v oleji PP	0,01	0,01±0,01	0,06	0,07±0,01	
	0,01		0,07		
10. Tuňákový salát KP	0,01	0,01±0,01	0,04	0,04±0,01	L
	0,01		0,03		
Tuňákový salát PP	0,03	0,06±0,04	0,09	0,07±0,03	
	0,08		0,05		
Tuňákový salát Z	0,03	0,03±0,01	0,04	0,04±0,01	
	0,02		0,03		

A* dvě naměřené hodnoty obsahu cínu ve vzorku ihned po otevření [mg.kg^{-1}]

B* průměrná hodnota se směrodatnou odchylkou [mg.kg^{-1}]

C* dvě naměřené hodnoty zastoupení cínu ve vzorku po týdnu uchování v chladničkových teplotách [mg.kg^{-1}]

D* Průměrná hodnota se směrodatnou odchylkou po týdnu uchování [mg.kg^{-1}]

E* Obal – Lakovaný L / nelakovaný N / popř. bílý lak BL/ hliník HL

Bylo analyzováno celkem 8 vzorků různých typů konzervovaných potravin a dva nápoje. Po týdnu odležení v chladničce za přístupu vzduchu byly vzorky analyzovány znovu a naměřené hodnoty obsahu cínu byly porovnány. Z literatury vyplývá, že obsah cínu ve vzorcích, které se uchovávají za přístupu vzduchu, se může i několikrát zvýšit. To je způsobeno tím, že za přístupu vzduchu dochází k masivnějšímu rozpouštění cínu do vzorku [52].

Vzorky nápojů (Coca-Cola a Sprite) vykazovaly nízké zastoupení cínu, a to z důvodu balení v hliníkových plechovkách. Vzorky nápojů jako jediné nesplňují tvrzení v literatuře, které říká, že po odležení vzorku se zvyšuje zastoupení tohoto prvku ve vzorku. Obsah cínu byl tedy stanoven na $0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$ a po týdnu také $0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$ u Coca-Coly a $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$ po týdnu skladování u nápoje Sprite. Dle právních předpisů Evropské unie (Nařízení komise č. 1881/2006, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách) by se obsah cínu v nápojích měl pohybovat do 100 mg.kg^{-1} . Tyto hodnoty nebyly překročeny.

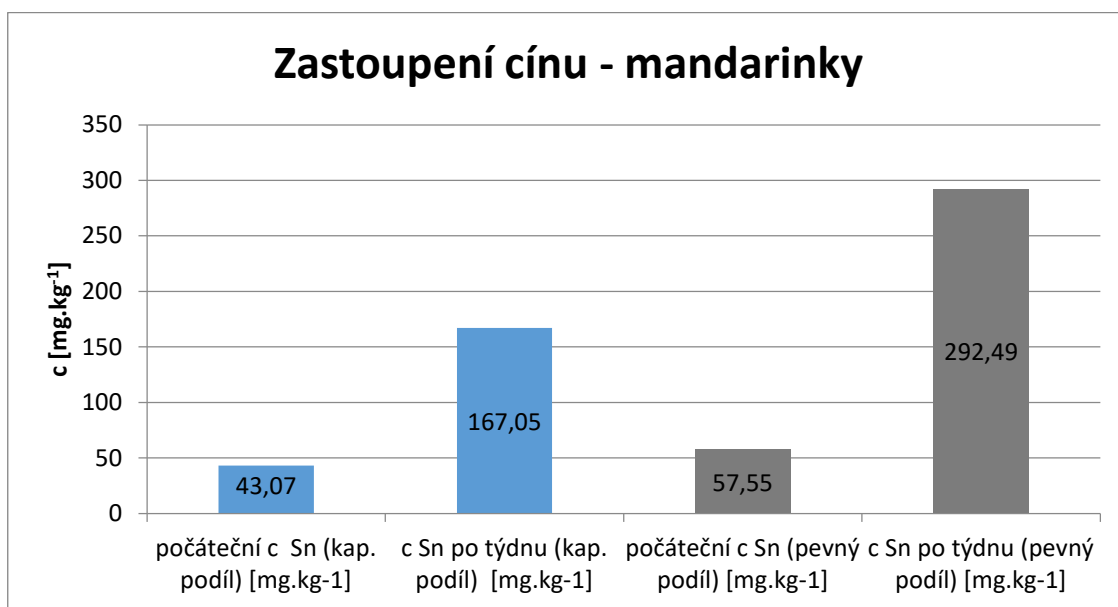
Ve vzorcích mandarinek a jahod byl stanoven obsah cínu zvlášť pro pevný podíl a zvlášť pro kapalný podíl, neboť cín má vyšší schopnost vázat se na povrch pevných látek [52]. Naše výsledky tvrzení v literatuře potvrzují. Obzvlášť vysoké hodnoty vykazují vzorky mandarinkového kompotu – $43,07$ ihned po otevření a $167,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ po týdnu skladování pro kapalný podíl a $57,55$ a $292,49 \text{ mg.kg}^{-1}$ pro pevný podíl. Maximální přípustná hodnota pro cín v konzervách dle Evropské legislativy (ES 1881/2006) činí 200 mg.kg^{-1} , což znamená, že hodnota pevného podílu mandarinkového kompotu po týdnu odležení byla překročena o $92,49 \text{ mg.kg}^{-1}$. Cín by v takovém množství mohl způsobit nepříjemné gastrointestinální potíže.

Hlavním důvodem tak vysokého množství je absence vrstvičky laku na povrchu plechovky a tím pádem vyšším rizikem možnosti vyluhování cínu do kompotu.

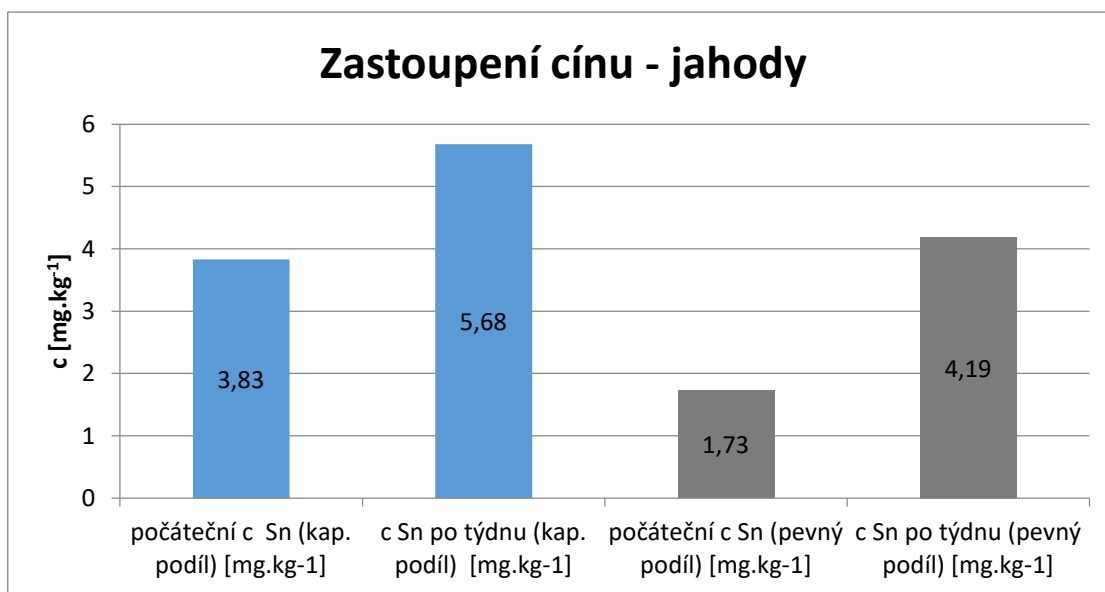
Dalším důvodem může být fakt, že ovoce, a zejména citrusy, patří k agresivnějším potravinám z hlediska koroze.

Vzorky jahod vykazovaly nižší hodnoty zastoupení cínu než v mandarinkovém kompotu, a to 3,83 ihned po otevření a 5,68 mg.kg⁻¹ po týdnu skladování pro kapalný podíl a 1,73 a 4,19 mg.kg⁻¹ pro pevný podíl. Naměřené hodnoty zobrazuje graf č. 1 a č. 2.

Graf č. 1 – Zastoupení cínu ve vzorku mandarinek

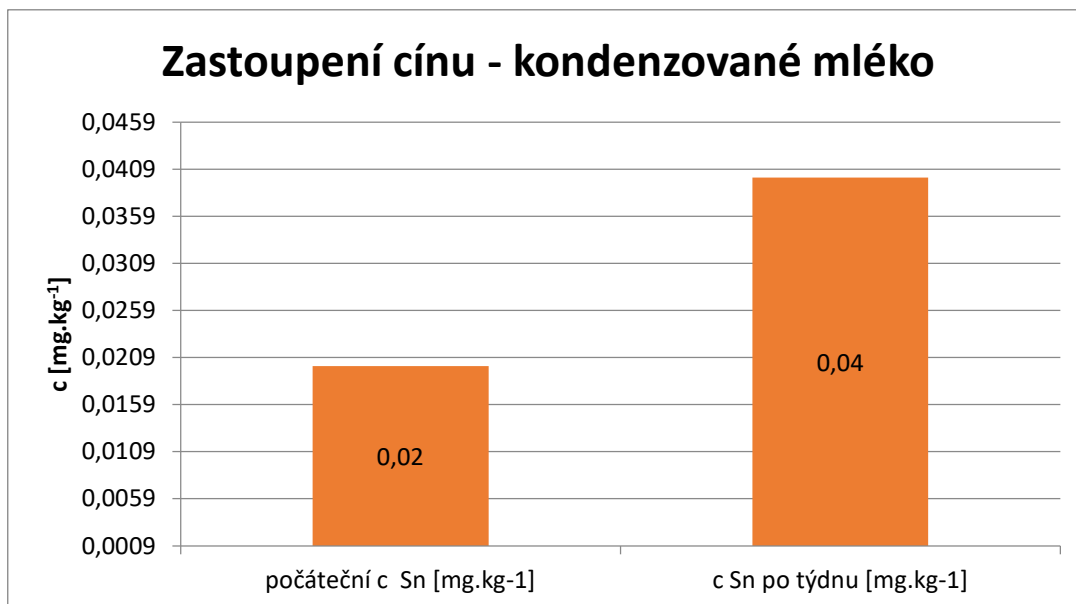


Graf č. 2 – Zastoupení cínu ve vzorku jahod



Množství cínu ve vzorcích kondenzovaného mléka bylo velmi nízké. Nejprve bylo množství stanoveno na 0,02 mg.kg⁻¹ a po týdnu uchování při chladničkové teplotě byl průměrný obsah cínu ve vzorku stanoven na 0,04 mg.kg⁻¹.

Graf č. 3 – Zastoupení cínu ve vzorku kondenzovaného mléka



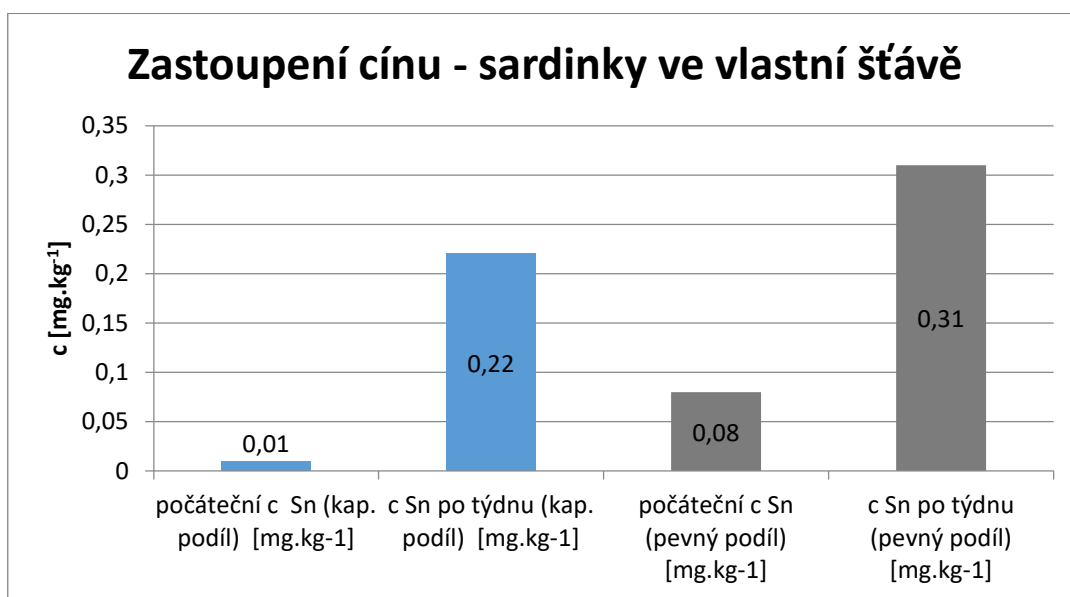
Ve vzorcích konzervovaných ryb a chobotnic vyšly naměřené hodnoty zastoupení cínu také velmi nízké. Při výběru vzorků nebyly nalezeny žádné plechovky bez vrstvy laku, což se jeví jako hlavní důvod tak nízkého množství. Částečně to může být způsobeno i tím, že obsah cínu v potravinách se mění dle fyzikálně – chemických vlastností a to nejvíce hodnotou pH a obsahem kyselin (dále také obsahem dusičnanů, přítomností pesticidů,

antokyanůatd.) [11]. Vzorčky ryb mají v porovnání se vzorky kompotů vyšší pH a menší obsah kyselin a lze říci, že patří k méně agresivnějším potravinám z hlediska koroze. Jedinou agresivnější složkou by mohl být rajský protlak [52].

Počáteční hodnoty pro obsah cínu ve vzorku sardinek ve vlastní šťávě v kapalném podílu vyšly $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$, v pevném podílu na $0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$. Nejvyšší hodnota vyšla $0,31 \text{ mg.kg}^{-1}$ pro pevný podíl po týdnu skladování, pro kapalný podíl po týdnu skladování byla hodnota stanovena na $0,22 \text{ mg.kg}^{-1}$. Výsledná hodnota zastoupení cínu po týdnu skladování pro pevný podíl se téměř čtyřikrát zvýšila oproti hodnotě naměřené ihned po skladování.

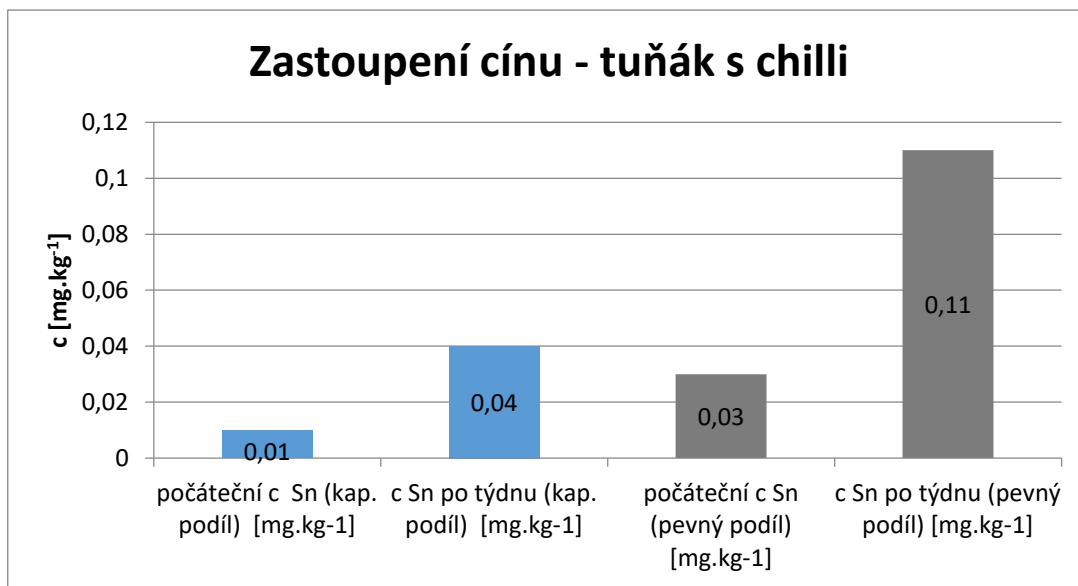
Rozdíl je také vidět v obsahu cínu v kapalném podílu a v pevném podílu. Výsledný obsah u všech vzorků konzervovaných ryb nepřekročil maximální přípustné množství podle platné legislativy.

Graf č. 4 – Zastoupení cínu ve vzorku sardinek ve vlastní šťávě



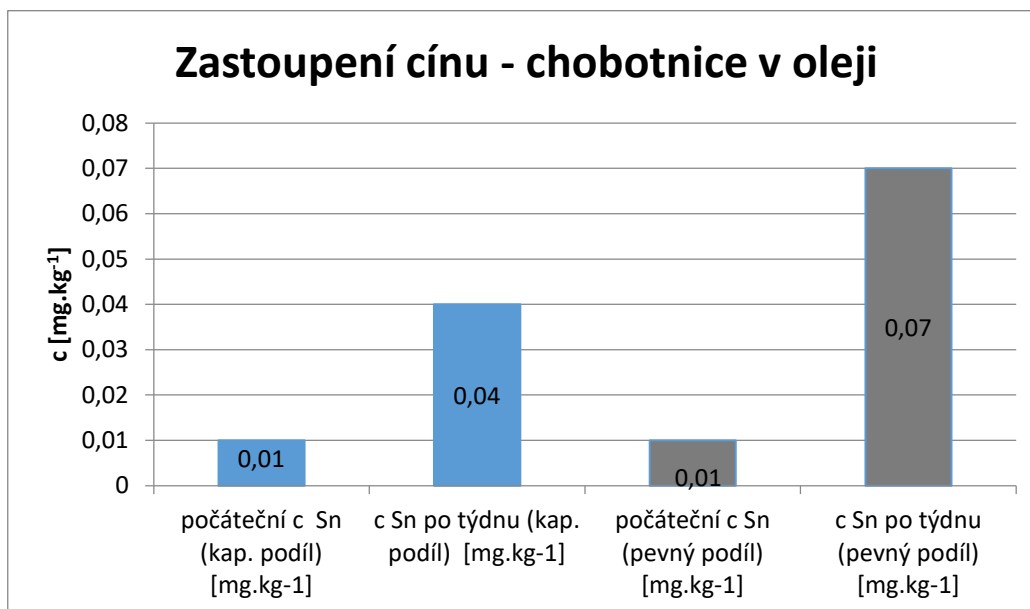
Jako šestý vzorek byl použit konzervovaný tuňák s chilli. Hodnoty jsou opět velmi nízké. Minimální hodnota vyšla $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$ v kapalném podílu ihned po otevření a maximální hodnota je $0,11 \text{ mg.kg}^{-1}$ pro pevný podíl po týdnu skladování. Obsah cínu je nižší než v konzervovaných sardinkách ve vlastní šťávě.

Graf č. 5 – Zastoupení cínu ve vzorku tuňáku s chilli



Dalším analyzovaným vzorkem byly chobotnice v oleji. Jelikož byl použitý bílý lak, hodnoty opět vyšly velmi nízké. Zastoupení cínu ihned po otevření pro kapalný podíl bylo stanoveno na 0,01 mg.kg⁻¹ a 0,04 mg.kg⁻¹ po týdnu uchování, pro pevný podíl vyšlo 0,01 mg.kg⁻¹ ihned po otevření a 0,07 mg.kg⁻¹ po týdnu uchování v chladničkových teplotách.

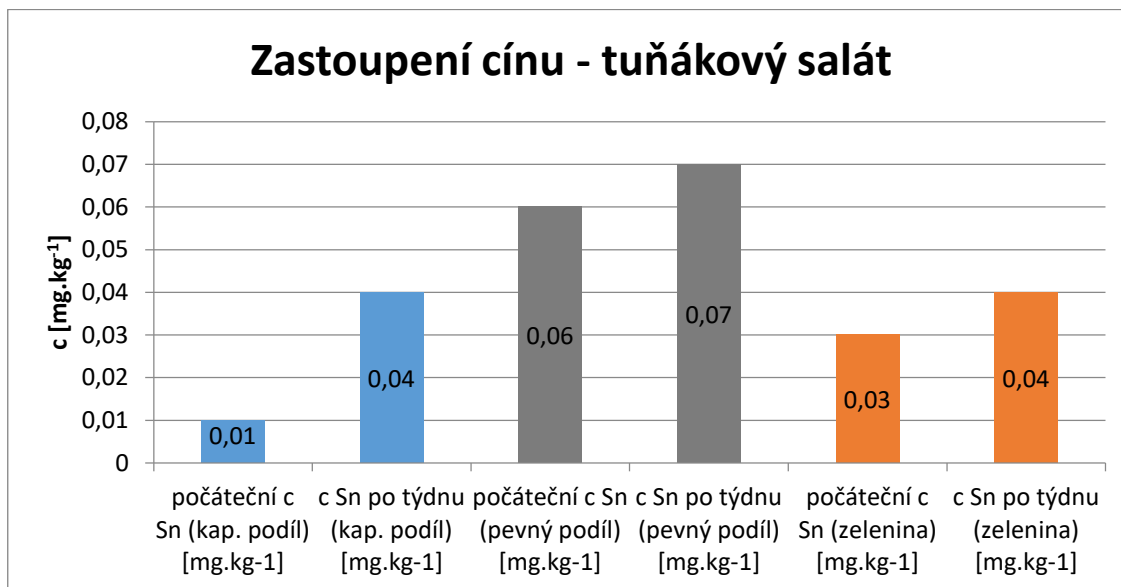
Graf č. 6 – Zastoupení cínu ve vzorku chobotnic v oleji



Hodnota pro obsah cínu v tuňákovém salátu byla stanovena obdobně jako v předchozích vzorcích zvláště pro pevný podíl, kapalný podíl, ale ještě navíc zvláště pro zeleninu. Jako nálev byl použitý rajský protlak, takže se daly očekávat vyšší koncentrace cínu. Nejnížší

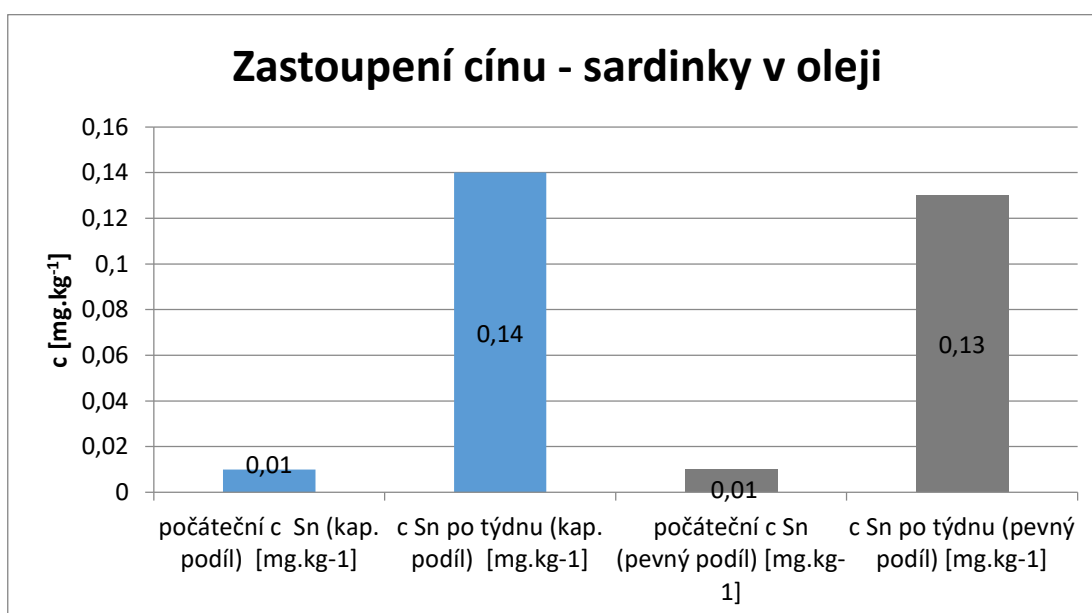
koncentrace byla naměřena v kapalném podílu ihned po otevření a to na $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$. Nejvyšší koncentrace – $0,07 \text{ mg.kg}^{-1}$ byla stanovena po týdnu skladování v pevném podílu.

Graf č. 7 – Zastoupení cínu ve vzorku tuňákového salátu



Posledním analyzovaným vzorkem byly sardinky v oleji. Obsah cínu v kapalném podílu ihned po otevření vyšel $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$, po týdnu uchování byl stanoven na $0,14 \text{ mg.kg}^{-1}$. Pro pevný podíl ihned po otevření bylo zastoupení cínu naměřeno na $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$, po týdnu odležení $0,13 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Graf č. 8 – Zastoupení cínu ve vzorku sardinek v oleji



6.1.3.2 Rozdíl mezi zastoupením cínu v lakované a nelakované plechovce

Jak bylo popsáno v teoretické části, plechovky bývají před korodujícími vlivy železa chráněny několika způsoby, z nichž jedním je ochranná cínová ochranná vrstva. Při pocínování dochází vlivem působení obsahu plechovky k tvorbě komplexů cínu a ke snížení aktivity Sn^{2+} iontu, a tím dojde k obrácení polaritě a cín se rozpouští místo železa obsaženého v kovovém obalu [11].

Zastoupení cínu v lakovaných a nelakovaných plechovkách se výrazně lišilo. Průměrná hodnota naměřeného zastoupení cínu v lakovaných plechovkách je $0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$. Průměrná hodnota zastoupení cínu v nelakovaných plechovkách $71,95 \text{ mg.kg}^{-1}$, z čehož plyne, že vrstva laku má velký vliv na výsledný obsah cínu v konzervované potravíně.

Tabulka č. 13 – Srovnání hodnot naměřeného zastoupení cínu v lakovaných a nelakovaných plechovkách

	Průměrná hodnota před skladováním [mg.kg⁻¹]	Průměrná hodnota po týdnu skladování [mg.kg⁻¹]	Průměrná hodnota [mg.kg⁻¹]
Lakovaná	0,02	0,10	0,06
Nelakovaná	26,55	117,35	71,95

Obrázek č. 1 – *Rozdíl mezi lakovanou, nelakovanou a hliníkovou plechovkou*

Na obrázku lze vidět rozdíl mezi lakovanou, nelakovanou a hliníkovou plechovkou. Nahoře je část hliníkové plechovky, uprostřed lakované, dole nelakované.



6.1.3.3 Vliv stáří obsahu v plechovce na zastoupení cínu ve vzorku

Byl pozorován vliv stáří obsahu v plechovce na množství cínu ve vzorku. Jak již bylo uvedeno výše, nejvyšší množství cínu vykazovaly nelakované plechovky, které byly i déle uzavřeny v plechovce. Na druhou stranu potraviny uzavřené v lakovaných plechovkách obsahovaly velmi malé množství cínu, a to i přesto, že byly v plechovce uzavřené po stejně dlouhou dobu (např. vzorek mandarinek a chobotnic v oleji). Nelze popsat prokazatelný vliv stáří obsahu v plechovce na množství cínu.

Tabulka č. 14 - Vliv stáří obsahu v plechovce na množství cínu

Vzorek	Stáří obsahu v letech	Zastoupení Sn [mg.kg ⁻¹]	L/N
Coca Cola	0,4	0,08	HL
Sprite	0,6	0,03	HL
Mandarinky	1,5	50,31	N
Jahody	1,2	2,78	N
Kondenzované mléko	0,3	0,02	L
Sardinky ve vl. šťávě	1,1	0,05	L
Tuňák s chilli	0,8	0,02	L
Chobotnice v oleji	1,5	0,01	L
Tuňákový salát	1,3	0,03	L
Sardinky v oleji	1,1	0,01	L

6.1.3.4 Porovnání naměřeného zastoupení cínu s jinými studii

Obsah námi naměřeného množství cínu v konzervovaných potravinách byl porovnán s jinými studii, které se měřením také zabývaly [52][53][54][55]. Některé výsledky nelze srovnávat například z důvodu použití odlišného způsobu ochrany plechovky před korozi. Porovnat některé vzorky nebylo možné také proto, že se žádná z uvedených prací jimi nezabývala. Dá se říci, že výsledky v naší práci, které se dají porovnat s výsledky v jiných studiích, jsou srovnatelné. Porovnání zobrazuje tabulka č. 14 a č. 15.

Tabulka č. 15 – Porovnání s jinými studii

Konzervovaná potravina	Zastoupení cínu [mg.kg ⁻¹]	Použitá metoda	Zdroj
Mandarinky	KP - 23,45 PP - 48,00	ICP - MS	[52]
Mandarinky	105,50	AAS	[54]
Mandarinky	104,80	HG - ICP - OES	[54]
Mandarinky	16,50 13,66	ICP - OES	[53]
Mandarinky	KP – 43,07 PP – 57,56	ICP - MS	Tato práce
Jahody	1,28 1,10 1,43	ICP - OES	[53]
Jahody	KP – 3,83 PP – 1,72	ICP - MS	Tato práce
Kondenzované mléko	<2,00	ICP - AES	[55]
Kondenzované mléko	0,08	ICP - MS	Tato práce

Tabulka č. 16 – Porovnání s jinými studiemi

Konzervovaná potravina	Zastoupení cínu [mg.kg ⁻¹]	Použitá metoda	Zdroj
Tuňák	<2,00	ICP - AES	[55]
Tuňák	KP – 0,56 PP – 0,70	ICP - MS	[52]
Tuňák s chilli	KP – 0,01 PP- 0,03	ICP - MS	Tato práce
Tuňákový salát	KP - 0,01 PP – 0,05 Z – 0,02	ICP - MS	Tato práce
Sardinky	<2,00	ICP - AES	[55]
Sardinky ve vlastní šťávě	KP – 0,01 PP – 0,08	ICP – MS	Tato práce
Sardinky v oleji	KP – 0,01 PP – 0,01	ICP - MS	Tato práce
Chobotnice	<2,00	ICP - AES	[55]
Chobotnice	KP – 0,01 PP – 0,01	ICP - MS	Tato práce

6.2 Stanovení cínu metodou molekulové absorpční spektrometrie

Podstatou metody je tvorba žlutě zbarveného komplexu cínu s kvercetinem, který se extrahuje do methyloisobutylketonu a spektrofotometricky se stanovuje při 410 nm.

6.2.1 Seznam použitých chemikálií, pomůcek, přístrojů, vzorků

6.2.1.1 Seznam použitých chemikálií

Kyselina chlorovodíková o hustotě 1,19 g. ml⁻¹, Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod, Česká republika

Methyloisobutylketon – PENTA s.r.o., Praha 10, Česká republika

Kyselina chlorovodíková – ředěný roztok – 50 ml kyseliny chlorovodíkové o hustotě 1,19 g.ml⁻¹ bylo zředěno 50 ml vody.

Kyselina sírová – Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod, Česká republika

- ředěný roztok- 50 ml kyseliny sírové o hustotě 1,84 g.ml⁻¹ bylo zředěno vodou na 1000 ml a promícháno.

Thiomočovina - Lachema Brno, Česká republika

- roztok 60 g.l⁻¹ – 15 g thiomočoviny bylo rozpuštěno ve vodě, zředěno vodou na 250 ml a promícháno.

Kyselina askorbová- Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod

– 1 g kyseliny askorbové bylo rozpuštěno ve vodě a zředěno vodou na 50 ml. Roztok byl připraven těsně před použitím.

Kvercetin -Analytika spol. s.r.o., Praha, Česká republika

– roztok 1 g.l⁻¹ v etylalkoholu – 500 mg kvercetinu bylo rozpuštěno v odměrné baňce na 500 ml ve 300 ml etylalkoholu. Bylo přidáno 25 ml kyseliny chlorovodíkové (neředěné) a doplněno etylalkoholem po značku.

Cín – 99,99%, Analytika spol. s.r.o., Praha, Česká republika

6.2.1.2 Seznam použitých pomůcek

Pipety

Filtrační papír

Běžné laboratorní sklo

6.2.1.3 Seznam použitých přístrojů

Analytické váhy Kern AES

Spektrofotometr Libra S6 Biochrom

6.2.1.4 Seznam použitých vzorků

Vzorky kompotů byly zakoupeny v běžných obchodních řetězcích. Z důvodu nižší citlivosti této metody byl kladen důraz na výběr vzorků balených do nelakovaných plechovek, ve kterých se dalo očekávat vyšší zastoupení cínu. Byly analyzovány vzorky mandarinek, manga, broskví, ananasu a ovocného koktejlu. Jediný vzorek manga byl balen do lakované plechovky, aby bylo možné porovnat rozdíl mezi zastoupením cínu v lakované a nelakované plechovce. Pro další porovnání byl vybrán stejný mandarinkový kompot jako při měření vzorků pro ICP – MS.

Tabulka č. 17 – Přehled analyzovaných vzorků

	Druh konzervované potraviny	Země původu	Stáří obsahu v letech	Lakovaná nelakovaná
1.	Mandarinky	Rumunsko	1,1	N
2.	Mango	Německo	0,8	L
3.	Broskve	Turecko	1,3	N
4.	Ananas	Turecko	1,1	N
5.	Ovocný koktejl	Čína	0,6	N

6.2.2 Příprava vzorků, kalibračních roztoků

6.2.2.1 Příprava vzorků k měření

Na analytických vahách byly odváženy 4 gramy vzorku s přesností na 0,001 g. Navážka byla kvantitativně převedena do kuželové baňky na 100 ml. Bylo přidáno 10 ml roztoku zředěné kyseliny chlorovodíkové a 15 ml vody a 15 ml nezředěné kyseliny chlorovodíkové.

Do dělicí nálevky na 125 ml bylo připraveno:

- 25 ml roztoku thiomocoviny
- 5 ml roztoku kyseliny askorbové
- 10 ml roztoku kvercetinů – promíchalo se
- 10 ml roztoku vzorku
- 20 ml methylišobutylketonu

Po dobu jedné minuty byl obsah dělicí nálevky protřepáván, poté se nechal 3 minuty stát, až došlo k rozvrstvení roztoku. Vodná vrstva byla odstraněna a bylo přidáno 5 ml roztoku zředěné kyseliny sírové. Po rozvrstvení byla vypuštěna vodná fáze, přidalo se 20 ml zředěné kyseliny sírové, opatrně se protřepalo a ponechalo se alespoň 3 minuty stát, až došlo k rozvrstvení. Kyselá fáze se odstranila a organická fáze se přefiltrovala do odměrné baňky. Za 10 minut byla změřena absorbance roztoku na spektrofotometru při vlnové délce 410 nm proti methylišobutylketonu.

6.2.2.2 Příprava kalibračních roztoků

Do 100 ml odměrné baňky bylo přidáno 25 ml roztoku ředěné HCl a 5 ml vody. Dále bylo přidáno 0,05 ml; 0,1 ml; 0,2 ml; 0,3 ml a 0,4 ml, poté 10 ml roztoku zředěné kyseliny chlorovodíkové, 15 ml vody a 15 ml nezředěné kyseliny chlorovodíkové. Obsah byl doplněn destilovanou vodou po rysku.

Do dělicí nálevky na 125 ml bylo připraveno:

- 25 ml roztoku thiomocoviny
- 5 ml roztoku kyseliny askorbové
- 10 ml roztoku kvercetinů – promíchalo se

- 10 ml roztoku vzorku
- 20 ml methylisobutylketonu

Po dobu jedné minuty byl obsah dělicí nálevky protřepáván, poté se nechal 3 minuty stát, až došlo k rozvrstvení roztoku. Vodná vrstva byla odstraněna a bylo přidáno 5 ml roztoku zředěné kyseliny sírové. Po rozvrstvení byla vypuštěna vodná fáze, přidalo se 20 ml zředěné kyseliny sírové, opatrně se protřepalo a ponechalo se alespoň 3 minuty stát, než došlo k rozvrstvení. Kyselá fáze se odstranila a organická fáze se přefiltrovala do odměrné baňky. Za 10 minut byla změřena absorbance roztoku na spektrofotometru při vlnové délce 410 nm proti methylisobutylketonu.

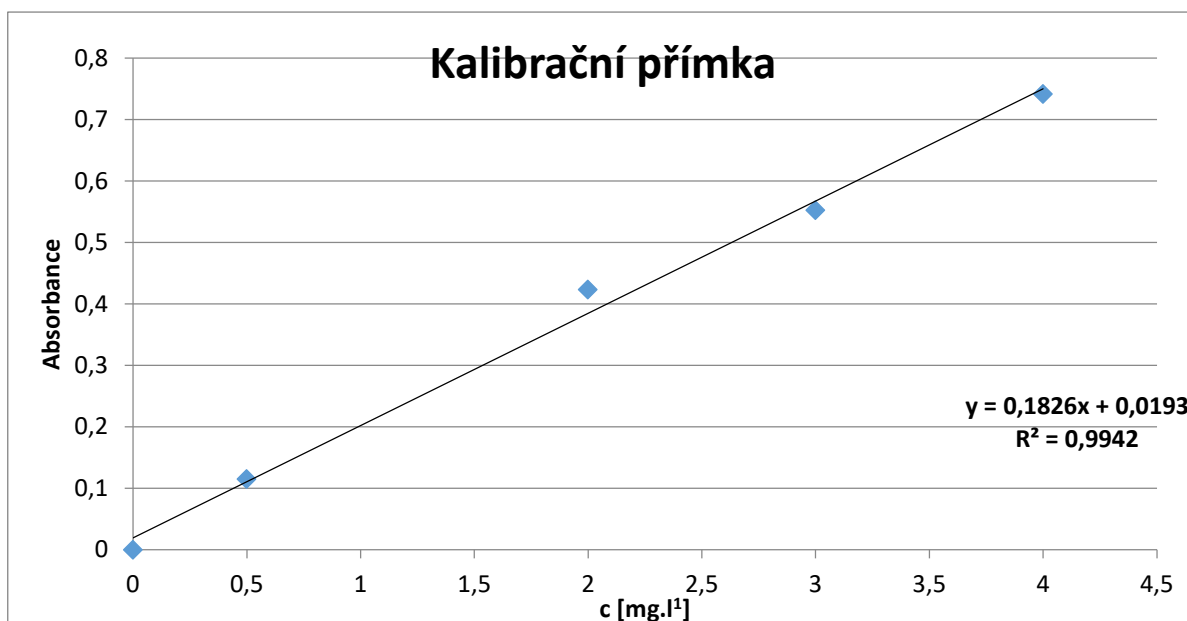
6.2.2.3 Stanovení absorpčního maxima a kalibrační křivka

Nejprve byly vloženy dvě kyvety obsahující rozpouštědlo – methylisobutylketon. Poté byly vloženy kyvety obsahující připravené kalibrační roztoky. Absorpční spektrum bylo vytvořeno změřením absorbance standardu v oblasti spektra s rozsahem vlnových délek od 190 do 1100 nm. Při vlnové délce, která odpovídala absorpčnímu maximu, se změřila absorbance všech standardů a byla sestavena kalibrační křivka. Absorpční maximum bylo stanoveno na 410 nm.

Tabulka č. 18 - Absorbance kalibračních roztoků

c Sn [mg.l ⁻¹]	Standard 1	Standard 2	Standard 3	Standard 4	Standard 5
	0,5	1	2	3	4
A 1.	0,10	0,30	0,42	0,56	0,78
A 2.	0,12	0,29	0,42	0,55	0,72
A 3.	0,12	0,29	0,42	0,55	0,72
A průměr	0,11	0,29	0,42	0,55	0,74

Graf č. 9 - Kalibrační křivka



6.2.2.4 Výpočet zastoupení cínu ve vzorcích

Vychází z rovnice lineární regrese: $y = 0,182x + 0,019$ a následném převedení do jednotek [mg.kg^{-1}].

6.2.2.5 Statistické zpracování výsledků

Pro zpracování výsledků byl použit Microsoft Excel. Všechny vzorky byly změřeny třikrát a z naměřených hodnot byl vypočítán průměr a směrodatná odchylka.

6.2.3 Výsledky a diskuze výsledků získaných metodou molekulové absorpční spektrometrie

6.2.3.1 Naměřené zastoupení cínu ve vzorcích

Tabulka č. 19 zobrazuje výsledky spektrometrického stanovení. Každý vzorek byl změřen třikrát, byl vypočítán průměr a směrodatná odchylka. Nejvyšší hodnota zastoupení cínu byla naměřena ve vzorku mandarinek a to $93,72 \text{ mg.kg}^{-1}$. Nejnižší hodnota byla stanovena v jediné lakované plechovce - vzorku manga, a to na $17,81 \text{ mg.kg}^{-1}$.

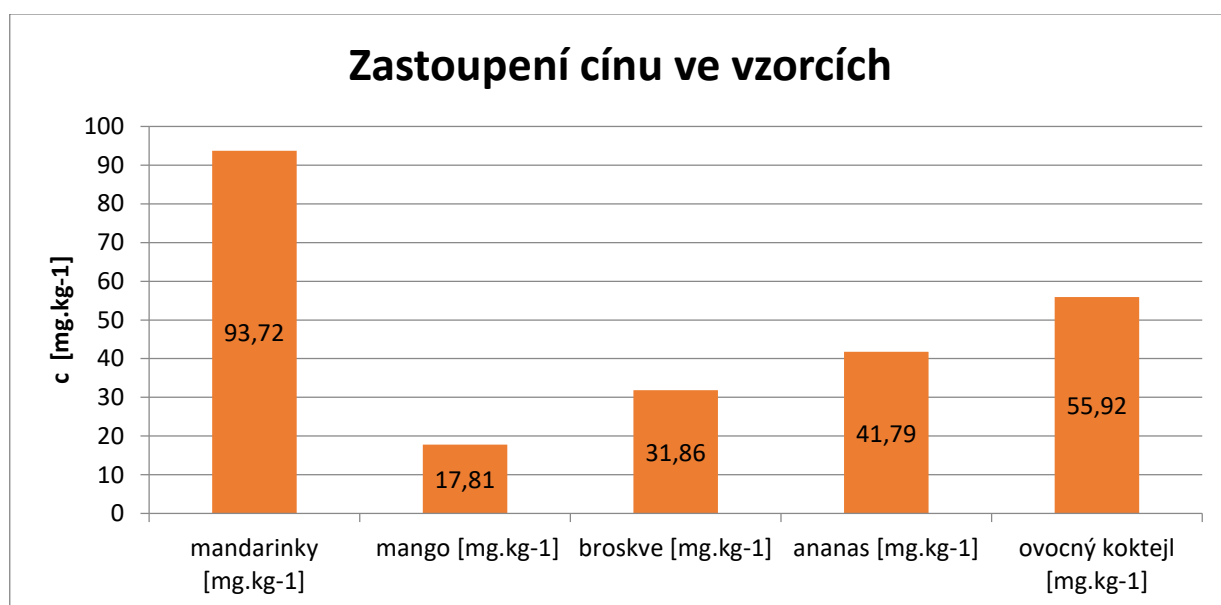
Dále bylo srovnáno naměřené zastoupení cínu pomocí metody ICP – MS a UV/VIS metody. Pro srovnání byl použit stejný výrobek mandarinek.

Metodou ICP – MS bylo naměřeno $43,07 \text{ mg.kg}^{-1}$ a metodou UV/VIS $93,72 \text{ mg.kg}^{-1}$. Metoda UV/VIS je méně citlivá než metoda ICP-MS a poskytuje vyšší výsledky, protože je méně specifická a je náchylná k interferencím ostatních prvků a jiných přítomných látek v roztoku. Rozdíl v citlivosti zmíněných metod lze vidět i při srovnání rozdílu mezi průměrnými hodnotami lakovaných a nelakovaných plechovek. Zatímco metodou ICP – MS průměrná hodnota lakovaných plechovek vychází na $0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$, metodou UV/VIS bylo zastoupení cínu v lakované plechovce stanoveno na $17,81 \text{ mg.kg}^{-1}$. Hodnota je tedy opět vyšší.

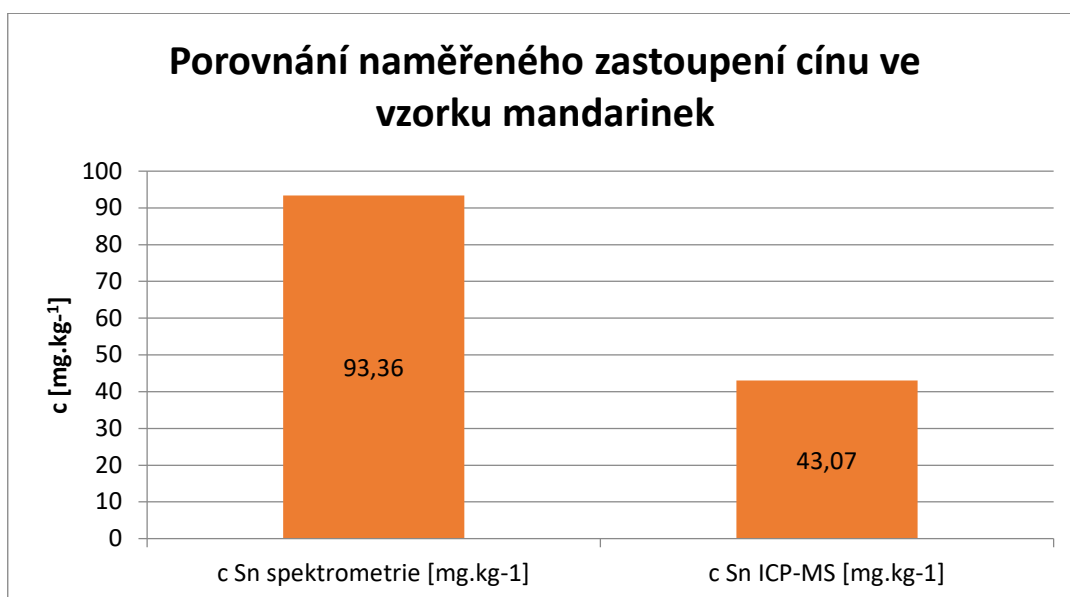
Tabulka č. 19 – Naměřené zastoupení cínu ve vzorcích

	Druh konzervované potraviny	c Sn [mg.kg^{-1}]	Lakovaná nelakovaná
1.	Mandarinky	$93,72 \pm 0,68$	N
2.	Mango	$17,81 \pm 0,48$	L
3.	Broskve	$31,86 \pm 0,28$	N
4.	Ananas	$41,79 \pm 0,21$	N
5.	Ovocný koktejl	$55,92 \pm 0,61$	N

Graf č. 10 – Naměřené zastoupení cínu ve vzorcích



Graf č. 11- Porovnání naměřených koncentrací v mandarinkách metodou ICP – MS a metodou spektrometrickou



6.2.3.2 Rozdíl mezi zastoupením cínu v lakované a nelakované plechovce

Zastoupení cínu v lakovaných a nelakovaných plechovkách se opět lišilo. Výsledná hodnota naměřeného obsahu cínu v lakované plechovce je 17,81 mg.kg⁻¹. Průměrná hodnota obsahu cínu v nelakovaných plechovkách 55,82 mg.kg⁻¹. Potvrdilo se tedy tvrzení v literatuře o tom, že vrstva laku má velký vliv na konečné zastoupení cínu ve výrobku. Rozdíl ale není tolik zřejmý jako při měření pomocí ICP – MS.

Tabulka č. 20 – Srovnání hodnot zastoupení cínu v lakovaných a nelakovaných plechovkách

	Průměrná hodnota obsahu Sn [mg.kg⁻¹]
Lakovaná plechovka	17,81
Plechovka bez laku	55,82

6.2.3.3 Vliv stáří obsahu zastoupení cínu ve vzorku

Byl pozorován vliv stáří obsahu v plechovce na množství cínu ve vzorku. Nejdelší dobu byly v plechovce uzavřeny broskve, které ale z nelakovaných plechovek obsahují nejnižší zastoupení cínu. Nelze tedy popsat prokazatelný vliv stáří obsahu v plechovce na zvýšenou míru koroze obalového materiálu, a tím i na množství cínu ve výrobku. Vliv stáří výrobku v plechovce na obsah cínu také nebyl prokázán ve studii zabývající se množstvím cínu v konzervách [52].

Tabulka č. 21 - Vliv stáří obsahu v plechovce na zastoupení cínu ve výrobku

	Druh konzervované potraviny	c Sn [mg.kg⁻¹]	Stáří obsahu v letech	Lakovaná/nelakovaná
1.	Mandarinky	93,72±0,68	1,1	N
2.	Mango	17,81± 0,48	0,8	L
3.	Broskve	31,86± 0,28	1,3	N
4.	Ananas	41,79± 0,21	1,1	N
5.	Ovocný koktejl	55,92± 0,61	0,6	N

6.2.3.4 Porovnání naměřených hodnot s jinými studii

Obsah námi naměřeného množství cínu pomocí metody UV-VIS spektrometrie v konzervovaných potravinách byl porovnán s jinými studii, které se měřením také zabývaly [52][53][54][55]. Naše výsledky jsou podobné s výsledky uvedených v jiných pracích.

Tabulka č. 22 – Porovnání s jinými studii

Konzervovaná potravina	Zastoupení cínu [mg.kg ⁻¹]	Použitá metoda	Zdroj
Mandarinky	23,45	ICP - MS	[52]
Mandarinky	105,50	AAS	[54]
Mandarinky	104,80	HG –ICP-OES	[54]
Mandarinky	16,50 50,96	ICP - OES	[53]
Mandarinky	KP – 43,07 PP – 57,55	ICP - MS	Tato práce
Mandarinky	93,720	UV – VIS	Tato práce
Ovocný koktejl	108,60 <5,00	AAS	[54]
Ovocný koktejl	107,30 1,21	HG – ICP-OES	[54]
Ovocný koktejl	103,00	ICP - AES	[55]
Ovocný koktejl	2,70	ICP - MS	[52]
Ovocný koktejl	55,92	UV-VIS	Tato práce
Ananas	0,19 1,28	ICP - MS	[52]
Ananas	25,60 37,70	AAS	[54]
Ananas	28,80 41,20	HG – ICP - OES	[54]
Ananas	63,00	ICP - AES	[55]

Ananas	29,09	ICP - OES	[53]
Ananas	41,79	UV/VIS	Tato práce
Mango	148,00	ICP - AES	[55]
Mango	17,81	UV/VIS	Tato práce
Broskve	68,90 28,60	AAS	[54]
Broskve	69,60 29,60	HG – ICP - OES	[54]
Broskve	7,99	ICP - OES	[53]
Broskve	44,00	ICP - AES	[55]
Broskve	31,86	UV - VIS	Tato práce

7 ZÁVĚR

Předložená diplomová práce se zabývá výskytem sloučenin cínu v potravinách. Teoretická část popisuje obecnou charakteristikou cínu, fyzikálně chemické vlastnosti jak anorganických, tak i organických forem cínu a využití tohoto prvku. Dále je popsán výskyt sloučenin cínu v potravinách, jeho možná toxicita a nejčastější metody stanovení.

V experimentální části diplomové práce byla využita metoda ICP – MS pro analýzu 10 výrobků, které byly zakoupeny v běžných obchodních řetězcích. Byly analyzovány dva nápoje, dva ovocné kompoty, kondenzované mléko, chobotnice v oleji a čtyři rybí konzervy. Před samotným měřením pomocí ICP – MS bylo nejprve nutné provést jejich úpravu. Tato úprava spočívala v mikrovlnném rozkladu za přítomnosti kyseliny dusičné a peroxidu vodíku, při kterém došlo k rozkladu organických látek a uvolnění cínu z vazeb. Zastoupení cínu bylo u konzervovaných potravin měřeno zvlášť pro pevný podíl a zvlášť pro kapalný podíl, protože podle literatury má cín vyšší schopnost absorpce na pevné materiály. Po týdnu skladování vzorku bylo zastoupení cínu měřeno znovu z důvodu vyšší rozpustnosti cínu za přístupu vzduchu. Dále byly výsledky porovnány s maximální přípustnou koncentrací cínu, která je evropskou legislativou, konkrétně Nařízením Komise (ES) 1881/2006, stanovena na 200 mg.kg^{-1} pro konzervované potraviny a 100 mg.kg^{-1} pro nápoje.

Zpracováním výsledků bylo zjištěno, že nápoje balené do hliníkových plechovek obsahovaly minimální množství cínu, podobné výsledky vykazovaly vzorky ryb, chobotnic v oleji a kondenzovaného mléka, které byly balené do lakovaných plechovek. Vzorky kompotů vykazovaly vyšší hodnoty. Obzvlášť vysoké zastoupení cínu bylo naměřeno ve vzorku mandarinkového kompotu, ve kterém výsledná hodnota cínu ihned po otevření v kapalném podílu byla $43,07$ a v pevném $57,55 \text{ mg.kg}^{-1}$ a po týdnu skladování $167,05$ v kapalném a $292,49$ v pevném podílu. Hodnota $292,49 \text{ mg.kg}^{-1}$ o $92,49 \text{ mg.kg}^{-1}$ překročuje maximální přípustnou hodnotu danou evropskými předpisy. Hlavním důvodem tak vysokého množství je absence vrstvičky laku na povrchu plechovky, a tudíž vyšší riziko možnosti vyluhování cínu do kompotu. Dalším důvodem může být fakt, že ovoce, zejména citrusy, patří k agresivnějším potravinám z hlediska koroze. Z tohoto výsledku plyne závěr, že pro dlouhodobější skladování je lepší umístit obsah plechovky například do skleněné nádoby, ze které nedochází k migraci tohoto prvku do potraviny.

Velký význam má tedy povrchová úprava plechovky. Výrobky balené do nelakovaných plechovek vykazovaly mnohonásobně vyšší zastoupení cínu než výrobky balené

do lakovaných plechovek. Průměrná hodnota cínu v nelakované plechovce byla $71,95 \text{ mg.kg}^{-1}$ a průměrná hodnota pro lakované plechovky byla velmi nízká – $0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Obsah cínu v pevném materiálu byl, až na výjimky, které tvořil jahodový kompot a vzorek chobotnic, vyšší než v kapalném materiálu a hodnoty po týdnu skladování byly i několikrát vyšší, což odpovídá tvrzením uvedených v literatuře. Vliv stáří obsahu plechovky na výsledné zastoupení cínu nebyl prokázán.

Dále bylo zastoupení cínu měřeno pomocí metody molekulové absorpční spektrometrie. Z důvodu nižší citlivosti této metody byly vybrány výrobky balené do nelakovaných plechovek a pro srovnání pouze jeden výrobek byl balen do plechovky lakované. Bylo analyzováno celkem pět vzorků ovocných kompotů – mandarinky, mango, broskve, ananas a ovocný koktejl. Mandarinkový kompot byl stejný jako při měření ICP - MS, aby bylo možné porovnání metod. Podstatou této metody je tvorba žlutě zbarveného komplexu cínu s kvercetinem, který se extrahuje do methylisobutylketonu. Absorpční spektrum bylo vytvořeno změřením absorbance standardu v oblasti spektra s rozsahem vlnových délek od 190 do 1100 nm. Při vlnové délce, která odpovídala absorpčnímu maximu, se změřila absorbance všech standardů a byla sestavena kalibrační křivka. Absorpční maximum bylo stanoveno na 410 nm. Nejvyšší hodnota koncentrace cínu byla naměřena ve vzorku mandarinek a to $93,72 \text{ mg.kg}^{-1}$

Zpracováním výsledků bylo zjištěno, že hodnoty vyšly vyšší než při měření pomocí ICP – MS. Opět byl prokázán vliv povrchové úpravy plechovky, ale rozdíl nebyl až tak velký. Koncentrace cínu v lakované plechovce byla stanovena na $17,81 \text{ mg.kg}^{-1}$ a průměrná hodnota zastoupení cínu v nelakovaných plechovkách byla vypočítána na $55,82 \text{ mg.kg}^{-1}$. Vliv stáří obsahu v plechovce na výsledný obsah cínu nebyl prokazatelný.

Pro srovnání citlivosti obou metod byl použit jeden stejný výrobek. Výsledky potvrzují teoretické představy v literatuře o tom, že metoda UV/VIS je méně citlivá než metoda ICP-MS a poskytuje vyšší výsledky, protože je méně specifická a je náchylná k interferencím ostatních prvků a jiných přítomných látek v roztoku.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] GREENWOOD, N. N. a A. EARNSHAW. *Chemie prvků*. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
- [2] VETEJŠKA, Karel. *Nové směry v použití cínu*. Praha: Národní technické muzeum, 1970. s. 189-196.
- [3] DE CARVALHO OLIVEIRA, Regina a Ricardo Erthal SANTELLI. Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review. *Talanta* [online]. 2010, **82**(1), 9-24 [cit. 2017-03-10]. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.04.046. ISSN 00399140.
- [4] MARHOLD, Josef. *Přehled průmyslové toxikologie: Organické látky. Sv. 1*. Praha, 1986.
- [5] BENCKO, Vladimír. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. 2., přeprac. a dopl. vyd.* Praha: Grada, 1995. 282 s. ISBN 80-7169-150-X.
- [6] TREBICHAVSKÝ, Jan, ed. *Toxické kovy*. Vyd. 1. Kutná Hora: NSO, 1998. 483 s., 26 s. tab.
- [7] QUADRAT, Otakar a KORECKÝ, Jan. *Základy metalurgie kovů: výroba barevných kovů a slitin v teorii a praxi: základy metalografie slitin a statistika s 65 obrázky*. V Praze: Josef Hokr, 1948. 238-[II] s. Hokrovy technické a dílenské příručky; sv. 31.
- [8] ANDRLÍK, Karel a PETRŮ, František. *Základy průmyslové chemie. 1. díl. Chemie obecná, anorganická, organická, mineralogie a petrografie*. Vyd. 2. Praha: Práce, 1953. 335 s. Knižnice Technické příručky Práce; sv. 154.
- [9] ANDRLÍK, Karel, PILZ, Miroslav a BAREŠ, Josef B. *Základy průmyslové chemie. 2. díl. Technologie anorganických sloučenin*. Vyd. 2. Praha: Práce, 1953. 251, [1] s. Technické příručky Práce; sv. 155.
- [10] BLUNDEN, Steve a Tony WALLACE. Tin in canned food: a review and understanding of occurrence and effect. *Food* [online]. 2003, **41**(12), 1651-1662 [cit. 2017-03-06]. DOI: 10.1016/S0278-6915(03)00217-5. ISSN 02786915.
- [11] ČURDA, Dušan. *Obaly a obalová technika v potravinářství*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1962. 170 s.

[12] MUCK, Alexander. *Základy strukturní anorganické chemie*. Vyd. 1. Praha: Academia, 2006. 508 s. ISBN 80-200-1326-1.

[13] CHIH-HUNG CHEN, KEN-MENG HUANG, CHUAN-HSIN HO, CHIN-FENG CHANG a SHIU-MEI LIU. Butyltin Compounds in Fishes Commonly Sold in Taiwan Markets. *Journal of Food* [online]. 2008, **16**(6), 54-66 [cit. 2017-03-09]. ISSN 10219498. Dostupné z: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&an=37376209&scope=site>

[14] AIRAKSINEN, Riikka, Panu RANTAKOKKO, Anu W. TURUNEN, et al. Organotin intake through fish consumption in Finland. *Environmental Research* [online]. 2010, **110**(6), 544-547 [cit. 2017-03-06]. DOI: 10.1016/j.envres.2010.06.004. ISSN 00139351.

[15] OHJI, Madoka, Hiroya HARINO a Takaomi ARAI. Comparison of organotin accumulation on the white-spotted charr *Salvelinus leucomaenis* between sea-run and freshwater-resident types. *Estuarine Coastal* [online]. 2011, **91**(1), 158-162 [cit. 2017-03-08]. DOI: 10.1016/j.ecss.2010.10.014. ISSN 02727714.

[16] ROBERTSON, Gordon L. *Food packaging: principles and practice*. 2nd ed. Boca Raton: Taylor, 2006, 550 s. Food science and technology (Taylor & Francis); 152. ISBN 08-493-3775-5.

[17] GUÉRIN, T., V. SIROT, J.-L. VOLATIER a J.-C. LEBLANC. Organotin levels in seafood and its implications for health risk in high-seafood consumers. *Science of the Total Environment* [online]. 2007, **388**(1-3), 66-77 [cit. 2017-03-12]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.08.027. ISSN 00489697.

[18] RÜDEL, Heinz, Josef MÜLLER, Jürgen STEINHANSES a Christa SCHRÖTER-KERMANI. Retrospective monitoring of organotin compounds in freshwater fish from 1988 to 2003: Results from the German environmental specimen bank. *Chemosphere* [online]. 2007, **66**(10), 1884-1894 [cit. 2017-03-08]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.08.014. ISSN 00456535.

[19] SANTOS, M.M., P. ENES, M.A. REIS-HENRIQUES, J. KUBALLA, L. Filipe C. CASTRO a M.N. VIEIRA. Organotin levels in seafood from Portuguese markets and the risk for consumers. *Chemosphere* [online]. 2009, **75**(5), 661-666 [cit. 2017-03-07]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.12.066. ISSN 00456535.

- [20] FROMME, H., A. MATTULAT, T. LAHRZ a H. RÜDEN. Occurrence of organotin compounds in house dust in Berlin (Germany). *Chemosphere* [online]. 2005, **58**(10), 1377-1383 [cit. 2017-03-07]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.092. ISSN 00456535.
- [21] Organické sloučeniny cínu [online], dostupné z: <http://arnika.org/organicke-slouceniny-cinu>
- [22] AHČIČ, Mitja, Radmila MILAČIČ a Janez ŠČANČAR. Rapid and Sensitive Analytical Method for Monitoring of 12 Organotin Compounds in Natural Waters. *Acta Chimica Slovenica* [online]. 2011, **58**(1), 185-194 [cit. 2017-03-09]. ISSN 13180207. Dostupné z: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&an=64498663&scope=site>
- [23] STRAND, Jakob, Martin M. LARSEN a Christina LOCKYER. Accumulation of organotin compounds and mercury in harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from the Danish waters and West Greenland. *Science of the Total Environment* [online]. 2005, **350**(1-3), 59-71 [cit. 2017-03-09]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.02.038. ISSN 00489697.
- [24] CAMPILLO, Natalia, Nerea AGUINAGA, Pilar VIÑAS, Ignacio LÓPEZ-GARCÍA a Manuel HERNÁNDEZ-CÓRDOBA. Speciation of organotin compounds in waters and marine sediments using purge-and-trap capillary gas chromatography with atomic emission detection. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2004, **525**(2), 273-280 [cit. 2017-03-10]. DOI: 10.1016/j.aca.2004.07.054. ISSN 00032670.
- [25] DOERING, Dagmar D., Stephan STECKELBROECK, Thomas DOERING a Dietrich KLINGMÜLLER. Effects of butyltins on human 5 α -reductase type 1 and type 2 activity. *Steroids* [online]. 2002, **67**(10), 859-867 [cit. 2017-03-10]. ISSN 0039128X. Dostupné z: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&an=7875000&scope=site>
- [26] CHEN, Baowei, Qunfang ZHOU, Jiyan LIU, Dandan CAO, Thanh WANG a Guibin JIANG. Methylation mechanism of tin(II) by methylcobalamin in aquatic systems. *Chemosphere* [online]. 2007, **68**(3), 414-419 [cit. 2017-03-10]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.01.007. ISSN 00456535.
- [27] SEZIMOVÁ, H., MALACHOVÁ, K., Rybková, Z., Toxikologie a genotoxikologie. Ostrava: X-MEDIA, 2015. 145 s.
- [28] F. Pannier, A. Astruc and M. Extraction and determination of butyltin compounds in shellfish by hydride generation-gas chromatography-quartz furnace atomic absorption

spektrometry, Astruc Laboratoire a'e Chimie Analytique, Universite de Pau et des Pays de l'Mow, [online]. 2009, **12**(8), 831-840 [cit. 2017-03-11]

[29] LISCIO, Camilla, Marina DI CARRO a Emanuele MAGI. Comparison of two analytical methods for the determination of organotin compounds in marine organisms. *Comptes Rendus Chimie* [online]. 2009, **12**(8), 831-840 [cit. 2017-03-11]. DOI: 10.1016/j.crci.2008.07.006. ISSN 16310748.

[30] DUBALSKA, Kinga, Małgorzata RUTKOWSKA, Gabriela BAJGER-NOWAK, Piotr KONIECZKA a Jacek NAMIEŚNIK. Organotin Compounds: Environmental Fate and Analytics. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* [online]. 2013, **43**(1), 35-54 [cit. 2017-03-12]. DOI: 10.1080/10408347.2012.743846. ISSN 10408347.

[31] HEROULT, Julien, Maïté BUENO, Martine POTIN-GAUTIER a Gaëtane LESPES. Organotin speciation in French brandies and wines by solid-phase microextraction and gas chromatography—Pulsed flame photometric detection. *Journal of Chromatography A* [online]. 2008, **1180**(1/2), 122-130 [cit. 2017-03-24]. DOI: 10.1016/j.chroma.2007.11.084. ISSN 00219673.

[32] LIU, Ying-Xia, Yi-Qun WAN a Lan GUO. Determination of Organotin Compounds in Wine by Microwave-Assisted Extraction and High Performance Liquid Chromatography—Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Letters* [online]. 2014, **47**(2), 343-355 [cit. 2017-03-12]. DOI: 10.1080/00032719.2013.834445. ISSN 00032719.

[33] AZENHA, Manuel a Maria Teresa VASCONCELOS. Headspace solid-phase microextraction gas chromatography—mass detection method for the determination of butyltin compounds in wines. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2002, **458**(1), 231-239 [cit. 2017-03-12]. ISSN 00032670. Dostupné z: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&an=7778310&scope=site>

[34] HOCH, M. a D. SCHWESIG. Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems. *Applied Geochemistry* [online]. 2004, **19**(3), 323-334 [cit. 2017-03-12]. DOI: 10.1016/S0883-2927(03)00131-8. ISSN 08832927.

[35] MAKITA, Yuji. Effects of perinatal combined exposure to 1,1-dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethylene (p,p'-DDE) and tributyltin (TBT) on rat female reproductive sys-

tem. *Environmental Toxicology* [online]. 2008, **25**(3), 380-385 [cit. 2017-03-12]. DOI: 10.1016/j.etap.2007.12.003. ISSN 13826689.

[36] OFOEGBU, Pearl U., Fátima C.P. SIMÃO, Andreia CRUZ, Sónia MENDO, Amadeu M.V.M. SOARES a João L.T. PESTANA. Toxicity of tributyltin (TBT) to the freshwater planarian *Schmidtea mediterranea*. *Chemosphere* [online]. 2016, **148**, 61-67 [cit. 2017-03-12]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.12.131. ISSN 00456535

[37] MARTINS, J.D., A.S. JURADO, A.J.M. MORENO a V.M.C. MADEIRA. Comparative study of tributyltin toxicity on two bacteria of the genus *Bacillus*. *Toxicology in Vitro* [online]. 2005, **19**(7), 943-949 [cit. 2017-03-12]. DOI: 10.1016/j.tiv.2005.06.019. ISSN 08872333.

[38] YU, Zhen-hua, Jun-qing SUN, Miao JING, Xuan CAO, Frank LEE a Xiao-ru WANG. Determination of total tin and organotin compounds in shellfish by ICP-MS. *Food Chemistry* [online]. 2010, **119**(1), 364-367 [cit. 2017-03-18]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.05.079. ISSN 03088146.

[39] ZÁKLADY METOD ANALYTICKÉ CHEMIE [online]. Dostupné z: http://www.sci.muni.cz/~analchem/files/pdf/bartusek_skripta.pdf

[40] ZÁRUBA, Kamil a kol. *Analytická chemie*. Vydání první. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. 2 svazky (224 stran). ISBN 978-80-7080-950-1.

[41] ČŮTA, F., POPL, M. a kol., Instrumentální analýza. 1. vyd. Praha: SNTL/Alfa, 1986, 295 s.

[42] VYUŽITÍ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM V GEOCHEMII, Chem. Listy 98, 123 – 130 (2004), 03Mihaljevič 9.3.2004 10:16 Stránka 123

[43] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. Třetí, upravené vydání. Ostrava: Pavel Klouda - nakladatelství Pavko, 2016. 176 stran. ISBN 978-80-86369-22-8.

[44] ZÁRUBA, Kamil a kol. *Analytická chemie*. Vydání druhé. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. 221 stran). ISBN 978-80-7080-950-1.

[45] Mader P. a Čurdová E.: *Metody rozkladu biologických materiálů pro stanovení stopových prvků*. Chemické listy. 1997, 227 – 236 s.

[46] DAVÍDEK, Jiří. Laboratorní příručka analýzy potravin. Praha: SNTL, 1977. Řada potravinářské literatury

[47] KOMÁREK, Josef. *Atomová absorpční spektrometrie*. Brno: Masarykova univerzita v Brně, 2000. 85 s. ISBN 80-210-2500-X.

[48] ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE Antonín Kaňa, Oto Mestek dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/AAS.pdf>

[49] Simon S., Bueno M., Lespes G., Mench M., Potin-Gautier M.: Extraction procedure for organotin analysis in plant matrices: optimisation and application. *Talanta* 57, 2002. 31 – 43 s.

[50] Kapalinová chromatografie [online]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_239_nanotech/nanobiometalnet/ucebnipomucky/UP_6_Kapalinova%20chromatografie%20s%20ruzny%20typy%20detekce%20pro%20analyzu%20biologicky%20vyznamnych%20latek.pdf

[51] KNÁPEK, J., V. HERMAN, R. BUCHTOVÁ a D. VOŠMEROVÁ. Determination of tin in canned foods by atomic absorption spectrometry. *Czech Journal of Food Sciences*. 2009, roč. 27, speciální vydání.

[52] TRANDAFIR, Ion, Violeta NOUR a Mira Elena IONICA. Determination of Tin in Canned Foods by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Polish Journal of Environmental Studies* [online]. 2012, 21(3), 749-754 [cit. 2018-02-26]. ISSN 12301485 Dostupné z:

<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&an=76625275&scope=sit>

[53] ŠTÁVOVÁ, E. *Stanovení cínu v konzervovaném ovoci*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 45 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.

[54] RONČEVIĆ, Sanda, Anica BENUTIĆ, Ivan NEMET a Buga GABELICA. Tin Content Determination in Canned Fruits and Vegetables by Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *International Journal of Analytical Chemistry* [online]. 2012, 1-7 [cit. 2018-03-06]. DOI: 10.1155/2012/376381. ISSN 16878760.

[55] BOUTAKHRIT, K., M. CRISCI, F. BOLLE a J. VAN LOCO. Comparison of four analytical techniques based on atomic spectrometry for the determination of total tin in canned foodstuffs. *Food Additives*. 2011, roč. 28, č. 2, s. 173-179

Dostupné z:

<<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19440049.2010.544679>>.

[56] KADLEC, Pavel. et. al. Technologie potravin I. 1. Praha: VŠCHT, 2002. 300s. ISBN 80-7080-509-9

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PVC	Polyvinylchlorid
ICP – MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
UV/VIS spektrometrie	Ultrafialovo – viditelná spektrometrie
Př.n.l.	Před naším letopočtem
UV	Ultrafialové záření
ES	Evropské společenství
CNS	Centrální nervová soustava
WHO	Světová zdravotnická organizace
MPhT	Monofenylcín
DPhT	Difenylcín
TPhT	Trifenylcín
TBT	Tributylcín
DBT	Dibutylcín
MBT	Monobutylcín
GC	Plynová chromatografie
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
AFS	Atomová fluorescenční spektrometrie
ICP – OES	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
MIP AES	Atomová emisní spektrometrie s mikrovlnně indukovaným plazmatem
AES	Atomová emisní spektrometrie
MS	Hmotnostní spektrometrie
HG – ICP – AES	Generace hydridů ve spojení s atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem
KP	Kapalný podíl

PP	Pevný podíl
Z	Zelenina
D. L.	Detekční limit
HPLC	Vysoceúčinná kapalinová chromatografie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek č. 1 – <i>Rozdíl mezi lakovanou, nelakovanou a hliníkovou plechovkou</i>	57
---	-----------

SEZNAM TABULEK

Tabulka č. 1 – <i>Vybrané vlastnosti cínu</i>	14
Tabulka č. 2 – <i>Potravinářské produkty podle pravděpodobnosti vzniku koroze materiálu</i>	19
Tabulka č. 3 - <i>Přehled organických sloučenin cínu a biocidní působení na organismy..</i>	20
Tabulka č. 4 - <i>Množství cínu v potravinách</i>	24
Tabulka č. 5 - <i>Obsah cínu v potravinách balených do obalu bez a s obsahem cínu</i>	24
Tabulka č. 6 – <i>Nejvyšší přípustná koncentrace v potravinách</i>	25
Tabulka č. 7 - <i>Přehled extrakcí specií cínu z biologických materiálů</i>	28
Tabulka č. 8 - <i>Výhody a nevýhody použití uvedených derivatizačních činidel</i>	33
Tabulka č. 9 - <i>Výhody a nevýhody uvedených separačních metod</i>	34
Tabulka č. 10 - <i>Přehled analyzovaných vzorků</i>	45
Tabulka č. 11 - <i>Výsledné zastoupení cínu v nápojích, kompotech a kondenzovaném mléku</i>	48
Tabulka č. 12 – <i>Výsledné zastoupení cínu v konzervovaných rybách a chobotnicích</i>	49
Tabulka č. 13 – <i>Srovnání hodnot naměřeného zastoupení cínu v lakovaných a nelakovaných plechovkách</i>	56
Tabulka č. 14 - <i>Vliv stáří obsahu v plechovce na množství cínu</i>	58
Tabulka č. 15 – <i>Porovnání s jinými studiiemi</i>	59
Tabulka č. 16 – <i>Porovnání s jinými studiiemi</i>	60
Tabulka č. 17 – <i>Přehled analyzovaných vzorků</i>	62
Tabulka č. 18 - <i>Absorbance kalibračních roztoků</i>	64
Tabulka č. 19 – <i>Naměřené koncentrace cínu ve vzorcích</i>	66
Tabulka č. 20 – <i>Srovnání hodnot naměřeného zastoupení cínu v lakovaných a nelakovaných plechovkách</i>	67
Tabulka č. 21 - <i>Vliv stáří obsahu v plechovce na množství cínu ve výrobku</i>	68
Tabulka č. 22 – <i>Porovnání s jinými studiiemi</i>	69

SEZNAM GRAFŮ

Graf č. 1 – <i>Zastoupení cínu ve vzorku mandarinek</i>	51
Graf č. 2 – <i>Zastoupení cínu ve vzorku jahod</i>	52
Graf č. 3 – <i>Zastoupení cínu ve vzorku kondenzovaného mléka</i>	52
Graf č. 4 – <i>Zastoupení cínu ve vzorku sardinek ve vlastní šťávě</i>	53
Graf č. 5 – <i>Zastoupení cínu ve vzorku tuňáku s chilli</i>	54
Graf č. 6 – <i>Zastoupení cínu ve vzorku chobotnic v oleji</i>	54
Graf č. 7 – <i>Zastoupení cínu ve vzorku tuňákového salátu</i>	55
Graf č. 8 – <i>Zastoupení cínu ve vzorku sardinek v oleji</i>	55
Graf č. 9 - <i>Kalibrační křivka</i>	65
Graf č. 10 – <i>Naměřené zastoupení cínu ve vzorcích</i>	66
Graf č. 11 - <i>Porovnání naměřených koncentrací v mandarinkách metodou ICP – MS a metodou spektrometrickou</i>	67

